

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 10 月 1 日(01.10.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/147113 A1

- (51) 国際特許分類:
C09B 67/22 (2006.01) *C09D 11/328* (2014.01)
B41J 2/01 (2006.01) *C09B 31/153* (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01) *C09B 47/20* (2006.01)
C09B 67/46 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/059266
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 25 日(25.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-070536 2014 年 3 月 28 日(28.03.2014) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 古川 和史(FURUKAWA Kazushi); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 法月 祐太郎(NORIZUKI Yutaro); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 立石 桂一(TATEISHI Keiichi); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 高松 猛, 外(TAKAMATSU Takeshi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号

虎ノ門イーストビルディング 9 階 航栄特許事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COLORING COMPOSITION, INK FOR INKJET RECORDING, INKJET RECORDING METHOD, INKJET PRINTER CARTRIDGE, AND INKJET-RECORDED MATTER

(54) 発明の名称: 着色組成物、インクジェット記録用インク、インクジェット記録方法、インクジェットプリンタカートリッジ、及びインクジェット記録物

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a coloring composition with which the occurrence of bronzing can be minimized, and which has exceptional light resistance and ozone resistance; an ink for inkjet recording that employs the coloring composition; an inkjet recording method that employs the ink for inkjet recording; an inkjet printer cartridge; and inkjet-recorded matter. Provided are: a coloring composition containing a compound represented by general formula (Q) and a compound represented by general formula (1) which are disclosed in the description, the ratio of the content of the compound represented by general formula (1) to the content of the compound represented by general formula (Q), expressed on a mass basis, being 0.02-0.25; an ink for inkjet recording that employs the coloring composition; an inkjet recording method that employs the ink for inkjet recording; an inkjet printer cartridge; and inkjet-recorded matter.

(57) 要約: ブロンズ光沢の発生を抑制でき、かつ耐光性及び耐オゾン性に優れる着色組成物、着色組成物を用いたインクジェット記録用インク、インクジェット記録用インクを用いたインクジェット記録方法、インクジェットプリンタカートリッジ、及びインクジェット記録物を提供することを目的とし、明細書に記載の一般式 (Q) で表される化合物と、一般式 (1) で表される化合物とを含有し、一般式 (Q) で表される化合物の含有量に対する一般式 (1) で表される化合物の含有量の比が質量基準で 0.02 ~ 0.25 である着色組成物、着色組成物を用いたインクジェット記録用インク、インクジェット記録用インクを用いたインクジェット記録方法、インクジェットプリンタカートリッジ、及びインクジェット記録物を提供する。

WO 2015/147113 A1

明 細 書

発明の名称：

着色組成物、インクジェット記録用インク、インクジェット記録方法、インクジェットプリンタカートリッジ、及びインクジェット記録物

技術分野

[0001] 本発明は、着色組成物、インクジェット記録用インク、インクジェット記録方法、インクジェットプリンタカートリッジ、及びインクジェット記録物に関する。

背景技術

[0002] インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。

インクジェット記録方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニユアス方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式があり、その吐出方式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求引吐出させる方式がある。また、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（溶融型）インクが用いられる。

[0003] 特許文献1及び2には、ジスアゾ染料とフタロシアニン染料とを有する着色組成物が開示されており、堅牢性に優れた画像を提供できることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開2004-225004号公報

特許文献2：日本国特開2005-146244号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献 1 及び 2 に記載された着色組成物は、上記のように優れた性能を示すものであるが、ブロンズ光沢発生の抑制に関して更なる性能向上の余地があった。ブロンズ光沢が発生した場合、画像全体のカラーバランスが不均一になり画質が低下するため、良好な画像が得られにくくなる。また、着色組成物としては、ブロンズ光沢の抑制とともに、耐光性及び耐オゾン性も良好であることが求められる。

[0006] 本発明は、ブロンズ光沢の発生を抑制でき、かつ耐光性及び耐オゾン性に優れる着色組成物を提供することを目的とする。また、この着色組成物を含むインクジェット記録用インク、このインクジェット記録用インクを用いたインクジェット記録方法、インクカートリッジ、及びインクジェット記録物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、下記に示す着色組成物により上記目的を達成できることを見出した。作用機構は不明であるが、以下のように推察される。

まず、本発明の着色組成物は、一般式 (Q) で表される化合物 (ジスアゾ染料) と、一般式 (1) で表される化合物 (フタロシアニン染料) を特定の質量比で含有している。これにより染料の会合が制御され、優れたオゾンガス堅牢性を保持しつつ、ブロンズ光沢の発生を抑制することができたものと考えられる。

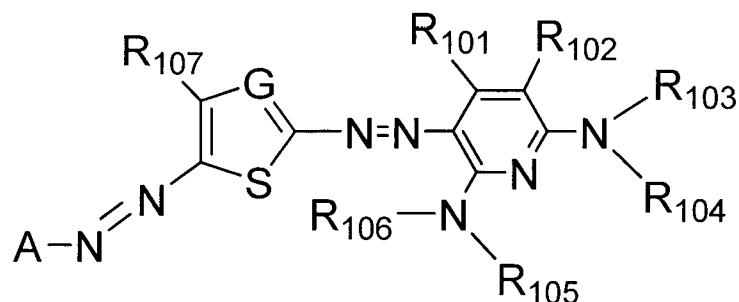
すなわち、上記課題は、下記的手段によって解決できる。

[0008] [1]

下記一般式 (Q) で表される化合物と、下記一般式 (1) で表される化合物とを含有し、一般式 (Q) で表される化合物の含有量に対する一般式 (1) で表される化合物の含有量の比が質量基準で 0.02 ~ 0.25 である着色組成物。

一般式 (Q)

[0009] [化1]

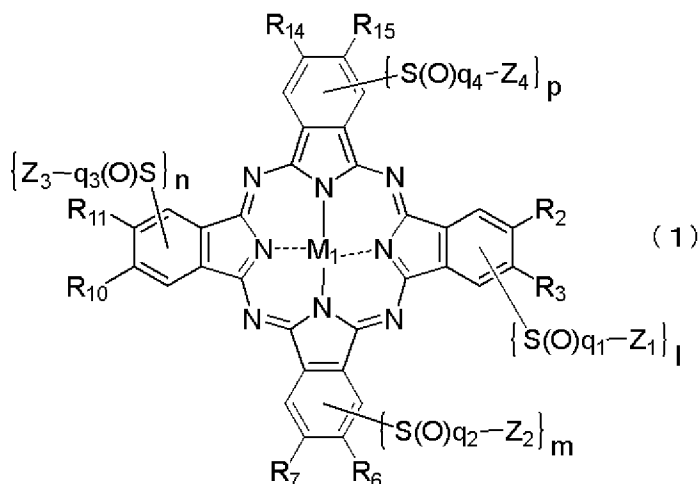


[0010] 一般式 (Q) 中、A はアリール基又はヘテロ環基を表す。G は窒素原子又は $-CZ=$ を表す。G が $-CZ=$ を表す場合、Z はハメットの置換基定数 σ p 値が 0.20 以上の電子求引性基を表す。R₁₀₁、R₁₀₂ 及び R₁₀₇ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、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、アリールスルホニルアミノ基、ヘテロ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、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ヘテロ環スルフィニル基、スルファモイル基、又はスルホ基を表す。R₁₀₃ ~ R₁₀₆ は各々独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、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、又はスルファモイル基を表す。

ただし、 R_{103} と R_{104} とが共に水素原子であることはない。また、 A 、 $R_{101} \sim R_{107}$ はいずれも置換基を有してもよい。

ただし、一般式（Q）で表される化合物は分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を有する。

[0011] [化2]



[0012] 一般式（1）中、

R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} は各々独立に水素原子、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、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、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、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、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、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基又はイオン性親水性基を表す。これらの基は、更に置換基を有していてもよい。

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 は各々独立に置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基

、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。但し、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 のうち少なくとも1つは、イオン性親水性基を置換基として有する。

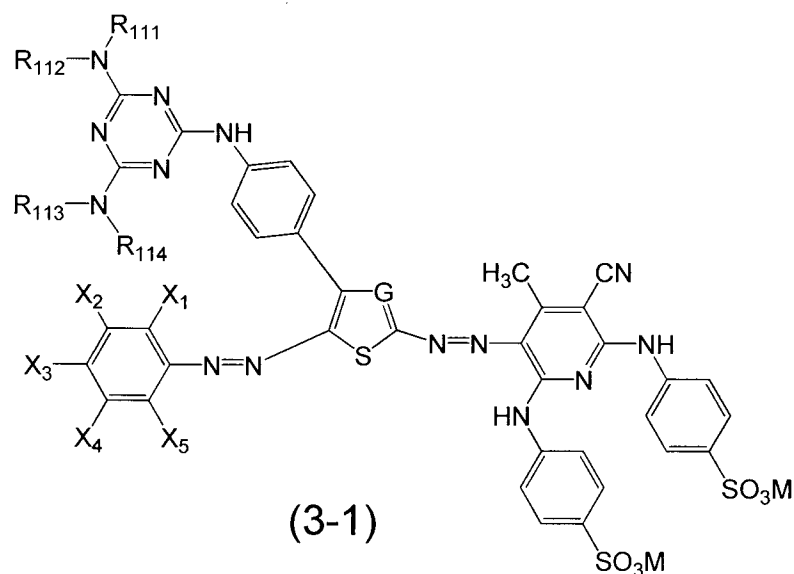
l 、 m 、 n 、 p 、 q_1 、 q_2 、 q_3 及び q_4 は各々独立に1又は2を表す。

M_1 は水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物又は金属ハロゲン化物を表す。

[2]

上記一般式(Q)で表される化合物が、下記一般式(3-1)又は下記一般式(3-2)で表される化合物である[1]に記載の着色組成物。

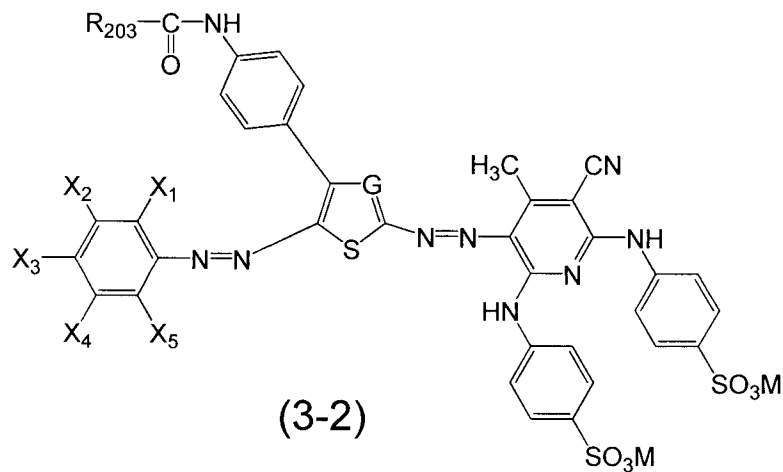
[0013] [化3]



[0014] 一般式(3-1)中、 R_{111} 、 R_{112} 、 R_{113} 及び R_{114} は各々独立に水素原子又は置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 及び X_5 は各々独立に水素原子又は置換基を表す。 M は各々独立に水素原子又はカウンターカチオンを表す。 G は窒素原子又は $-CZ=$ を表す。 G が $-CZ=$ を表す場合、 Z はハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子求引性基を表す。

[0015]

[化4]



[0016] 一般式(3-2)中、 R_{203} は置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 及び X_5 は各々独立に水素原子又は置換基を表す。 M は各々独立に水素原子又はカウンターカチオンを表す。 G は窒素原子又は $-CZ=$ を表す。 G が $-CZ=$ を表す場合、 Z はハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子求引性基を表す。

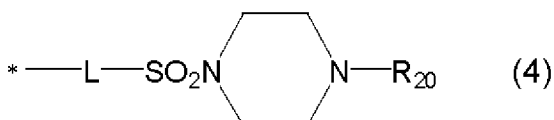
[3]

上記一般式(Q)で表される化合物が上記一般式(3-2)で表される化合物である[2]に記載の着色組成物。

[4]

上記一般式(1)中、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 及び Z_4 は各々独立に下記一般式(3)又は下記一般式(4)で表される基である[1]～[3]のいずれか1項に記載の着色組成物。

[0017] [化5]

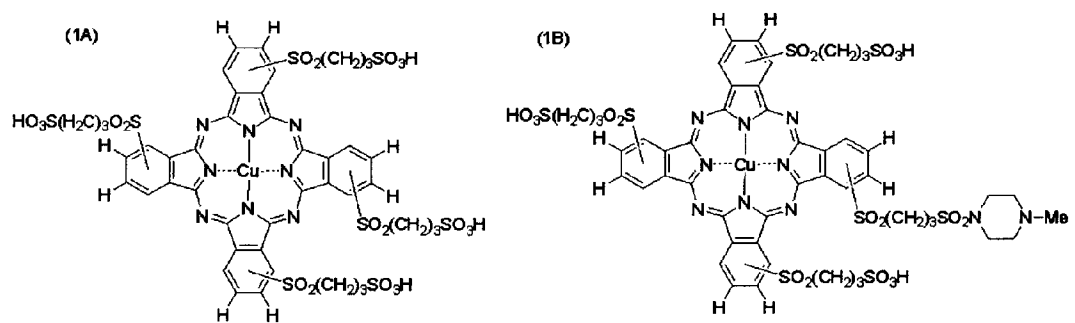


[0018] 一般式（３）及び（４）中、 L は炭素数１～１２のアルキレン基を表し、 M^3 は水素原子又はカウンターカチオンを表し、 R_{20} は炭素数１～６のアルキル基を表す。 $*$ は結合部位を表す。

[５]

上記一般式（１）が下記（１Ａ）で表される化合物及び（１Ｂ）で表される化合物の少なくとも１種である〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の着色組成物。

[0019] [化6]



[0020] [６]

上記一般式（１）で表される化合物の含有量が上記一般式（Ｑ）で表される化合物の含有量に対して質量比で０．０５～０．１５である〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載の着色組成物。

[７]

着色組成物中に含有されるフタロシアニン染料が一般式（１）で表される化合物のみである〔１〕～〔６〕のいずれか１項に記載の着色組成物。

[８]

〔１〕～〔７〕のいずれか１項に記載の着色組成物を用いるインクジェット記録用インク。

[９]

〔８〕に記載のインクジェット記録用インクを用いるインクジェット記録方法。

[1 0]

[8] に記載のインクジェット記録用インクを充填したインクジェットプリンタカートリッジ。

[1 1]

[8] に記載のインクジェット記録用インクを用いて、被記録材に着色画像を形成したインクジェット記録物。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、ブロンズ光沢の発生を抑制でき、かつ耐光性及び耐オゾン性に優れる着色組成物を提供することができる。また、この着色組成物を含むインクジェット記録用インク、このインクジェット記録用インクを用いたインクジェット記録方法、インクカートリッジ、及びインクジェット記録物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0022] 以下に本発明について詳細に説明する。

まず、本発明における置換基群A、置換基群B及び置換基群Cについて定義する。

[0023] (置換基群A)

ハロゲン原子、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、ヒドロキシル基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、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、アリールオ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、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル又は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、アルキル又はアリールスルフィニル基、アルキル又はアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール又はヘテロ環アゾ基、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。これらの置換基は更に置換されてもよく、更なる置換基としては、以上に説明した置換基群Aから選択される基を挙げることができる。

[0024] ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子が挙げられる。

[0025] アルキル基としては、直鎖、分岐、環状の置換若しくは無置換のアルキル基が挙げられ、シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、更に環構造が多いトリシクロ構造なども包含するものである。以下に説明する置換基の中のアルキル基（例えば、アルコキシ基、アルキルチオ基のアルキル基）もこのような概念のアルキル基を表す。

アルキル基としては、好ましくは、炭素数1から30のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基、*n*-オクチル基、エイコシル基、2-クロロエチル基、2-シアノエチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられ、シクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数3から30の置換又は無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、4-*n*-ドデシルシクロヘキシル基等が挙げられ、ビスシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数5から30の置換若しくは無置換のビスシクロアルキル基、つまり、炭素数5から30のビスシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基、例えば、ビスシクロ[1, 2, 2]ヘプタン-2-イル基、ビスシクロ[2, 2, 2]オクタン-3-イル基等が挙げられる。

[0026] アラルキル基としては、置換若しくは無置換のアラルキル基が挙げられ、置換若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。例えばベンジル基及び2-フェネチル基を挙げられる。

[0027] アルケニル基としては、直鎖、分岐、環状の置換若しくは無置換のアルケニル基が挙げられ、シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を包含する

。

アルケニル基としては、好ましくは、炭素数2から30の置換又は無置換のアルケニル基、例えば、ビニル基、アリル基、プレニル基、ゲラニル基、オレイル基等が挙げられ、シクロアルケニル基としては、好ましくは、炭素数3から30の置換若しくは無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数3から30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基、例えば、2-シクロペンテン-1-イル基、2-シクロヘキセン-1-イル基等が挙げられ、ビスシクロアルケニル基としては、置換若しくは無置換のビスシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30の置換若しくは無置換のビスシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビスシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基、例えば、ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-1-イル基、ビスシクロ[2, 2, 2]オクト-2-エン-4-イル基等が挙げられる。

[0028] アルキニル基としては、好ましくは、炭素数2から30の置換又は無置換のアルキニル基、例えば、エチニル基、プロパルギル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。

[0029] アリール基としては、好ましくは、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリール基、例えば、フェニル基、p-トリル基、ナフチル基、m-クロロフェニル基、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル基等が挙げられる。

[0030] ヘテロ環基としては、好ましくは、5又は6員の置換若しくは無置換の芳香族若しくは非芳香族のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、更に好ましくは、炭素数3から30の5又は6員の芳香族のヘテロ環基、例えば、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等が挙げられる。非芳香族のヘテロ環基の例としては、モルホリニル基等が挙げられる。

[0031] アルコキシ基としては、好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、t-ブトキシ基、n-オクチルオキシ基、2-メトキシエトキシ基等が挙

げられる。

- [0032] アリールオキシ基としては、好ましくは、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、3-ニトロフェノキシ基、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ基等が挙げられる。
- [0033] シリルオキシ基としては、好ましくは、炭素数0から20の置換若しくは無置換のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ基、ジフェニルメチルシリルオキシ基等が挙げられる。
- [0034] ヘテロ環オキシ基としては、好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換のヘテロ環オキシ基、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等が挙げられる。
- [0035] アシルオキシ基としては、好ましくは、ホルミルオキシ基、炭素数2から30の置換若しくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、アセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ基等が挙げられる。
- [0036] カルバモイルオキシ基としては、好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、N, N-ジメチルカルバモイルオキシ基、N, N-ジエチルカルバモイルオキシ基、モルホリノカルボニルオキシ基、N, N-ジー-n-オクチルアミノカルボニルオキシ基、N-n-オクチルカルバモイルオキシ基等が挙げられる。
- [0037] アルコキシカルボニルオキシ基としては、好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、n-オクチルカルボニルオキシ基等が挙げられる。
- [0038] アリールオキシカルボニルオキシ基としては、好ましくは、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ基、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ

基、*p*-*n*-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ基等が挙げられる。

[0039] アミノ基としては、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含み、好ましくは、アミノ基、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアニリノ基、例えば、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、*N*-メチルアニリノ基、ジフェニルアミノ基、トリアジニルアミノ基等が挙げられる。

[0040] アシルアミノ基としては、好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、アセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ラウロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、3, 4, 5-トリ-*n*-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ基等が挙げられる。

[0041] アミノカルボニルアミノ基としては、好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアミノカルボニルアミノ基、例えば、カルバモイルアミノ基、*N*, *N*-ジメチルアミノカルボニルアミノ基、*N*, *N*-ジエチルアミノカルボニルアミノ基、モルホリノカルボニルアミノ基等が挙げられる。

[0042] アルコキシカルボニルアミノ基としては、好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換アルコ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、エトキシカルボニルアミノ基、*t*-ブトキシカルボニルアミノ基、*n*-オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、*N*-メチル-メトキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。

[0043] アリールオキシカルボニルアミノ基としては、好ましくは、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールオ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、*p*-クロロフェノキシカルボニルアミノ基、*m*-*n*-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。

[0044] スルファモイルアミノ基としては、好ましくは、炭素数0から30の置換

若しくは無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ基、N，N－ジメチルアミノスルホニルアミノ基、N－n－オクチルアミノスルホニルアミノ基等が挙げられる。

[0045] アルキル又はアリールスルホニルアミノ基としては、好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキルスルホニルアミノ基、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールスルホニルアミノ基、例えば、メチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、2，3，5－トリクロロフェニルスルホニルアミノ基、p－メチルフェニルスルホニルアミノ基等が挙げられる。

アルキルチオ基としては、好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、n－ヘキサデシルチオ基等が挙げられる。

[0046] アリールチオ基としては、好ましくは、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ基、p－クロロフェニルチオ基、m－メトキシフェニルチオ基等が挙げられる。

[0047] ヘテロ環チオ基としては、好ましくは、炭素数2から30の置換又は無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2－ベンゾチアゾリルチオ基、1－フェニルテトラゾール－5－イルチオ基等が挙げられる。

[0048] スルファモイル基としては、好ましくは、炭素数0から30の置換若しくは無置換のスルファモイル基、例えば、N－エチルスルファモイル基、N－（3－ドデシルオキシプロピル）スルファモイル基、N，N－ジメチルスルファモイル基、N－アセチルスルファモイル基、N－ベンゾイルスルファモイル基、N－（N’－フェニルカルバモイル）スルファモイル基等が挙げられる。

[0049] アルキル又はアリールスルフィニル基としては、好ましくは、炭素数1から30の置換又は無置換のアルキルスルフィニル基、炭素数6から30の置換又は無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、p－メチルフェニルスル

フィニル基等が挙げられる。

- [0050] アルキル又はアリールスルホニル基としては、好ましくは、炭素数1から30の置換又は無置換のアルキルスルホニル基、炭素数6から30の置換又は無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、p-メチルフェニルスルホニル基等が挙げられる。
- [0051] アシル基としては、好ましくは、ホルミル基、炭素数2から30の置換又は無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数2から30の置換若しくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基、例えば、アセチル基、ピバロイル基、2-クロロアセチル基、ステアロイル基、ベンゾイル基、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル基、2-ピリジルカルボニル基、2-フリルカルボニル基等が挙げられる。
- [0052] アリールオキシカルボニル基としては、好ましくは、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル基、o-クロロフェノキシカルボニル基、m-ニトロフェノキシカルボニル基、p-t-ブチルフェノキシカルボニル基等が挙げられる。
- [0053] アルコキシカルボニル基としては、好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、n-オクタデシルオキシカルボニル基等が挙げられる。
- [0054] カルバモイル基としては、好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のカルバモイル基、例えば、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、N,N-ジー-n-オクチルカルバモイル基、N-(メチルスルホニル)カルバモイル基等が挙げられる。
- [0055] アリール又はヘテロ環アゾ基としては、好ましくは炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3から30の置換若しくは無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ基、p-クロロフェニルアゾ基

、5-エチルチオ-1,3,4-チアジアゾール-2-イルアゾ基等が挙げられる。

[0056] イミド基としては、好ましくは、N-スクシンイミド基、N-フタルイミド基等が挙げられる。

[0057] ホスフィノ基としては、好ましくは、炭素数0から30の置換若しくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、メチルフェノキシホスフィノ基等が挙げられる。

[0058] ホスフィニル基としては、好ましくは、炭素数0から30の置換若しくは無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル基、ジオクチルオキシホスフィニル基、ジエトキシホスフィニル基等が挙げられる。

[0059] ホスフィニルオキシ基としては、好ましくは、炭素数0から30の置換若しくは無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ基、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ基等が挙げられる。

[0060] ホスフィニルアミノ基としては、好ましくは、炭素数0から30の置換若しくは無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ基、ジメチルアミノホスフィニルアミノ基が挙げられる。

[0061] シリル基としては、好ましくは、炭素数0から30の置換若しくは無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基等が挙げられる。

[0062] イオン性親水性基としては、スルホ基、カルボキシル基、チオカルボキシル基、スルフィノ基、ホスホノ基、ジヒドロキシホスフィノ基、4級アンモニウム基などが挙げられる。特に好ましくはスルホ基、カルボキシル基である。またカルボキシル基、ホスホノ基及びスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対カチオンの例には、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）及び有機カチオン（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、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が好ましく、リチウム塩、ナトリウム塩

又はリチウム塩を主成分とする混合塩が更に好ましく、リチウム塩又はリチウム塩を主成分とする混合塩が最も好ましい。

[0063] (置換基群B)

炭素数1～12の直鎖又は分岐鎖アルキル基、炭素数7～18の直鎖又は分岐鎖アラルキル基、炭素数2～12の直鎖又は分岐鎖アルケニル基、炭素数2～12の直鎖又は分岐鎖アルキニル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数3～12のシクロアルケニル基（例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、2-エチルヘキシル、2-メチルスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチル）、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、4-*tert*-ブチルフェニル、2,4-ジ-*tert*-アミルフェニル）、ヘテロ環基（例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）、シアノ基、ヒドロキシ基、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、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メチルスルホニルエトキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*tert*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-*tert*-ブチルオキシカルボニルフェノキシ、3-メトキシカルボニルフェニルオキシ、アシルアミノ基（例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド)、アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ）、アリールアミノ基（例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ）、ウレイド基（例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、*N,N*-ジブチルウレイド）、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）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ、2-ブトキシー-5-*tert*-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ）、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）、アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基（例えば、メチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、p-トルエンスルホニルアミノ）、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）、スルファモイル基（例えば、N-エチルスルファモイル、N, N-ジプロピルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル）、アルキルスルホニル基（例えば、メチルスルホニル、オクチルスルホニル）、アリールスルホニル基（例えば、フェニルスルホニル、p-トルエンスルホニル）、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、ブチルオキシカルボニル）、ヘテロ環オキシ基（例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ）、アゾ基（例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシー-4-プロパノイルフェニルアゾ）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ）、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、N-フェニルカルバモイルオキシ）、シリルオキシ基（例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ）、アリールオ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）、イミド基（例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド）、ヘテロ環チオ基（例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジ-フェノキシー-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ）、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）、ホスホニル基（例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル）、アシル基（例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル）、イオン性親水性基（カルボキシル基、スルホ基など）が挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよく、更なる置換基としては、以上に説明した置換基群Bから選択される基を挙げることができる。

[0064]（置換基群C）

ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）；炭素数 1 ～ 12 の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数 7 ～ 18 のアラルキル基、炭素数 2 ～ 12 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 12 の直鎖状又は分岐鎖状アルキニル基、側鎖を有していてもよい炭素数 3 ～ 12 のシクロアルキル基、側鎖を有していてもよい炭素数 3 ～ 12 のシクロアルケニル基（上記基の具体的例として、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、2-メタンスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチル）；アリール基（例えば、フェニル、4-*t*-ブチルフェニル、2,4-ジ-*t*-アミルフェニル）；ヘテロ環基（例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）；アルキルオキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ）；アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-*t*-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル）；アシルアミノ基（例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-（3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ）ブタンアミド）；アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ）；アニリノ基（例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ）；ウレイド基（例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、*N,N*-ジブチルウレイド）；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）；アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ）；アリールチオ基（例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-*t*-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ）；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）；スルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、*p*-トルエンスルホンアミド、オクタデカン）；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）；スルファモイル基（例えば、*N*-エチルスルファモ

イル、N，N－ジプロピルスルファモイル、N，N－ジエチルスルファモイル）；スルホニル基（例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル）；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、ブチルオキシカルボニル）；ヘテロ環オキシ基（例えば、1－フェニルテトラゾール－5－オキシ、2－テトラヒドロピラニルオキシ）；アゾ基（例えば、フェニルアゾ、4－メトキシフェニルアゾ、4－ピバロイルアミノフェニルアゾ、2－ヒドロキシ－4－プロパノイルフェニルアゾ）；アシルオキシ基（例えば、アセトキシ）；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、N－フェニルカルバモイルオキシ）；シリルオキシ基（例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ）；アリールオ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）；イミド基（例えば、N－スクシンイミド、N－フタルイミ）；ヘテロ環チオ基（例えば、2－ベンゾチアゾリルチオ、2，4－ジ－フェノキシ－1，3，5－トリアゾール－6－チオ、2－ピリジルチオ）；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）；ホスホニル基（例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル）；アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル）；アシル基（例えば、アセチル、3－フェニルプロパノイル、ベンゾイル）；イオン性親水性基（例えば、カルボキシル基、スルホ基、及び4級アンモニウム基）；その他シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基。

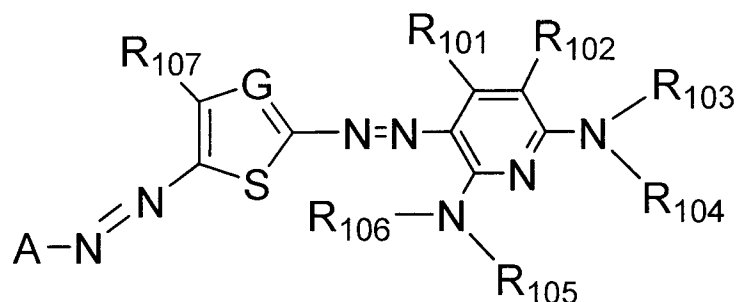
[0065] 〔一般式（Q）で表される化合物〕

下記一般式（Q）で表される化合物について説明する。

一般式（Q）

[0066]

[化7]



[0067] 一般式 (Q) 中、Aはアリール基又はヘテロ環基を表す。Gは窒素原子又は-CZ=を表す。Gが-CZ=を表す場合、Zはハメットの置換基定数 σ p値が0.20以上の電子求引性基を表す。R₁₀₁、R₁₀₂及びR₁₀₇は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、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、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ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、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、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、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、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、アリールスルホニルアミノ基、ヘテロ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、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ヘテロ環スルフィニル基、スルファモイル基、又はスルホ基を表す。R₁₀₃～R₁₀₆は各々独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、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、又はスルファモイル基を表す。

ただし、 R_{103} と R_{104} とが共に水素原子であることはない。また、 A 、 $R_{101} \sim R_{107}$ はいずれも置換基を有してもよい。

ただし、一般式（Q）で表される化合物は分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を有する。

[0068] 一般式（Q）中、 G が $-CZ=$ を表す場合、 Z はハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子求引性基を表す。

Z としては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、アシルチオ基、スルファモイル基、チオシアネート基、チオカルボニル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アリールオキシ基、ハロゲン化アルキルアミノ基、ハロゲン化アルキルチオ基、 σ_p 値が0.20以上の他の電子求引性基で置換されたアリール基、ニトロ基、ヘテロ環基（好ましくはピリジル基）、ハロゲン原子、又はセレノシアネート基が挙げられる。 Z は好ましくはシアノ基、ピリジル基、メチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、メトキシカルボニル基、カルバモイル基、ニトロ基であり、より好ましくはシアノ基である。

[0069] 一般式（Q）中、 R_{101} 、 R_{102} 及び R_{107} は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、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、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ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、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、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、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、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

リールスルホニルアミノ基、ヘテロ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、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ヘテロ環スルフィニル基、スルファモイル基、又はスルホ基を表す。これらの基は置換基を有していてもよく、置換基としては、上記置換基群Aから選ばれる置換基が挙げられ、ハロゲン、アルキル基、シアノ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、イオン性親水性基が好ましい。

R_{101} 、 R_{102} 又は R_{107} がハロゲン原子を表す場合のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。

[0070] R_{101} 、 R_{102} 又は R_{107} がアルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を表す場合は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基としては炭素数1～10が好ましく、炭素数1～6がより好ましい。アルキル基としては炭素数1～4のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基が好ましい。アルケニル基としては、炭素数2～10のアルケニル基が好ましく、炭素数2～6のアルケニル基がより好ましく、具体的にはビニル基又はアリル基が好ましい。アルキニルとしては炭素数2～4のアルキニル基がより好ましい。

[0071] R_{101} 、 R_{102} 又は R_{107} がアリール基を表す場合のアリール基としては、炭素数6～14のアリール基が好ましく、炭素数6～10のアリール基がより好ましく、フェニル基又はナフチル基が更に好ましく、フェニル基が特に好ましい。

R_{101} 、 R_{102} 又は R_{107} がヘテロ環基を表す場合のヘテロ環基としては、芳香族ヘテロ環基が好ましく、窒素原子、硫黄原子又は酸素原子を有する5員又は6員の芳香族ヘテロ環基がより好ましい。ヘテロ環基としては、置換位置を限定しないで表すと、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、

トリアゾール環、チオフェン環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、トリアジン環などが好ましく挙げられる。5員又は6員の芳香族ヘテロ環基は更に縮環構造を有していてもよく、たとえばベンゾチアゾール環が好ましい。

[0072] R_{101} 、 R_{102} 又は R_{107} がアルコキシカルボニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基又はアルキルスルフィニル基を表す場合の各基の好ましい範囲としては、各基に含まれるアルキル基の部分が、上記 R_{101} 、 R_{102} 又は R_{107} がアルキル基を表す場合の好ましい範囲となったものである。

R_{101} 、 R_{102} 又は R_{107} がアリールオキシカルボニル基、アリールオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アリールチオ基、アリールスルホニルアミノ基、アリールスルホニル基又はアリールスルフィニル基を表す場合の各基の好ましい範囲としては、各基に含まれるアリール基の部分が上記 R_{101} 、 R_{102} 又は R_{107} がアリール基を表す場合の好ましい範囲となったものである。

R_{101} 、 R_{102} 又は R_{107} がヘテロ環オキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環スルホニルアミノ基、ヘテロ環チオ基、ヘテロ環スルホニル基又はヘテロ環スルフィニル基を表す場合の各基の好ましい範囲としては、各基に含まれるヘテロ環基の部分が上記 R_{101} 、 R_{102} 又は R_{107} がヘテロ環基を表す場合の好ましい範囲となったものである。

[0073] R_{101} 、 R_{102} 又は R_{107} がアシル基、アシルオキシ基又はアシルアミノ基を表す場合の各基の好ましい範囲としては、各基に含まれるアルキル基又はアリール基の部分が上記 R_{101} 、 R_{102} 又は R_{107} がアルキル基又はアリール基である場合の好ましい範囲となったものである。

[0074] オゾンガス堅牢性の観点から R_{101} 及び R_{102} の少なくとも1種は水素原子、ハロゲン原子、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、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基

、又はアルキルスルホニル基が好ましく、シアノ基がより好ましい。

[0075] 一般式 (Q) 中、 $R_{103} \sim R_{106}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、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、又はスルファモイル基を表す。これらの基は置換基を有していてもよく、置換基としては、上記置換基群 A から選ばれる置換基が挙げられ、ハロゲン原子（好ましくは塩素原子）、イオン性親水性基、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基が好ましい。

$R_{103} \sim R_{106}$ がアルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を表す場合、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基としては炭素数 1 ～ 20 が好ましく、炭素数 1 ～ 8 がより好ましい。アルキル基としては、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基が挙げられ、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、又は 2-エチルヘキシル基が好ましく、メチル基、エチル基、又は *n*-プロピル基がより好ましく、エチル基が更に好ましい。アルケニル基としては、炭素数 2 ～ 10 のアルケニル基が好ましく、炭素数 2 ～ 6 のアルケニル基がより好ましく、具体的にはビニル基又はアリル基が好ましい。アルキニルとしては炭素数 2 ～ 4 のアルキニル基がより好ましい。

$R_{103} \sim R_{106}$ がアリール基を表す場合のアリール基としては、炭素数 6 ～ 20 のアリール基が挙げられ、炭素数 6 ～ 12 のアリール基が好ましく、具体的にはフェニル基又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

$R_{103} \sim R_{106}$ がヘテロ環基を表す場合のヘテロ環基としては、上記 R_{102} がヘテロ環基である場合と同様のものが挙げられる。

$R_{103} \sim R_{106}$ がアシル基を表す場合のアシル基としては、炭素数 2 ～ 10 のアシル基が挙げられ、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基が好ましく、アセチル基がより好ましい。

$R_{103} \sim R_{106}$ がアルコキシカルボニル基又はアルキルスルホニル基を表す場合の各基の好ましい範囲としては、各基に含まれるアルキル基の部分が上記 $R_{103} \sim R_{106}$ がアルキル基である場合の好ましい範囲となったものである。

$R_{103} \sim R_{106}$ がアリールオキシカルボニル基又はアリールスルホニル基を表す場合の各基の好ましい範囲としては、各基に含まれるアリール基の部分が上記 $R_{103} \sim R_{106}$ がアリール基である場合の好ましい範囲となったものである。

水への溶解性、及びオゾンガス堅牢性の観点から $R_{103} \sim R_{106}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、又はアシル基が好ましく、水素原子、アルキル基、又はアリール基がより好ましく、水素原子又はアリール基が更に好ましい。

R_{103} 及び R_{104} の一方が水素原子を表し他方がアルキル基又はアリール基を表し、かつ R_{105} 及び R_{106} の一方が水素原子を表し他方がアルキル基又はアリール基を表すことが特に好ましい。

R_{103} 及び R_{104} の一方が水素原子を表し他方がアリール基を表し、かつ R_{105} 及び R_{106} の一方が水素原子を表し他方がアリール基を表すことが最も好ましい。

$R_{103} \sim R_{106}$ がアルキル基又はアリール基を表す場合はイオン性親水性基を有することが特に好ましく、イオン性親水性基としてはスルホ基又はカルボキシ基が好ましく、スルホ基がより好ましく、スルホ基のリチウム塩 ($-SO_3Li$)、スルホ基のナトリウム塩 ($-SO_3Na$)、又はスルホ基のカリウム塩 ($-SO_3K$) が更に好ましく、スルホ基のリチウム塩 ($-SO_3Li$) が特に好ましい。

[0076] 一般式 (Q) 中、Aはアリール基又はヘテロ環基を表す。

Aがアリール基を表す場合のアリール基としては、炭素数6～20のアリール基が挙げられ、炭素数6～12のアリール基が好ましく、具体的にはフェニル基又はナフチル基が好ましい。

Aがヘテロ環基を表す場合のヘテロ環基としては、芳香族ヘテロ環基が好ましく、窒素原子、硫黄原子又は酸素原子を有する5員又は6員の芳香族ヘテロ環基がより好ましく、窒素原子又は硫黄原子を有する5員又は6員の芳香族ヘテロ環基が更に好ましい。ヘテロ環基としては、置換位置を限定しないで表すと、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、トリアジン環などが好ましく挙げられる。5員又は6員の芳香族ヘテロ環基は更に縮環構造を有していてもよく、たとえばベンゾチアゾール環が好ましい。

水中での保存安定性の観点からAはアリール基を表すことが好ましい。

[0077] Aが表すアリール基又はヘテロ環基は置換基を有してもよい。

Aが有していてもよい置換基としては、上記置換基群Aから選ばれる置換基が挙げられ、イオン性親水性基又はハメットの σ_p 値が0.3以上の電子求引性基が好ましく、ハロゲン原子（好ましくは塩素原子）、シアノ基、ニトロ基、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{CO}_2\text{M}$ （Mは水素原子又はカウンターカチオンを表す。）がより好ましい。カウンターカチオンとしては、例えば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）及び有機カチオン（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）が挙げられる。Mは水素原子又はカウンターカチオンを表すことが好ましく、アルカリ金属イオン又はアンモニウムイオンを表すことがより好ましく、アルカリ金属イオンを表すことが更に好ましく、リチウムイオン、カリウムイオン又はナトリウムイオンを表すことが特に好ましく、リチウムイオンを表すことが最も好ましい。

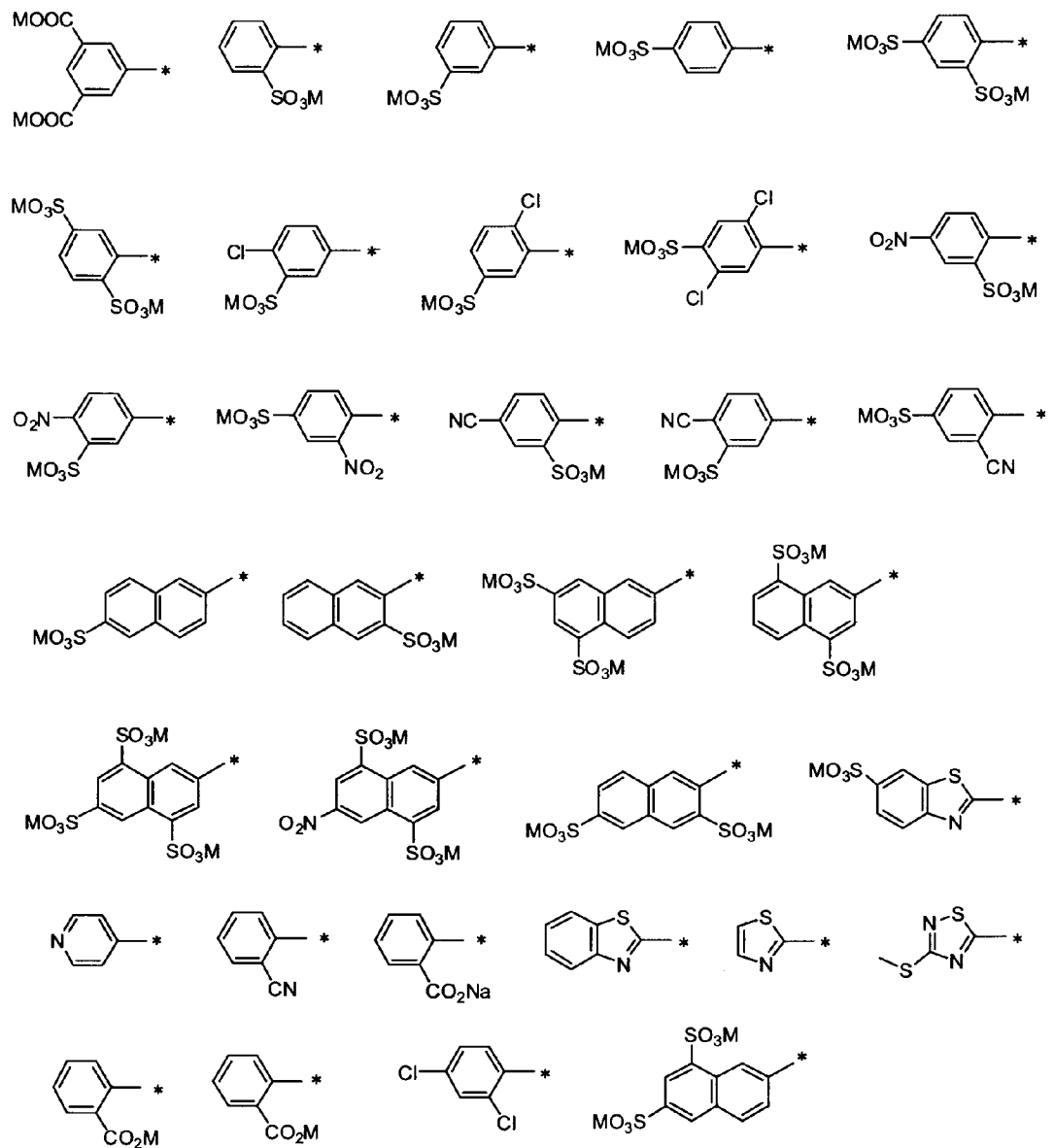
ハメットの σ_p 値が0.3以上の電子求引性基の具体例としては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル基

、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、アシルチオ基、スルファモイル基、チオシアネート基、チオカルボニル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アリールオキシ基、ハロゲン化アルキルアミノ基、ハロゲン化アルキルチオ基、 σ_p 値が0.3以上の他の電子求引性基で置換されたアリール基、ニトロ基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アゾ基、又はセレノシアネート基が挙げられる。好ましくはシアノ基、メチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、メトキシカルボニル基、カルバモイル基、ニトロ基であり、より好ましくはシアノ基、メチルスルホニル基、スルファモイル基、ニトロ基である。 σ_p 値がこの範囲の電子求引性基であれば、アゾ化合物の色相調整と光堅牢性及びオゾンガス堅牢性向上が可能であり、インクジェット記録黒インク用水溶性染料として使用する点で効果を得ることができる。ハメットの置換基定数 σ_p 値の上限としては1.0以下の電子求引性基であることが好ましい。

[0078] Aの好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。下記具体例において*は結合位置を表す。Mは水素原子又はカウンターカチオンを表す。

[0079]

[化8]



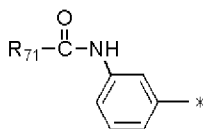
[0080] オゾンガス堅牢性の観点から、 R_{107} はアルキル基又はアリール基であることが好ましく、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のナフチル基がより好ましい。

[0081] 光堅牢性の観点から、 R_{107} は下記一般式（7-1）で表される基であることが好ましい。

一般式（7-1）

[0082]

[化9]



[0083] 一般式（7－1）中、R₇₁は置換基を表す。＊は結合位置を表す。

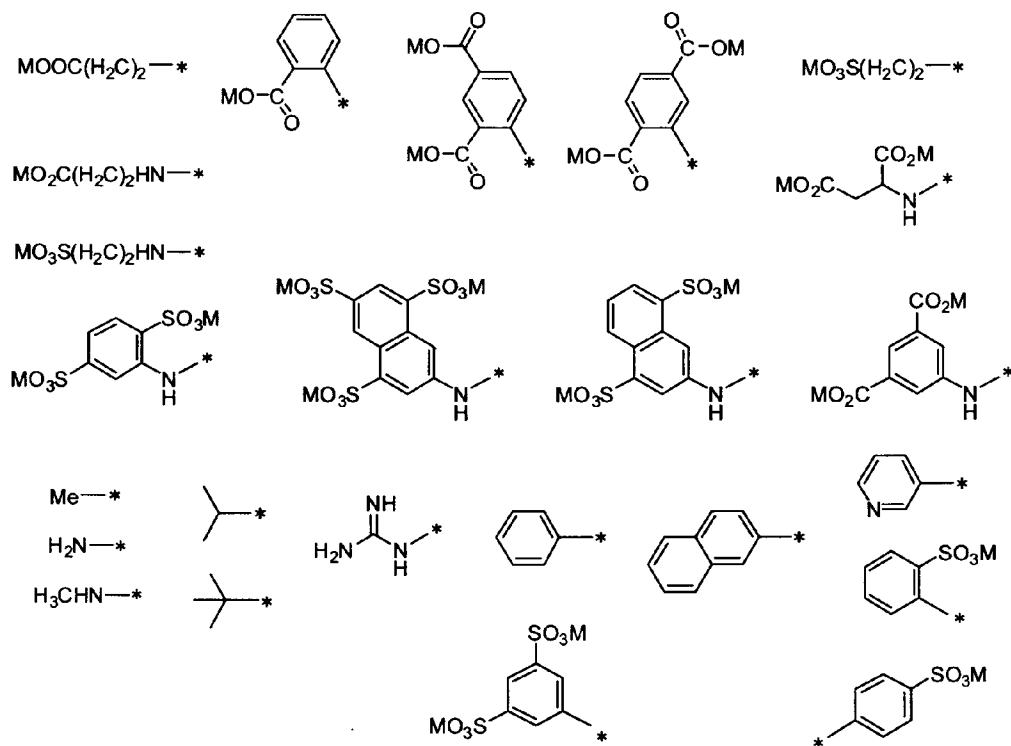
[0084] 一般式（7－1）におけるR₇₁は置換基を表す。R₇₁が表す置換基としては、上記置換基群Bから選ばれる置換基が挙げられ、光堅牢性という観点から、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基、又は置換若しくは無置換のアミノ基が好ましく、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のアミノ基がより好ましい。上記アルキル基としては、炭素数1～7のアルキル基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基がより好ましく、炭素数1～4のアルキル基が更に好ましく、メチル基、エチル基、n－プロピル基、イソプロピル基、t－ブチル基、2－エチルペンチル基が更に好ましく、メチル基、エチル基、n－プロピル基が更に好ましく、メチル基、エチル基が特に好ましい。上記アリール基としては、炭素数6～12のアリール基が好ましく、炭素数6～8のアリール基がより好ましく、フェニル基、ナフチル基が更に好ましく、フェニル基が特に好ましい。上記ヘテロ環基としては、チオフェン環、ピリジン環が好ましい。上記アミノ基としては、置換若しくは無置換のアルキル基が置換したアミノ基、置換若しくは無置換のアリール基が置換したアミノ基が好ましく、更に、ヒドロキシル基が置換した炭素数1～6のアルキル基が置換したアミノ基、ヒドロキシル基が置換したフェニル基が置換したアミノ基がより好ましい。

上記アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、又はアミノ基が置換基を有する場合の置換基は、1価の置換基が挙げられ、イオン性親水性基、アリールアミノ基、アルキルアミノ基、ハロゲン原子が好ましく、イオン性親水性基がより好ましく、－SO₃M又は－CO₂M（Mは水素原子又はカウンターカチオンを表し、具体例及び好ましい範囲は前述のものと同じ）が更に好ましい。

R₇₁としては、置換基として-CO₂Mを有するアルキル基、又は、少なくともオルト位に置換基として-CO₂Mを有するフェニル基が特に好ましい。

R₇₁の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。下記具体例において*は結合位置を表す。Mは水素原子又はカウンターカチオンを表す。

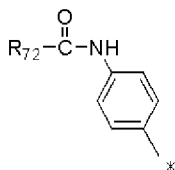
[0085] [化10]



[0086] 光堅牢性の観点から、 R_{107} は下記一般式（7-2）で表される基であることも好ましい。

一般式 (7-2)

[0087] [化11]



[0088] 一般式(7-2)中、 R_{72} は置換基を表す。*は結合位置を表す。

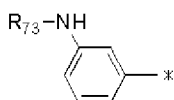
[0089] 一般式(7-2)における R_{72} は、一般式(7-1)における R_{71} と同義

であり、具体例及び好ましい範囲も同じである。

[0090] 光堅牢性の観点から、 R_{107} は下記一般式（7-3）で表される基であることも好ましい。

一般式（7-3）

[0091] [化12]



[0092] 一般式（7-3）中、 R_{73} は置換基を表す。 $*$ は結合位置を表す。

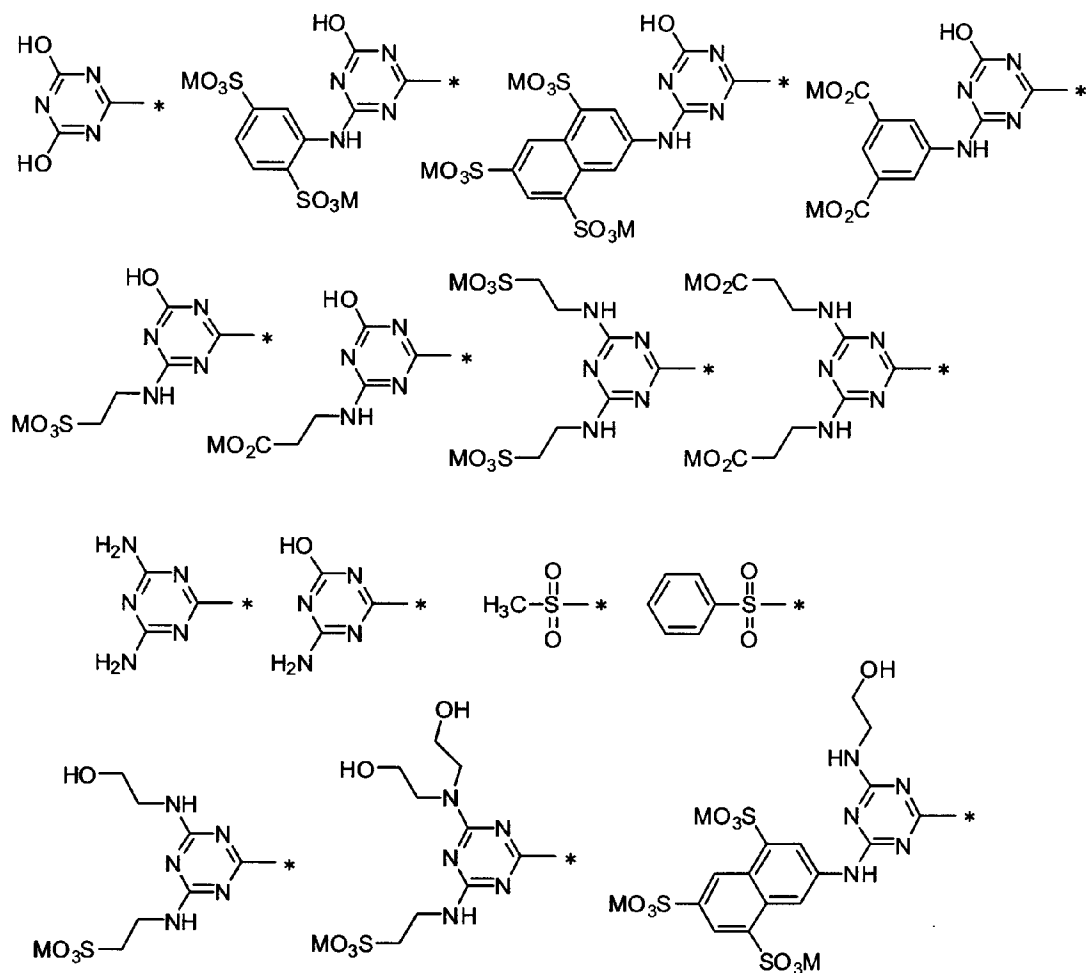
[0093] 一般式（7-3）における R_{73} は置換基を表す。 R_{73} が表す置換基としては、上記置換基群Bから選ばれる置換基が挙げられ、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基、置換若しくは無置換のアルキルスルホニル基、又は置換若しくは無置換のアリールスルホニル基が好ましく、光堅牢性という観点から、置換若しくは無置換のヘテロ環基、又はアルキル若しくはアリールスルホニル基がより好ましく、置換若しくは無置換のヘテロ環基が更に好ましい。上記ヘテロ環基としては、トリアジン環基が好ましい。

上記アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基が置換基を有する場合の置換基は、1価の置換基が挙げられ、イオン性親水性基、ヒドロキシル基、アミノ基、アリールアミノ基、アルキルアミノ基、アルキル基、アルキルチオ基が好ましく、これらは更にヒドロキシル基、イオン性親水性基で置換されていても良い。イオン性親水性基としては、 $-SO_3M$ 又は $-CO_2M$ （ M は水素原子又はカウンターカチオンを表し、具体例及び好ましい範囲は前述のものと同じ）が好ましい。

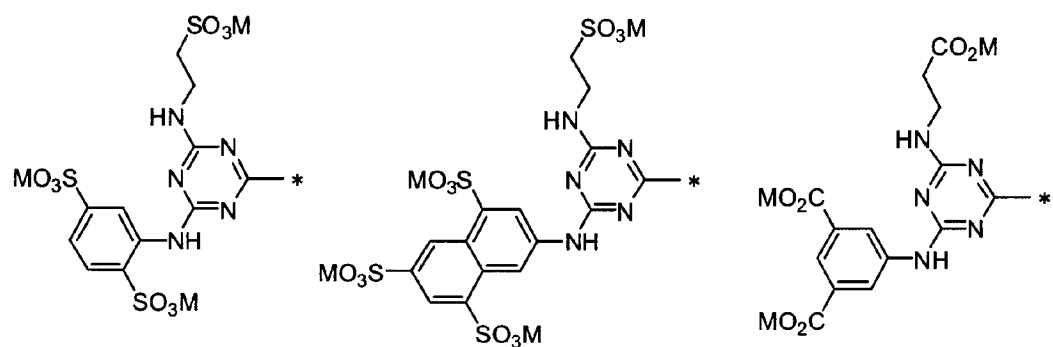
R_{73} の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。下記具体例において $*$ は結合位置を表す。 M は水素原子又はカウンターカチオンを表す。

[0094]

[化13]



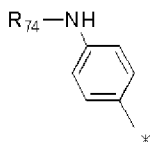
[0095] [化14]



[0096] 光堅牢性の観点から、 R_{107} は下記一般式（7-4）で表される基であることも好ましい。

一般式（7-4）

[0097] [化15]



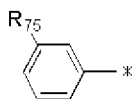
[0098] 一般式 (7-4) 中、 R_{74} は置換基を表す。* は結合位置を表す。

[0099] 一般式 (7-4) における R_{74} は、一般式 (7-3) における R_{73} と同義であり、具体例及び好ましい範囲も同じである。

[0100] 光堅牢性の観点から、 R_{107} は下記一般式 (7-5) で表される基であることも好ましい。

一般式 (7-5)

[0101] [化16]



[0102] 一般式 (7-5) 中、 R_{75} は置換基を表す。* は結合位置を表す。

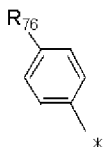
[0103] 一般式 (7-5) における R_{75} は置換基を表す。 R_{75} が表す置換基としては、上記置換基群 B から選ばれる置換基が挙げられ、光堅牢性という観点から、ニトロ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、アルキル基、イオン性親水性基、アミノ基、置換又は無置換のアルコキシ基、アルキルチオ基が好ましく、ニトロ基、ヒドロキシル基、塩素原子、メチル基、イオン性親水性基、アミノ基、イオン性親水性基で置換された又は無置換の炭素数 1~3 のアルコキシ基、メチルチオ基が好ましい。イオン性親水性基としては、 $-SO_3M$ 又は $-CO_2M$ (M は水素原子又はカウンターカチオンを表し、具体例及び好ましい範囲は前述のものと同じ) が好ましい。

R_{75} の好ましい具体例は、ニトロ基、ヒドロキシル基、塩素原子、メチル基、 $-SO_3Na$ 、 $-SO_3Li$ 、 $-SO_3K$ 、アミノ基、メトキシ基、スルホ基で置換されたプロピルオキシ基、メチルチオ基である。

[0104] 光堅牢性の観点から、 R_{107} は下記一般式 (7-6) で表される基であることも好ましい。

一般式 (7-6)

[0105] [化17]



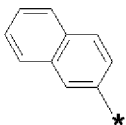
[0106] 一般式（7-6）中、 R_{76} は置換基を表す。 $*$ は結合位置を表す。

[0107] 一般式（7-6）における R_{76} は、一般式（7-5）における R_{75} と同義であり、具体例及び好ましい範囲も同じである。

[0108] 光堅牢性の観点から、 R_{107} はナフチル基であることも好ましい。 R_{107} がナフチル基である場合は、2-ナフチル基又は3-ナフチル基であることがより好ましく、2-ナフチル基であることが更に好ましい。すなわち、 R_{107} は下記式（7-7）で表されることが好ましい。

式（7-7）

[0109] [化18]



[0110] 式（7-7）中、 $*$ は結合位置を表す。

[0111] 一般式（1）で表される化合物は分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を有し、3つ以上のイオン性親水性基を有することが好ましく、より好ましくはイオン性親水性基を3～6個有し、更に好ましくはイオン性親水性基を4～5個有する。これによりの一般式（1）で表される化合物の水溶性、水溶液保存安定性が向上し、インクジェット記録黒インク用水溶性染料としての要求性能を高いレベルで満足し更にインクジェット記録用インクとして使用した際のインクジェット印画物の画質を更に向上できる点という効果を奏する。

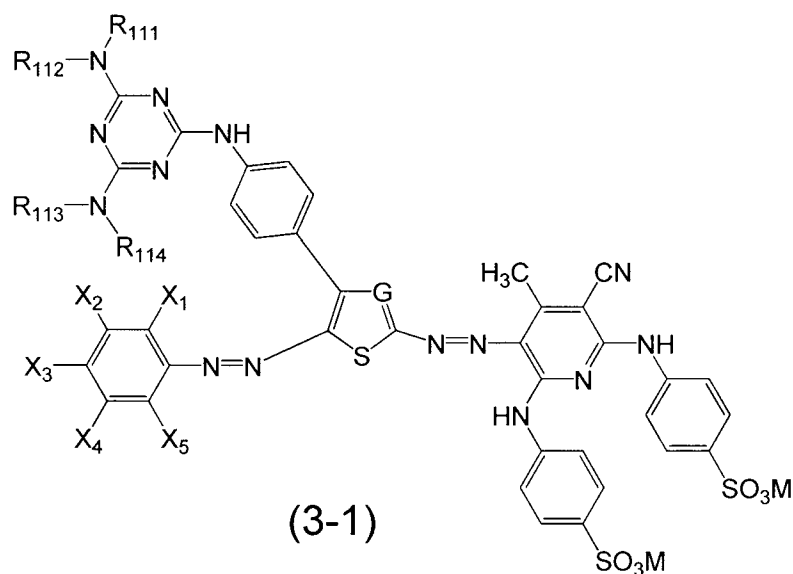
[0112] 一般式（1）で表される化合物を色素（着色剤）として用いた水溶液及び水溶性インク組成物は、染料や顔料などの色材とその分散剤（溶媒など）を含有する組成物を意味し、特に画像形成に好適に使用できる。

[0113] 一般式（1）で表される化合物は、水を溶媒として測定した吸収スペクト

ルの最大吸収波長 (λ_{max}) が 550 nm 以上 700 nm 以下であることが好ましく、より好ましくは 550 nm ~ 650 nm、更に 570 nm ~ 650 nm であることが特に好ましい。

[0114] 一般式 (Q) で表される化合物は下記一般式 (3-1) で表される化合物であることが好ましい。

[0115] [化19]



[0116] 一般式 (3-1) 中、 R_{111} 、 R_{112} 、 R_{113} 及び R_{114} は各々独立に水素原子又は置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 及び X_5 は各々独立に水素原子又は置換基を表す。 M は各々独立に水素原子又はカウンターカチオンを表す。 G は窒素原子又は $-CZ=$ を表す。 G が $-CZ=$ を表す場合、 Z はハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.20 以上の電子求引性基を表す。

[0117] 一般式 (3-1) 中の G は上記一般式 (Q) 中の G と同義であり、具体例及び好ましい範囲も同じである。

[0118] M は水素原子又はカウンターカチオンを表し、カウンターカチオンとしては、例えば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) 及び有機カチオン (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)が挙げられる。リチウムイオン以外の対カチオンとしては、カリウムイオン、ナトリウムイオンが好ましく、ナトリウムイオンがより好ましい。

[0119] 形成される塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が好ましく、リチウム塩又はリチウム塩を主成分とする混合塩が更に好ましく、リチウム塩が最も好ましい。

[0120] 一般式(3-1)中の R_{111} 、 R_{112} 、 R_{113} 、及び R_{114} が表す置換基としては、それぞれ独立に、置換基群Bを挙げることができ、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換のヘテロ環基であることが好ましく、イオン性親水性基で置換されたアルキル基(炭素数1~10のアルキル基が挙げられ、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、又は*tert*-ブチル基が好ましく、メチル基、エチル基、又は*n*-プロピル基がより好ましく、*n*-プロピル基が更に好ましい。)、又はイオン性親水性基で置換されたアリール基(炭素数6~20のアリール基が挙げられ、フェニル基、ナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。)であることがより好ましい。

[0121] 一般式(3-1)において、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 及び X_5 は各々独立に、水素原子、又は1価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 及び X_5 が置換基を表す場合の置換基としては、置換基群Aを挙げることができる。

X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 及び X_5 は各々独立に水素原子、イオン性親水性基、シアノ基、置換又は無置換のアルキルスルホニル基、置換又は無置換のアリールスルホニル基、ニトロ基、置換又は無置換のアルコキシカルボニル基、置換又は無置換のカルバモイル基、置換又は無置換のスルファモイル基であることが好ましく、水素原子、イオン性親水性基、シアノ基、メタンスルホニル基、フェニルスルホニル基、ニトロ基、メトキシカルボニル基、カルバモイル基であることがより好ましく、水素原子、イオン性親水性基、又はシアノ基であることが特に好ましい。

[0122] 一般式(3-1)において、 X_2 及び X_4 は各々独立に水素原子又はイオン性親水性基であることが好ましい。 X_1 、 X_3 、及び X_5 はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基群Aのいずれかであることが好ましく、更に、 X_1 、 X_3 及び X_5 の少なくとも一つはハメットの σ_p 値が0.3以上の電子求引性基を表すことが好ましい。ハメットの置換基定数 σ_p 値の上限としては1.0以下の電子求引性基である。

X_1 、 X_3 、及び X_5 の少なくとも一つが、 σ_p 値がこの範囲の電子求引性基であれば、アゾ化合物の色相調整と光堅牢性及びオゾンガス堅牢性向上が可能であり、インクジェット記録黒インク用水溶性染料として使用する点で効果を得ることができる。

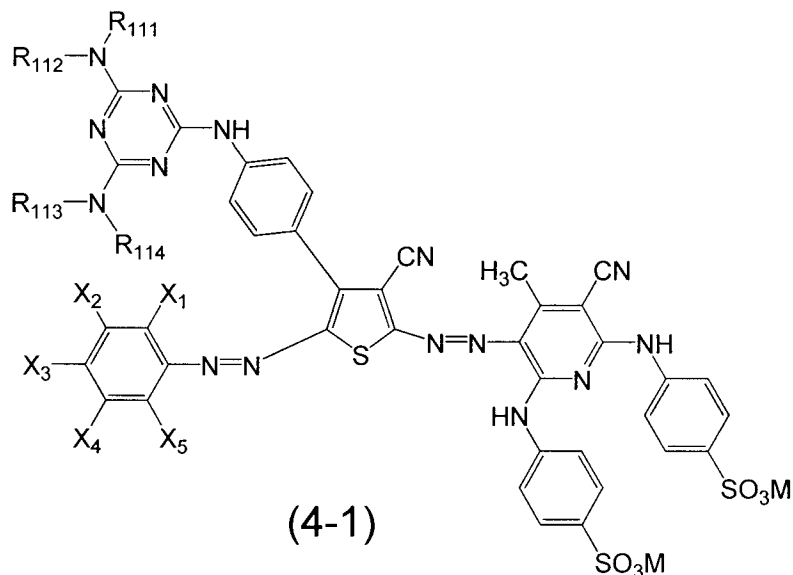
[0123] σ_p 値が0.3以上の電子求引性基の具体例としては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、アシルチオ基、スルファモイル基、チオシアネート基、チオカルボニル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アリールオキシ基、ハロゲン化アルキルアミノ基、ハロゲン化アルキルチオ基、 σ_p 値が0.3以上の他の電子求引性基で置換されたアリール基、ニトロ基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アゾ基、又はセレノシアネート基が挙げられる。好ましくはシアノ基、メチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、メトキシカルボニル基、カルバモイル基、ニトロ基であり、より好ましくはシアノ基、メチルスルホニル基、ニトロ基である。

[0124] 色相、着色力、水溶性の貯蔵安定性の観点から、上記の中でも、 X_2 、及び X_4 の少なくとも一つはイオン性親水性基であることが好ましく、 X_1 、 X_3 、及び X_5 が水素原子又はハメットの σ_p 値が0.3以上の電子求引性基であることが好ましく、 X_1 、 X_3 、及び X_5 が水素原子であって、 X_2 、及び X_4 がイオン性親水性基であることがより好ましい。イオン性親水性基としては、一

SO_3M 又は $-\text{CO}_2\text{M}$ (M は水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)が好ましく、 $-\text{CO}_2\text{M}$ がより好ましく、 $-\text{CO}_2\text{Li}$ が特に好ましい。

[0125] 上記一般式 (Q) 又は (3-1) で表される化合物は、下記一般式 (4-1) で表される化合物であることが好ましい。

[0126] [化20]



[0127] 一般式 (4-1) 中、 R_{111} 、 R_{112} 、 R_{113} 及び R_{114} は各々独立に水素原子又は置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 及び X_5 は各々独立に水素原子又は置換基を表す。 M は各々独立にそれぞれ独立に水素原子又はカウンタカチオンを表す。

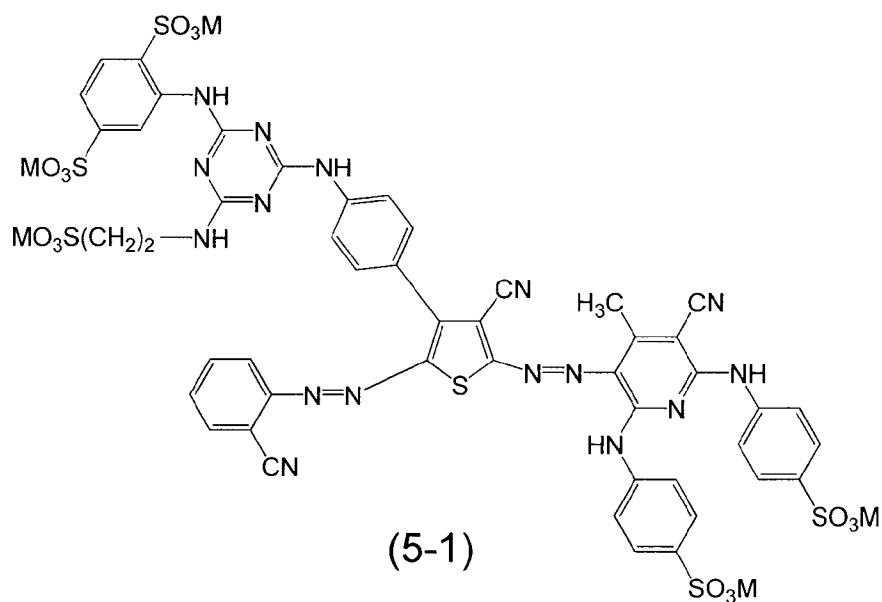
[0128] 一般式 (4-1) 中の R_{111} 、 R_{112} 、 R_{113} 、 R_{114} 、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 及び M は、それぞれ独立に上記一般式 (3-1) 中の R_{111} 、 R_{112} 、 R_{113} 、 R_{114} 、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 及び M と同義であり、具体例及び好ましい範囲も同じである。

[0129] この構造が好ましい要因としては、一般式 (Q) におけるGを含む環が含窒素5員ヘテロ環ではなくチオフェン環となることで印画物の画像堅牢性の保存性 (例えば、オゾンガス堅牢性、光堅牢性)、変色 (色変化)、褪色 (消色) をより高いレベルで改良でき、変褪色の変化が小さいことを要求され

る、グレイ〜ブラックインクとしての適性が向上する。

[0130] 上記一般式（Q）、（3－1）又は（4－1）で表される化合物は、下記一般式（5－1）で表される化合物であることが好ましい。

[0131] [化21]

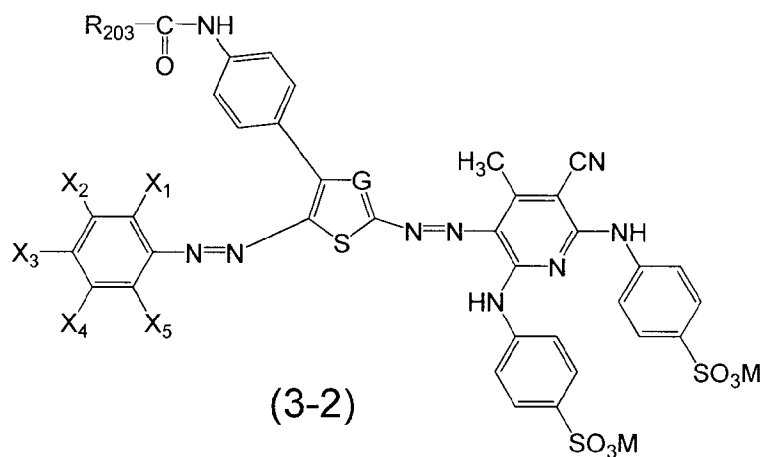


[0132] 一般式（5－1）中、Mは各々独立に水素原子又はカウンターカチオンを表し、Mがカウンターカチオンを表す場合は、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、又はアンモニウムイオンを表すことが好ましい。

[0133] 上記一般式（Q）で表される化合物は、下記一般式（3－2）で表される化合物であることも好ましい。

[0134]

[化22]



[0135] 一般式(3-2)中、 R_{203} は置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 及び X_5 は各々独立に水素原子又は置換基を表す。 M は水素原子又はカウンターカチオンを表す。 G は窒素原子又は $-CZ=$ を表す。 G が $-CZ=$ を表す場合、 Z はハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子求引性基を表す。

[0136] 一般式(3-2)中の R_{203} が表す置換基としては、置換基群Bを挙げることができ、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換のヘテロ環基であることが好ましく、イオン性親水性基で置換されたアルキル基、又はアリール基であることがより好ましく、特に好ましくは、イオン性親水性基で置換されたアルキル基である。

上記イオン性親水性基で置換されたアルキル基において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、又は n -プロピル基、が好ましく、エチル基が特に好ましい。イオン性親水性基としては、 $-SO_3M$ 又は $-CO_2M$ (M は水素原子又はカウンターカチオンを表す。)が好ましく、 $-CO_2M$ がより好ましく、 $-CO_2Li$ が特に好ましい。

[0137] 一般式(3-2)中の M は一般式(3-1)中の M と同義であり、具体例及び好ましい範囲も同じである。

[0138] 一般式(3-2)において、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 及び X_5 は各々独立に水素

原子又は置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 及び X_5 が置換基を表す場合の置換基としては置換基群Aを挙げることができる。

X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 及び X_5 は各々独立に水素原子、イオン性親水性基、シアノ基、置換又は無置換のアルキルスルホニル基、置換又は無置換のアリールスルホニル基、ニトロ基、置換又は無置換のアルコキシカルボニル基、置換又は無置換のカルバモイル基、置換又は無置換のスルファモイル基であることが好ましく、水素原子、イオン性親水性基、シアノ基、メタンスルホニル基、フェニルスルホニル基、ニトロ基、メトキシカルボニル基、カルバモイル基であることがより好ましく、水素原子、イオン性親水性基（ $-\text{SO}_3\text{M}$ 又は $-\text{CO}_2\text{M}$ が好ましく、 $-\text{CO}_2\text{Li}$ が特に好ましい。）、又はシアノ基であることが特に好ましい。

[0139] 一般式（3-2）において、 X_2 及び X_4 は各々独立に水素原子又はイオン性親水性基であることが好ましい。 X_1 、 X_3 、及び X_5 は各々独立に水素原子又は置換基群Aのいずれかであることが好ましく、更に、 X_1 、 X_3 及び X_5 の少なくとも一つはハメットの σ_p 値が0.3以上の電子求引性基を表すことが好ましい。ハメットの置換基定数 σ_p 値の上限としては1.0以下の電子求引性基である。

X_1 、 X_3 、及び X_5 の少なくとも一つが、 σ_p 値がこの範囲の電子求引性基であれば、アゾ化合物の色相調整と光堅牢性及びオゾンガス堅牢性向上が可能であり、インクジェット記録黒インク用水溶性染料として使用する点で効果を得ることができる。

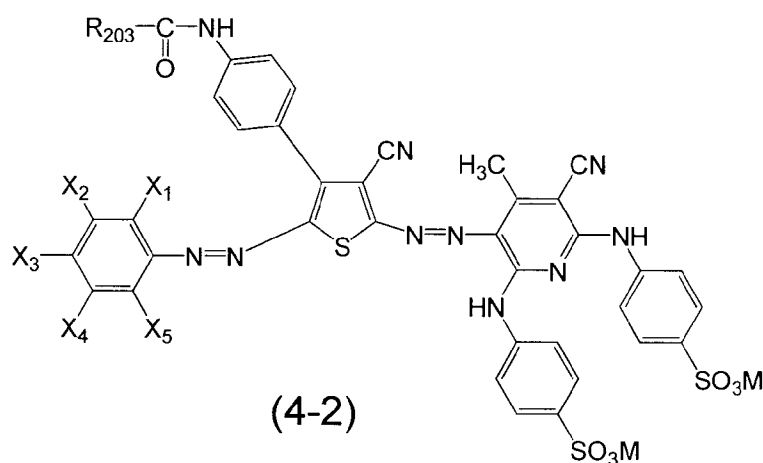
[0140] σ_p 値が0.3以上の電子求引性基の具体例としては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、アシルチオ基、スルファモイル基、チオシアネート基、チオカルボニル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化

アリールオキシ基、ハロゲン化アルキルアミノ基、ハロゲン化アルキルチオ基、 σp 値が 0.3 以上の他の電子求引性基で置換されたアリール基、ニトロ基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アゾ基、又はセレノシアネート基が挙げられる。好ましくはシアノ基、メチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、メトキシカルボニル基、カルバモイル基、ニトロ基であり、より好ましくはシアノ基、メチルスルホニル基、ニトロ基である。

[0141] 色相、着色力、水溶性の貯蔵安定性の観点から、上記の中でも、 X_2 、及び X_4 の少なくとも一つはイオン性親水性基であることが好ましく、 X_1 、 X_3 、及び X_5 が水素原子又はハメットの σ_p 値が 0.3 以上の電子求引性基であることが好ましく、 X_1 、 X_3 、及び X_5 が水素原子であって、 X_2 、及び X_4 がイオン性親水性基であることがより好ましい。イオン性親水性基としては、 $-SO_3M$ 又は $-CO_2M$ (M は水素原子又はカウンターカチオンを表す。) が好ましく、 $-CO_2M$ がより好ましく、 $-CO_2Li$ が特に好ましい。

[0142] 上記一般式 (Q) 又は (3-2) で表される化合物は、下記一般式 (4-2) で表される化合物であることが好ましい。

[0143] [化23]

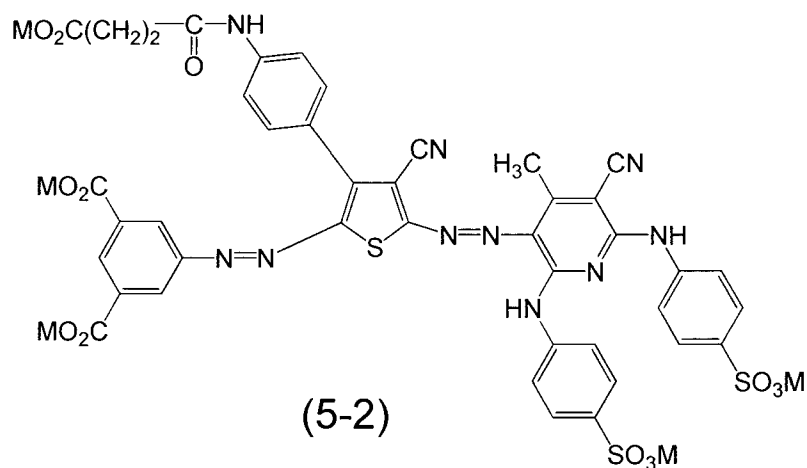


[0144] 一般式(4-2)中、 R_{203} は置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、及び X_5 は各々独立に水素原子又は置換基を表す。 M は各々独立に水素原子又はカウンターカチオンを表す。

[0145] 一般式(4-2)中の R_{203} 、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 及びMは、それぞれ一般式(3-2)中の R_{203} 、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 及びMと同義であり、具体例及び好ましい範囲も同じである。

[0146] 上記一般式(Q)、(3-2)又は(4-2)で表される化合物は、下記一般式(5-2)で表される化合物であることが好ましい。

[0147] [化24]



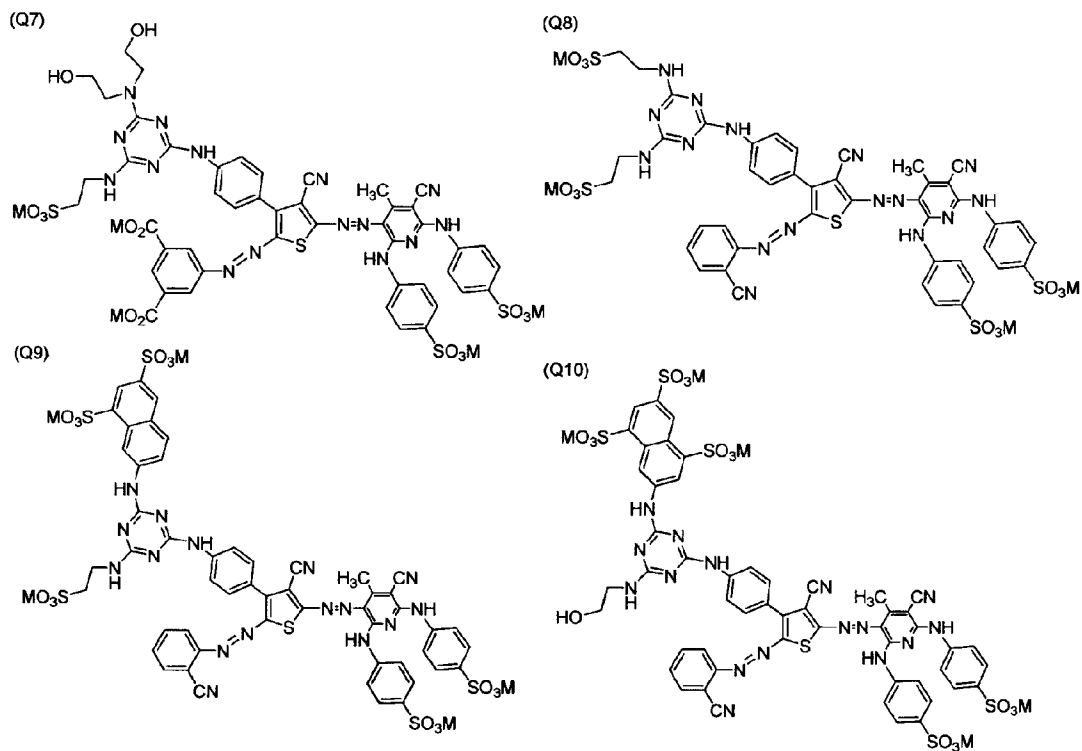
[0148] Mはそれぞれ独立に水素原子又はカウンターカチオンを表し、Mがカウンターカチオンを表す場合は、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、又はアンモニウムイオンを表すことが好ましい。

[0149] 一般式(5-2)中のMは一般式(3-2)中のMと同義であり、具体例及び好ましい範囲も同じである。

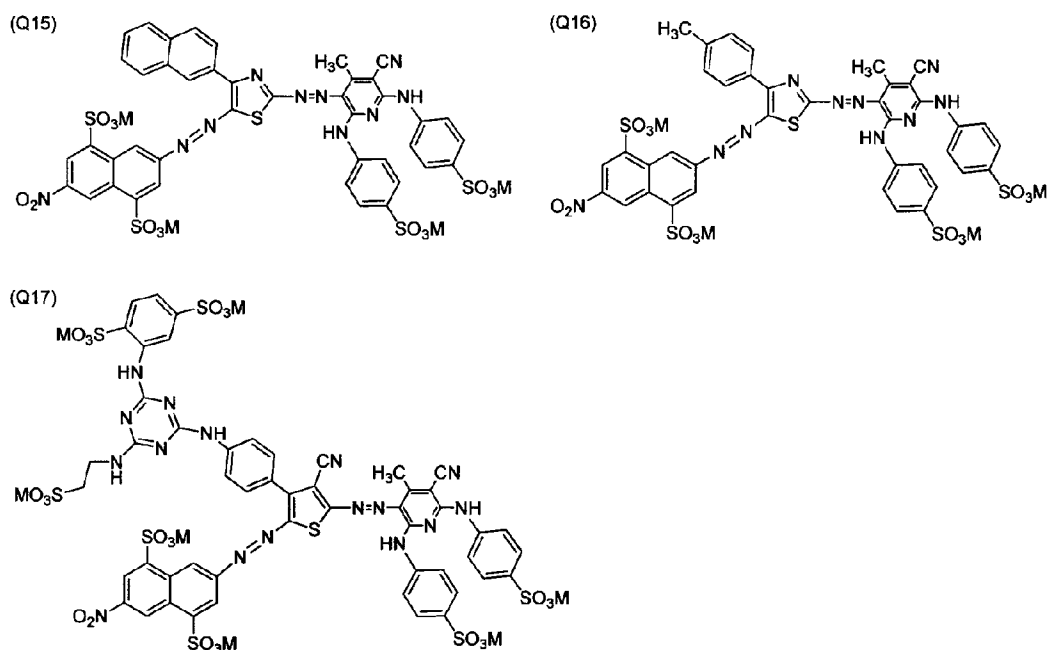
[0150] 以下に一般式(Q)、(3-1)、(3-2)、(4-1)、(4-2)、(5-1)、又は(5-2)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記構造式中、Mは水素原子又はカウンターカチオンを表し、Meはメチル基を表し、Acはアセチル基、Phはフェニル基を表す。

[0151]

[化26]



[化28]



[0155] [合成方法]

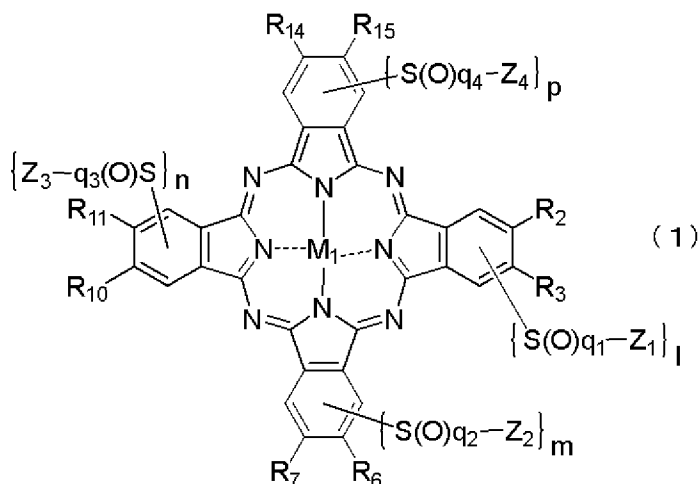
一般式 (Q) で表される化合物は、ジアゾ成分とカプラーとのカップリング反応によって合成することができるが、それらについては、特開 2003-306623 号公報、特開 2005-139427 号公報及び特開 2012-177073 号公報に記載がある。

[0156] [一般式 (1) で表されるフタロシアニン染料]

次に、一般式 (1) で表されるフタロシアニン染料について詳細に説明する。

[0157]

[化29]



[0158] 一般式(1)中、

R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} 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、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、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、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、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、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基又はイオン性親水性基を表す。これらの基は、更に置換基を有していてもよい。

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。但し、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 のうち少なくとも1つは、イオン性親水性基を置換基として有する。

l 、 m 、 n 、 p 、 q_1 、 q_2 、 q_3 及び q_4 は、それぞれ独立に、1又は2を

表す。

M_1 は、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物又は金属ハロゲン化物を表す。

[0159] 一般式(1)中、 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} 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、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、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、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、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、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基又はイオン性親水性基を表す。これらの基は、更に置換基を有していてもよい。置換基としては、上記置換基群Cに記載の置換基が挙げられる。

[0160] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子が挙げられる。

[0161] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基及び無置換のアルキル基が含まれる。アルキル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が1～12のアルキル基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、及びハロゲン原子及びイオン性親水性基が含まれる。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-スルホプロピル及び4-スルホブチルが含まれる。

[0162] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} 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及び無置換のシクロアルキル基が含まれる。シクロアルキル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が

5～12のシクロアルキル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。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。

[0163] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すアルケニル基には、置換基を有するアルケニル基及び無置換のアルケニル基が含まれる。アルケニル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が2～12のアルケニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基等が含まれる。

[0164] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すアラルキル基としては、置換基を有するアラルキル基及び無置換のアラルキル基が含まれる。アラルキル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が7～12のアラルキル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アラルキル基の例には、ベンジル基、及び2-フェネチル基が含まれる。

[0165] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すアリール基には、置換基を有するアリール基及び無置換のアリール基が含まれる。アリール基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が6～12のアリール基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基及びイオン性親水性基が含まれる。アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニル及びm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

[0166] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すヘテロ環基には、置換基を有するヘテロ環基及び無置換のヘテロ環基が含まれる。ヘテロ環基としては、5員又は6員環のヘテロ環基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。ヘテロ環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基及び2-フリル基が含まれる。

[0167] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すアルキルアミノ基には、置換基を有するアルキルアミノ基及び無置換の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、置換基を除いたときの炭素原子数1～6のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が

含まれる。アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基及びジエチルアミノ基が含まれる。

[0168] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基及び無置換のアルコキシ基が含まれる。置換基を除いたときのアルコキシ基としては、炭素原子数が1～12のアルコキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基及びイオン性親水性基が含まれる。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及び3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

[0169] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基及び無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が6～12のアリールオキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基及びイオン性親水性基が含まれる。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及び*o*-メトキシフェノキシ基が含まれる。

[0170] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すアミド基には、置換基を有するアミド基及び無置換のアミド基が含まれる。アミド基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が2～12のアミド基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アミド基の例には、アセトアミド基、プロピオンアミド基、ベンズアミド基及び3, 5-ジスルホベンズアミド基が含まれる。

[0171] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すアリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基及び無置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が6～12のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子及びイオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、アニリノ基及び2-クロロアニリノ基が含まれる。

[0172] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すウレイド基には

、置換基を有するウレイド基及び無置換のウレイド基が含まれる。ウレイド基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が1～12のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基及びアリール基が含まれる。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及び3-フェニルウレイド基が含まれる。

[0173] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すスルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基及び無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。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。

[0174] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} 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及び無置換のアルキルチオ基が含まれる。アルキルチオ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が1～12のアルキルチオ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキルチオ基の例には、メチルチオ基及びエチルチオ基が含まれる。

[0175] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基及び無置換のアリールチオ基が含まれる。アリールチオ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が6～12のアリールチオ基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、及びイオン性親水性基が含まれる。アリールチオ基の例には、フェニルチオ基及びp-トリルチオ基が含まれる。

[0176] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} 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及び無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。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。

[0177] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すスルホンアミド基には、置換基を有するスルホンアミド基及び無置換のスルホンアミド基が含まれる。スルホンアミド基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が1～12のスルホンアミド基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、及び3-カルボキシベンゼンスルホンアミドが含まれる。

[0178] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} 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及び無置換のカルバモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基及びジメチルカルバモイル基が含まれる。

[0179] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すスルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基及び無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基、アリール基が含まれる。スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基及びジー（2-ヒドロキシエチル）スルファモイル基、フェニルスルファモイル基が含まれる。

[0180] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} 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及び無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。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及びエトキシカルボニル基が含まれる。

[0181] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すヘテロ環オキシ基には、置換基を有するヘテロ環オキシ基及び無置換のヘテロ環オキシ基が含まれる。ヘテロ環オキシ基としては、5員又は6員環のヘテロ環を有するヘテロ環オキシ基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシル基、及びイオン性親水性基が含まれる。ヘテロ環オキシ基の例には、2-テトラヒドロピラニルオキシ基が含まれる。

- [0182] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すアゾ基には、置換基を有するアゾ基及び無置換のアゾ基が含まれる。アゾ基の例には、p-ニトロフェニルアゾ基が含まれる。
- [0183] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すアシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基及び無置換のアシルオキシ基が含まれる。アシルオキシ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数1～12のアシルオキシ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルオキシ基の例には、アセトキシ基及びベンゾイルオキシ基が含まれる。
- [0184] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すカルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基及び無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。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。
- [0185] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すシリルオキシ基には、置換基を有するシリルオキシ基及び無置換のシリルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ基が含まれる。
- [0186] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すアリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基及び無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。アリールオキシカルボニル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。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。
- [0187] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すアリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基及び無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が7～12のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イ

オン性親水性基が含まれる。アリー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。

[0188] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すイミド基には、置換基を有するイミド基及び無置換のイミド基が含まれる。イミド基の例には、N-フタルイミド基及びN-スクシンイミド基が含まれる。

[0189] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すヘテロ環チオ基には、置換基を有するヘテロ環チオ基及び無置換のヘテロ環チオ基が含まれる。ヘテロ環チオ基としては、5員又は6員環のヘテロ環を有することが好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。ヘテロ環チオ基の例には、2-ピリジルチオ基が含まれる。

[0190] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すホスホリル基には、置換基を有するホスホリル基及び無置換のホスホリル基が含まれる。ホスホリル基の例には、フェノキシホスホリル基及びフェニルホスホリル基が含まれる。

[0191] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すアシル基には、置換基を有するアシル基及び無置換のアシル基が含まれる。アシル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が1～12のアシル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシル基の例には、アセチル基及びベンゾイル基が含まれる。

[0192] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシ基、及び4級アンモニウム基等が含まれる。イオン性親水性基としては、カルボキシ基及びスルホ基が好ましく、特にスルホ基が好ましい。カルボキシ基及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、アルカリ金属イオン（例、ナトリウムイオン、カリウムイオン）及び有機カチオン（例、テトラメチルグアニジウムイオン）が含まれる。

[0193] R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} は、なかでも、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、スルファモイル基及びアルコキシカルボニル基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

[0194] 一般式(1)中、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。但し、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 のうち少なくとも1つは、イオン性親水性基を置換基として有する。置換基としては、上記置換基群Cに記載の置換基が挙げられる。

[0195] Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基及び無置換のアルキル基が含まれる。アルキル基は、置換基を除いたときの炭素原子数が1～12のアルキル基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、アルキルアミノ基($RNH-$ 、 $RR'N-$)、カルバモイル基($-CONHR$)、スルファモイル基($-SO_2NHR$ 、 $-SO_2NRR'$)、スルホニルアミノ基($-NH-SO_2R$)、 $-SONHR$ 基、 $-SONRR'$ 基、ハロゲン原子及びイオン性親水性基が含まれる。(なお上記 R 、 R' はアルキル基、フェニル基を表し、更にこれらは置換基を有してもよい。置換基としては、アルキルアミノ基、ヒドロキシル基、イオン性親水性基などが挙げられる。 R 、 R' は化学結合により環を形成していてもよい。)アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、 n -プロピル、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-スルホプロピル及び4-スルホブチルが含まれる。

[0196] Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 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及び無置換のシクロアルキル基が含まれる。シクロアルキル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が5～12のシクロアルキル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。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。

[0197] Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 が表すアルケニル基には、置換基を有するアルケニル基及び無置換のアルケニル基が含まれる。アルケニル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が2～12のアルケニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基等が含まれる。

[0198] Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 が表すアラルキル基としては、置換基を有するアラルキル基及び無置換のアラルキル基が含まれる。アラルキル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が7～12のアラルキル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アラルキル基の例には、ベンジル基、及び2-フェネチル基が含まれる。

[0199] Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 が表すアリール基には、置換基を有するアリール基及び無置換のアリール基が含まれる。アリール基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が6～12のアリール基が好ましい。アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニル及びm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニル、m-スルホフェニルが含まれる。置換基の例には、アルキル基(R-)、アルコキシ基(RO-)、アルキルアミノ基(RNH-)、RR'N-)、カルバモイル基(-CONHR)、スルファモイル基(-SO₂NHR)、スルホニルアミノ基(-NH-SO₂R)、ハロゲン原子、イオン性親水性基が含まれる(なお上記R、R'はアルキル基、フェニル基を表し、更にこれらはイオン性親水性基を有してもよい)。

[0200] Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 が表すヘテロ環基は、置換基を有するヘテロ環基及び無置換のヘテロ環基が含まれ、更に他の環と縮合環を形成していてもよい。ヘテロ環基としては、5員又は6員環のヘテロ環基が好ましい。ヘテロ環基は、更に他の環と縮合環を形成していてもよい。ヘテロ環基の例には、ヘテロ環の置換位置を限定せずに挙げると、それぞれ独立に、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ピラゾール、ベンゾピラゾール、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、ベンゾイソチアゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、ピロール、ベンゾピロール、インドール、イソオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、チオフェン、ベンゾチオフェン、フラン、ベンゾフラン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、シンノリン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、トリアジン等が含まれる。置換基の例には、アルキル基 ($R-$)、アリール基 ($R-$)、アルコキシ基 ($RO-$)、アルキルアミノ基 ($RNH-$ 、 $RR'N-$)、カルバモイル基 ($CONHR$)、スルファモイル基 (SO_2NHR)、スルホニルアミノ基 ($NHSO_2R$)、スルホニル基 (SO_2R)、アシルアミノ基 ($NHCOR$)、ハロゲン原子、イオン性親水性基が含まれる (なお上記 R 、 R' はアルキル基、アリール基を表し、更にこれらはイオン性親水性基、又はイオン性親水性基を有する置換基を有してもよい)。

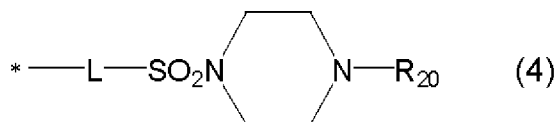
[0201] Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 は、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基が好ましく、置換のアルキル基、置換のアリール基、置換のヘテロ環基がより好ましく、置換のアルキル基であることが更に好ましい。

[0202] Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 のうち少なくとも 1 つは、イオン性親水性基を置換基として有する。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、及び 4 級アンモニウム基等が含まれる。上記イオン性親水性基としては、カルボキシル基及びスルホ基が好ましく、特にスルホ基が好ましい。カルボキシル基及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、アルカリ金属イオン (例、ナトリウムイオン、カリウムイオン) 及び有機カチオン (例、テトラメチルグアニジウムイオン) が含まれる。

[0203] Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 は、各々独立に下記一般式 (3) 又は (4) で表される基であることが好ましい。

[0204]

[化30]



[0205] 上記一般式(3)、(4)中、Lは炭素数1～12のアルキレン基を表し、 M^3 は水素原子又はカウンターカチオンを表し、 R_{20} は炭素数1～6のアルキル基を表す。 $*$ は結合を表す。

[0206] 上記一般式(3)、(4)中のLは炭素数1～12のアルキレン基を表し、炭素数1～8のアルキレン基を表すことが好ましく、炭素数1～6のアルキレン基を表すことがより好ましく、炭素数1～3のアルキレン基を表すことが更に好ましい。

上記一般式(3)中の M^3 は水素原子又はカウンターカチオンを表す。 M^3 が水素原子である場合は遊離酸の形態であり、 M^3 がカウンターカチオンの場合は塩の形態である。塩を形成するカウンターカチオンとしては、一価のカウンターカチオンが挙げられ、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、有機カチオンなどが好ましい。有機カチオンとしては、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等が挙げられる。カウンターカチオンとしては、アルカリ金属イオンであることが好ましく、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンがより好ましい。

上記一般式(4)中の R_{20} は炭素数1～6のアルキル基を表し、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0207] 一般式(1)中、 l 、 m 、 n 及び p は、それぞれ独立に1又は2を表す。すなわち、 $4 \leq l + m + n + p \leq 8$ を満たす。好ましくは $4 \leq l + m + n + p \leq 6$ を満たすことであり、最も好ましくは、それぞれが1($l = m = n = p = 1$)である場合である。

[0208] 一般式(1)中、 q_1 、 q_2 、 q_3 及び q_4 は、それぞれ独立に、1又は2を表す。特に $q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = 2$ であることが好ましい。

[0209] 一般式(1)中、 M_1 は、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物又は金属ハロゲン化物を表す。

[0210] M_1 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。なかでも特に、Cu、Ni、Zn、Al等が好ましく、Cuが最も好ましい。金属酸化物としては、VO、GeO等が好ましく挙げられる。また、金属水酸化物としては、 $Si(OH)_2$ 、 $Cr(OH)_2$ 、 $Sn(OH)_2$ 等が好ましく挙げられる。更に、金属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。

[0211] [フタロシアニン染料の合成]

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、引用若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。

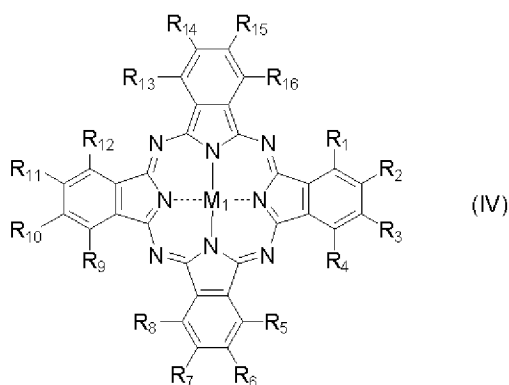
一般式(1)で表される化合物は、日本国特開2005-307189号公報の[0057]～[0074]の記載を参考にして合成することができる。

[0212] 本発明の一般式(1)で表されるフタロシアニン染料は、 α 位置換型(フタロシアニン環の1位及び4位の少なくとも一方、5位及び8位の少なくとも一方、9位及び12位の少なくとも一方、13位及び16位の少なくとも一方にそれぞれ $-S(O)_{q_1}-Z_1$ 、 $-S(O)_{q_2}-Z_2$ 、 $-S(O)_{q_3}-$

Z_3 、 $-S(O)q_4-Z_4$ で表される特定の置換基を有するフタロシアニン化合物)にあたる。本発明では、 $-SO-Z$ 及び $-SO_2-Z$ (Z は $Z_1\sim Z_4$ と同義である)の少なくとも一方を α 位に有することが、良好な堅牢性のために重要である。

[0213] 一般式(1)で表されるフタロシアニン染料の具体例を、下記一般式(IV)を用いて以下に示すが、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。

[0214] [化31]

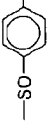
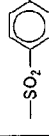
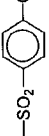


[0215] (一般式(1)で表されるフタロシアニン染料の例示)

[0216]

[表1]

表1 ※表中、 (R_1R_4) (R_2R_3) (R_5R_8) (R_6R_7) (R_9R_{12}) $(R_{10}R_{11})$ $(R_{13}R_{16})$ $(R_{14}R_{15})$ の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M_1	R_1R_4	R_2R_3	R_5R_8	R_6R_7	R_9R_{12}	$R_{10}R_{11}$	$R_{13}R_{16}$	$R_{14}R_{15}$
101 α	Cu	H, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	H, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	H, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	H, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H
102 α	Cu	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H
103 α	Cu	H, —SO—  —O(CH ₂) ₄ SO ₃ Na	H, H	H, —SO—  —O(CH ₂) ₄ SO ₃ Na	H, H	H, —SO—  —O(CH ₂) ₄ SO ₃ Na	H, H	H, —SO—  —O(CH ₂) ₄ SO ₃ Na	H, H
104 α	Cu	H, —SO ₂ —  —O(CH ₂) ₄ SO ₃ Na	H, H	H, —SO ₂ —  —O(CH ₂) ₄ SO ₃ Na	H, H	H, —SO ₂ —  —O(CH ₂) ₄ SO ₃ Na	H, H	H, —SO ₂ —  —O(CH ₂) ₄ SO ₃ Na	H, H
105 α	Cu	—SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	—SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	—SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	—SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H
106 α	Cu	—SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	—SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	—SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	—SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H

[0217] [表2]

表2※表中、(R₁R₄) (R₂R₃) (R₅R₈) (R₆R₇) (R₉R₁₂) (R₁₀R₁₁) (R₁₃R₁₆) (R₁₄R₁₅)の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示 化合物	M ₁	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₈	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
107 α	Cu	H, 	H .	H, 	H .	H, 	H .	H, 	H .
108 α	Cu	H, 	H .	H, 	H .	H, 	H .	H, 	H .
109 α	Cu	H, 	H .	H, 	H .	H, 	H .	H, 	H .
110 α	Cu	H, 	H .	H, 	H .	H, 	H .	H, 	H .

[0219] [表4]

表4※表中、 (R_1R_4) (R_2R_3) (R_5R_8) (R_6R_7) (R_9R_{12}) $(R_{10}R_{11})$ $(R_{13}R_{16})$ $(R_{14}R_{15})$ の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示 化合物	M_1	R_1R_4	R_2R_3	R_5R_8	R_6R_7	R_9R_{12}	$R_{10}R_{11}$	$R_{13}R_{16}$	$R_{14}R_{15}$
115 α	Cu		H, H		H, H		H, H		H, H
116 α	Cu		H, H		H, H		H, H		H, H
117 α	Cu		H, H		H, H		H, H		H, H
118 α	Cu		H, H		H, H		H, H		H, H

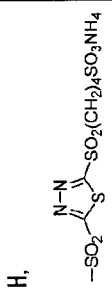
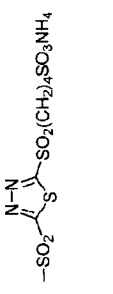
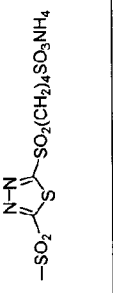
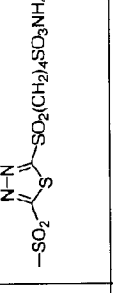
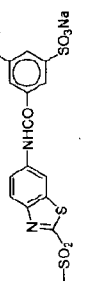
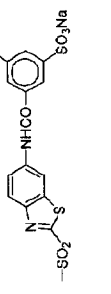
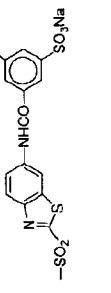
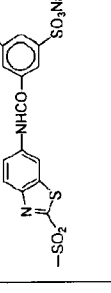
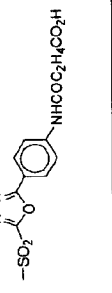
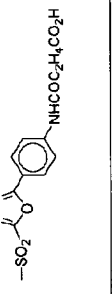
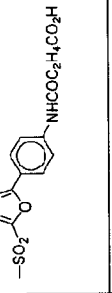
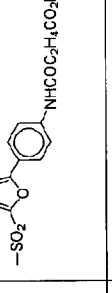
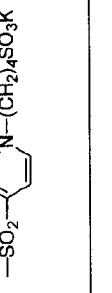
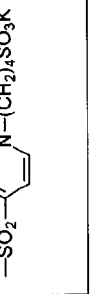
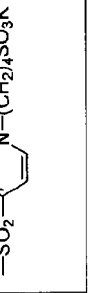
[0221] [表6]

表6※表中、(R₁R₄) (R₂R₃) (R₅R₆) (R₆R₇) (R₆R₁₂) (R₉R₁₂) (R₁₀R₁₁) (R₁₃R₁₆) (R₁₄R₁₅)の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示 化合物	M ₁	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₆	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
123 α	Cu	H, 	H, .	H, 	H, .	H, 	H, .	H, 	H, .
124 α	Cu	H, 	H, .	H, 	H, .	H, 	H, .	H, 	H, .
125 α	Cu	H, 	H, .	H, 	H, .	H, 	H, .	H, 	H, .
126 α	Cu	H, 	H, .	H, 	H, .	H, 	H, .	H, 	H, .

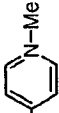
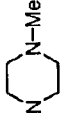
[0222] [表7]

表7※表中、 (R_1R_4) (R_2R_3) (R_5R_6) (R_8R_7) (R_9R_{12}) ($R_{10}R_{11}$) ($R_{13}R_{16}$) ($R_{14}R_{15}$) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示 化合物	M_1	R_1R_4	R_2R_3	R_5R_6	R_8R_7	R_9R_{12}	$R_{10}R_{11}$	$R_{13}R_{16}$	$R_{14}R_{15}$
127 α	Cu	H, 	H . H	H, 	H . H	H, 	H . H	H, 	H . H
128 α	Cu	H, 	H . H	H, 	H . H	H, 	H . H	H, 	H . H
129 α	Cu	H, 	H . H	H, 	H . H	H, 	H . H	H, 	H . H
130 α	Cu	H, 	H . H	H, 	H . H	H, 	H . H	H, 	H . H

[0223] [表8]

表 8 ※表中、 (R_1R_4) (R_2R_3) (R_5R_6) (R_6R_7) (R_8R_9) $(R_{10}R_{11})$ $(R_{13}R_{16})$ $(R_{14}R_{15})$ の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M_1	R_1R_4	R_2R_3	R_5R_6	R_6R_7	R_8R_9	$R_{10}R_{11}$	$R_{13}R_{16}$	$R_{14}R_{15}$
134 α	Ni	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na},$ $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	H . H	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na},$ $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	H . H	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na},$ $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	H . H	$-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na},$ $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	H . H
135 α	Zn	H, $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	H . H	H, $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	H . H	H, $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	H . H	H, $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	H . H
136 α	Zn	H, $-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2-$ 	H . H	H, $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	H . H	H, $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	H . H	H, $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	H . H
137 α	Cu	H, $-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}-\text{N}$ 	H . H	H, $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	H . H	H, $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	H . H	H, $-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$	H . H

[0224] 〔着色組成物〕

本発明の着色組成物は、一般式（Q）で表される化合物（ジスアゾ染料）と一般式（1）で表される化合物（ α 位置換型フタロシアニン染料）を特定の質量比で含有する。両者を適切な含有量で着色組成物中に含有させることにより、ブロンズ光沢の発生を抑制し、かつ耐光性及び耐オゾン性に優れた画像を得ることができる。

本発明の着色組成物においては、一般式（Q）で表される化合物の含有量に対する一般式（1）で表される化合物の含有量の比（一般式（1）で表される化合物／一般式（Q）で表される化合物の含有量）が質量基準で0.02～0.25であり、0.05～0.15であることが好ましい。

一般式（Q）で表される化合物に対する一般式（1）で表される化合物の質量比が0.02以上であると、ブロンズ光沢抑制の効果を得ることができる。一方、一般式（Q）で表される化合物に対する一般式（1）で表される化合物の質量比が0.25以下であれば、会合が解けることがなく、良好なオゾン堅牢性を保持することができる。また、両者を上記範囲で含有させることにより、予想外の効果として、観察光依存性を改良することができた。なお、着色組成物中に β 位置換型フタロシアニン染料を上記範囲で添加した場合であっても、ブロンズ光沢の発生を抑制することはできず、オゾン堅牢性その他の効果を得ることができないため、本発明の着色組成物においては、 β 位置換型フタロシアニン染料を含有しないことが好ましい。すなわち、着色組成物中に含有されるフタロシアニン染料は一般式（1）で表される化合物（ α 位置換型フタロシアニン染料）のみであることが好ましい。

なお、本発明において、フタロシアニン環の1位及び4位の少なくとも一方、5位及び8位の少なくとも一方、9位及び12位の少なくとも一方、13位及び16位の少なくとも一方に置換基を有さず、2位及び3位の少なくとも一方、6位及び7位の少なくとも一方、10位及び11位の少なくとも一方、14位及び15位の少なくとも一方（ β 位）に上記特定の置換基を有するフタロシアニン化合物を β 位置換型と称する。

[0225] 一般式（Q）で表されるジスアゾ染料の着色組成物中での含有量は、0.2～20質量%が好ましく、0.5～10質量%がより好ましく、1.0～8.0質量%が特に好ましい。

本発明の着色組成物は、全染料を好ましくは、0.2～20質量%含有し、より好ましくは、0.5～10質量%含有し、特に好ましくは1.0～8.0質量%含有する。

[0226] 本発明の着色組成物は、媒体を含有させることができるが、媒体として溶媒を用いた場合は特にインクジェット記録用インクとして好適である。本発明の着色組成物は、媒体として、親油性媒体や水性媒体を用いて、それらの中に、一般式（Q）で表される化合物（ジスアゾ染料）と一般式（1）で表される化合物（ α 型フタロシアニン染料）を溶解及び／又は分散させることによって作製することができる。好ましくは、水性媒体を用いる場合である。

[0227] 本発明の着色組成物は、必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果を害しない範囲内において含有しうる。その他の添加剤としては、後述のインクジェット記録用インクに使用しうる添加剤が挙げられる。

[0228] [インクジェット記録用インク]

次に本発明のインクジェット記録用インクについて説明する。

本発明の着色組成物はインクジェット記録用インクとして好適に用いることができる。

インクジェット記録用インクは、親油性媒体や水性媒体中に一般式（Q）で表される化合物（ジスアゾ染料）と一般式（1）で表される化合物（ α 型フタロシアニン染料）を溶解及び／又は分散させることによって作製することができる。インクジェット記録用インクは、好ましくは水性媒体を用いたインクである。

インクジェット記録用インクは必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果を害しない範囲内において含有することができる。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤（湿潤剤）、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進

剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油溶性染料を分散物の形で用いる場合には、染料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相又は水相に添加してもよい。

[0229] 本発明のインクジェット記録用インクは、粘度が $30\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であるのが好ましい。また、その表面張力は 25 mN/m 以上 70 mN/m 以下であるのが好ましい。粘度及び表面張力は、種々の添加剤、例えば、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、褪色防止剤、防黴剤、防錆剤、分散剤及び界面活性剤を添加することによって、調整できる。

[0230] 本発明のインクジェット記録用インクは、様々な色調のインクジェット記録用インクに用いることができるが、ブラック色調のインクジェット記録用インクに用いることが好ましい。

[0231] 本発明のインク組成物は、印捺、複写、マーキング、筆記、製図、スタンピングなどの記録方法に使用でき、特にインクジェット記録方法における使用に適する。

[0232] [インクジェット記録方法]

本発明は、本発明の着色組成物又はインクジェット記録用インクを用いて、画像形成するインクジェット記録方法にも関する。

[0233] [インクジェットプリンタカートリッジ、及びインクジェット記録物]

本発明のインクジェット記録用インクカートリッジは、上記した本発明のインクジェット記録用インクを充填したものである。また、本発明のインクジェット記録物は、上記した本発明のインクジェット記録用インクを用いて、被記録材に着色画像を形成したものである。

[0234] 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における支持体は、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来公知の顔料、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、支持体の厚みは10～250 μ m、坪量は10～250g/m²が望ましい。

[0235] インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バックコート層を含む）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コート層に添加しても、カールを防止することができる。

[0236] 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、ピエゾ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方式等に用いられる。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。

実施例

[0237] 以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら

の実施例に何ら限定されるものではない。以下の実施例に示す材料、試薬、割合、機器、操作等は本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

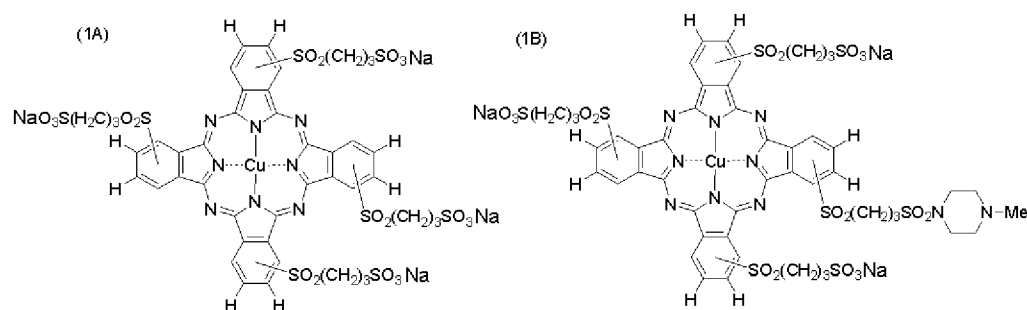
[0238] <一般式 (Q) で表される化合物の合成>

化合物 (Q1) ~ (Q17) を、特開 2003-306623 号公報、特開 2005-139427 号公報及び特開 2012-177073 号公報等に記載の方法で、ジアゾ成分とカプラーとのカップリング反応によって合成した。

[0239] <一般式 (1) で表される化合物の合成>

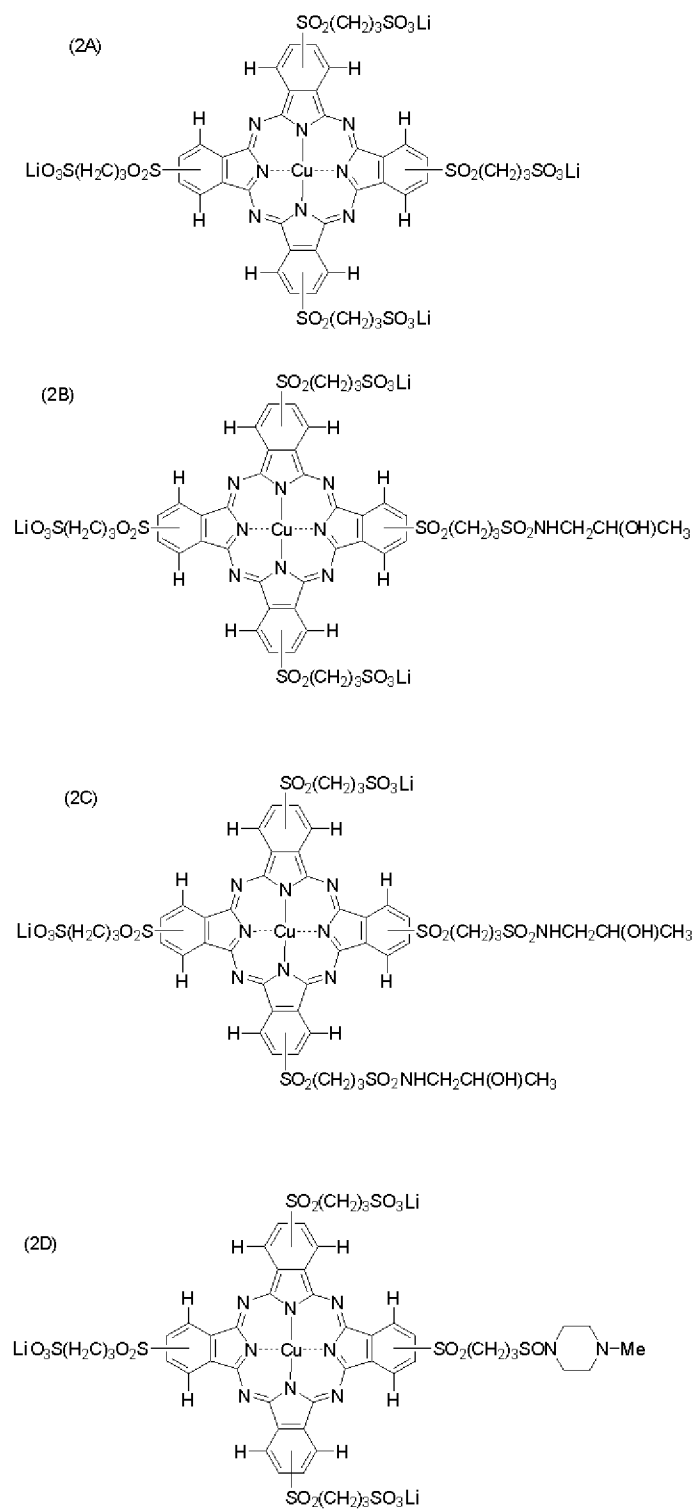
白井-小林共著、(株)アイピーシー発行「フタロシアニン-化学と機能-」(P. 1~62)、C. C. Leznoff-A. B. P. Lever 共著、VCH発行‘Phthalocyanines-Properties and Applications’(P. 1~54)、日本国特開 2005-307189 号公報の [0057] ~ [0074] 等の記載を参考にして、以下に示すフタロシアニン染料 (1A)、(1B)、(2A) ~ (2D)、DB-86 を合成した。下記構造式において Me はメチル基を表す。

[0240] [化32]



[0241]

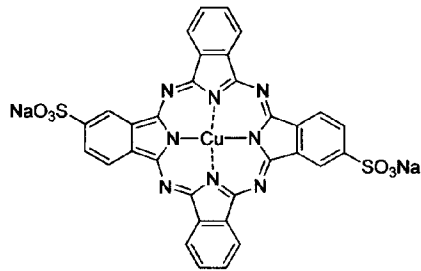
[化33]



[0242]

[化34]

(DB-86)



[0243] [インクジェット記録用インクの調製]

[実施例1]

下記に示す組成のインクジェット記録用インク（試料N o. 1）を調製した。

[0244] インクジェット記録用インク（試料N o. 1）の組成

- ・ジスアゾ染料（Q1）：3.5質量%
- ・フタロシアニン染料1B：ジスアゾ染料に対する質量比0.11
- ・ジエチレングリコール：2.0質量%
- ・グリセリン：12.0質量%
- ・ジエチレングリコールモノブチルエーテル：23.0質量%
- ・2-ピロリドン：8.0質量%
- ・トリエタノールアミン：1.8質量%
- ・ベンゾトリアゾール：0.006質量%
- ・サーフィノールTG：0.9質量%
- ・PROXEL XL2：0.2質量%
- ・水：残量

[0245] 染料の種類及び添加量を、下記表9及び10に示すように変更した以外は、試料N o. 1の調製と同様にして、インク組成物（試料N o. 2～63）を調製した。

[0246] 次に、以下に示す方法によって印画物を作成し、得られた印画物について、画像品質（ブロンズ光沢）の評価を行った。

[0247] [ブロンズ光沢評価]

インクジェットプリンタ Stylus Color 880 (商標) (商品名、セイコーエプソン株式会社製) を使用し、インクジェット記録用インク (試料No. 1~63) をインクカートリッジに充填し、インクジェット専用記録媒体 (写真用紙<光沢>) に、1平方センチ当たり0.23~0.34mgの打ち込み量になるようにベタ印字を行い、得られた印刷物を、光沢度計 (PG-1M、日本電色工業株式会社製) を用いて測定し (測定角度60度)、光沢度を求めた。印字は、20℃、相対湿度40%で行った。得られた光沢度と以下の式に基づいて計算した上昇値をブロンズ現象発生の程度を判定する基準とし、以下の判定基準に基づいて判定を行った。

上昇値 = 光沢度 (印刷物) - 光沢度 (記録媒体)

[判定基準]

評価A : 15未満

評価B : 15以上35未満

評価C : 35以上

得られた結果を、表9及び10に「ブロンズ光沢」として示した。

[0248] [耐光性評価]

ウェザーメーター (アトラス社製) を使用し、画像 (ブロンズ光沢評価でのプリンタと用紙を用いて作成した階段状に濃度が変化した単色画像パターン。反射濃度計で測定した反射画像濃度が0.7~1.8である画像を含んでいる) にキセノン光 (10万ルクス) を14日照射した。照射開始から一定期間経過ごとに、反射濃度計 (X-Rite 310TR、エクスライト社製) を使用して各印刷物に記録されている各色のOD値を測定した。なお、上記反射濃度は、0.7、1.0及び1.8の3点で測定した。

得られた結果から次式: $ROD(\%) = (D/D_0) \times 100$ を用いて、光学濃度残存率 (ROD) を求めた。(式中、Dは曝露試験後のOD値、D₀は曝露試験前のOD値を表す。)

更に、上記試験の結果に基づき、下記の判定基準を用いて、記録物に記録

された各色の耐光性をA～Cにランク付けた。

[判定基準]

評価A：試験開始から14日後のRODが、何れの濃度でも85%以上である。

評価B：試験開始から14日後のRODが、何れか1点の濃度が85%未満になる。

評価C：試験開始から14日後のRODが、何れか2点又は3点の濃度が85%未満になる。

本試験においては、光に長時間曝露してもRODの低下が少ない記録物が優れる。得られた結果を表9及び10に示した。

[0249] [耐オゾン性評価]

オゾンガス濃度が5 ppm（25℃、相対湿度60%）に設定された条件下で、記録物（耐光性評価と同じ条件で作成した印刷物）を14日間、オゾンガスに曝露した。オゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター（モデル：OZG-EM-01）を用いて設定した。曝露開始から一定期間経過ごとに、反射濃度計（X-Rite 310TR、エクスライト社製）を使用して各印刷物に記録されている各色のOD値を測定した。なお、上記反射濃度は、0.7、1.0及び1.8の3点で測定した。

得られた結果から次式： $ROD(\%) = (D/D_0) \times 100$ を用いて光学濃度残存率（ROD）を求めた。（式中、Dは曝露試験後のOD値、D₀は曝露試験前のOD値を表す。）

[0250] 更に、上記試験の結果に基づき、下記の判定基準を用いて、記録物に記録された各色の耐オゾン性をA～Cにランク付けた。

[判定基準]

評価A：試験開始から7日後のRODが、何れの濃度でも85%以上である。

評価B：試験開始から7日後のRODが、何れか1点の濃度が85%未満になる。

評価C：試験開始から7日後のRODが、何れか2点又は3点の濃度が85%未満になる。

[0251] 本試験においては、オゾンに長時間曝露してもRODの低下が少ない記録物が優れる。得られた結果を「耐オゾン性」として表9及び10に示した。

[0252] 更に、以下に示す方法によって印画物を作成し、得られた印画物について、観察光源依存性の評価を行った。

[0253] [観察光源依存性評価]

インクジェットプリンタ Stylus Color 880 (商標) (商品名、セイコーエプソン株式会社製) を使用し、インクジェット記録用インク (試料No. 1~63) をそれぞれ用いて、インクジェット専用記録媒体 (写真用紙クリスピー<高光沢> (商品名、セイコーエプソン株式会社製)) に、1平方センチ当たり0.23~0.34mgの打ち込み量になるようにブラックのベタ印字を行い、印画物を得た。得られた印刷物の反射スペクトルを分光吸収測定器 (島津製作所製、UV-2400) で測定した。反射スペクトル $R(\lambda)$ は、380nm~780nmを5nm刻みで測定したものをを用いた。

観察光源は、以下の15光源を用いた。

D50、A、D65、F1、F2、F3、F4、F5、F6、F7、F8、F9、F10、F11、F12

これらの光源スペクトル $P(\lambda)$ は、「Technical Report Colorimetry 3rd Edition (CIE 15:2004)」のTable T.1. 及びTable T6.1. 記載のスペクトルを発光スペクトル用いた。

X, Y, Z表色形における等色関数 (CIE 1986) の

[0254] [数1]

$$\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$$

[0255] は、「Technical Report Colorimetry 3rd Edition (CIE 15:2004)」のTable T.5

．記載のものを用いた。

以下の式に従い、印画物の３刺激値 X ， Y ， Z を算出した。

[0256] [数2]

$$X = \frac{100 \cdot \sum R(\lambda) \cdot P(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda)}{\sum P(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda)}$$

$$Y = \frac{100 \cdot \sum R(\lambda) \cdot P(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda)}{\sum P(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda)}$$

$$Z = \frac{100 \cdot \sum R(\lambda) \cdot P(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda)}{\sum P(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda)}$$

[0257] 光源のホワイトポイントにおける３刺激値 X_n ， Y_n ， Z_n を以下で定義した。

[0258] [数3]

$$X_n = \frac{100 \cdot \sum P(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda)}{\sum P(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda)}$$

$$Y_n = 100$$

$$Z_n = \frac{100 \cdot \sum P(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda)}{\sum P(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda)}$$

[0259] 以下の式に従い、それぞれの色素の反射スペクトルと光源に対する C I E L A B 空間における測色値 L^* ， a^* ， b^* を算出した。

[0260] [数4]

$$L^* = 116 \cdot f(Y/Y_n) - 16$$

$$a^* = 500 \cdot (f(X/X_n) - f(Y/Y_n))$$

$$b^* = 200 \cdot (f(Y/Y_n) - f(Z/Z_n))$$

[0261] ただし、上記式で用いている関数 f は以下で定義される。

[0262] [数5]

$$f(t) = \begin{cases} t^{1/3} & t > (6/29)^3 \\ \frac{1}{3} \left(\frac{29}{6} \right)^2 t + \frac{4}{29} & \text{otherwise} \end{cases}$$

[0263] 色相 1 (L_1^* ， a_1^* ， b_1^*) と色相 2 (L_2^* ， a_2^* ， b_2^*) 間の色差 ΔE を以下のように定義し、標準光源 D 50 に対するそれぞれの光

源との間の色差を計算し、それら色差の最大値を ΔE_{max} とした。

$$\Delta E = \left((L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2 \right)^{1/2}$$

[0264] (判定基準)

A : $\Delta E_{max} < 5$

B : $5 \leq \Delta E_{max} < 10$

C : $10 \leq \Delta E_{max}$

[0265] [表9]

試料No.	ジスアゾ染料の種類	ジスアゾ染料の添加量(質量%)	M	フタロシアニンの種類	フタロシアニン添加量(ジスアゾ染料に対する質量比)	ブロンズ光沢	耐光性	耐オゾン性	観察光源依存性	
1	Q1	3.5	Li	1B	0.11	A	A	B	A	実施例
2	Q2	3.5	Li	1A	0.11	A	A	A	A	実施例
3	Q2	3.5	Li	1A	0.25	A	A	B	A	実施例
4	Q2	3.5	Li	1A	0.060	A	A	A	A	実施例
5	Q2	3.5	Li	1A	0.020	B	A	A	A	実施例
6	Q2	3.5	Li	1A, 2C	0.05, 0.05	B	A	A	A	実施例
7	Q2	3.5	Li	2C	0.11	C	評価不可	評価不可	評価不可	比較例
8	Q2	3.5	Li	DB-86	0.11	C	評価不可	評価不可	評価不可	比較例
9	Q2	3.5	Na	1A	0.11	A	B	B	A	実施例
10	Q2	3.5	K	1A	0.11	A	A	A	A	実施例
11	Q3	3.5	Li	1A	0.09	A	B	B	A	実施例
12	Q4	3.5	Li	2B	0.25	C	評価不可	評価不可	評価不可	比較例
13	Q5	3.5	Li	2D	0.09	C	評価不可	評価不可	評価不可	比較例
14	Q6	3.5	Li	1A	0.10	A	A	B	A	実施例
15	Q7	3.5	Li	2D	0.10	C	評価不可	評価不可	評価不可	比較例
16	Q8	3.5	Li	1A	0.05	A	A	A	B	実施例
17	Q9	3.5	Li	1B	0.05	A	B	B	B	実施例
18	Q10	3.5	Li	1B	0.05	A	B	B	B	実施例
19	Q11	3.5	Li	1A	0.05	A	B	B	B	実施例
20	Q8	3.5	Li	1A	0.10	A	B	B	A	実施例
21	Q12	3.5	Li	1A	0.10	A	A	A	A	実施例
22	Q12	3.5	Li	1A, 2D	0.05, 0.05	B	A	A	A	実施例
23	Q12	3.5	Li	2D	0.11	C	評価不可	評価不可	評価不可	比較例
24	Q12	3.5	Li	DB-86	0.05	C	評価不可	評価不可	評価不可	比較例
25	Q1	3.5	Li	1B	0.01	C	評価不可	評価不可	評価不可	比較例
26	Q2	3.5	Li	1A	0.3	A	B	C	A	比較例
27	Q2	3.5	Li	1A	0.4	A	C	C	A	比較例
28	Q2	3.5	Li	1A	0	C	評価不可	評価不可	評価不可	比較例
29	Q2	3.5	Na	1A	0.35	A	C	C	A	比較例
30	Q2	3.5	K	1A	0.3	A	C	C	A	比較例
31	Q3	3.5	Li	1A	0.35	A	C	C	A	比較例
32	Q6	3.5	Li	1A	0.3	A	C	C	A	比較例
33	Q8	3.5	Li	1A	0.3	A	C	C	A	比較例
34	Q9	3.5	Li	1B	0.3	A	C	C	A	比較例
35	Q10	3.5	Li	1B	0.3	A	C	C	A	比較例
36	Q11	3.5	Li	1A	0.3	A	C	C	A	比較例
37	Q8	3.5	Li	1A	0	C	評価不可	評価不可	評価不可	比較例
38	Q12	3.5	Li	1A	0.3	A	C	C	A	比較例
39	Q12	3.5	Li	1A, 2D	0.3, 0.3	A	C	C	A	比較例

[0266]

[表10]

試料No.	ジスアゾ染料の種類	ジスアゾ染料の添加量(質量%)	M	フタロシアニンの種類	フタロシアニン添加量(ジスアゾ染料に対する質量比)	ブロンズ光沢	耐光性	耐オゾン性	観察光源依存性	
40	Q13	3.5	Li	1A	0.06	A	A	A	B	実施例
41	Q14	3.5	Li	1B	0.06	A	A	A	B	実施例
42	Q14	3.5	Li	2C	0.06	C	評価不可	評価不可	評価不可	比較例
43	Q15	3.5	Li	1A	0.06	A	A	A	A	実施例
44	Q15	3.5	Li	1A	0.02	A	A	A	A	実施例
45	Q15	3.5	Na	1A	0.06	A	A	A	A	実施例
46	Q15	3.5	K	1A	0.06	A	A	A	A	実施例
47	Q15	3.5	Li	1A, 2C	0.02, 0.02	B	A	A	A	実施例
48	Q15	3.5	Li	DB-86	0.08	C	評価不可	評価不可	評価不可	比較例
49	Q15	3.5	Li	1A	0.25	A	A	A	A	実施例
50	Q16	3.5	Li	1A	0.06	A	A	B	A	実施例
51	Q17	3.5	Li	1B	0.06	A	B	B	A	実施例
52	Q13	3.5	Li	2B	0.3	C	評価不可	評価不可	評価不可	比較例
53	Q14	3.5	Li	2A	0.3	C	評価不可	評価不可	評価不可	比較例
54	Q14	3.5	Li	2C	0.3	C	評価不可	評価不可	評価不可	比較例
55	Q15	3.5	Li	1A	0.3	A	C	C	A	比較例
56	Q15	3.5	Li	1A	0.35	A	C	C	A	比較例
57	Q15	3.5	Na	1A	0.3	A	C	C	A	比較例
58	Q15	3.5	K	1A	0.3	A	C	C	A	比較例
59	Q15	3.5	Li	1A, 2C	0.3, 0.3	A	C	C	A	比較例
60	Q15	3.5	Li	DB-86	0	C	評価不可	評価不可	評価不可	比較例
61	Q15	3.5	Li	1A	0.3	A	C	C	A	比較例
62	Q16	3.5	Li	1A	0.3	A	C	C	A	比較例
63	Q17	3.5	Li	1B	0.3	A	C	C	A	比較例

[0267] 本発明の実施例である試料No. 1～6、9～11、14、16～22、40、41、43～47、49～51は、ブロンズ光沢の発生が抑制され、かつ耐光性及び耐オゾン性に優れ、更に観察光源依存性も低く優れていた。

試料No. 7、8、12、13、15、23、24、25、28、37、42、48、52～54及び60は、 α 型のフタロシアニン染料が含まれていないか、ジスアゾ染料に対して質量比で0.02より少ない含有量で含有されているので、ブロンズの発生を抑制する効果を得ることができなかった。また、試料No. 26、27、29～36、38、39、55～59、及び61～63は、フタロシアニン染料がジスアゾ染料に対して質量比で0.25を超えて添加されているので、耐光性及び耐オゾン性の評価結果が不良となった。

「評価不可」と記載されている試料については、ブロンズ光沢が発生したことにより正しい測色値を得ることができないため「評価不可」とした。

産業上の利用可能性

[0268] 本発明によれば、ブロンズ光沢の発生を抑制でき、かつ耐光性及び耐オゾン性に優れる着色組成物を提供することができる。また、この着色組成物を含むインクジェット記録用インク、このインクジェット記録用インクを用いたインクジェット記録方法、インクカートリッジ、及びインクジェット記録物を提供することができる。

[0269] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

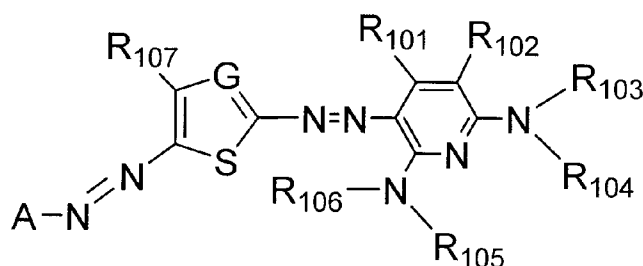
本出願は、2014年3月28日出願の日本特許出願（特願2014-070536）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（Q）で表される化合物と、下記一般式（1）で表される化合物とを含有し、一般式（Q）で表される化合物の含有量に対する一般式（1）で表される化合物の含有量の比が質量基準で0.02～0.25である着色組成物。

一般式（Q）

[化1]



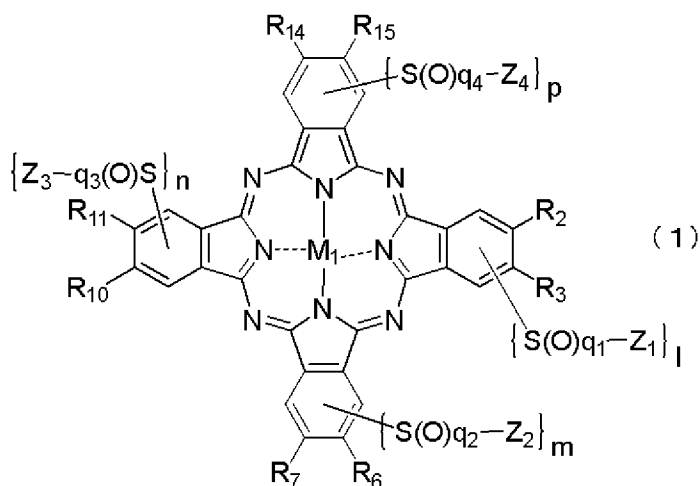
一般式（Q）中、Aはアリール基又はヘテロ環基を表す。Gは窒素原子又は-CZ=を表す。Gが-CZ=を表す場合、Zはハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子求引性基を表す。R₁₀₁、R₁₀₂及びR₁₀₇は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、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、アリールスルホニルアミノ基、ヘテロ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、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテ

口環スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ヘテロ環スルフィニル基、スルファモイル基、又はスルホ基を表す。 $R_{103} \sim R_{106}$ は各々独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、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、又はスルファモイル基を表す。

ただし、 R_{103} と R_{104} とが共に水素原子であることはない。また、 A 、 $R_{101} \sim R_{107}$ はいずれも置換基を有してもよい。

ただし、一般式（Q）で表される化合物は分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を有する。

[化2]



一般式（1）中、

R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} は各々独立に水素原子、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、ヘテロ環基、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、アリールオキシ基、アミド基、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、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、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、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基又はイオン性親水性基を表す。これらの基は、更に置換基を有していてもよい。

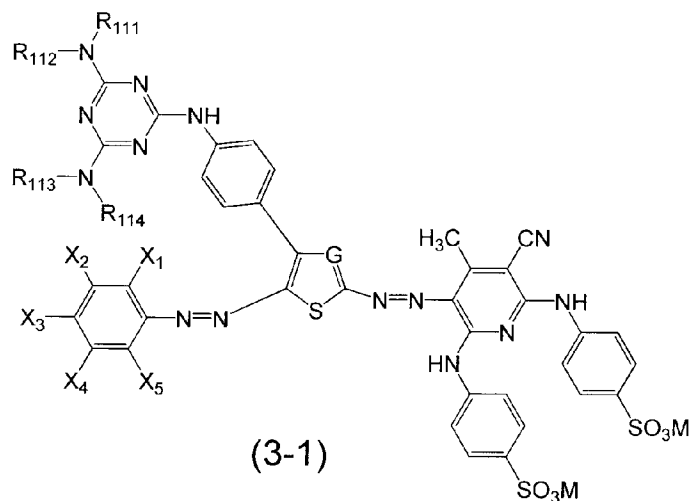
Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 は各々独立に置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。但し、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 のうち少なくとも1つは、イオン性親水性基を置換基として有する。

l 、 m 、 n 、 p 、 q_1 、 q_2 、 q_3 及び q_4 は各々独立に1又は2を表す。

M_1 は水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物又は金属ハロゲン化物を表す。

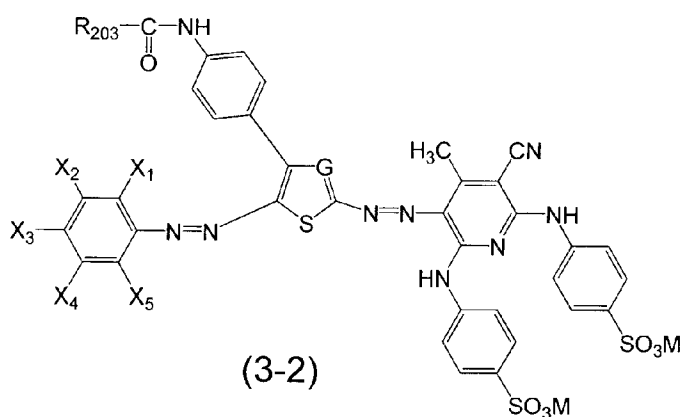
[請求項2] 前記一般式(Q)で表される化合物が、下記一般式(3-1)又は下記一般式(3-2)で表される化合物である請求項1に記載の着色組成物。

[化3]



一般式(3-1)中、 R_{111} 、 R_{112} 、 R_{113} 及び R_{114} は各々独立に水素原子又は置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 及び X_5 は各々独立に水素原子又は置換基を表す。 M は水素原子又はカウンターカチオンを表す。 G は窒素原子又は $-CZ=$ を表す。 G が $-CZ=$ を表す場合、 Z はハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子求引性基を表す。

[化4]



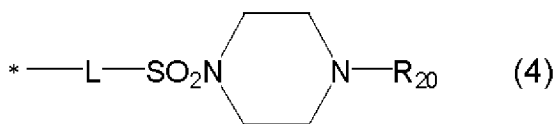
一般式(3-2)中、 R_{203} は置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 及び X_5 は各々独立に水素原子又は置換基を表す。 M は水素原子又はカウンターカチオンを表す。 G は窒素原子又は $-CZ=$ を表す。 G が

—C Z = を表す場合、Z はハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.20 以上の電子求引性基を表す。

[請求項3] 前記一般式 (Q) で表される化合物が前記一般式 (3-2) で表される化合物である請求項 2 に記載の着色組成物。

[請求項4] 前記一般式 (1) 中、Z₁、Z₂、Z₃ 及び Z₄ は各々独立に下記一般式 (3) 又は下記一般式 (4) で表される基である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の着色組成物。

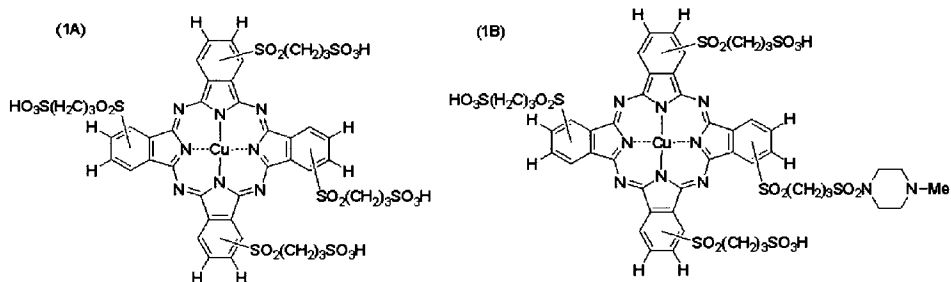
[化5]



一般式 (3) 及び (4) 中、L は炭素数 1～12 のアルキレン基を表し、M³ は水素原子又はカウンターカチオンを表し、R₂₀ は炭素数 1～6 のアルキル基を表す。* は結合部位を表す。

[請求項5] 前記一般式 (1) が下記 (1A) で表される化合物及び (1B) で表される化合物の少なくとも 1 種である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の着色組成物。

[化6]



[請求項6] 前記一般式 (1) で表される化合物の含有量が前記一般式 (Q) で

表される化合物の含有量に対して質量比で0.05～0.15である請求項1～5のいずれか1項に記載の着色組成物。

[請求項7] 着色組成物中に含有されるフタロシアニン染料が一般式(1)で表される化合物のみである請求項1～6のいずれか1項に記載の着色組成物。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の着色組成物を用いるインクジェット記録用インク。

[請求項9] 請求項8に記載のインクジェット記録用インクを用いるインクジェット記録方法。

[請求項10] 請求項8に記載のインクジェット記録用インクを充填したインクジェットプリンタカートリッジ。

[請求項11] 請求項8に記載のインクジェット記録用インクを用いて、被記録材に着色画像を形成したインクジェット記録物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059266

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B67/22(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C09B67/46
(2006.01)i, C09D11/328(2014.01)i, C09B31/153(2006.01)n,
C09B47/20(2006.01)n

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09B31/00-31/30, 47/00-47/32, 67/00-67/54, B41J2/01-2/21, B41M5/00-5/52,
C09D11/328

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2014/0063157 A1 (CANON KABUSHIKI KAISHA), 06 March 2014 (06.03.2014), claims 1 to 13; example 3 (page 16, table 3-1) & EP 2706097 A1 & JP 2014-65895 A	1-2, 6-11 3-5
Y A	JP 2012-177073 A (Fujifilm Corp.), 13 September 2012 (13.09.2012), claims 1 to 19; paragraphs [0108], [0199], [0215]; examples 1 to 43 & WO 2012/014954 A1 & EP 2604656 A1 & US 2013/0139723 A1	3 1-2, 4-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 May 2015 (19.05.15)

Date of mailing of the international search report
02 June 2015 (02.06.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059266

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 02/060994 A1 (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 08 August 2002 (08.08.2002), claims 1 to 12; pages 78, 83 to 85, 90, 107 & WO 2002/060994 A1 & EP 1364994 A1 & US 2004/0045478 A1 & JP 2002-249677 A & JP 2002-256167 A & JP 2002-275386 A & JP 2002-285050 A & JP 2002-294097 A & JP 2002-302623 A	4-5 1-3, 6-11
A	JP 2014-25002 A (Canon Inc.), 06 February 2014 (06.02.2014), (Family: none)	1-11
A	JP 2010-37504 A (Canon Inc.), 18 February 2010 (18.02.2010), (Family: none)	1-11
A	JP 2004-315808 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 11 November 2004 (11.11.2004), & US 2005/0004260 A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09B67/22(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C09B67/46(2006.01)i,
C09D11/328(2014.01)i, C09B31/153(2006.01)n, C09B47/20(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09B31/00-31/30, 47/00-47/32, 67/00-67/54, B41J2/01-2/21, B41M5/00-5/52, C09D11/328

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	US 2014/0063157 A1 (CANON KABUSHIKI KAISHA) 2014.03.06 Claims 1-13, Example 3(p.16, Table 3-1) & EP 2706097 A1 & JP 2014-65895 A	1-2, 6-11 3-5
Y A	JP 2012-177073 A (富士フイルム株式会社) 2012.09.13 請求項 1-19, [0108], [0199], [0215], 実施例 1-43 & WO 2012/014954 A1 & EP 2604656 A1 & US 2013/0139723 A1	3 1-2, 4-11

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中西 聡

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

4 H

3 6 3 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	WO 02/060994 A1 (富士写真フイルム株式会社) 2002. 08. 08 請求項 1-12, 第 78, 83-85, 90, 107 頁 & WO 2002/060994 A1 & EP 1364994 A1 & US 2004/0045478 A1 & JP 2002-249677 A & JP 2002-256167 A & JP 2002-275386 A & JP 2002-285050 A & JP 2002-294097 A & JP 2002-302623 A	4-5 1-3, 6-11
A	JP 2014-25002 A (キヤノン株式会社) 2014. 02. 06 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2010-37504 A (キヤノン株式会社) 2010. 02. 18 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2004-315808 A (富士写真フイルム株式会社) 2004. 11. 11 & US 2005/0004260 A1	1-11