



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102575111 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 11

(21) 申请号 201080035933. 4

(22) 申请日 2010. 06. 08

(30) 优先权数据

2009-141201 2009. 06. 12 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 02. 13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/059664 2010. 06. 08

(87) PCT申请的公布数据

W02010/143619 JA 2010. 12. 16

(71) 申请人 日本化药株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 大岛贤司 米田孝 黑田泰男

川口彬

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

代理人 余刚 吴孟秋

(51) Int. Cl.

C09B 47/26 (2006. 01)

B41J 2/01 (2006. 01)

B41M 5/00 (2006. 01)

C09B 67/20 (2006. 01)

C09B 67/46 (2006. 01)

C09D 11/00 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 47 页

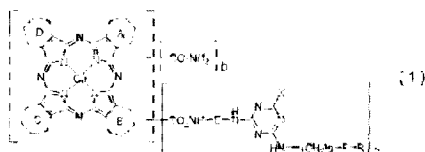
(54) 发明名称

四氮杂卟啉色素、油墨组合物、记录方法以及着色体

(57) 摘要

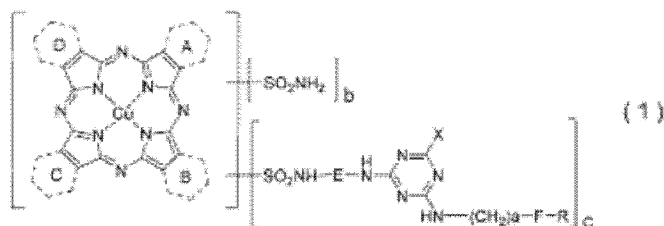
本发明提供一种适合于喷墨记录的四氮杂卟啉色素以及含有该色素的油墨组合物,该四氮杂卟啉色素作为青色油墨具有良好的色相,各种牢固性尤其是耐臭氧性优良,并且能够得到较高的印字浓度。本发明的四氮杂卟啉色素是下述式(1)表示的四氮杂卟啉色素或其盐,式中,环A至环D分别独立地表示苯环或者含氮杂芳环等,E表示亚烷基,X表示磺基取代苯胺基等,R表示氢原子、磺基、羧基等,基团F表示苯基或者含氮杂芳环基,a表示大于等于1并小于等于6的整数,b以平均值计为大于等于0.00并小于3.90,c以平均值计为大于等于0.10并小于4.00,并且b与c之和以平均值计为大于等于1.00并小于4.00。

CN 102575111 A



1. 一种四氮杂卟啉色素或其盐,所述四氮杂卟啉色素或其盐由下述式(1)表示:

[化 1]



式(1)中,由虚线表示的环A至环D分别独立地表示与四氮杂卟啉环缩环后的苯环或六元环的含氮杂芳环,含氮杂芳环的个数以平均值计是大于0.00并小于等于3.00,其余是苯环,

E表示C2~C12亚烷基,

X表示具有或不具有选自磺基、羧基、磷酸基、氨磺酰基、氨基甲酰基、羟基、C1~C6烷氧基、氨基、单C1~C4烷基氨基、二C1~C4烷基氨基、单C6~C10芳基氨基、二C6~C10芳基氨基、C1~C3烷基羰基氨基、脲基、C1~C6烷基、硝基、氰基、卤原子、C1~C6烷基磺酰基以及C1~C6烷基硫基组成的组中的一种或两种以上的取代基的磺基苯胺基、羧基苯胺基、磷酸基苯胺基、磺基萘氨基、羧基萘氨基或磷酸基萘氨基,

R表示氢原子、磺基、羧基、磷酸基、氨磺酰基、氨基甲酰基、羟基、C1~C6烷氧基、氨基、单C1~C6烷基氨基、二C1~C6烷基氨基、单C6~C10芳基氨基、二C6~C10芳基氨基、C1~C3烷基羰基氨基、脲基、C1~C6烷基、硝基、氰基、卤原子、C1~C6烷基磺酰基或烷基硫基,

基团F表示苯基或六元含氮杂芳环基,

a表示大于等于1并小于等于6的整数,

b以平均值计是大于等于0.00并小于3.90,

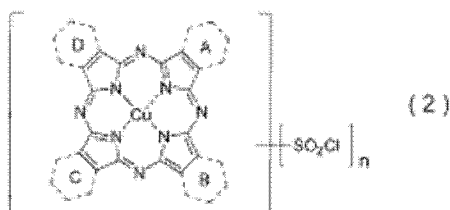
c以平均值计是大于等于0.10并小于4.00,并且

b与c之和以平均值计是大于等于1.00并小于4.00。

2. 根据权利要求1所述的四氮杂卟啉色素或其盐,其中,由环A至环D表示的六元环的含氮杂芳环是吡啶环或吡嗪环。

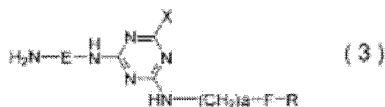
3. 根据权利要求1或2所述的四氮杂卟啉色素或其盐,其中,所述四氮杂卟啉色素由下述式(2)表示的四氮杂卟啉化合物与下述式(3)表示的有机胺在氨存在下反应得到,

[化 2]



式(2)中,环A至环D表示与权利要求1中所述的相同的含义,n以平均值计是大于等于1.00并小于4.00,

[化 3]



式 (3) 中, E、X、R、基团 F 和 a 表示与权利要求 1 中所述的相同的含义。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的四氮杂卟啉色素或其盐, 其中,

E 是 C2 ~ C4 亚烷基,

X 是具有 0 至 3 个选自磺基、羧基、羟基、氨磺酰基、C1 ~ C6 烷氧基、氨基、单 C1 ~ C4 烷基氨基、二 C1 ~ C4 烷基氨基、C1 ~ C3 烷基羰基氨基、硝基、卤原子、C1 ~ C6 烷基磺酰基以及 C1 ~ C6 烷基硫基组成的组中的一种或两种以上的取代基的磺基苯胺基、羧基苯胺基、磷酰基苯胺基、磺基萘氨基、羧基萘氨基或磷酰基萘氨基,

R 是氢原子、磺基、羧基、C1 ~ C6 烷氧基、C1 ~ C6 烷基或卤原子,

基团 F 是苯基或吡啶基, 其中, 当基团 F 是吡啶基时 R 是氢原子,

a 是 1 或 2。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的四氮杂卟啉色素或其盐, 其中,

E 是直链 C2 ~ C4 亚烷基,

X 是具有 0 至 2 个选自磺基、羧基、羟基、C1 ~ C6 烷氧基、氨基、单 C1 ~ C4 烷基氨基、二 C1 ~ C4 烷基氨基、C1 ~ C3 烷基羰基氨基、硝基、卤原子、C1 ~ C6 烷基磺酰基以及 C1 ~ C6 烷基硫基组成的组中的一种或两种取代基的磺基苯胺基; 具有 0 至 2 个选自磺基、羧基、羟基以及氨磺酰基组成的组中的一种或两种取代基的羧基苯胺基; 磷酰基苯胺基; 或具有 0 至 2 个选自磺基和羟基中的一种或两种取代基的磺基萘氨基,

基团 F 是苯基或吡啶基, 其中, 当基团 F 是吡啶基时 R 是氢原子,

a 是 1 或 2。

6. 根据权利要求 5 所述的四氮杂卟啉色素或其盐, 其中,

环 A 至环 D 中的含氮杂芳环分别独立地是在 2 位和 3 位或在 3 位和 4 位上缩环的吡啶环, 或在 2 位和 3 位上缩环的吡嗪环,

E 是亚乙基或亚丙基。

7. 根据权利要求 1 所述的四氮杂卟啉色素或其盐, 其中,

环 A 至环 D 中的含氮杂芳环分别独立地是在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环,

E 是亚乙基,

X 是具有 0 至 1 个磺基作为取代基的磺基苯胺基, 或具有 2 个磺基作为取代基的磺基萘氨基,

R 是氢原子、磺基或羧基,

基团 F 是苯基或吡啶基, 其中, 当基团 F 是吡啶基时 R 是氢原子,

a 是 1,

b 以平均值计是大于等于 0.00 并小于 3.90,

c 以平均值计是大于等于 0.10 并小于 4.00, 并且

b 与 c 之和以平均值计是大于等于 1.00 并小于 4.00。

8. 一种油墨组合物,其中,含有权利要求1~7中任一项所述的四氮杂卟啉色素或其盐作为色素。

9. 根据权利要求8所述的油墨组合物,其中,所述油墨组合物还含有有机溶剂。

10. 根据权利要求9所述的油墨组合物,其中,所述油墨组合物为喷墨记录用。

11. 一种喷墨记录方法,其将权利要求8~10中任一项所述的油墨组合物用作油墨,根据记录信号使该油墨的油墨滴喷出,进而在被记录材料上进行记录。

12. 根据权利要求11所述的喷墨记录方法,其中,所述被记录材料是信息传递用片材。

13. 根据权利要求12所述的喷墨记录方法,其中,所述信息传递用片材是经过表面处理的片材,并且该片材是在支撑体上具有含有白色无机颜料粒子的油墨接受层的片材。

14. 一种容器,其中,所述容器含有权利要求8~10中任一项所述的油墨组合物。

15. 一种喷墨打印机,其中,所述喷墨打印机装填有权利要求14所述的容器。

16. 一种着色体,其中,所述着色体利用(i)权利要求1~7中任一项所述的四氮杂卟啉色素或其盐、(ii)权利要求8~10中任一项所述的油墨组合物以及(iii)权利要求11所述的喷墨记录方法中的任一种进行了着色。

四氮杂卟啉色素、油墨组合物、记录方法以及着色体

技术领域

[0001] 本发明涉及新的四氮杂卟啉色素、含有该色素的油墨组合物、使用了该油墨组合物的喷墨记录方法以及着色体。

背景技术

[0002] 近年来,作为图像记录材料,特别是用于形成彩色图像的材料是主流。具体而言,用于喷墨方式、电子照相方式等方式的记录材料、热敏转印型图像记录材料、转印式卤化银感光材料、印刷油墨、记录笔等正在被广泛地利用。此外,就显示器而言,在 LCD(液晶显示器)或者 PDP(等离子体显示面板)中,就摄影设备而言,在 CCD(摄像元件)等电子部件中,正在使用彩色滤光片。在这些彩色图像记录材料或者彩色滤光片中,为了再现或者记录全彩色图像,使用了所谓的加法混色法或者减法混色法的三原色色素(染料或者颜料),但实际情况是,不存在具有能够实现理想的颜色再现范围的光波长的吸收特性且能够耐受各种使用条件的色素,一直强烈地希望改善。

[0003] 喷墨记录方法由于材料费用廉价、可高速记录、记录时的噪音少、彩色记录容易等,因而正在快速地普及,并且在不断地发展着。喷墨记录方法具有连续地使液滴飞行的连续方式和根据图像信息信号而使液滴飞行的按需(on demand)方式。此外,作为其喷出方式,可以列举出:利用压电元件施加压力而使液滴喷出的方式、利用热使油墨中产生气泡而使液滴喷出的方式、使用了超声波的方式、利用静电力把液滴吸引喷出的方式等。作为适合于这种喷墨记录的油墨的实例,可以列举出水性油墨、油性油墨、固体(熔融型)油墨等。

[0004] 作为对用于喷墨记录用油墨的色素所要求的性能,可以列举出:对溶剂的溶解性、分散性良好;能够进行高浓度记录;色相良好;对光、热以及环境中的活性气体(NO_x 、臭氧等氧化性气体、 SO_x 等)具有较强的耐性;对水或者药品的耐久性优良;对被记录材料的定影性好且不易渗透;含有该色素的油墨的保存性优良;没有毒性;并且能够廉价地获得等。特别是,作为青色色素,一直强烈希望具有良好的青色色相和较高的印字浓度,不会产生打印色偏金属光泽(Bronze)的现象和诸如耐光性(对光的耐久性)、耐臭氧性(对臭氧气体的耐久性)、耐水性(对水的耐久性)、耐湿性(在高湿度下的耐久性)等各种耐性优良。

[0005] 所谓打印色偏金属光泽的现象,是指以色素聚集或者油墨吸收不良等为原因,在被记录材料的表面上色素变为金属片状,进而闪烁的现象。如果发生这种现象,则光泽性、印字品质、印字浓度所有方面都将变差。尤其是在使用金属酞菁类色素作为色素的情况下,大多是在以高浓度进行了印字的部分上以“泛红现象”的形式出现,作为图像整体的色彩平衡性不一致,进而使其品质下降。此外,近年来,多使用光泽纸作为具有接近照片风格的手感的记录介质,但如果发生打印色偏金属光泽(Bronze)的现象,则记录物表面上的光泽感就会产生不均,显著地损害了图像的质感。从这种观点来看,一直强烈地期望不会产生打印色偏金属光泽的现象的色素。

[0006] 作为用于喷墨记录用青色油墨的水溶性青色色素,酞菁类和三苯基甲烷类是具有代表性的基团。其中,作为有代表性的酞菁类色素,已知有按下述 A ~ H 分类的酞菁衍生

物：

[0007] A: Direct Blue 86、Direct Blue 87、Direct Blue 199、Acid Blue 249、Reactive Blue 71 等具有 CI(颜色索引)编号的公知的酞菁类色素；

[0008] B: 专利文献 1 ~ 3 等中记载的酞菁类色素

[0009] [例如, $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{Na})_m(\text{SO}_2\text{NH}_2)_n$, $m+n = 1 \sim 4$ 的混合物]；

[0010] C: 专利文献 4 等中记载的酞菁类色素

[0011] [例如, $\text{Cu-Pc}-(\text{CO}_2\text{H})_m(\text{CONR}^1\text{R}^2)_n$, m, n 为 $m+n = 0 \sim 4$ 的数]；

[0012] D: 专利文献 5 等中记载的酞菁类色素

[0013] [例如, $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{H})_m(\text{SO}_2\text{NR}^1\text{R}^2)_n$, m, n 为 $m+n = 0 \sim 4$ 的数且 $m \neq 0$]；

[0014] E: 专利文献 6 等中记载的酞菁类色素

[0015] [例如, $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{H})_1(\text{SO}_2\text{NH}_2)_m(\text{SO}_2\text{NR}^1\text{R}^2)_n$, $1, m, n$ 为 $1+m+n = 0 \sim 4$ 的数]；

[0016] F: 专利文献 7 等中记载的酞菁类色素

[0017] [例如, $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_2\text{NR}^1\text{R}^2)_n$, n 为 $n = 1 \sim 5$ 的数]；

[0018] G: 专利文献 8、9、12 等中记载的酞菁类色素

[0019] [控制了取代基的取代位置的酞菁化合物、在 β -位导入了取代基的酞菁类色素]；以及

[0020] H: 在专利文献 10、13、14 ~ 16 等中记载的具有吡啶环和苯环的苯并吡啶并四氮杂卟啉类色素。

[0021] 目前,以作为喷墨记录用而广泛使用的 C. I. Direct Blue 86 或者 C. I. Direct Blue 199 为代表的酞菁类色素与品红色色素或者黄色色素相比,一般具有耐光性优良的特点。但是,酞菁类色素在酸性条件下为带绿色的色相,作为青色油墨是不太理想的色相。因此,将这些色素用于青色油墨时,优选在中性至碱性条件下使用。但是,即使油墨为中性至碱性,在例如被记录材料为酸性纸的情况下,记录物的色相也具有变化很大的可能性。

[0022] 此外,在将酞菁类色素用作青色油墨的情况下,由于近来作为环境问题而被频繁提出的氧化氮气体和臭氧等氧化性气体,记录物的色相也会变色为带有绿色,同时还会发生消色或者褪色等,因而就会产生记录物的印字浓度下降这样的现象。

[0023] 另一方面,关于三苯基甲烷类色素,已经知道其色相良好,但在耐光性、耐臭氧性、耐湿性方面与酞菁类色素相比非常差。

[0024] 今后,当喷墨记录的使用领域扩大而在广告等展示物上也广泛使用时,在那里所使用的色素和油墨被暴露在光或者环境中的氧化性气体中的机会也会增多。因此,作为喷墨记录用的青色色素,越来越强烈地期望具有良好的色相,并且廉价,同时在上述那样的各种耐性方面还优良。但是,开发在高水平上满足这些要求的青色色素和青色油墨一般认为是困难的基团。迄今为止,赋予了耐臭氧性的酞菁类色素在专利文献 3、8 ~ 12、14 ~ 17 等中也已经公开了,但满足色相、印字浓度、耐光性、耐臭氧性、耐湿性、不会引起打印色偏金属光泽的现象等所有品质,并且能够廉价地制造的青色色素还尚未得到。所以,尚未达到充分地满足市场的要求。

[0025] 现有技术文献

[0026] 专利文献

[0027] 专利文献 1: 日本专利特开昭 62-190273 号公报

- [0028] 专利文献 2 : 日本专利特开平 7-138511 号公报
 [0029] 专利文献 3 : 日本专利特开 2002-105349 号公报
 [0030] 专利文献 4 : 日本专利特开平 5-171085 号公报
 [0031] 专利文献 5 : 日本专利特开平 10-140063 号公报
 [0032] 专利文献 6 : 特表平 11-515048 号公报
 [0033] 专利文献 7 : 日本专利特开昭 59-22967 号公报
 [0034] 专利文献 8 : 日本专利特开 2000-303009 号公报
 [0035] 专利文献 9 : 日本专利特开 2002-249677 号公报
 [0036] 专利文献 10 : 日本专利特开 2003-34758 号公报
 [0037] 专利文献 11 : 日本专利特开 2002-80762 号公报
 [0038] 专利文献 12 : 国际公开第 2004/087815 号小册子
 [0039] 专利文献 13 : 国际公开第 2002/034844 号小册子
 [0040] 专利文献 14 : 日本专利特开 200475986 号公报
 [0041] 专利文献 15 : 国际公开第 2007/091631 号小册子
 [0042] 专利文献 16 : 国际公开第 2007/116933 号小册子
 [0043] 专利文献 17 : 国际公开第 2008/111635 号小册子

发明内容

[0044] 发明拟解决的课题

[0045] 本发明的课题在于提供一种作为青色油墨具有良好的色相并且耐臭氧性优良的同时还能够得到较高的印字浓度的、适合于喷墨记录的四氮杂卟啉色素以及含有该色素的油墨组合物。

[0046] 用于解决课题的手段

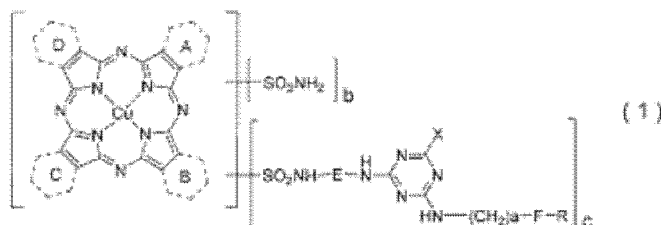
[0047] 本发明人详细地研究了具有良好的色相、具有较高的耐光性和耐臭氧性、不会引起打印色偏金属光泽的现象 (Bronze 现象) 的色素, 结果发现, 由下述式 (1) 表示的特定的四氮杂卟啉色素能够解决上述课题, 从而完成了本发明。

[0048] 即, 本发明涉及如下方面:

[0049] 1) 一种四氮杂卟啉色素或其盐, 该四氮杂卟啉色素或其盐由下述式 (1) 表示:

[0050]

[化 1]



[0051] 式 (1) 中, 由虚线表示的环 A 至环 D 分别独立地表示与四氮杂卟啉环缩环后的苯环或六元环的含氮杂芳环, 含氮杂芳环的个数以平均值计是大于 0.00 并小于等于 3.00, 其余是苯环; E 表示 C2 ~ C12 亚烷基; X 表示具有或不具有选自磺基、羧基、磷酸基、氨磺酰基、氨基甲酰基、羟基、C1 ~ C6 烷氧基、氨基、单 C1 ~ C4 烷基氨基、二 C1 ~ C4 烷基氨基、单

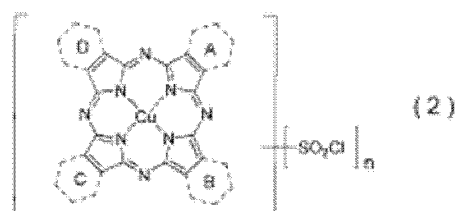
C6 ~ C10 芳基氨基、二 C6 ~ C10 芳基氨基、C1 ~ C3 烷基羰基氨基、脲基、C1 ~ C6 烷基、硝基、氰基、卤原子、C1 ~ C6 烷基磺酰基以及 C1 ~ C6 烷基硫基组成的组中的一种或两种以上的取代基的磺基苯胺基、羧基苯胺基、磷酸基苯胺基、磺基萘氨基、羧基萘氨基或磷酸基萘氨基；R 表示氢原子、磺基、羧基、磷酸基、氨磺酰基、氨基甲酰基、羟基、C1 ~ C6 烷氧基、氨基、单 C1 ~ C6 烷基氨基、二 C1 ~ C6 烷基氨基、单 C6 ~ C10 芳基氨基、二 C6 ~ C10 芳基氨基、C1 ~ C3 烷基羰基氨基、脲基、C1 ~ C6 烷基、硝基、氰基、卤原子、C1 ~ C6 烷基磺酰基或烷基硫基；基团 F 表示苯基或六元含氮杂芳环基；a 表示大于等于 1 并小于等于 6 的整数；b 以平均值计是大于等于 0.00 并小于 3.90；c 以平均值计是大于等于 0.10 并小于 4.00；并且 b 与 c 之和以平均值计是大于等于 1.00 并小于 4.00。

[0052] 2) 根据上述 1) 所述的四氮杂卟啉色素或者其盐，其中，由环 A 至环 D 表示的六元环的含氮杂芳环是吡啶环或吡嗪环。

[0053] 3) 根据上述 1) 或者 2) 所述的四氮杂卟啉色素或者其盐，其中，该四氮杂卟啉色素由下述式 (2) 表示的四氮杂卟啉化合物与下述式 (3) 表示的有机胺在氨存在下反应得到，

[0054]

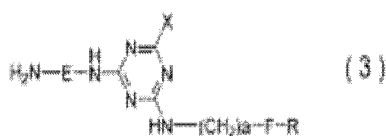
[化 2]



[0055] 式 (2) 中，环 A 至环 D 表示与权利要求 1 中所述的相同的含义，n 以平均值计是大于等于 1.00 并小于 4.00，

[0056] [化 3]

[0057]



[0058] 式 (3) 中，E、X、R、基团 F 和 a 表示与权利要求 1 中所述的相同的含义。

[0059] 4) 根据上述 1) 或者 2) 所述的四氮杂卟啉色素或者其盐，其中，E 表示 C2 ~ C4 亚烷基；X 是具有 0 至 3 个选自由磺基、羧基、羟基、氨磺酰基、C1 ~ C6 烷氧基、氨基、单 C1 ~ C4 烷基氨基、二 C1 ~ C4 烷基氨基、C1 ~ C3 烷基羰基氨基、硝基、卤原子、C1 ~ C6 烷基磺酰基以及 C1 ~ C6 烷基硫基组成的组中的一种或两种以上的取代基的磺基苯胺基、羧基苯胺基、磷酸基苯胺基、磺基萘氨基、羧基萘氨基或磷酸基萘氨基；R 是氢原子、磺基、羧基、C1 ~ C6 烷氧基、C1 ~ C6 烷基或卤原子；基团 F 是苯基或吡啶基，其中，当基团 F 是吡啶基时 R 是氢原子；a 是 1 或 2。

[0060] 5) 根据上述 1) 或者 2) 所述的四氮杂卟啉色素或者其盐，其中，E 是直链 C2 ~ C4 亚烷基；X 是具有 0 至 2 个选自由磺基、羧基、羟基、C1 ~ C6 烷氧基、氨基、单 C1 ~ C4 烷基氨基、二 C1 ~ C4 烷基氨基、C1 ~ C3 烷基羰基氨基、硝基、卤原子、C1 ~ C6 烷基磺酰基以及 C1 ~ C6 烷基硫基组成的组中的一种或两种取代基的磺基苯胺基；具有 0 至 2 个选自由

磺基、羧基、羟基以及氨磺酰基组成的组中的一种或两种取代基的羧基苯胺基；磷酰基苯胺基；或具有 0 至 2 个选自磺基和羟基中的一种或两种取代基的磺基萘氨基；基团 F 是苯基或吡啶基，其中，当基团 F 是吡啶基时 R 是氢原子；a 是 1 或 2。

[0061] 6) 根据上述 5) 所述的四氮杂卟啉色素或者其盐，其中，环 A 至环 D 中的含氮杂芳环分别独立地是在 2 位和 3 位或在 3 位和 4 位上缩环的吡啶环，或在 2 位和 3 位上缩环的吡嗪环；E 是亚乙基或亚丙基。

[0062] 7) 根据上述 1) 所述的四氮杂卟啉色素或者其盐，其中，环 A 至环 D 中的含氮杂芳环分别独立地是在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环；E 是亚乙基；X 是具有 0 至 1 个磺基作为取代基的磺基苯胺基，或具有 2 个磺基作为取代基的磺基萘氨基；R 是氢原子、磺基或羧基；基团 F 是苯基或吡啶基，其中，当基团 F 是吡啶基时 R 是氢原子；a 是 1；b 以平均值计是大于等于 0.00 并小于 3.90；c 以平均值计是大于等于 0.10 并小于 4.00；并且 b 与 c 之和以平均值计是大于等于 1.00 并小于 4.00。

[0063] 8) 一种油墨组合物，其中，含有上述 1) ~ 7) 中任一项所述的四氮杂卟啉色素或其盐作为色素，

[0064] 9) 根据上述 8) 所述的油墨组合物，其中，还含有有机溶剂。

[0065] 10) 根据上述 9) 所述的油墨组合物，其中，该油墨组合物为喷墨记录用。

[0066] 11) 一种喷墨记录方法，其将上述 8) ~ 10) 中任一项所述的油墨组合物用作油墨，根据记录信号使该油墨的油墨滴喷出，进而在被记录材料上进行记录。

[0067] 12) 根据上述 11) 所述的喷墨记录方法，其中，上述被记录材料是信息传递用片材。

[0068] 13) 根据上述 12) 所述的喷墨记录方法，其中，上述信息传递用片材是经过表面处理的片材，并且该片材是在支撑体上具有含有白色无机颜料粒子的油墨接受层的片材。

[0069] 14) 一种容器，其中，该容器含有上述 8) ~ 10) 中任一项所述的油墨组合物。

[0070] 15) 一种喷墨打印机，其中，该喷墨打印机装填有上述 14) 所述的容器；

[0071] 16) 一种着色体，其中，该着色体利用 (i) 上述 1) ~ 7) 中任一项所述的四氮杂卟啉色素或者其盐、(ii) 上述 8) ~ 10) 中任一项所述的油墨组合物以及 (iii) 上述 11) 所述的喷墨记录方法中的任一种进行了着色。

[0072] 发明效果

[0073] 含有本发明的四氮杂卟啉色素或者其盐的油墨组合物作为青色油墨而具有良好的色相。此外，利用本发明的油墨组合物得到的记录图像耐臭氧性优良，难以产生打印色偏金属光泽的现象，并且具有很高的印字浓度，因而能够降低油墨中的色素浓度。根据该理由，随着成本减少而具有产业上的优势性。

[0074] 因此，本发明的四氮杂卟啉色素或者其盐以及含有该色素的青色油墨组合物作为各种记录用，尤其是作为喷墨记录用油墨是极其有用的基团。

具体实施方式

[0075] 以下将详细地说明本发明。

[0076] 本发明的色素可以由上述式 (1) 表示。即为四苯并四氮杂卟啉（通常称作酞菁）的 4 个苯并（苯）环中的大于 0 小于等于 3 个替换为含氮杂芳环的物质。此外，在本说明

书中,为方便起见,以下将“本发明的(四氮杂卟啉)色素或者其盐”这两者简记作“本发明的(四氮杂卟啉)色素”。

[0077] 在上述式(1)中,作为用虚线表示的环A至环D(环A、B、C、D4个环)中的含氮杂芳环,可以列举出例如吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、哒嗪环等含有1个或者2个氮原子的含氮杂芳环。在这些中优选吡啶环或者吡嗪环,更优选吡啶环。虽然随着含氮杂芳环的个数增加耐臭氧性提高,但具有易于产生打印色偏金属光泽的现象的倾向,含氮杂芳环的个数最好一面考虑耐臭氧性和打印色偏金属光泽性,一面适当地调节,进而选择平衡性好的比例。

[0078] 含氮杂芳环的个数由于也取决于杂环的种类,因而不能一概而论,而通常就平均值而言,为大于0.00并小于等于3.00、优选为大于等于0.20并小于等于2.00、更优选为大于等于0.50并小于等于1.75、进一步优选为大于等于0.75并小于等于1.50的范围。

[0079] 其余的环A至环D为苯环,同样,通常就平均值而言,环A至环D中的苯环为大于等于1.00并小于4.00,优选为大于等于2.00并小于等于3.80,更优选为大于等于2.25并小于等于3.50,进一步优选为大于等于2.50并小于等于3.25。

[0080] 此外,正如由用平均值表示了环A至环D中的含氮杂环的个数所知道的那样,本发明的四氮杂卟啉色素是多种色素的色素混合物。

[0081] 此外,在本说明书中,如无特别注明,则该含氮杂芳环的个数就将小数点以下第3位四舍五入而记载到第2位。但是,在例如含氮杂芳环的个数为1.375、苯环的个数为2.625时,如果将这两个数四舍五入,则前者为1.38,后者为2.63,两者的总和就超过了环A至环D的总和4.00。在这种情况下,为方便起见,通过舍去含氮杂芳环这边的小数点以下第3位,仅将苯环个数四舍五入,从而将前者记为1.37,后者记为2.63。此外,对于式(1)中的b和c也如后述那样,原则上来说,将小数点以下第3位四舍五入而记载到第2位,但在同样的情况下,舍去b这边的小数点以下第3位,仅将c这边四舍五入而进行记载。

[0082] 上述式(1)中,作为E中的亚烷基,可以列举出直链、支链或者环状亚烷基,而优选直链或者环状,更优选直链。碳原子数的范围通常为C2~C12,优选为C2~C6,更优选为C2~C4,进一步优选为C2~C3。

[0083] 作为具体示例,可以列举出:亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一烷基、亚十二烷基等直链基团;2-甲基亚乙基等支链基团;亚环丙二基、1,2-亚环戊二基或者1,3-亚环戊二基、1,2-、1,3-、1,4-等各亚环己二基等环状基团等。优选为亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基或者亚己基,更优选为亚乙基、亚丙基或者亚丁基,进一步优选为亚乙基或者亚丙基,尤其优选为亚乙基。

[0084] 上述式(1)中,X表示磺基苯胺基、羧基苯胺基、磷酸基苯胺基、磺基萘氨基、羧基萘氨基或者磷酸基萘氨基。这些苯胺基和萘氨基中的磺基、羧基和磷酸基的取代个数全都为1个。

[0085] 作为具体示例,可以列举出:2-磺基苯胺基、3-磺基苯胺基、4-磺基苯胺基等磺基苯胺基;2-羧基苯胺基、3-羧基苯胺基、4-羧基苯胺基等羧基苯胺基;2-磷酸基苯胺基、3-磷酸基苯胺基、4-磷酸基苯胺基等磷酸基苯胺基;3-磺基-1-萘氨基、6-磺基-1-萘氨基、8-磺基-1-萘氨基、1-磺基-2-萘氨基、3-磺基-2-萘氨基、4-磺基-2-萘氨基、5-磺基-2-萘氨基、6-磺基-2-萘氨基、7-磺基-2-萘氨基、8-磺基-2-萘氨基等磺基萘氨基等。

[0086] 此外,“磷酰基”是指磷酸基 $[-\text{PO}(\text{OH})_2]$ 。

[0087] 作为 X, 优选磺基苯胺基、羧基苯胺基、磷酰基苯胺基或者磺基萘氨基, 更优选磺基苯胺基或者磺基萘氨基, 尤其优选磺基苯胺基。

[0088] X 中的上述磺基苯胺基、羧基苯胺基、磷酰基苯胺基、磺基萘氨基、羧基萘氨基或者磷酰基萘氨基也可以具有选自如下基团组成的组中的一种或者两种以上的基团作为取代基: 磺基、羧基、磷酸基、氨磺酰基、氨基甲酰基、羟基、C1 ~ C6 烷氧基、氨基、单 C1 ~ C4 烷基氨基、二 C1 ~ C4 烷基氨基、单芳基氨基、二芳基氨基、C1 ~ C3 烷基羰基氨基、脲基、C1 ~ C6 烷基、硝基、氰基、卤原子、C1 ~ C6 烷基磺酰基以及 C1 ~ C6 烷基硫基。以下, 在本说明书中, 将这里列举的从磺基至 C1 ~ C6 烷基硫基这 20 个基团的组简记作“20 基团取代基组”。选自上述 20 基团取代基组的基团在 X 中的取代个数通常为 0 ~ 4 个, 优选为 0 ~ 3 个, 更优选为 0 ~ 2 个, 进一步优选为 0 或者 1 个。选自上述 20 基团取代基组的基团的取代位置没有特别限制, 而优选在该苯胺基和萘氨基中的碳原子上取代, 即如果是前者, 则就在苯环上取代; 如果是后者, 则就在萘环上取代。

[0089] 作为上述 20 基团取代基组中的 C1 ~ C6 烷氧基, 可以列举出直链、支链或者环状的基团, 而优选直链或者支链的基团, 更优选直链的基团。碳原子数的范围通常为 C1 ~ C6, 优选为 C1 ~ C4, 更优选为 C1 ~ C3。

[0090] 作为具体示例, 可以列举出: 甲氧基、乙氧基、正丙氧基、正丁氧基、正戊氧基、正己氧基等直链的基团; 异丙氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、异戊氧基、异己氧基等支链的基团; 环丙氧基、环戊氧基、环己氧基等环状的基团等。在这些中优选甲氧基或者乙氧基, 尤其优选甲氧基。

[0091] 作为上述 20 基团取代基组中的单 C1 ~ C4 烷基氨基, 可以列举出直链或者支链的基团, 其碳原子数的范围通常为 C1 ~ C4, 优选为 C1 ~ C3。作为具体示例, 可以列举出: 甲基氨基、乙基氨基、正丙基氨基、正丁基氨基等直链的基团; 异丙基氨基、异丁基氨基、仲丁基氨基、叔丁基氨基等支链的基团等。在这些中优选甲基氨基。

[0092] 作为上述 20 基团取代基组中的二 C1 ~ C4 烷基氨基, 可以列举出独立地具有 2 个在上述单烷基氨基中列举的烷基部分的二烷基氨基。作为具体示例, 可以列举出二甲基氨基、二乙基氨基、甲乙基氨基等。在这些中, 优选二甲基氨基。

[0093] 作为上述 20 基团取代基组中的单 C6 ~ C10 芳基氨基, 可以列举出单 C6 ~ C10 芳香族氨基, 优选苯氨基或者萘氨基, 更优选苯氨基。

[0094] 作为上述 20 基团取代基组中的二 C6 ~ C10 芳基氨基, 可以列举出独立地具有 2 个在上述单 C6 ~ C10 芳基氨基中列举的芳基的二芳基氨基。优选地, 可以列举出具有 2 个相同的芳基、更优选具有 2 个苯基的基团, 作为具体示例, 可以列举出二苯基氨基。

[0095] 作为上述 20 基团取代基组中的 C1 ~ C3 烷基羰基氨基, 可以列举出直链或者支链的基团, 而优选直链的基团。作为具体示例, 可以列举出: 甲羰基氨基(乙酰氨基)、乙羰基氨基、正丙羰基氨基等直链的基团; 以及异丙羰基氨基等支链的基团等。在这些中优选乙酰氨基。

[0096] 作为上述 20 基团取代基组中的 C1 ~ C6 烷基, 可以列举出直链、支链或者环状的 C1 ~ C6、优选 C1 ~ C4、更优选 C1 ~ C3 烷基。优选直链或者支链的基团, 更优选直链的基团。作为具体示例, 可以列举出: 甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基等直链的基团;

异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、异己基等支链的基团；环丙基、环戊基、环己基等环状的基团等。在这些中优选甲基。

[0097] 作为上述 20 基团取代基组中的卤原子，可以列举出氟原子、氯原子以及溴原子，优选氟原子或者氯原子，更优选氯原子。

[0098] 作为上述 20 基团取代基组中的 C1 ~ C6 烷基磺酰基，可以列举出直链、支链的 C1 ~ C6、优选 C1 ~ C4、更优选 C1 ~ C3 烷基磺酰基，而优选直链的基团。作为具体示例，可以列举出：甲烷磺酰基（甲基磺酰基）、乙烷磺酰基（乙基磺酰基）、正丙烷磺酰基（正丙基磺酰基）、正丁基磺酰基、正戊基磺酰基、正己基磺酰基等直链的基团；以及异丙基磺酰基、异丁基磺酰基等支链的基团等。在这些中优选甲基磺酰基。

[0099] 作为上述 20 基团取代基组中的 C1 ~ C6 烷硫基，可以列举出直链、支链的 C1 ~ C6、优选 C1 ~ C4、更优选 C1 ~ C3 烷硫基，而优选直链的基团。作为具体示例，可以列举出：甲基硫基、乙基硫基、正丙基硫基、正丁基硫基、正戊基硫基、正己基硫基等直链的基团；异丙基硫基、异丁基硫基、叔丁基硫基、异戊基硫基、异己基硫基等支链的基团等。在这些中优选甲基硫基。

[0100] 在上述 20 基团取代基组中，选自由磺基、羧基、羟基、氨磺酰基、C1 ~ C6 烷氧基、氨基、单 C1 ~ C4 烷基氨基、二 C1 ~ C4 烷基氨基、C1 ~ C3 烷基羰基氨基、硝基、卤原子、C1 ~ C6 烷基磺酰基以及 C1 ~ C6 烷硫基组成的组中的一种或者两种基团是优选的。

[0101] X 为磺基苯胺基时，在上述 20 基团取代基组中，优选磺基、羧基、羟基、C1 ~ C6 烷氧基、氨基、单 C1 ~ C4 烷基氨基、二 C1 ~ C4 烷基氨基、C1 ~ C3 烷基羰基氨基、C1 ~ C6 烷基、硝基、卤原子、C1 ~ C6 烷基磺酰基以及 C1 ~ C6 烷硫基，尤其优选磺基。

[0102] X 为羧基苯胺基时，在上述 20 基团取代基组中，优选磺基、羧基、羟基以及氨磺酰基。

[0103] X 为磷酰基苯胺基时，不具有从上述 20 基团取代基组中所选择的基团的基团是优选的。

[0104] X 为磺基萘氨基时，在上述 20 基团取代基组中，优选磺基和羟基。

[0105] X 为羧基萘氨基或者磷酰基萘氨基时，不具有从上述 20 基团取代基组中所选择的基团的基团是优选的。

[0106] 作为上述式 (1) 中的 X 的具体示例，可以列举出：2- 磺基苯胺基、3- 磺基苯胺基、4- 磺基苯胺基、2, 4- 二磺基苯胺基、2, 5- 二磺基苯胺基等磺基苯胺基再具有 0 个或者 1 个磺基的基团；2- 羧基-4- 磺基苯胺基、2- 羧基-5- 磺基苯胺基等磺基苯胺基再具有 1 个羧基的（或者羧基苯胺基再具有 1 个磺基的基团）；4- 甲氧基-2- 磺基苯胺基、4- 乙氧基-2- 磺基苯胺基、4- 乙氧基-6- 磺基苯胺基等磺基苯胺基再具有 1 个 C1 ~ C6 烷氧基的基团；3- 氨基-4- 磺基苯胺基等磺基苯胺基再具有 1 个氨基的基团；4- 甲基氨基-5- 磺基苯胺基等磺基苯胺基再具有 1 个单 C1 ~ C4 烷基氨基的基团；4- 二甲基氨基-5- 磺基苯胺基等磺基苯胺基再具有 1 个二 C1 ~ C4 烷基氨基的基团；2- 甲基-5- 磺基苯胺基、3- 甲基-6- 磺基苯胺基等磺基苯胺基再具有 1 个 C1 ~ C6 烷基的基团；4- 苯胺基-3- 磺基苯胺基等磺基苯胺基再具有 1 个 C6 ~ C10 芳氨基的基团；4- 乙酰氨基-2- 磺基苯胺基等磺基苯胺基再具有 1 个 C1 ~ C3 烷基羰基氨基的基团；2- 氯-5- 磺基苯胺基、3, 5- 二氯-4- 磺基苯胺基等磺基苯胺基再具有 1 个或者 2 个卤原子的基团；4- 甲基磺酰基-2- 磺基苯胺基、4- 甲基磺酰

基-5-磺基苯胺基、4-己基磺酰基-2-磺基苯胺基等磺基苯胺基再具有1个C1~C6烷基磺酰基的基团；4-甲硫基-2-磺基苯胺基、4-己硫基-2-磺基苯胺基等磺基苯胺基再具有1个C1~C6烷硫基的基团；3-羧基-4-羟基-5-磺基苯胺基、2-羟基-5-硝基-3-磺基苯胺基、2-甲氧基-4-硝基-5-磺基苯胺基、3-甲基-6-甲氧基-4-磺基苯胺基、2-羟基-3-乙酰氨基-5-磺基苯胺基等磺基苯胺基再具有选自上述20基团取代基组的两种基团的基团；2-羧基苯胺基、3-羧基苯胺基、4-羧基苯胺基、3,5-二羧基苯胺基等羧基苯胺基再具有0个或者1个羧基的基团；4-氨磺酰基-2-羧基苯胺基等羧基苯胺基再具有1个氨磺酰基的基团；3-羧基-4-羟基苯胺基等羧基苯胺基再具有1个羟基的基团；4-羟基-3-磺基-5-羧基苯胺基等羧基苯胺基再具有2个选自上述20基团取代基组的两种基团的基团；2-磷酸基苯胺基、3-磷酸基苯胺基、4-磷酸基苯胺基等磷酸基苯胺基；4,8-二磺基-2-萘氨基、1,5-二磺基-2-萘氨基、3,6-二磺基-1-萘氨基、5,7-二磺基-2-萘氨基、6,8-二磺基-2-萘氨基、3,6,8-三磺基-1-萘氨基、3,6,8-三磺基-2-萘氨基等磺基萘氨基再具有1个或者2个磺基的基团；5-羟基-7-磺基-2-萘氨基等磺基萘氨基再具有1个羟基的基团；3,6-二磺基-8-羟基-1-萘氨基、8-氯-3,6-二磺基萘-1-基氨基、6-硝基-4,8-二磺基-2-萘氨基等磺基萘氨基再具有2个选自上述20基团取代基组的两种基团的基团等。

[0107] 在这些中，也优选2-磺基苯胺基、3-磺基苯胺基、4-磺基苯胺基、2,4-二磺基苯胺基、2,5-二磺基苯胺基、3,6-二磺基-1-萘氨基、5,7-二磺基-2-萘氨基、6,8-二磺基-2-萘氨基、3,6,8-三磺基-1-萘氨基，更优选4-磺基苯胺基、2,5-二磺基苯胺基、3,6,8-三磺基-1-萘氨基，进一步优选2,5-二磺基苯胺基。

[0108] 上述式(1)中，R表示氢原子、磺基、羧基、磷酸基、氨磺酰基、氨基甲酰基、羟基、C1~C6烷氧基、氨基、单C1~C6烷基氨基、二C1~C6烷基氨基、单C6~C10芳基氨基、二C6~C10芳基氨基、C1~C3烷基羰基氨基、脲基、C1~C6烷基、硝基、氰基、卤原子、C1~C6烷基磺酰基或者烷硫基。

[0109] 作为上述R中的C1~C6烷氧基，可以列举出直链、支链或者环状的C1~C6、优选C1~C4、更优选C1~C3烷氧基。优选直链或者支链的基团，更优选直链的基团。作为具体示例，可以列举出：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、正丁氧基、正戊氧基、正己氧基等直链的基团；异丙氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、异戊氧基、异己氧基等支链的基团；环丙氧基、环戊氧基、环己氧基等环状的基团等。在这些中优选甲氧基或者乙氧基，尤其优选甲氧基。

[0110] 作为上述R中的单C1~C4烷基氨基，可以列举出直链或者支链的基团，其碳原子数的范围通常为C1~C4，优选为C1~C3。作为具体示例，可以列举出：甲基氨基、乙基氨基、正丙基氨基、正丁基氨基等直链的基团；异丙基氨基、异丁基氨基、仲丁基氨基、叔丁基氨基等支链的基团等。

[0111] 作为上述R中的二C1~C4烷基氨基，可以列举出独立地具有2个在上述单C1~C4烷基氨基中列举的烷基部分的二烷基氨基。作为具体示例，可以列举出二甲基氨基、二乙基氨基、甲乙基氨基等。

[0112] 作为上述R中的单C6~C10芳基氨基，可以列举出单C6~C10芳香族氨基，优选苯氨基或者萘氨基，更优选苯氨基。

[0113] 作为上述R中的二C6~C10芳基氨基，可以列举出独立地具有2个在上述单C6~

C10 芳基氨基中列举的芳基的二芳基氨基。优选地,可以列举出具有 2 个相同的芳基、更优选具有 2 个苯基的基团,作为具体示例,可以列举出二苯基氨基。

[0114] 作为上述 R 中的 C1 ~ C3 烷基羰基氨基,可以列举出直链或者支链的基团,而优选直链的基团。作为具体示例,可以列举出:甲基羰基氨基(乙酰氨基)、乙基羰基氨基、正丙基羰基氨基等直链的基团;异丙基羰基氨基等支链的基团等。

[0115] 作为上述 R 中的 C1 ~ C6 烷基,可以列举出直链、支链或者环状的 C1 ~ C6、优选 C1 ~ C4、更优选 C1 ~ C3 烷基。优选直链或者支链的基团,更优选直链的基团。作为具体示例,可以列举出:甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基等直链的基团;异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、异戊基、异己基等支链的基团;环丙基、环戊基、环己基等环状的基团等。在这些中优选甲基。

[0116] 作为上述 R 中的卤原子,可以列举出氟原子、氯原子以及溴原子,优选氟原子或者氯原子,更优选氯原子。

[0117] 作为上述 R 中的 C1 ~ C6 烷基磺酰基,可以列举出直链或者支链的 C1 ~ C6、优选 C1 ~ C4、更优选 C1 ~ C3 烷基磺酰基,而优选直链的基团。作为具体示例,可以列举出:甲烷磺酰基(甲基磺酰基)、乙烷磺酰基(乙基磺酰基)、正丙烷磺酰基(正丙基磺酰基)、正丁基磺酰基、正戊基磺酰基、正己基磺酰基等直链的基团;异丙基磺酰基、异丁基磺酰基等支链的基团等。

[0118] 作为上述 R 中的 C1 ~ C6 烷基硫基,可以列举出直链或者支链的 C1 ~ C6、优选 C1 ~ C4、更优选 C1 ~ C3 烷基硫基,而优选直链的基团。作为具体示例,可以列举出:甲基硫基、乙基硫基、正丙基硫基、正丁基硫基、正戊基硫基、正己基硫基等直链的基团;异丙基硫基、异丁基硫基、叔丁基硫基、异戊基硫基、异己基硫基等支链的基团等。

[0119] 上述式 (1) 中,基团 F 表示苯基或者六元含氮杂芳环基。作为六元含氮杂芳环基,可以列举出含有 1 个氮原子的含氮杂芳环基。作为具体示例,可以列举出吡啶基。

[0120] 该六元含氮杂芳环中的、与用“a”表示其个数的亚烷基的结合位置没有特别限制,而优选在与氮原子邻接的碳原子上结合。即,在基团 F 为吡啶基时,将氮原子的取代位置作为 1 位,可以列举出 2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基,而优选在与氮原子邻接的碳原子上结合的即 2-吡啶基。

[0121] 在上述式 (1) 中,基团 F 为苯基时,在上述 R 中,优选氢原子、磺基、羧基、C1 ~ C6 烷氧基、C1 ~ C6 烷基、卤原子,更优选氢原子、磺基、羧基、甲氧基、甲基、氟原子、氯原子,进一步优选氢原子、磺基、羧基。

[0122] 在上述式 (1) 中,基团 F 为六元含氮杂芳环基时,在上述 R 中,优选氢原子或者卤原子,尤其优选氢原子。

[0123] 上述式 (1) 中,R 在基团 F 中的取代位置没有特别限制。

[0124] 在基团 F 为苯基时,将与“(CH₂)_a”的结合位置作为 1 位,则 R 的取代位置可以列举出 2 位、3 位或者 4 位,优选 4 位。

[0125] 此外,基团 F 为六元含氮杂芳环基、优选为吡啶基时,将吡啶环的氮原子作为 1 位,则与“(CH₂)_a”以及 R 的结合位置可以列举出前者为 2 位,后者为 3 位、4 位、5 位或者 6 位的组合,优选前者为 2 位、后者为 4 位的组合。

[0126] 上述式 (1) 中,a 表示“(CH₂)”的重复个数,即亚烷基的长度,通常为 1 ~ 6 的整

数,优选为 1~4 的整数,更优选为 1~3 的整数,进一步优选为 1 或者 2,尤其优选为 1。

[0127] 上述式 (1) 中的 b、c 以及 b 与 c 之和全都是平均值。b 为大于等于 0.00 并小于 3.90, c 为大于等于 0.10 并小于 4.00, b 和 c 之和就平均值而言为大于等于 1.00 并小于 4.00。此时,环 A 至 D 中的含氮杂芳环就平均值而言为大于 0.00 并小于等于 3.00,同样,苯环为大于等于 1.00 并小于 4.00。

[0128] 优选,在环 A 至 D 中的含氮杂芳环为大于等于 0.20 并小于等于 2.00、苯环为大于等于 2.00 并小于等于 3.80 时,b 为大于等于 0.00 并小于等于 3.40, c 为大于等于 0.40 并小于等于 2.00, b 与 c 之和为大于等于 2.00 并小于等于 3.80。

[0129] 更优选,在环 A 至 D 中的含氮杂芳环为大于等于 0.50 并小于等于 1.75、苯环为大于等于 2.25 并小于等于 3.50 时,b 为大于等于 0.35 并小于等于 3.05, c 为大于等于 0.45 并小于等于 1.90, b 与 c 之和为大于等于 2.25 并小于等于 3.50。

[0130] 进一步优选,在环 A 至 D 中的含氮杂芳环为大于等于 0.75 并小于等于 1.50、苯环为大于等于 2.50 并小于等于 3.25 时,b 为大于等于 0.70 并小于等于 2.75, c 为大于等于 0.50 并小于等于 1.80, b 与 c 之和为大于等于 2.50 并小于等于 3.25。

[0131] 虽然随着 b 的增大耐臭氧性具有提高的倾向,但具有易于发生打印色偏金属光泽的现象的倾向,最好一面考虑耐臭氧性和打印色偏金属光泽性,一面适当调节 b、c 的数值,进而选择平衡性好的比例。

[0132] 此外,用 b 和 c 表示各个取代数的非取代的氮磺酰基和取代的氮磺酰基都是在环 A 至 D 为苯环时在该苯环上取代的基团,而在环 A 至 D 为六元含氮杂芳环时不取代。

[0133] 此外,在本说明书中,b、c 以及 b 与 c 之和都将小数点以下第 3 位四舍五入而表示至第 2 位。

[0134] 在上述环 A 至 D、E、X、R、基团 F、a、b 以及 c 中,更优选组合了各优选项的色素,进一步优选组合了各更优选项的色素。进一步优选的各项之间、优选的各项与更优选的各项的组合等也是同样的。

[0135] 用上述式 (1) 表示的本发明的四氮杂卟啉色素也能够利用分子内具有的磺基、羧基、磷酸基等形成盐。在形成盐时,关于其抗衡阳离子,优选与无机金属、氨 (NH₃) 或者有机碱的各阳离子形成盐。

[0136] 作为无机金属,可以列举出碱金属或者碱土类金属。作为碱金属的示例,可以列举出锂、钠、钾等。作为碱土类金属的示例,可以列举出钙、镁等。

[0137] 作为有机碱,尤其可以列举出有机胺,例如,可以列举出甲胺、乙胺等 C1~C3 烷基胺类;以及单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、单异丙醇胺、二异丙醇胺、三异丙醇胺等单、二或者三 C1~C4 烷醇胺类。

[0138] 在利用了上述基团的抗衡阳离子的盐中,作为优选的盐,可以列举出:与钠、钾、锂等碱金属形成的盐;与单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、单异丙醇胺、二异丙醇胺、三异丙醇胺等单、二或者三 C1~C4 烷醇胺形成的盐;以及铵盐,但并不限于这些。

[0139] 此外,本发明的四氮杂卟啉色素的盐,由于该盐的种类不同,溶解性等物理性质或者用作油墨时的油墨性能、尤其是有关牢固性的性能等也有时不同。因此,也优选进行根据作为目标的油墨性能等来选择盐的种类。

[0140] 将上述式 (1) 所表示的本发明的四氮杂卟啉色素中的环 A 至 D、E、X、R 以及基团 F

的具体示例和 a、b 以及 c 的数值显示在下述表 1 至 4 中。

[0141] 下述的示例示出了代表性的色素,用以具体说明本发明的色素,本发明并非限定于下述的示例。

[0142] 此外,在环 A 至 D 的含氮杂芳环为吡啶环时,如后所述存在氮原子的位置异构体等,在色素合成时,以异构体的混合物的形式而得到。这些异构体的分离是困难的,并且通过分析来确定异构体也是困难的。因此,通常直接使用混合物。本发明的色素是也包含这种混合物的色素。在本说明书中,不区别这些异构体等,而在用结构式来表示时,为方便起见而记载有代表性的一个结构式。此外,关于表中的 b 和 c 的数值,为了避免繁杂,将小数点以下第 2 位四舍五入而仅记载到第 1 位。此外,在表 1 至 4 中,“2,3-吡啶并”是指在 2 位和 3 位上与四氮杂卟啉环缩环后的吡啶环,“2-吡啶基”是指将吡啶环的氮原子作为 1 位,与“(CH₂)_a”的结合位置为 2 位。此外,关于 R 中的“4-氯代”等,分别表示 R 在基团 F 为苯基时将“(CH₂)_a”的结合位置作为 1 位的情况下的取代位置以及基团 F 为吡啶基时将吡啶环的氮原子作为 1 位的情况下的取代位置。

[0143] [表 1]

[0144]

No	A	B	C	D	E	F	X	R	a	b	c
1	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	2,5-二磺基苯胺基	H	1	1	2
2	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	2,4-二磺基苯胺基	H	1	1	2
3	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	2-磺基苯胺基	H	1	1	2
4	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	3-磺基苯胺基	H	1	1	2
5	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	4-磺基苯胺基	H	1	1	2
6	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	2,5-二磺基苯胺基	H	2	1	2
7	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	2,5-二磺基苯胺基	H	3	1	2
8	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	2,5-二磺基苯胺基	H	4	1	2
9	苯并	2,3-吡啶并	2,3-吡啶并	2,3-吡啶并	亚乙基	苯基	2,5-二磺基苯胺基	H	1	0	1
10	苯并	2,3-吡啶并	2,3-吡啶并	苯并	亚乙基	苯基	2,5-二磺基苯胺基	H	1	1	1
11	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚丙基	苯基	2,5-二磺基苯胺基	H	1	2	1
12	2,3-吡啶并	苯并	2,3-吡啶并	苯并	亚丙基	苯基	2,5-二磺基苯胺基	H	1	1	1
13	2,3-吡啶并	苯并	2,3-吡啶并	2,3-吡啶并	亚丙基	苯基	2,5-二磺基苯胺基	H	1	0	1
14	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	2-磺基苯胺基	4-磺基	1	1	2
15	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	3-磺基苯胺基	4-磺基	1	1	2
16	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	4-磺基苯胺基	4-磺基	1	1	2
17	苯并	2,3-吡啶并	2,3-吡啶并	2,3-吡啶并	亚乙基	苯基	4-磺基苯胺基	4-磺基	1	0	1

[0145] [表 2]

[0146]

No	A	B	C	D	E	F	X	R	a	b	c
18	苯并	2,3-吡啶并	2,3-吡啶并	苯并	亚乙基	苯基	4-磺基苯胺基	4-磺基	1	1	1
19	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	2,5-二磺基苯胺基	4-磺基	1	1	2

20	苯并	2,3-吡啶并	2,3-吡啶并	2,3-吡啶并	亚乙基	苯基	2,5-二磺基苯胺基	4-磺基	1	0	1
21	苯并	2,3-吡啶并	2,3-吡啶并	苯并	亚乙基	苯基	2,5-二磺基苯胺基	4-磺基	1	1	1
22	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	2-磺基苯胺基	4-羧基	1	1	2
23	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	3-磺基苯胺基	4-羧基	1	1	2
24	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	4-磺基苯胺基	4-羧基	1	1	2
25	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	2,5-二磺基苯胺基	4-羧基	1	1	2
26	苯并	2,3-吡啶并	2,3-吡啶并	2,3-吡啶并	亚乙基	苯基	2,5-二磺基苯胺基	4-羧基	1	0	1
27	苯并	2,3-吡啶并	2,3-吡啶并	苯并	亚乙基	苯基	2,5-二磺基苯胺基	4-羧基	1	1	1
28	苯并	2,3-吡啶并	2,3-吡啶并	2,3-吡啶并	亚乙基	苯基	4-磺基苯胺基	H	1	0	1
29	苯并	2,3-吡啶并	2,3-吡啶并	苯并	亚乙基	苯基	4-磺基苯胺基	H	1	1	1
30	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚丙基	苯基	4-磺基苯胺基	H	1	2	1
31	2,3-吡啶并	苯并	2,3-吡啶并	苯并	亚丙基	苯基	4-磺基苯胺基	H	1	1	1
32	2,3-吡啶并	苯并	2,3-吡啶并	2,3-吡啶并	亚丙基	苯基	4-磺基苯胺基	H	1	0	1
33	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	2,5-二磺基苯胺基	4-氯	1	1	2
34	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	2,5-二磺基苯胺基	4-甲基	1	1	2

[0147]

[0148] [表3]

[0149]

No	A	B	C	D	E	F	X	R	a	b	c
35	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	2,5-二磺基苯胺基	4-甲氧基	1	1	2
36	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	2,5-二磺基苯胺基	4-氟代	1	1	2
37	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	2,5-二磺基苯胺基	2-氯代	1	1	2
38	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	2,5-二磺基苯胺基	2-甲基	2	1	2
39	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	2,5-二磺基苯胺基	2-甲氧基	2	1	2
40	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	2,5-二磺基苯胺基	2-甲氧基	2	1	2
41	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	2-吡啶基	2,5-二磺基苯胺基	H	1	1	2
42	苯并	2,3-吡啶并	2,3-吡啶并	2,3-吡啶并	亚乙基	2-吡啶基	2,5-二磺基苯胺基	H	1	0	1
43	苯并	2,3-吡啶并	2,3-吡啶并	苯并	亚乙基	2-吡啶基	2,5-二磺基苯胺基	H	1	1	1
44	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	3,6,8-三磺基-1-萘氨基	H	1	1	2
45	苯并	2,3-吡啶并	2,3-吡啶并	2,3-吡啶并	亚乙基	苯基	3,6,8-三磺基-1-萘氨基	H	1	0	1

46	苯并	2,3-吡啶并	2,3-吡啶并	苯并	亚乙基	苯基	3,6,8-三磺基-1-萘氨基	H	1	1	1
47	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	4,8-二磺基-2-萘氨基	H	1	1	2
48	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	2-吡啶基	3,6-二磺基-1-萘氨基	4-氯代	1	1	2
49	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	3,6-二磺基-8-羟基-1-萘氨基	H	1	2	1
50	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	4-甲氧基-2-磺基苯胺基	H	1	2	1
51	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	4-硝基-2-磺基苯胺基	H	1	2	1

[0150] [表4]

[0151]

[0152]

No	A	B	C	D	E	F	X	R	a	b	c
52	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	2-氯代-5-磺基苯胺基	H	1	2	1
53	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	3-甲基-6-磺基苯胺基	H	1	2	1
54	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	2-羧基-5-磺基苯胺基	H	1	2	1
55	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	2,5-二羧基苯胺基	H	1	2	1
56	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	3-磷酸基苯胺基	H	1	2	1
57	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	2-羟基-3-乙酰氨基-5-磺基苯胺基	H	1	2	1
60	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	5,7-二磺基-2-萘氨基	H	1	2	1
61	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	2-吡啶基	6,8-二磺基-2-萘氨基	H	1	2	1
62	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	3-羧基-4-羟基-5-磺基苯胺基	4-甲氧基	1	2	1
63	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	3-甲基-6-甲氧基-4-磺基苯胺基	4-磺基	1	2	1
64	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	2-吡啶基	4-甲基磺酰基-2-磺基苯胺基	H	1	2	1
65	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	4-甲硫基-2-磺基苯胺基	H	1	2	1
66	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	3-氨基-4-磺基苯胺基	2-甲氧基	1	2	1
67	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	4-甲氨基-5-磺基苯胺基	2-氯代	1	2	1
68	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	2-吡啶基	4-二甲氨基-5-磺基苯胺基	H	1	2	1
69	2,3-吡啶并	苯并	苯并	苯并	亚乙基	苯基	4-氨基磺酰基-2-羧基苯胺基	H	1	2	1

[0153] 本发明的四氮杂卟啉色素通常可以不必配合其他色素使用,但根据情况不同,可以在不妨碍本发明的效果的范围内与公知的青色色素配合使用。

[0154] 在与公知的青色色素配合使用时,作为所要配合的色素,可以使用赋予有C. I. 号码的三苯基甲烷类色素或者酞菁类色素等,而优选酞菁类色素。

[0155] 将说明由上述式(1)表示的本发明的四氮杂卟啉色素的制造方法。

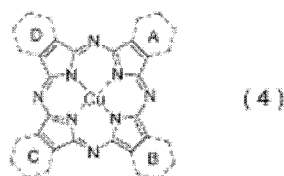
[0156] 由上述式(1)表示的色素可以通过使上述式(2)所表示的四氮杂卟啉化合物与上述式(3)所表示的有机胺在氨气存在下反应得到。

[0157] 由上述式 (2) 表示的四氮杂卟啉化合物都能够在按照公知的方法或者类似的方法合成了由下述式 (4) 表示的化合物之后,再将该化合物氯磺酰化而得到。

[0158] 即,由下述式 (4) 表示的化合物能够按照例如国际公开第 2007/091631 号小册子以及国际公开 2007/116933 号小册子公开的公知的方法来合成。这些公知的文献尚未公开有关环 A 至 D 中的含氮杂芳环的个数不足 1 的化合物的制造方法。但是,在采用公知的腈法或者瓦勒法 (ワイラー) 进行合成时,通过使用作反应原料的含氮杂芳环二羧酸衍生物与邻苯二甲酸衍生物的混合比变化,也能够合成环 A 至环 D 中的含氮杂芳环的个数不到 1 的、由式 (4) 表示的化合物。所得到的由式 (4) 表示的化合物成为有关环 A 至 D 中的含氮杂芳环的取代位置以及含氮杂芳环中的氮原子的取代位置的位置异构体的混合物,这一点也正如上述公知文献所记载的那样。

[0159]

[化 4]



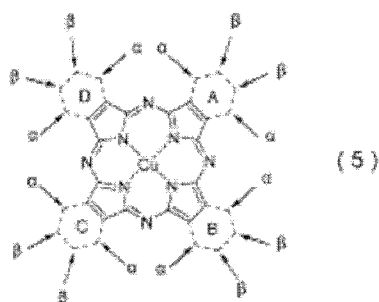
[0160] [式 (4) 中,环 A 至 D 表示与上述式 (1) 中的相同的含义。]

[0161] 由式 (2) 表示的四氮杂卟啉化合物能够按照在与由式 (4) 表示的化合物的合成中的方法相同的上述国际公开小册子中所公开的公知的方法,通过将由式 (4) 表示的化合物氯磺酰化而得到。式 (2) 中的氯磺酰基被导入在环 A 至 D 中的苯环上,而在环 A 至 D 相当于含氮杂芳环基时不导入。由于在苯环上通常导入 1 个氯磺酰基,因而式 (2) 中的 n 的数值为环 A 至 D 中的苯环数以内。因此,式 (2) 中的氯磺酰基的个数“n”对应于由式 (2) 表示的四氮杂卟啉化合物的苯环数而为大于等于 1.00 小于 4.00。

[0162] 作为由式 (2) 表示的四氮杂卟啉化合物的其它的合成方法,可以列举出如下这样的方法:预先通过使具有磺基的磺基邻苯二甲酸与喹啉酸等含氮杂芳环二羧酸衍生物缩合闭环来合成具有磺基的四氮杂卟啉化合物,然后,用亚硫酸氯等适当的氯化剂将该磺基向氯磺酰基变换。在这种情况下,通过选择作为合成原料的磺基邻苯二甲酸的磺基的取代位置为 3 位与 4 位的基团,便能够控制在由式 (2) 表示的四氮杂卟啉化合物上所导入的磺基的取代位置。即,如果使用 3-磺基邻苯二甲酸,则在下述式 (5) 中的“ α ”位上,此外如果使用 4-磺基邻苯二甲酸,则同样在“ β ”位上分别能够有选择性地导入磺基。此外,在本说明书中,如无特别注明,“四氮杂卟啉环的 α 位”或者“四氮杂卟啉环的 β 位”这样的术语是指在下述式 (5) 中的相当的位置。

[0163]

[化 5]



[0164] 另一方面,由上述式(3)表示的有机胺也能够采用公知的方法进行制造。

[0165] 例如,使对应于X的取代苯胺基或者取代萘胺类 $0.9\text{mol} \sim 1.2\text{mol}$ 与2,4,6-三氯-S-三嗪(三聚氯氰) 1mol 在用氢氧化钠等碱金属的氢氧化物将反应液调整为大约 $\text{pH} \cdot \cdot 1 \sim 5$ 、 $0^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 的条件下反应 $2 \sim 12$ 个小时,得到一次缩合物。然后,添加“ $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_\alpha-\text{F}-\text{R}$ ”这种胺 $0.9\text{mol} \sim 1.5\text{mol}$,再用氢氧化钠等碱金属的氢氧化物将反应液调整为大约 $\text{pH} 5 \sim 10$,通过使其在 $5^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 下反应 $0.5 \sim 12$ 个小时而得到二次缩合物。通过使所得到的二次缩合物 1mol 与对应于E的亚烷基二胺类(“ $\text{H}_2\text{N}-\text{E}-\text{NH}_2$ ”这种胺) $1\text{mol} \sim 50\text{mol}$ 在大约 $\text{pH} 9 \sim 12$ 、 $5^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 下反应 $0.5 \sim 8$ 个小时,进而得到由上述式(3)表示的有机胺。在进行各缩合反应的 pH 调整时,通常可以使用氢氧化钠或者氢氧化钾等碱金属的氢氧化物、碳酸钠或者碳酸钾等碱金属的碳酸盐等。此外,缩合的顺序最好根据与三聚氯氰缩合的各种化合物的反应性来适当确定,并不限定于上述的顺序。

[0166] 由式(2)表示的四氮杂卟啉化合物与由式(3)表示的有机胺的反应通过使该两种物质在氨存在下,在水溶剂中,大约 $\text{pH} 8 \sim 10$ 、 $5^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ 下反应 $1 \sim 20$ 个小时而进行,进而可以得到由目标式(1)表示的本发明的四氮杂卟啉色素。用于反应的“氨”通常是指氨水。但是,只要是通过中和或者分解而产生氨的化学物质,则就能够使用该物质。作为产生氨的化学物质,例如可以列举出:如氯化铵、硫酸铵等铵盐那样通过中和而产生氨的物质;尿素等通过热分解而产生氨的物质;以及氨气等,但并非限于这些。作为该“氨”,优选氨水,可以使用作为市售品而能够购买到的浓氨水(通常以大约28%的氨水而市售),或者根据需要而用水将该浓氨水稀释后使用。

[0167] 通常相对于由式(2)表示的四氮杂卟啉化合物 1mol ,由式(3)的表示的有机胺的使用量为理论值(要得到作为目标的由式(1)表示的色素中的c值所需要的、计算上的由式(3)表示的有机胺的摩尔数) 1mol 以上,但随所使用的有机胺的反应性、反应条件不同而不同,并非限于这些。通常为上述理论值 $1 \sim 3\text{mol}$,优选为 $1 \sim 2\text{mol}$ 左右。

[0168] 此外,由上述式(1)表示的本发明的四氮杂卟啉色素可以由用上述式(2)表示的化合物与用式(3)表示的化合物在不特别需要无水条件的反应条件下合成。因此,式(2)中的氯磺酰基的一部分由于混在反应体系内的水而受到水解,进而向磺酸转变,由此生成副产物化合物,其结果,在理论上可以认为该副产物会混入在作为目标的、由式(1)表示的色素中。

[0169] 但是,要在质量分析中识别无取代的氨磺酰基与磺基是困难的,在本发明中,对于与由式(3)表示的有机胺反应以外的式(2)中的氯磺酰基,全都记载作向无取代的氨磺酰基转变后的形式。

[0170] 此外,由上述式(1)表示的色素,一部分通过2价连接基团(L)生成铜四氮杂卟啉环(Pz)形成了二聚体(例如Pz-L-Pz)或者三聚体的杂质,也有时混入至反应生成物中。

[0171] 作为由上述L表示的2价的连接基团,具有 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-$ 等,在三聚体的情况下,也有时形成它们中2个L组合而得的副产物。

[0172] 如上述那样得到的本发明的四氮杂卟啉色素,通过将利用酸析、盐析从其合成反应的最终工艺的反应液中析出的固体过滤分离等,能够分离为固体。盐析优选在例如酸性~碱性,优选pH 1~11的范围内进行。盐析时的温度没有特别限制,通常加热至 40°C ~ 80°C 、优选加热至 50°C ~ 70°C 之后再添加氯化钠等进行盐析是优选的。

[0173] 采用上述的方法合成的本发明的四氮杂卟啉色素以游离酸或者其盐的形式而得到。作为以游离酸的形式分离该色素的方法,可以列举出例如酸析。此外,作为以盐的形式分离的方法,可以列举出盐析,或者在通过盐析无法得到所希望的盐时,例如,在将所得到的盐转变为游离酸之后,添加所希望的有机或者无机碱进行造盐的方法或者公知的盐交换法等。

[0174] 将对本发明的油墨组合物进行说明。

[0175] 本发明的油墨组合物是以含有由上述式(1)表示的本发明的四氮杂卟啉色素为特征的、实质上为溶液的水系油墨组合物。本发明的四氮杂卟啉色素呈现鲜明的青色,因而含有该色素的油墨组合物也能够用作青色油墨。含有本发明的四氮杂卟啉色素的油墨组合物不仅可以用作色素浓度为高浓度的青色油墨,而且还可以作为用于顺畅地再现图像的灰度部分的目的或者用于减轻淡色区域的粒状感的目的的色素浓度为低浓度的青色油墨(称作淡青色油墨或者照片青色油墨等)来使用。此外,既可以与黄色色素配合而作用绿色油墨来使用,也可以与品红色色素配合而作为紫色或者蓝色油墨而使用。并且,也能够配合多色来调制油墨,进而作为深黄色、灰色或者黑色的各油墨来使用。

[0176] 在将本发明的油墨组合物用作喷墨记录用时,优选在本发明的四氮杂卟啉色素中作为杂质而含有的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子的含量少的油墨组合物,关于其含量的基准,在该色素的总质量中,作为 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的总含量为5质量%以下,优选为3质量%以下,更优选为1质量%以下。此外,在油墨组合物中,同样,相对于油墨的总质量为1质量%以下。下限可以为检测设备的检测界限以下即0%。

[0177] 要制造 Cl^- 和 SO_4^{2-} 少的本发明的四氮杂卟啉色素,可以采用例如反渗透膜的通常方法,或者将本发明的四氮杂卟啉色素的干燥品或者湿滤饼悬浮在含水水溶性有机溶剂、优选含水醇中并搅拌等方法进行脱盐处理。

[0178] 作为上述含水醇中的醇,可以列举出:C1~C4醇,优选C1~C3醇,更优选甲醇、乙醇、正丙醇或者2-丙醇(异丙醇)。在使用含水醇时,在将使想要脱盐的色素悬浮的悬浮液加热至其沸点附近之后再冷却而进行脱盐的方法也能够采用。

[0179] 在含水醇中进行了脱盐处理过的本发明的四氮杂卟啉色素通过在过滤分离之后进行干燥,也能够得到干燥状态的色素。

[0180] 该色素中的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的含量可以采用例如离子色谱法测定。

[0181] 在将本发明的油墨组合物用于喷墨记录用途时,优选,除上述 Cl^- 和 SO_4^{2-} 外,锌、铁等重金属、钙等各离子以及二氧化硅等杂质含量也少。

[0182] 但是,本发明的四氮杂卟啉色素由于通过离子键或者配位键等而具有中心金属,

进而形成了铜络合物,因而该中心金属不包括在杂质中。

[0183] 在该四氮杂卟啉色素的干燥精制品中,上述杂质的含量的基准优选对于锌、铁等重金属、钙等各离子以及二氧化硅等而言分别为大约 500ppm 以下程度,下限可以为分析设备的检测界限以下即 0ppm。

[0184] 重金属等离子含量能够采用离子色谱法、原子吸光法或者 ICP(Inductively Coupled Plasma(电感耦合等离子体)) 发光分析法来测定。

[0185] 本发明的油墨组合物含有 0.1%~8%、优选 0.3 质量%至 6 质量%的由式 (1) 表示的本发明的四氮杂卟啉色素。

[0186] 该油墨组合物还可以根据需要在不损害本发明的效果的范围内含有水溶性有机溶剂和油墨调制剂。水溶性有机溶剂是期待溶解染料或者防止油墨组合物干燥(润湿)、调整粘度、促进渗透、调节表面张力、消泡等效果而使用的溶剂,优选在本发明的油墨组合物中含有。

[0187] 作为油墨调制剂,可以根据需要添加例如防腐防霉剂、pH 调整剂、螯合试剂、防锈剂、紫外线吸收剂、粘度调整剂、染料溶解剂、褪色防止剂、乳化稳定剂、表面张力调整剂、消泡剂等。

[0188] 水溶性有机溶剂可以相对于油墨的总质量使用 0 质量%至 60 质量%,优选 10 质量%至 50 质量%,油墨调制剂可以相对于油墨的总质量使用 0 质量%至 20 质量%,优选 0 质量%至 15 质量%。其余部分为水。

[0189] 作为上述的水溶性有机溶剂,例如可以列举出:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇等 C1~C4 烷醇;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等羧酸酰胺;2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基咪唑烷-2-酮、1,3-二甲基六氢嘧啶-2-酮等杂环式酮;丙酮、甲基乙基酮、2-甲基-2-羟基戊烷-4-酮等酮或者酮醇;四氢呋喃、二噁烷等环状醚;乙二醇、1,2-或者 1,3-丙二醇、1,2-或者 1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、硫二甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇等具有 C2~C6 亚烷基单元单、低聚或者多聚亚烷基二醇或者硫甘醇;甘油、1,2,6-己三醇等多元醇(三元醇);乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚(丁基卡必醇)、三乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚等多元醇的 C1~C4 单烷基醚; γ -丁内酯;二甲亚砜等。

[0190] 作为上述水溶性有机溶剂优选为:异丙醇、甘油、一、二或者三乙二醇、二丙二醇、2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、丁基卡必醇,更优选为异丙醇、甘油、二乙二醇、2-吡咯烷酮或者丁基卡必醇。

[0191] 这些可以单独或者混合使用。

[0192] 作为防腐防霉剂,例如可以列举出:有机硫类、有机氮硫类、有机卤素类、卤代芳基砜类、炔丙基碘类、N-卤代烷基硫类、苯并噻唑类、腈类、吡啶类、8-羟基喹啉类、异噻唑啉类、二硫醇类、氧化吡啶类、硝基丙烷类、有机锡类、酚类、季铵盐类、三嗪类、噻二嗪类、苯胺类、金刚烷类、二硫代氨基甲酸酯(盐)类、溴化茚酮类、溴乙酸苄酯类、无机盐类等化合物。

[0193] 作为有机卤素类化合物,可以列举出例如五氯酚钠。作为氧化吡啶类化合物,可以列举出例如 2-吡啶硫醇-1-氧化钠。作为异噻唑啉类化合物,例如可以列举出:1,2-苯并异噻唑啉-3-酮、2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮、

5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮氯化镁、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮氯化钙、2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮氯化钙等。

[0194] 作为其他防腐防霉剂,可以列举出:山梨酸钠、安息香酸钠、醋酸钠、奥麒化学公司生产商品名 ProxelTMGXL(S) 或者 ProxelTMXL-2(S) 等。

[0195] 此外,在本说明书中,上标“RTM”是指注册商标。

[0196] 作为 pH 调整剂,只要是在使油墨的保存稳定性提高的目的上,能够将油墨的 pH 控制在 6.0 ~ 11.0 的范围内的基团,则就能够使用任意的物质。例如可以列举出:二乙醇胺、三乙醇胺等烷醇胺;氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属氢氧化物;氢氧化铵(氨水);碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾等碱金属的碳酸盐;以及牛磺酸等氨基磺酸等。

[0197] 作为螯合试剂,例如可以列举出:乙二胺四乙酸二钠、次氨基三乙酸钠、羟乙基乙二胺三乙酸钠、二乙三胺五乙酸钠、尿嘧啶二乙酸钠等。

[0198] 作为防锈剂,例如可以列举出:酸性亚硫酸盐、硫代硫酸钠、巯基乙酸铵、二异丙基亚硝酸铵、季戊四醇四硝酸酯、二环己基亚硝酸铵等。

[0199] 作为紫外线吸收剂,例如可以列举出:二苯甲酮类化合物、苯并三唑类化合物、肉桂酸类化合物、三嗪类化合物、芪类化合物等。此外,也能够使用以苯并噁唑类化合物为代表的、吸收紫外线并发出荧光的化合物即所谓的荧光增白剂。

[0200] 作为粘度调整剂,可以列举出水溶性高分子化合物,例如可以列举出:聚乙烯醇、纤维素衍生物、聚胺、聚亚胺等。

[0201] 作为染料溶解剂,例如可以列举出:尿素、ε-己内酰胺、碳酸亚乙酯等。在这些中,优选尿素。

[0202] 褪色防止剂在提高图像的保存性的目的上使用。作为褪色防止剂,能够使用各种有机类以及金属络合物类的褪色防止剂。作为有机褪色防止剂,可以列举出:氢醌类、烷氧基苯酚类、二烷氧基苯酚类、苯酚类、苯胺类、胺类、茛满类、色满类、烷氧基苯胺类、杂环类等,作为金属络合物,可以列举出镍络合物、锌络合物等。

[0203] 作为表面张力调节剂,可以列举出表面活性剂,例如可以列举出:阴离子表面活性剂、两性表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂等。

[0204] 作为阴离子表面活性剂,可以列举出:烷基磺基羧酸盐、α-烯烃磺酸盐、聚氧乙烯烷基醚乙酸盐、N-酰基氨基酸及其盐、N-酰基甲基牛磺酸盐、烷基硫酸盐聚氧烷基醚硫酸盐、烷基硫酸盐聚氧乙烯烷基醚磷酸盐、松香酸皂、蓖麻油硫酸酯盐、月桂醇硫酸酯盐、烷基酚型磷酸酯、烷基型磷酸酯、烷基芳基磺酸盐、二乙基磺基琥珀酸盐、二乙基己基磺基琥珀酸盐、二辛基磺基琥珀酸盐等。

[0205] 作为阳离子表面活性剂,可以列举出:2-乙烯基吡啶衍生物、聚 4-乙烯基吡啶衍生物等。

[0206] 作为两性表面活性剂,可以列举出:月桂基二甲氨基乙酸甜菜碱、2-烷基-N-羧甲基-N-羟乙基咪唑啉鎓甜菜碱、椰油脂酰胺丙基二甲基氨基乙酸甜菜碱、聚辛基聚氨基乙基甘氨酸、咪唑啉衍生物等。

[0207] 作为非离子表面活性剂,可以列举出:聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯十二烷基苯基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯月桂基醚和聚氧乙烯烷基醚等醚类;聚氧乙烯油酸酯、聚氧乙烯二硬脂酸酯、山梨糖醇酐月桂酸酯、山梨糖醇酐单硬脂酸酯、

山梨糖醇酐单油酸酯、山梨糖醇酐倍半油酸酯、聚氧乙烯单油酸酯、聚氧乙烯硬脂酸酯等酯类；2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇等炔二醇类（例如，日信化学公司生产商品名 Surfynol^{RTM}104、82、465、Olfyn^{RTM}STG 等）等。

[0208] 作为消泡剂，可以根据需要而使用高氧化油类、甘油脂肪酸酯类、氟类、聚硅氧烷类化合物。

[0209] 这些油墨调制剂可以单独或者混合使用。此外，本发明的油墨的表面张力通常为 25mN/m ~ 70mN/m，优选为 25mN/m ~ 60mN/m。此外，本发明的油墨的粘度优选调整为 30mPa·s 以下，更优选 20mPa·s 以下。

[0210] 在制造本发明的油墨组合物时，使所含有的各成分溶解的顺序没有特别限制。用于油墨组合物调制的水优选离子交换水、蒸馏水等金属离子等杂质少的水。此外，可以根据需要而使用膜过滤器等进行精密过滤而除去夹杂物。尤其是在作为喷墨记录用的油墨而使用时，优选进行精密过滤。进行精密过滤的过滤器的孔径通常为 1 μm ~ 0.1 μm，优选为 0.8 μm ~ 0.1 μm。

[0211] 本发明的油墨组合物不仅能够用于形成单色图像，而且也能够用于形成全彩色图像。为了形成全彩色图像，可以作为与品红色油墨、黄色油墨的三原色油墨组使用，也可以作为进一步向其中加入了黑色油墨的四色油墨组使用。此外，为了形成更高精细的图像，也能够作为与淡品红色油墨、蓝色油墨、绿色油墨、橘色油墨、深黄色油墨、灰色油墨等并用后的油墨组使用。作为用于与本发明的油墨组合物并用的各色的油墨组的色素，可以列举出各色的公知的色素。

[0212] 作为公知的黄色色素，可以列举出：具有芳基和 / 或者杂芳基的偶氮类色素；苯亚甲基色素、单次甲基氧杂菁 (Oxono1) 色素等次甲基类色素；萘醌色素、蒽醌色素等醌类色素；喹酞酮类色素、硝基 / 亚硝基类色素、吡啶类色素、吡啶酮类色素等。

[0213] 作为公知的品红色色素，例如可以列举出：具有芳基和 / 或者杂芳基的偶氮类色素；偶氮次甲基类色素；亚芳基色素、苯乙烯基色素、份菁色素、菁色素、氧杂菁 (Oxono1) 色素等次甲基类色素；二苯基甲烷色素、三苯基甲烷色素、咕吨色素等碳鎓离子色素；萘醌、蒽醌、蒽吡啶酮等醌类色素；二噁嗪色素等缩合多环类色素等。

[0214] 作为公知的黑色色素，可以列举出：双偶氮、三偶氮或者四偶氮等偶氮类色素；硫化染料；以及碳黑的分散体等。

[0215] 本发明的油墨组合物能够用于印花、复印、标记、笔记、制图、印章等各种记录用途，而特别适合于喷墨记录。

[0216] 本发明的喷墨记录方法是一种如下这样的方法：将本发明的油墨组合物用作油墨，根据记录信号而向该油墨供给能量，使该油墨的油墨滴喷出，进而使其附着在各种被记录材料即普通纸、树脂涂布纸、喷墨专用纸、光泽纸、光泽膜、电子照相通用纸、纤维或者布（纤维素、尼龙、羊毛等）、玻璃、金属、陶瓷器、皮革等上而进行记录，形成图像。

[0217] 在形成喷墨记录图像时，出于赋予图像光泽性或者耐水性，或者改善耐候性的目的，可以使用聚合物微粒子分散物（也称作聚合物胶乳）。

[0218] 关于向被记录材料赋予聚合物胶乳的时期，既可以是向被记录材料赋予油墨之前，也可以为之后，并且也可以为同时。

[0219] 换言之,既可以在含有聚合物胶乳的被记录材料上用本发明的油墨组合物进行记录,也可以在该油墨组合物中含有聚合物胶乳。或者,在利用该油墨组合物向被记录材料进行记录之前或者之后,可以将聚合物胶乳以单独的液状物的形式赋予给被记录材料。

[0220] 本发明的着色体是指利用 i) 本发明的色素或者其盐、ii) 含有本发明的色素的油墨组合物以及 iii) 本发明的喷墨记录方法中的任一种而被着色的物质。作为被着色的物质,并没有特别限制,可以列举出例如纸、膜等信息传递用片材、纤维或者布(纤维素、尼龙、羊毛等)、皮革、彩色滤光片用基材等,在这些中优选信息传递用片材。

[0221] 作为信息传递用片材,表面被处理过的是优选的,具体而言,在纸、合成纸、膜等基材上设置有油墨接受层的是优选的。油墨接受层可以通过例如在上述基材上浸渍或者涂布阳离子类聚合物的方法、将多孔质二氧化硅、氧化铝溶胶、特殊陶瓷等能够吸收油墨中的色素的无机微粒与聚乙烯醇或者聚乙烯吡咯烷酮等亲水性聚合物一起涂布在所述基材表面上的方法等而设置。

[0222] 设有这种油墨接受层的信息传递用片材通常称作喷墨专用纸(膜)、光泽纸(膜)等。其中,一般认为容易受到臭氧气体等空气中具有氧化作用的气体的影响的是将多孔质二氧化硅、氧化铝溶胶或者特殊陶瓷等能够吸收油墨中的色素的无机微粒涂布在基材表面上的类型的喷墨专用纸。

[0223] 作为能够以市售品的方式购入的上述专用纸的代表性的示例有:佳能(株式会社)生产的商品名为相片纸/光泽专业“铂等级”、相片纸/光泽金色(gold)的专用纸;精工爱普生(株式会社)生产的商品名为相片纸 Crispia(高光泽)、相片纸(光泽)、亚光纸的专用纸;日本惠普(株式会社)生产的商品名为高级相片用纸(光泽)的专用纸;以及兄弟(株式会社)生产的商品名为超高级光泽相纸(Premium Plus Glossy Photo paper)的专用纸等。此外,普通纸也当然能够利用,具体而言,可以列举出佳能(株式会社)生产的商品名为PB纸GF500的普通纸;精工爱普生(株式会社)生产的商品名为高级双面普通纸的普通纸等,而作为本发明的油墨组合物的用途,并非限于这些专用纸等。

[0224] 在采用本发明的喷墨记录方法在上述的被记录材料上进行记录时,只要将例如含有上述油墨组合物的容器装填在喷墨打印机的规定位置上,再采用上述的记录方法进行记录就可以。

[0225] 作为喷墨打印机,可以列举出例如利用了机械振动的压电式打印机、利用了通过加热产生的气泡的 Bubble Jet(注册商标)方式的打印机等,但本发明的油墨组合物并不限于这些喷出方式,能够以任何的方式来使用。

[0226] 本发明的油墨组合物在储藏中不会沉淀、分离。此外,在将该油墨组合物用于喷墨记录时,也不会堵塞喷射器(油墨头)。本发明的油墨组合物即使在由连续式喷墨打印机进行的时间较长且一定的再循环下的记录、由按需方式喷墨打印机进行的间歇性记录等中,也不会发生物理性质的变化。

[0227] 含有本发明的四氮杂卟啉色素的油墨组合物是鲜明的青色,作为青色油墨具有良好的色相,同时在长时间保存后也没有固体析出、物性变化、颜色变化等,储藏稳定性良好。此外,利用本发明的油墨组合物得到的记录图像印字浓度高,能够降低油墨中的色素浓度,因而具有成本减少这样的产业上的优势性。并且,记录图像的耐光性、耐水性、耐臭氧性、耐湿性等各种牢固性、尤其是耐臭氧性优良。并且,通过使用浓淡各异的青色油墨,并将其与

黄色、品红色以及另外根据需要与绿色、红色、橙色、蓝色等油墨组合使用,也能够表现较广的可见范围的色调。

[0228] 因而,本发明的四氮杂卟啉色素以及含有该色素的油墨组合物,作为喷墨记录用的青色色素和青色油墨是极其有用的。

[0229] 实施例

[0230] 下面,将通过实施例更具体地说明本发明。此外,如果没有特别说明,本文中写有“份”和“%”的均为质量基准。此外,如无特别注明,反应、结晶等各操作均是在搅拌下进行的基团。此外,用于合成反应的“商品名 LEOCOL TD-90 以及 TD-50”均为狮王株式会社生产的表面活性剂。

[0231] 此外,在通过一次的合成反应未得到目标化合物的需要量时,重复进行了相同的反应,直至得到需要量为止。

[0232] 在实施例中合成的、由上述式 (1) 表示的本发明的色素都是像上述那样含有异构体等的混合物,关于收量,也包括该异构体等。此外,如无特别注明,非取代和取代的氨磺酰基在本发明的色素中的取代位置都是在四氮杂卟啉环的 α 位和 β 位取代的混合物。

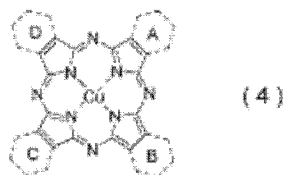
[0233] 此外,对在实施例中得到的本发明和比较用的色素测定了最大吸收波长 ($\lambda_{\max}$) 的情况都记载了在 pH 7~9 的水溶液中的测定值。此时的 pH 调整使用了氢氧化钠水溶液。

[0234] [实施例 1]

[0235] 工序 1 : 下述式 (4) 的环 A 至 D 中 1.37 个为在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环、其余 2.63 个为苯环时所表示的化合物的合成。

[0236] [化 6]

[0237]

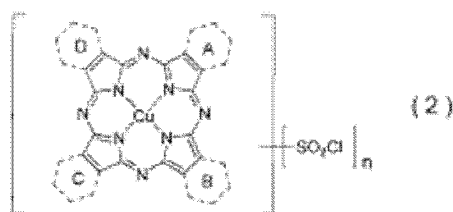


[0238] 向环丁砜 375 份中加入无水邻苯二甲酸 29.16 份、喹啉酸 17.23 份、尿素 108 份、氯化铜 (II) 10.1 份以及钼酸铵 1.5 份,升温至 200℃,在该温度下使它们反应了 5 个小时。反应结束后,冷却至 65℃,加入 DMF (N,N-二甲基甲酰胺) 50 份,过滤分离了析出的固体。用 DMF 50 份洗涤所得到的固体,得到了湿滤饼 75.1 份。将所得到的湿滤饼加入到 DMF 450 份中,升温至 110℃,在该温度下使其反应了 1 个小时。过滤分离析出的固体,用水 200 份洗涤,得到了湿滤饼。将所得到的湿滤饼加入到 5% 盐酸 450 份中,升温至 60℃,在该温度下搅拌了 1 个小时。过滤分离析出的固体,用水 200 份洗涤,得到了湿滤饼。将所得到的湿滤饼加入到 5% 氨水 450 份中,在 60℃ 下搅拌了 1 个小时,过滤分离析出的固体,用水 200 份洗涤,得到了湿滤饼 78.6 份。在 80℃ 下干燥所得到的湿滤饼,以青色固体的形式得到了目标化合物 23.1 份。

[0239] 工序 2 : 下述式 (2) 的环 A 至 D 中 1.37 个为在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环、其余 2.63 个为苯环、n 为 2.63 的化合物的合成。

[0240]

[化 7]

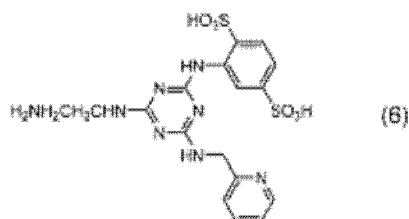


[0241] 在室温下,向氯磺酸 46.2 份中以不超过 60℃ 的方式缓慢地加入由上述工序 1 得到的式 (4) 的化合物 5.8 份,然后,在 140℃ 下使它们反应了 4 个小时。将所得到的反应液冷却至 70℃,用 30 分钟滴加亚硫酸氯 17.9 份,在 70℃ 下再使它们反应了 3 个小时。将反应液冷却至 30℃ 以下,缓慢地倒入至冰水 800 份中,通过过滤分离析出的固体,并用冷水 200 份洗涤,从而得到了目标化合物的湿滤饼 33.0 份。

[0242] 工序 3:由下述式 (6) 表示的有机胺(在上述式 (3) 中,E 为亚乙基、X 为 2,5-二磺基苯胺基、a 为 1、基团 F 为 2-吡啶基、R 为氢原子的有机胺)的合成。

[0243]

[化 8]



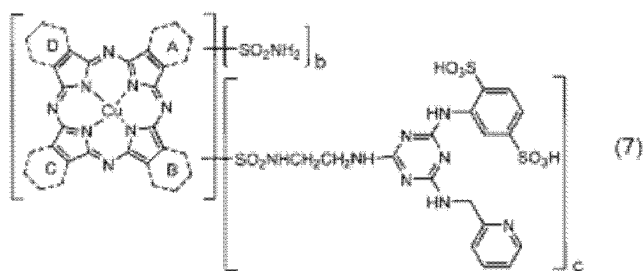
[0244] 在冰水 200 份中加入三聚氰氯 18.4 份、商品名 LEOCOL TD-50 (0.1 份),在 10℃ 以下搅拌了 30 分钟。接着,加入 2,5-二磺基苯胺(使用纯度 88.4% 的市售品)31.7 份,一边用 10% 氢氧化钠水溶液调节为 pH 2.8 ~ 3.0,一边在 0℃ ~ 10℃ 下进行了 2 个小时的反应,再一边调节为 pH 2.8 ~ 3.0,一边在 25℃ ~ 30℃ 下进行了 1 个小时的反应。向该反应液中加入 2-氨基甲基吡啶 10.8 份,一边用 10% 氢氧化钠水溶液调节为 pH 6.0 ~ 6.5,一边在 25℃ ~ 30℃ 下进行了 1 个小时的反应,在 40℃ ~ 45℃ 下进行了 2.5 个小时的反应,得到了含有二次缩合物的反应液。

[0245] 向冰 150 份中加入乙二胺 60.1 份,在所得到的液体中缓慢地加入如上述那样得到的含有二次缩合物的反应液,在室温下搅拌了 1 个小时。向所得到的液体中加入冰 150 份、浓盐酸 210 份,调整为 pH 1.0。此时,液量为 950 份。向该液中加入氯化钠 190 份,并搅拌一夜使固体析出。过滤分离析出的固体,得到了湿滤饼 244.1 份。将所得到的湿滤饼加入到水 270 份中,用 10% 氢氧化钠水溶液调整为 pH 9.0 并使滤饼溶解。此时,液量为 550 份。用浓盐酸将该溶液调整为 pH 1.0,加入氯化钠 120 份,搅拌了一夜使固体析出。过滤分离析出的固体,得到了湿滤饼 64.4 份。将所得到的湿滤饼加入到甲醇 255 份、水 45 份的混合溶剂中,在 50℃ 下搅拌了 2 个小时,然后过滤分离析出的固体,得到了湿滤饼 39.8 份。使所得到的湿滤饼干燥,得到了作为目标的、由式 (6) 表示的有机胺 20.9 份的白色粉末。

[0246] 工序 4:由下述式 (7) 表示的本发明的四氮杂卟啉色素(在上述式 (1) 的环 A 至 D 中 1.37 个为在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环、其余 2.63 个为苯环、E 为亚乙基、X 为 2,5-二

磺基苯胺基、a 为 1、b 为 1.83、c 为 0.80、基团 F 为 2-吡啶基、R 为氢原子的色素) 的合成。
[0247]

[化 9]



[0248] 向冰水 120 份中加入由上述工序 2 得到的式 (2) 的湿滤饼 33.0 份,在 5℃以下搅拌悬浮。10 分钟后,一边保持 10℃以下,一边将在上述工序 3 中得到的由式 (6) 表示的有机胺 5.1 份溶解于 28%氨水 1 份和水 40 份的混合液中所得到的溶液添加到上述悬浮液中,再一边用 28%氨水保持 pH 9.0,一边使其反应。保持着该 pH,用 1 个小时升温至 20℃,在该温度下再使其反应了一夜。此时的反应液的液量为 250 份。将反应液升温至 50℃,加入氯化钠 25 份之后搅拌了 10 分钟,然后,用 20 分钟利用浓盐酸调整为 pH 1.6,过滤分离析出的固体,再用 10%氯化钠水溶液 100 份洗涤,由此得到了湿滤饼 91.4 份。将所得到的湿滤饼加入到水 200 份中,用 25%氢氧化钠水溶液调整为 pH 9.0,形成为溶液。此时的液量为 295 份。将该溶液升温至 50℃,加入氯化钠 30 份,再搅拌了 10 分钟,然后,用浓盐酸调整为 pH 3.0,过滤分离析出的固体,再用 10%氯化钠水溶液 100 份洗涤,得到了湿滤饼 87.1 份。将所得到的湿滤饼加入到甲醇 255 份和水 45 份的混合液中之后,在 50℃下搅拌了 1 个小时,然后过滤分离析出的固体,得到了湿滤饼 50.7 份。将得到的湿滤饼干燥,以青色粉末的形式得到了由式 (7) 表示的本发明的色素的游离酸 9.95 份。

[0249] $\lambda_{\max}$:602nm。

[0250] [实施例 2]

[0251] 工序 1:由上述式 (7) 表示的本发明的四氮杂卟啉色素(在上述式 (1) 的环 A 至 D 中 1.37 个为在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环、其余 2.63 个为苯环、E 为亚乙基、X 为 2,5-二磺基苯胺基、a 为 1、b 为 1.43、c 为 1.20、基团 F 为 2-吡啶基、R 为氢原子的色素) 的合成。

[0252] 向冰水 200 份中加入通过与实施例 1 的工序 2 同样操作而得到的湿滤饼 33.0 份,在 5℃以下搅拌悬浮。10 分钟后,一边保持 10℃以下,一边将在 28%氨水 1 份和水 30 份的混合液中溶解了由实施例 1 的工序 3 得到的式 (6) 的有机胺 7.7 份的溶液加入到该悬浮液中,再一边用 28%氨水保持 pH 9.0,一边使其反应。保持着该 pH,升温至 20℃,在该温度下再使其反应了一夜。此时的液量为 290 份。将反应液升温至 60℃,加入氯化钠 27.5 份,搅拌了 10 分钟之后,用浓盐酸调整为 pH 1.0,过滤分离析出的固体,用 10%氯化钠水溶液 100 份洗涤,得到了湿滤饼 85.2 份。通过将所得到的湿滤饼加入到水 200 份中,用 25%氢氧化钠水溶液调整为 pH9.0,形成为溶液。此时的液量为 300 份。将该溶液升温至 50℃,加入氯化钠 30 份,再搅拌了 10 分钟,然后,用浓盐酸调整为 pH 1.0,过滤分离析出的固体,再用 10%氯化钠水溶液 100 份洗涤,得到了湿滤饼 59.6 份。将所得到的湿滤饼加入到甲醇 255 份和水 45 份的混合液中之后,在 50℃下搅拌了 1 个小时,然后过滤分离析出的固体,得到了湿滤饼 41.2 份。将所得到的湿滤饼干燥,以青色粉末的形式得到了 b 和 c 值与实施例 1 不

同的、由上述式 (7) 表示的色素的游离酸 10.5 份。

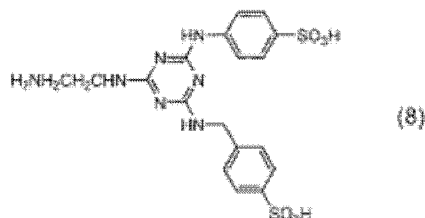
[0253] $\lambda_{\max}$: 604nm。

[0254] [实施例 3]

[0255] 工序 1: 由下述式 (8) 表示的有机胺 (在上述式 (3) 中, E 为亚乙基、X 为 4- 磺基苯胺基、a 为 1、基团 F 为苯基、R 为 4- 磺基的有机胺) 的合成。

[0256] [化 10]

[0257]



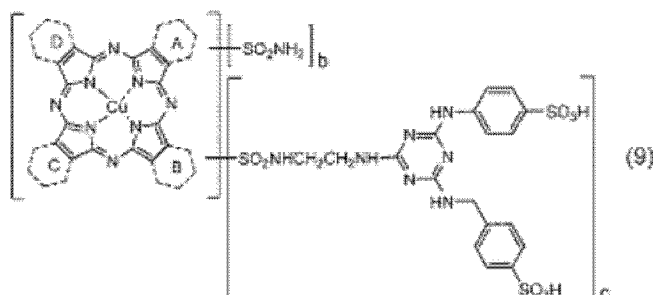
[0258] 在冰水 100 份中加入三聚氰氯 18.4 份、商品名 LEOCOL TD-90 (0.05 份), 在 10℃ 以下搅拌了 30 分钟。接着, 加入 4- 对氨基苯磺酸 19.5 份, 一边用 10% 氢氧化钠水溶液调整为 pH 2.0 ~ 2.5, 一边在 0℃ ~ 10℃ 下进行了 2 个小时反应, 在 25℃ ~ 30℃ 下进行了 1 个小时反应。接着, 向该反应液中加入苄胺基磺酸 21.0 份, 一边用 10% 氢氧化钠水溶液调节为 pH 7.0 ~ 8.0, 一边在 25℃ ~ 30℃ 下进行一夜的反应, 得到了含有二次缩合物的反应液。

[0259] 向冰 120 份中加入乙二胺 60.1 份, 在所得到的水溶液中缓慢地加入如上述那样得到的含有二次缩合物的反应液, 在室温下搅拌了 1 个小时。向该溶液中加入冰 150 份、浓盐酸 210 份, 并调整为 pH 1.0。此时, 液量为 830 份。向该反应液中加入氯化钠 190 份, 并搅拌了一夜, 使固体析出。过滤分离析出的固体, 得到了湿滤饼 70.4 份。将所得到的湿滤饼加入到水 550 份中, 用 10% 氢氧化钠水溶液调整为 pH 9.0 并使滤饼溶解。此时, 液量为 630 份。用浓盐酸将该溶液调整为 pH 1.0, 加入氯化钠 140 份, 并搅拌了一夜, 使固体析出。过滤分离析出的固体, 得到了湿滤饼 27.2 份。将所得到的湿滤饼加入到甲醇 255 份、水 45 份的混合溶剂中, 在 50℃ 下搅拌了 1 个小时, 然后过滤分离析出的固体, 得到了湿滤饼 42.2 份。使所得到的湿滤饼干燥, 得到了作为目标的、由式 (8) 表示的有机胺 16.3 份的白色粉末。

[0260] 工序 2: 由下述式 (9) 表示的本发明的四氮杂卟啉色素 (在上述式 (1) 的环 A 至 D 中 1.37 个为在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环、其余 2.63 个为苯环、E 为亚乙基、X 为 4- 磺基苯胺基、a 为 1、b 为 1.83、c 为 0.80、基团 F 为苯基、R 为 4- 磺基的色素) 的合成。

[0261] [化 11]

[0262]



[0263] 向冰水 200 份中加入通过与实施例 1 的工序 2 同样操作而得到的湿滤饼 33.0 份, 在 5℃ 以下搅拌悬浮。10 分钟后, 一边保持 10℃ 以下, 一边将在 28% 氨水 1 份和水 40 份的混合液中溶解了由上述工序 1 得到的式 (8) 的有机胺 4.5 份的溶液加入到该悬浮液中, 再一边用 28% 氨水保持 pH 9.0, 一边使其反应。保持着该 pH, 升温至 20℃, 在该温度下再使其反应了一夜。此时的液量为 300 份。将反应液升温至 50℃, 加入氯化钠 41.3 份, 搅拌了 10 分钟之后, 用浓盐酸调整为 pH 1.0, 过滤分离析出的固体, 用 20% 氯化钠水溶液 100 份洗涤, 得到了湿滤饼 58.1 份。通过将所得到的湿滤饼加入到水 235 份中, 再用 25% 氢氧化钠水溶液调整为 pH 9.0, 形成了溶液。此时的液量为 300 份。将该溶液升温至 50℃, 加入氯化钠 50 份, 再搅拌了 30 分钟, 然后, 用浓盐酸调整为 pH 1.0, 过滤分离析出的固体, 再用 20% 氯化钠水溶液 100 份洗涤, 得到了湿滤饼 42.9 份。将所得到的湿滤饼加入到水 40 份、甲醇 80 份和异丙醇 40 份的混合液中之后, 在 50℃ 下搅拌了 1 个小时, 然后过滤分离析出的固体, 得到了湿滤饼 27.0 份。将所得到的湿滤饼干燥, 以青色粉末的形式得到了由上述式 (9) 表示的色素的游离酸 10.4 份。

[0264] $\lambda_{\max}$: 602nm。

[0265] [实施例 4]

[0266] 工序 1: 在上述式 (4) 的环 A 至 D 中 1.20 个为在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环、其余 2.80 个为苯环时所表示的化合物的合成。

[0267] 向环丁砜 375 份中加入无水邻苯二甲酸 31.11 份、喹啉酸 15.04 份、尿素 108 份、氯化铜 (II) 10.1 份以及钼酸铵 1.5 份, 升温至 200℃, 在该温度下使它们反应了 5 个小时。反应结束后, 冷却至 65℃, 加入 DMF 50 份, 过滤分离了析出的固体。用 DMF 50 份洗涤所得到的固体, 得到了湿滤饼 75.1 份。将所得到的湿滤饼加入到 DMF 450 份中, 升温至 110℃, 在该温度下使其反应了 1 个小时。过滤分离析出的固体, 用水 200 份洗涤, 得到了湿滤饼。将所得到的湿滤饼加入到 5% 盐酸 450 份中, 升温至 60℃, 在该温度下搅拌了 1 个小时。过滤分离析出的固体, 用水 200 份洗涤, 得到了湿滤饼。将所得到的湿滤饼加入到 5% 氨水 450 份中, 在 60℃ 下搅拌了 1 个小时, 过滤分离析出的固体, 用水 200 份洗涤, 得到了湿滤饼 78.6 份。在 80℃ 下干燥所得到的湿滤饼, 以青色固体的形式得到了目标化合物 24.9 份。

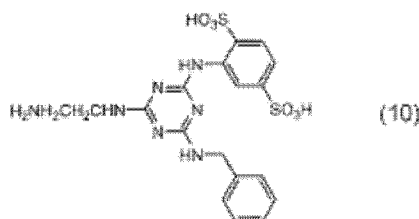
[0268] 工序 2: 在上述式 (2) 的环 A 至 D 中 1.20 个为在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环、其余 2.80 个为苯环、n 为 2.80 的化合物的合成。

[0269] 在室温下, 向氯磺酸 46.2 份中以不超过 60℃ 的方式缓慢地加入由实施例 1 的工序 1 得到的式 (4) 的化合物 5.8 份, 然后, 在 140℃ 下使它们反应了 4 个小时。将所得到的反应液冷却至 70℃, 用 30 分钟滴加亚硫酸氯 17.9 份, 在 70℃ 下再使它们反应了 3 个小时。将反应液冷却至 30℃ 以下, 缓慢地倒入至冰水 800 份中, 通过过滤分离析出的固体, 并用冷水 200 份洗涤, 得到了目标化合物的湿滤饼 38.2 份。

[0270] 工序 3: 由下述式 (10) 表示的有机胺 (在上述式 (3) 中, E 为亚乙基、X 为 2,5- 二磺基苯胺基、a 为 1、基团 F 为苯基、R 为氢原子的有机胺) 的合成。

[0271]

[化 12]



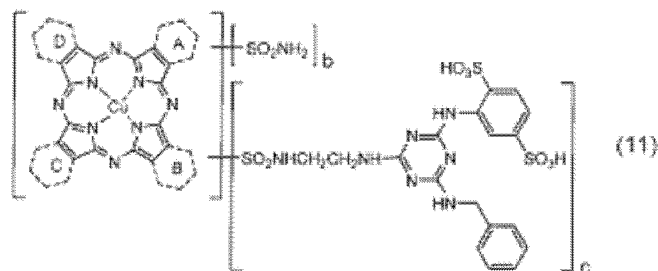
[0272] 在冰水 100 份中加入三聚氰氯 18.4 份、商品名 LEOCOL TD 90 (0.05 份), 在 10℃ 以下搅拌了 30 分钟。接着, 加入 2,5-二磺基苯胺 (使用纯度 88.4% 的市售品) 31.7 份, 一边用 10% 氢氧化钠水溶液调节为 pH 2.0 ~ 3.0, 一边在 0℃ ~ 10℃ 下进行了 2 个小时的反应, 在 25℃ ~ 30℃ 下进行了 1 个小时的反应。接着, 向该反应液中加入苄胺 10.9 份, 一边用 10% 氢氧化钠水溶液调节为 pH 7.0 ~ 8.0, 一边在 25 ~ 30℃ 下进行了 1 个小时的反应, 在 30℃ ~ 40℃ 下进行了 1 个小时的反应, 得到了含有二次缩合物的反应液。

[0273] 向冰 120 份中加入乙二胺 60.1 份, 在所得到的水溶液中缓慢地加入如上述那样得到的含有二次缩合物的反应液, 在室温下搅拌了 1 个小时。向该溶液中加入冰 150 份、浓盐酸 200 份, 并调整为 pH 1.0。此时, 液量为 700 份。向该反应液中加入氯化钠 140 份, 并搅拌一夜, 使固体析出。过滤分离析出的固体, 得到了湿滤饼 70.0 份。将所得到的湿滤饼加入到水 280 份中, 用 10% 氢氧化钠水溶液调整为 pH 9.0 并使滤饼溶解。此时, 液量为 360 份。用浓盐酸将该溶液调整为 pH 1.0, 加入氯化钠 70 份, 并搅拌了一夜, 使固体析出。过滤分离析出的固体, 得到了湿滤饼 60.3 份。将所得到的湿滤饼加入到甲醇 255 份、水 45 份的混合溶剂中, 在 50℃ 下搅拌了 1 个小时, 然后过滤分离析出的固体, 得到了湿滤饼 50.3 份。使所得到的湿滤饼干燥, 得到了作为目标的、由式 (10) 表示的有机胺 15.3 份的白色粉末。

[0274] 工序 4: 由下述式 (11) 表示的本发明的四氮杂卟啉环色素 (在上述式 (1) 的环 A 至 D 中 1.20 个为在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环、其余 2.80 个为苯环、E 为亚乙基、X 为 2,5-二磺基苯胺基、a 为 1、b 为 1.60、c 为 1.20、基团 F 为苯基、R 为氢原子的色素) 的合成。

[0275] [化 13]

[0276]



[0277] 向冰水 200 份中加入由上述工序 2 得到的湿滤饼 38.2 份, 在 5℃ 以下搅拌悬浮。10 分钟后, 一边保持 10℃ 以下, 一边将在 28% 氨水 1.5 份和水 40 份的混合液中溶解了由上述工序 3 得到的式 (10) 的有机胺 7.4 份的溶液加入到该悬浮液中, 一边用 28% 氨水保持 pH 9.0, 一边使其反应。保持着该 pH, 升温至 20℃, 在该温度下再使其反应了一夜。此时的液量为 300 份。将该反应液升温至 50℃, 加入氯化钠 51 份, 再搅拌了 30 分钟, 然后, 用浓盐酸调整为 pH 1.0, 过滤分离析出的固体, 再用 20% 氯化钠水溶液 100 份洗涤, 得到了湿滤饼 27.1 份。通过将所得到的湿滤饼加入到水 191 份中, 再用 25% 氢氧化钠水溶液调整为 pH

9.0, 形成了溶液。此时的液量为 270 份。将该溶液升温至 50℃, 加入氯化钠 50 份, 再搅拌了 30 分钟, 然后, 用浓盐酸调整为 pH 4.0, 过滤分离析出的固体, 再用 20% 氯化钠水溶液 100 份洗涤, 得到了湿滤饼 21.4 份。将所得到的湿滤饼加入到异丙醇 160 份和水 40 份的混合液中, 在 50℃ 下搅拌了 1 个小时之后, 得到了湿滤饼 15.7 份。将得到的湿滤饼干燥, 以青色粉末的形式得到了由上述式 (11) 表示的本发明的色素的游离酸 11.2 份。

[0278] $\lambda_{\max}$: 605nm。

[0279] [实施例 5]

[0280] 工序 1: 由上述式 (11) 表示的本发明的四氮杂卟啉环色素 (在上述式 (1) 的环 A 至 D 中 1.37 个为在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环、其余 2.63 个为苯环、E 为亚乙基、X 为 2, 5- 二磺基苯胺基、a 为 1 的整数、b 为 1.43、c 为 1.20、基团 F 为苯基、R 为氢原子的色素) 的合成。

[0281] 向冰水 200 份中加入通过与实施例 1 的工序 2 同样操作而得到的湿滤饼 33.0 份, 在 5℃ 以下搅拌悬浮。10 分钟后, 一边保持 10℃ 以下, 一边将在 28% 氨水 1 份和水 40 份的混合液中溶解了由实施例 4 的工序 3 得到的式 (10) 的有机胺 7.4 份的溶液加入到该悬浮液中, 一边用 28% 氨水保持 pH 9.0, 一边使其反应。保持着该 pH, 升温至 20℃, 在该温度下再使其反应了一夜。此时的液量为 300 份。将反应液升温至 50℃, 加入氯化钠 55.0 份, 搅拌了 10 分钟之后, 用浓盐酸调整为 pH 1.0, 过滤分离析出的固体, 用 20% 氯化钠水溶液 100 份洗涤, 得到了湿滤饼 31.2 份。通过将所得到的湿滤饼加入到水 240 份中, 用 25% 氢氧化钠水溶液调整为 pH 9.0, 形成了溶液。此时的液量为 280 份。将该溶液升温至 50℃, 加入氯化钠 55 份, 再搅拌了 30 分钟, 然后, 用浓盐酸调整为 pH 1.0, 过滤分离析出的固体, 再用 20% 氯化钠水溶液 100 份洗涤, 得到了湿滤饼 25.1 份。将所得到的湿滤饼加入到水 40 份和异丙醇 160 份的混合液之后, 在 50℃ 下搅拌了 1 个小时, 然后过滤分离析出的固体, 得到了湿滤饼 30.0 份。将所得到的湿滤饼干燥, 以青色粉末的形式得到了由上述式 (11) 表示的色素的游离酸 10.4 份。

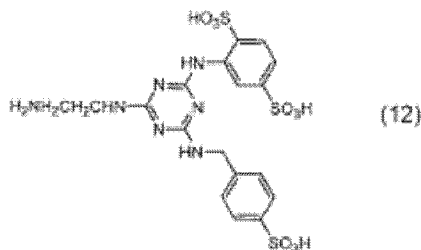
[0282] $\lambda_{\max}$: 604nm。

[0283] [实施例 6]

[0284] 工序 1: 由下述式 (12) 表示的有机胺 (在上述式 (3) 中, E 为亚乙基、X 为 2, 5- 二磺基苯胺基、a 为 1 的整数、基团 F 为苯基、R 为磺基的有机胺) 的合成。

[0285]

[化 14]



[0286] 向冰水 100 份中加入三聚氰氯 18.4 份、商品名 LEOCOL TD-50 (0.1 份), 在 10℃ 以下搅拌了 30 分钟。接着, 加入 2, 5- 二磺基苯胺 (使用纯度 88.4% 的市售品) 31.7 份, 一边用 10% 氢氧化钠水溶液调节为 pH 2.0 ~ 3.0, 一边在 0℃ ~ 10℃ 下进行了 2 个小时的反应,

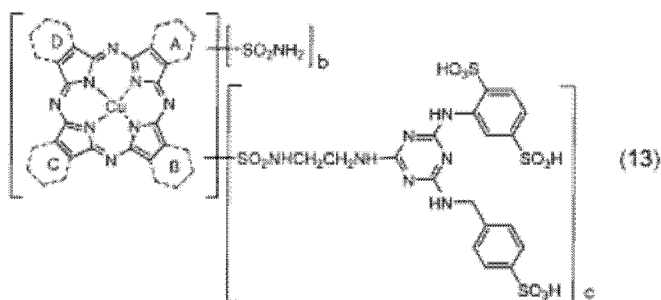
在 25℃～30℃下进行了 1 个小时的反应。接着,向该反应液中加入苄胺基磺酸 21.0 份,一边用 10%氢氧化钠水溶液调节为 pH 7.0～8.0,一边在 25℃～30℃下进行了 1 个小时反应,在 30℃～40℃下进行了 1 个小时反应,得到了含有二次缩合物的反应液。

[0287] 向冰 120 份中加入乙二胺 60.1 份,在所得到的水溶液中缓慢地加入如上述那样得到的含有二次缩合物的反应液,在室温下搅拌了 1 个小时。向该溶液中加入冰 200 份、浓盐酸 200 份,调整为 pH 1.0。此时,液量为 800 份。向该反应液中加入氯化钠 200 份,并搅拌一夜,使固体析出。过滤分离析出的固体,得到了湿滤饼 153.0 份。将所得到的湿滤饼加入到水 300 份中,用 10%氢氧化钠水溶液调整为 pH 9.0 并使滤饼溶解。此时,液量为 460 份。用浓盐酸将该溶液调整为 pH 1.0,加入氯化钠 80 份,并搅拌了一夜,使固体析出。过滤分离析出的固体,得到了湿滤饼 61.2 份。将所得到的湿滤饼加入到甲醇 160 份、水 40 份的混合溶剂中,在 50℃下搅拌了 1 个小时,然后过滤分离析出的固体,得到了湿滤饼 134.0 份。使所得到的湿滤饼干燥,得到了作为目标的、由式 (12) 表示的有机胺 24.5 份的白色粉末。

[0288] 工序 2:由下述式 (13) 表示的本发明的四氮杂卟啉环色素(在上述式 (1) 的环 A 至 D 中 1.20 个为在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环、其余 2.80 个为苯环、E 为亚乙基、X 为 2,5-二磺基苯胺基、a 为 1 的整数、b 为 1.60、c 为 1.20、基团 F 为苯基、R 为 4-磺基的色素)的合成。

[0289]

[化 15]



[0290] 向冰水 200 份中加入通过与实施例 4 的工序 2 同样操作而得到的湿滤饼 33.0 份,在 5℃以下搅拌悬浮。10 分钟后,一边保持 10℃以下,一边将在 28%氨水 1 份和水 40 份的混合液中溶解了由上述工序 1 得到的式 (12) 的有机胺 9.8 份的溶液加入到该悬浮液中,一边用 28%氨水保持 pH 9.0,一边使其反应。保持着该 pH,升温至 20℃,在该温度下再使其反应了一夜。此时的液量为 310 份。将反应液升温至 50℃,加入氯化钠 50.0 份,搅拌了 10 分钟之后,用浓盐酸调整为 pH 1.0,过滤分离析出的固体,用 20%氯化钠水溶液 100 份洗涤,得到了湿滤饼 100.0 份。通过将所得到的湿滤饼加入到水 180 份中,用 25%氢氧化钠水溶液调整为 pH 9.0,形成了溶液。此时的液量为 300 份。将该溶液升温至 50℃,加入氯化钠 55 份,再搅拌了 30 分钟,然后,用浓盐酸调整为 pH 1.0,过滤分离析出的固体,再用 20%氯化钠水溶液 100 份洗涤,得到了湿滤饼 69.4 份。将所得到的湿滤饼加入到水 40 份和甲醇 160 份的混合液之中,在 50℃下搅拌了 1 个小时,然后过滤分离析出的固体,得到了湿滤饼 45.2 份。将所得到的湿滤饼干燥,以青色粉末的形式得到了由上述式 (13) 表示的本发明的色素的游离酸 11.4 份。

[0291] $\lambda_{\max}$:600nm。

[0292] [实施例 7]

[0293] 工序 1:在上述式 (4) 的环 A 至 D 中 1.00 个为在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环、其余 3.00 个为苯环时所表示的化合物的合成。

[0294] 向环丁砜 375 份中加入无水邻苯二甲酸 33.32 份、喹啉酸 10.08 份、尿素 108 份、氯化铜 (II) 10.1 份以及钼酸铵 1.5 份,升温至 200℃,在该温度下使它们反应了 5 个小时。反应结束后,冷却至 65℃,加入 DMF 50 份,过滤分离了析出的固体。用 DMF 50 份洗涤所得到的固体,得到了湿滤饼 75.1 份。将所得到的湿滤饼加入到 DMF 450 份中,升温至 110℃,在该温度下使其反应了 1 个小时。过滤分离析出的固体,用水 200 份洗涤,得到了湿滤饼。将所得到的湿滤饼加入到 5% 盐酸 450 份中,升温至 60℃,在该温度下搅拌了 1 个小时。过滤分离析出的固体,用水 200 份洗涤,得到了湿滤饼。将所得到的湿滤饼加入到 5% 氨水 450 份中,在 60℃ 下搅拌了 1 个小时,过滤分离析出的固体,用水 200 份洗涤,得到了湿滤饼 78.6 份。在 80℃ 下干燥所得到的湿滤饼,以青色固体的形式得到了目标化合物 25.2 份。

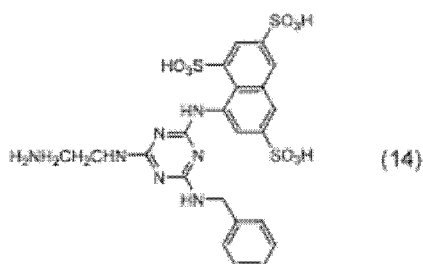
[0295] 工序 2:在上述式 (2) 的环 A 至 D 中 1.00 个为在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环、其余 3.00 个为苯环、n 为 3.00 的化合物的合成。

[0296] 在室温下,向氯磺酸 46.2 份中以不超过 60℃ 的方式缓慢地加入由上述工序 1 得到的式 (4) 的化合物 5.8 份,在 140℃ 下使它们反应了 4 个小时。将所得到的反应液冷却至 70℃,用 30 分钟滴加亚硫酸氯 17.9 份,在 70℃ 下再使它们反应了 3 个小时。将反应液冷却至 30℃ 以下,缓慢地倒入至冰水 800 份中,通过过滤分离析出的固体,并用冷水 200 份洗涤,得到了目标化合物的湿滤饼 31.5 份。

[0297] 工序 3:由下述式 (14) 表示的有机胺 (在上述式 (3) 中,E 为亚乙基、X 为 3,6,8-三磺基-1-萘氨基、a 为 1、基团 F 为苯基、R 为氢原子的有机胺) 的合成。

[0298]

[化 16]



[0299] 向冰水 100 份中加入三聚氰氯 18.4 份、商品名 LEOCOL TD-50 (0.1 份),在 10℃ 以下搅拌了 30 分钟。向该液体中加入 3,6,8-三磺基-1-萘胺 44.0 份,再一边用 10% 氢氧化钠水溶液调节为 pH 2.0 ~ 3.0,一边在 0℃ ~ 10℃ 下进行了 2 个小时的反应,在 25℃ ~ 30℃ 下进行了 1 个小时的反应。向所得到的反应液中加入苄胺 10.7 份,一边用 10% 氢氧化钠水溶液调节为 pH 7.0 ~ 8.0,一边在 25℃ ~ 30℃ 下进行了 1 个小时的反应,在 30℃ ~ 40℃ 下进行了 1 小时的反应,得到了含有二次缩合物的反应液。

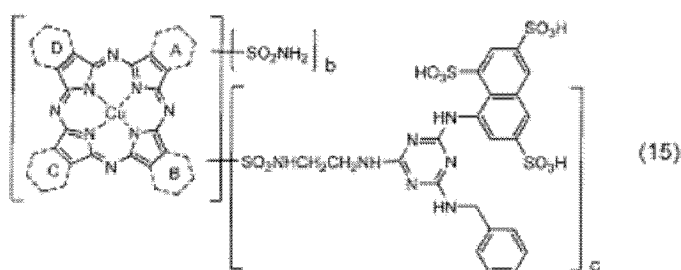
[0300] 向冰 120 份中加入乙二胺 60.1 份,在所得到的水溶液中缓慢地加入如上述那样得到的含有二次缩合物的反应液,在室温下搅拌了 1 个小时。向该溶液中加入冰 200 份、浓盐酸 200 份,调整为 pH 1.0。此时,液量为 800 份。向该反应液中加入氯化钠 200 份,并搅拌了一夜,使固体析出。过滤分离析出的固体,得到了湿滤饼 60.7 份。将所得到的湿滤饼加

入到水 250 份中,用 10%氢氧化钠水溶液调节为 pH 9.0 并使滤饼溶解。此时,液量为 320 份。用浓盐酸将该溶液调整为 pH 1.0,加入氯化钠 80 份,并搅拌了一夜,使固体析出。过滤分离析出的固体,得到了湿滤饼 70.0 份。将所得到的湿滤饼加入到甲醇 160 份、水 40 份的混合溶剂中,在 50℃下搅拌了 1 个小时之后,过滤分离析出的固体,得到了湿滤饼 46.1 份。使所得到的湿滤饼干燥,得到了作为目标的、由式 (14) 表示的有机胺 29.6 份的白色粉末。

[0301] 工序 4:由下述式 (15) 表示的本发明的四氮杂卟啉环色素(在上述式 (1) 的环 A 至 D 中 1.00 个为在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环、其余 3.00 个为苯环、E 为亚乙基、X 为 3,6,8-三磺基-1-萘氨基、a 为 1、b 为 2.20、c 为 0.80、基团 F 为苯基、R 为氢原子的色素)的合成。

[0302]

[化 17]



[0303] 向冰水 200 份中加入由上述工序 2 得到的湿滤饼 25.2 份,在 5℃以下搅拌悬浮。10 分钟后,一边保持 10℃以下,一边将在 28%氨水 1 份和水 40 份的混合液中溶解了由上述工序 3 得到的式 (14) 的有机胺 6.2 份的溶液加入到该悬浮液中,一边用 28%氨水保持 pH 9.0,一边使其反应。保持着该 pH,升温至 20℃,在该温度下再使其反应了一夜。此时的液量为 300 份。将反应液升温至 50℃,加入氯化钠 50.0 份,搅拌了 10 分钟之后,用浓盐酸调整为 pH 1.0,过滤分离析出的固体,用 20%氯化钠水溶液 100 份洗涤,得到了湿滤饼 78.6 份。通过将所得到的湿滤饼加入到水 180 份中,用 25%氢氧化钠水溶液调整为 pH 9.0,形成了溶液。此时的液量为 270 份。将该溶液升温至 50℃,加入氯化钠 55 份,再搅拌了 30 分钟,然后,用浓盐酸调整为 pH 1.0,过滤分离析出的固体,再用 20%氯化钠水溶液 100 份洗涤,得到了湿滤饼 52.6 份。将所得到的湿滤饼加入到水 40 份和甲醇 160 份的混合液中之后,在 50℃下搅拌了 1 个小时,然后过滤分离析出的固体,得到了湿滤饼 47.4 份。将所得到的湿滤饼干燥,以青色粉末的形式得到了由上述式 (15) 表示的本发明的色素的游离酸 9.5 份。

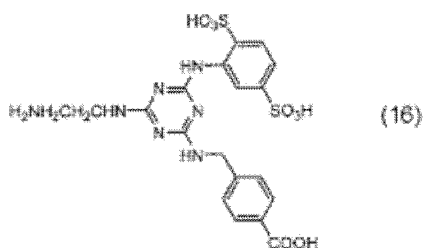
[0304] $\lambda_{\max}$:603nm。

[0305] [实施例 8]

[0306] 工序 1:由下述式 (16) 表示的有机胺(在上述式 (3) 中,E 为亚乙基、X 为 2,5-二磺基苯胺基、a 为 1、基团 F 为苯基、R 为 4-羧基的有机胺)的合成。

[0307]

[化 18]



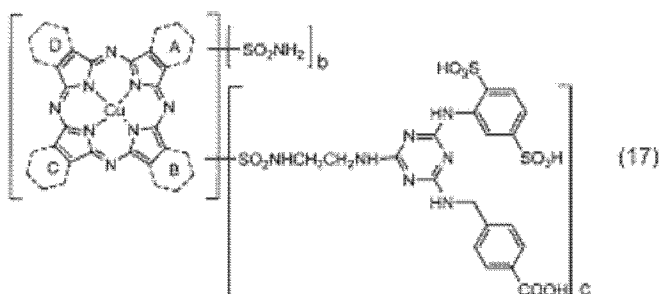
[0308] 向冰水 200 份中加入三聚氰氯 18.4 份、商品名 LEOCOL TD-90 (0.05 份), 在 10℃ 以下搅拌了 30 分钟。接着, 加入 2,5-二磺基苯胺 (使用纯度 88.4% 的市售品) 31.7 份, 一边用氢氧化钠水溶液调节为 pH 2.8~3.0, 一边在 0℃~10℃ 下进行了 2 个小时的反应, 再一边调节为 pH 2.8~3.0, 一边在 25℃~30℃ 下进行了 1 个小时的反应。接着, 向该反应液中加入 4-氨基苯甲酸 13.6 份, 一边用 10% 氢氧化钠水溶液调节为 pH 6.0~6.5, 一边在 25℃~30℃ 下进行了 1 个小时的反应, 在 40℃~45℃ 下进行了 2.5 个小时的反应, 得到了含有二次缩合物的反应液。

[0309] 向冰 150 份中加入乙二胺 60.1 份, 在所得到的水溶液中缓慢地加入如上述那样得到的含有二次缩合物的反应液, 在室温下搅拌了 1 个小时。向该溶液中加入冰 150 份、浓盐酸 210 份, 并调整为 pH 1.0。此时, 液量为 900 份。向该反应液中加入氯化钠 180 份, 并搅拌了一夜, 使固体析出。过滤分离析出的固体, 得到了湿滤饼 154.8 份。将所得到的湿滤饼加入到水 270 份中, 用 10% 氢氧化钠水溶液调节为 pH 9.0 并使滤饼溶解。此时, 液量为 450 份。用浓盐酸将该溶液调整为 pH 1.0, 加入氯化钠 100 份, 并搅拌了一夜, 使固体析出。过滤分离析出的固体, 得到了湿滤饼 85.7 份。将所得到的湿滤饼加入到异丙醇 480 份和水 120 份的混合溶剂中, 在 50℃ 下搅拌了 2 个小时, 然后过滤分离析出的固体, 得到了湿滤饼 146.5 份。使所得到的湿滤饼干燥, 得到了作为目标的、由式 (16) 表示的有机胺 35.0 份的白色粉末。

[0310] 工序 4: 由下述式 (17) 表示的本发明的四氮杂卟啉环色素 (在上述式 (1) 的环 A 至 D 中 1.37 个为在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环、其余 2.63 个为苯环、E 为亚乙基、X 为 2,5-二磺基苯胺基、a 为 1、b 为 1.43、c 为 1.20、基团 F 为苯基、R 为 4-羧基的色素) 的合成。

[0311]

[化 19]



[0312] 向冰水 120 份中加入由实施例 1 的工序 2 得到的式 (2) 的湿滤饼 33.0 份, 在 5℃ 以下搅拌悬浮。10 分钟后, 一边保持 10℃ 以下, 一边将在 28% 氨水 1 份和水 40 份的混合液中溶解了由式 (16) 表示的有机胺 7.9 份的溶液加入到该悬浮液中, 一边用 28% 氨水保持

pH 9.0, 一边使其反应。保持着该 pH, 用 1 个小时升温至 20℃, 在该温度下再使其反应了一夜。此时的反应液的液量为 250 份。将反应液升温至 50℃, 加入氯化钠 25 份之后搅拌了 10 分钟, 然后, 用 20 分钟利用浓盐酸调整为 pH 1.0, 过滤分离析出的固体, 再用 10% 氯化钠水溶液 100 份洗涤, 由此得到了湿滤饼 76.6 份。将所得到的湿滤饼加入到水 200 份中, 用 25% 氢氧化钠水溶液调整为 pH 9.0, 形成为溶液。此时的液量为 300 份。将该溶液升温至 50℃, 加入氯化钠 30 份, 再搅拌了 10 分钟, 然后, 用浓盐酸调整为 pH 3.0, 过滤分离析出的固体, 再用 10% 氯化钠水溶液 100 份洗涤, 得到了湿滤饼 75.1 份。将所得到的湿滤饼加入到甲醇 255 份和水 45 份的混合液中之后, 在 50℃ 下搅拌了 1 个小时, 然后过滤分离析出的固体, 得到了湿滤饼 46.6 份。将得到的湿滤饼干燥, 以青色粉末的形式得到了由式 (17) 表示的本发明的色素的游离酸 8.8 份。

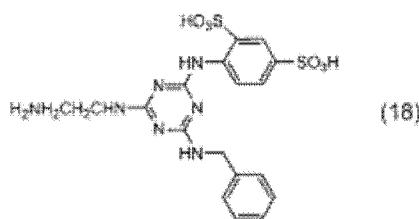
[0313] $\lambda_{\max}$: 600nm。

[0314] [实施例 9]

[0315] 工序 1: 由下述式 (18) 表示的有机胺 (在上述式 (3) 中, E 为亚乙基、X 为 2,5- 二磺基苯胺基、a 为 1、基团 F 为苯基、R 为氢原子的有机胺) 的合成。

[0316]

[化 20]



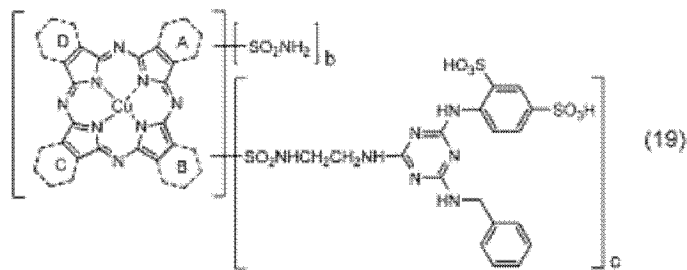
[0317] 向冰水 100 份中加入三聚氰氯 14.7 份、商品名 LEOCOL TD-50 (0.1 份), 在 10℃ 以下搅拌了 30 分钟。接着, 加入 2,4- 二磺基苯胺 20.3 份, 一边用 10% 氢氧化钠水溶液调整为 pH 2.8 ~ 3.0, 一边在 0℃ ~ 10℃ 下进行了 1 个小时反应, 在 10℃ ~ 20℃ 下进行了 1 个小时反应, 在 25℃ ~ 30℃ 下进行了 1.5 个小时反应。接着, 向该反应液中加入苄胺 9.4 份, 一边用 10% 氢氧化钠水溶液调节为 pH 7.0 ~ 8.0, 一边在 25℃ ~ 30℃ 下进行了一夜的反应, 得到了含有二次缩合物的反应液。

[0318] 向冰 120 份中加入乙二胺 60.1 份, 在所得到的水溶液中缓慢地加入如上述那样得到的含有二次缩合物的反应液, 在室温下搅拌了 1 个小时。向该溶液中加入浓盐酸 155 份, 调整为 pH 1.0。此时, 液量为 630 份。向该反应液中加入氯化钠 65 份, 并搅拌了一夜, 使固体析出。过滤分离析出的固体, 得到了湿滤饼 86.7 份。将所得到的湿滤饼加入到水 400 份中, 用 25% 氢氧化钠水溶液调节为 pH 9.0 并使滤饼溶解。此时, 液量为 540 份。用浓盐酸将该溶液调整为 pH 1.0, 加入氯化钠 40 份, 并搅拌了一夜, 使固体析出。过滤分离析出的固体, 得到了湿滤饼 164.1 份。将所得到的湿滤饼加入到异丙醇 1312 份、水 328 份的混合溶剂中, 在 50℃ 下搅拌了 1 个小时, 然后过滤分离析出的固体, 得到了湿滤饼 45.7 份。使所得到的湿滤饼干燥, 得到了作为目标的、由式 (18) 表示的有机胺 21.2 份的白色粉末。

[0319] 工序 2: 由下述式 (19) 表示的本发明的四氮杂卟啉环色素 (在上述式 (1) 的环 A 至 D 中 1.37 个为在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环、其余 2.63 个为苯环、E 为亚乙基、X 为 2,4- 二磺基苯胺基、a 为 1、b 为 1.43、c 为 1.20、基团 F 为苯基、R 为氢原子的色素) 的合成。

[0320]

[化 21]



[0321] 向冰水 200 份中加入通过与实施例 1 的工序 2 同样操作而得到的湿滤饼 33.0 份，在 5℃以下搅拌悬浮。10 分钟后，一边保持 10℃以下，一边将在 28%氨水 1 份和水 40 份的混合液中溶解了由上述工序 1 得到的式 (18) 的有机胺 7.4 份的溶液加入到该悬浮液中，一边用 28%氨水保持 pH 9.0，一边使其反应。保持着该 pH，升温至 20℃，在该温度下再使其反应了一夜。此时的液量为 300 份。将反应液升温至 50℃，加入氯化钠 50 份，搅拌了 10 分钟之后，用浓盐酸调整为 pH 1.0，过滤分离析出的固体，用 20%氯化钠水溶液 100 份洗涤，得到了湿滤饼 51.4 份。通过将所得到的湿滤饼加入到水 225 份中，再用 25%氢氧化钠水溶液调整为 pH 9.0，形成为了溶液。此时的液量为 300 份。将该反应液升温至 50℃，加入氯化钠 34.5 份，搅拌了 30 分钟之后，用浓盐酸调整为 pH 1.0，过滤分离析出的固体，用 20%氯化钠水溶液 100 份洗涤，得到了湿滤饼 50.0 份。将所得到的湿滤饼加入到水 40 份和异丙醇 160 份的混合液中之后，在 50℃下搅拌了 1 个小时，然后过滤分离析出的固体，得到了湿滤饼 22.1 份。将所得到的湿滤饼干燥，以青色粉末的形式得到了由上述式 (19) 表示的本发明的色素的游离酸 11.7 份。

[0322] λ max :607nm。

[0323] [(A) 油墨的调制]

[0324] 通过混合溶解下述表 5 中记载的各成分，再用 0.45 μ m 的膜过滤器 (ADVANTEC 公司制) 过滤，调制了评价试验用油墨。油墨调制中的“水”使用了离子交换水。此外，用氢氧化钠调节，以使油墨的 pH 变为 8 ~ 10，并以总量为 100 份的方式加水。将使用了在实施例 1 中得到的色素的油墨调制作为实施例 10，同样，将使用了在实施例 2 ~ 6 以及 8、9 中得到的色素的油墨调制分别作为实施例 11 ~ 15 以及 16、17。此外，采用下述的合成例 1 中所述的方法，得到了由下述式 (21) 表示的比较用色素 1。除了使用式 (21) 的比较用色素 1 而代替在实施例 1 中得到的各色素以外，与实施例 10 ~ 17 同样地得到了比较用的油墨。将该比较用油墨的调制作为比较例 1。

[0325] 此外，在下述表 5 中，“表面活性剂”使用了日信化学 (株式会社) 生产的、商品名为 SurfynolTM104PG50 的表面活性剂。

[0326] [表 5]

[0327]

在实施例中得到的各色素	5.0 份
甘油	5.0 份

尿素	5.0 份
N- 甲基 -2- 吡咯烷酮	4.0 份
异丙醇	3.0 份
丁基卡必醇	2.0 份
牛磺酸	0.3 份
乙二胺四乙酸二钠	0.1 份
表面活性剂	0.1 份
水 + 氢氧化钠水溶液	75.5 份
总计	100 份

[0328]

[0329] [合成例 1]

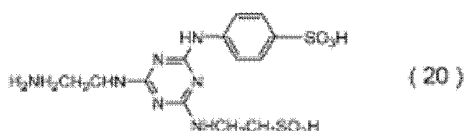
[0330] 比较用色素 1 的合成：

[0331] 按照在专利文献 17 的实施例 3 中所述的合成方法,进行了比较用色素的合成,以代替在实施例得到的各色素。

[0332] 工序 1 :由下述式 (20) 表示的比较用有机胺的合成。

[0333]

[化 22]



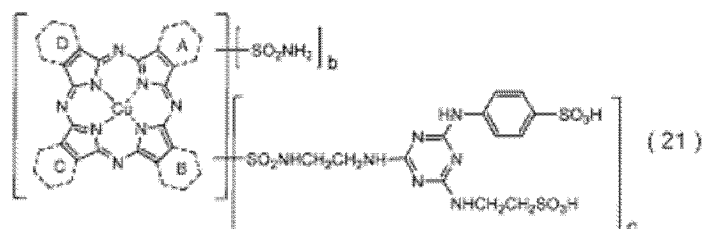
[0334] 在冰水 330 份中加入三聚氰氯 18.4 份、商品名 LEOCOL TD-90 (0.2 份),在 10℃ 以下搅拌了 30 分钟。接着,加入 4- 磺基苯胺 (使用纯度 99.3% 的市售品) 17.4 份,一边用 10% 氢氧化钠水溶液调节为 pH 2.6 ~ 3.0,一边在 0℃ ~ 5℃ 下进行了 1 个小时的反应,再一边调节为 pH 3.0 ~ 3.5,一边在 0℃ ~ 5℃ 下进行了 1 个小时的反应,在 25℃ ~ 30℃ 下进行了 1 个小时的反应。接着,向反应液中加入 2- 磺基乙胺 12.6 份,一边用 10% 氢氧化钠水溶液调节为 pH 7.0 ~ 8.0,一边在 25℃ 下进行了 2 个小时反应。向反应液中加入冰 250 份,冷却至 0℃,一边保持 5℃ 以下,一边滴加了乙二胺 60 份。然后,在室温下搅拌了一夜之后,使用浓盐酸调整为 pH 1.0。在其间,加冰以抑制发热,保持 10℃ ~ 15℃。此时,液量为 980 份。向该反应液中加入氯化钠 190 份,并搅拌了 30 分钟,使固体析出。过滤分离析出的固体,得到了湿滤饼 70.6 份。将所得到的湿滤饼加入到水 280 份中,用 10% 氢氧化钠水溶液调节为 pH 9.0 并使滤饼溶解。此时,液量为 400 份。用浓盐酸将该溶液调整为 pH 1.0,加入氯化钠 80 份,并搅拌了 30 分钟,使固体析出。过滤分离析出的固体,得到了湿滤饼 110.1 份。将所得到的湿滤饼加入到甲醇 260 份、水 26 份的混合溶剂中,在 50℃ 下搅拌了 1 个

时之后,过滤分离析出的固体,得到了湿滤饼 89.1 份。使所得到的湿滤饼干燥,得到了作为目标的、由式 (20) 表示的比较用有机胺 49.3 份的白色粉末。

[0335] 工序 2:由下述式 (21) 表示的比较用色素的合成 (在式 (21) 的环 A 至 D 中 1.37 个为在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环、其余 2.63 个为苯环、b 为 1.43、c 为 1.20 的色素)。

[0336]

[化 23]



[0337] 向冰水 120 份中加入通过与实施例 1 的工序 2 同样操作而得到的湿滤饼 33.0 份,在 5℃以下搅拌悬浮。10 分钟后,一边保持 10℃以下,一边将在 28%氨水 1 份和水 40 份的混合液中溶解了由上述工序 1 得到的式 (20) 的有机胺 6.5 份的溶液加入到该悬浮液中,一边用 28%氨水保持 pH 9.0,一边使其反应。保持着该 pH,升温至 20℃,在该温度下再使其反应了一夜。此时的液量为 250 份。将反应液升温至 50℃,加入氯化钠 37.5 份,搅拌了 10 分钟之后,用浓盐酸调整为 pH 3.0,过滤分离析出的固体,用 10%氯化钠水溶液 100 份洗涤,得到了湿滤饼 101.2 份。通过将所得到的湿滤饼加入到水 150 份中,用 25%氢氧化钠水溶液调整为 pH 9.0,形成为溶液。此时的液量为 275 份。将该溶液升温至 50℃,加入氯化钠 27.5 份,搅拌了 30 分钟之后,用浓盐酸调整为 pH 2.0,过滤分离析出的固体,用 10%氯化钠水溶液 100 份洗涤,得到了湿滤饼 92.5 份。将所得到的湿滤饼加入到水 45 份、甲醇 255 份的混合液之中,在 50℃下搅拌了 1 个小时,然后过滤分离析出的固体,得到了湿滤饼 51.6 份。将所得到的湿滤饼干燥,以青色粉末的形式得到了由上述式 (21) 表示的比较用色素 1 的游离酸 10.6 份。

[0338] $\lambda_{\max}$:604nm。

[0339] [(B) 喷墨记录]

[0340] 在喷墨打印机 (佳能株式会社制造,商品名:PIXUSTM ip4500) 中使用在各实施例以及比较例中调制的油墨,在下述光泽纸 (A) 和 (B) 两种光泽纸上进行了喷墨记录。

[0341] 光泽纸 (A):精工爱普生 (株式会社) 生产,照片纸 (光泽)

[0342] 光泽纸 (B):佳能 (株式会社) 生产,照片纸 / 光泽专业铂等级

[0343] 喷墨记录时,以得到 100%、85%、70%、55%、40%、25%浓度的 6 个等级的灰度的方式制作图像图案,得到了半色调的记录物,将此作为了试验片。

[0344] 在进行耐臭氧性试验时,测定试验前的记录物的印字浓度 (D_c),求出了最接近于 $D_c = 1.0$ 的灰度部分上的色素残留率。

[0345] 此外,反射浓度是使用测色系统 (Spectro Eye, X-rite 公司制造) 进行了测色。测色是在浓度基准 DIN、视角 2°、光源 D65 的条件下进行的。

[0346] 记录图像的各种试验方法以及试验结果的评价方法记载如下:

[0347] [(C) 记录图像的评价]

[0348] 1. 耐臭氧性试验 (1)

[0349] 使用臭氧耐候试验机 (Suga 试验机公司制造, 型号 OMS-H), 将在光泽纸 (A) 上进行了印刷的试验片在臭氧浓度 10ppm、槽内温度 24℃、湿度 60% RH 下放置了 24 个小时。在试验后, 使用上述测色系统, 对试验前后的印字浓度 (Dc) 测色, 求出色素残留率, 按 4 个等级进行了评价。

[0350] ◎ : 试验后的色素残留率为 90% 以上

[0351] ○ : 试验后的色素残留率为 85% 以上而不到 90%

[0352] △ : 试验后的色素残留率为 85% 以上而不到 80%

[0353] × : 试验后的色素残留率为不到 80%

[0354] 色素残留率高的更优良。将结果显示在下述表 6 中。

[0355] 2. 耐臭氧性试验 (2)

[0356] 使用臭氧耐候试验机 (Suga 试验机公司制造, 型号 OMS-H), 将在光泽纸 (B) 上进行了印刷的试验片在臭氧浓度 10ppm、槽内温度 24℃、湿度 60% RH 下放置了 64 个小时。在试验后, 使用上述测色系统, 对试验前后的印字浓度 (Dc) 测色, 求出色素残留率, 按 4 个等级进行了评价。

[0357] ◎ : 试验后的色素残留率为 75% 以上

[0358] ○ : 试验后的色素残留率为 68% 以上而不到 75%

[0359] △ : 试验后的色素残留率为 60% 以上而不到 68%

[0360] × : 试验后的色素残留率为不到 60%

[0361] 色素残留率高的更优良。将结果显示在下述表 6 中。

[0362] 3. 打印色偏金属光泽性评价

[0363] 打印色偏金属光泽性的评价与耐臭氧性试验同样, 通过目视辨别了在最接近 Dc = 1.0 的灰度部分上是否发生了打印色偏金属光泽的现象。

[0364] ○ : 未发现打印色偏金属光泽

[0365] × : 发生了打印色偏金属光泽

[0366] 将结果显示在下述表 7 中。

[0367] 4. 试验片的 Dc 值

[0368] 对光泽纸 (A) 上的各灰度部分, 使用上述测色系统测定了青色的印字浓度 Dc 值, 并求出了 Dc 值的最大值。按 3 个等级评价了该 Dc 值。

[0369] ◎ : Dc 值为 2.15 以上

[0370] ○ : Dc 值为 2.10 以上而不到 2.15

[0371] △ : Dc 值为 2.00 以上而不到 2.10

[0372] × : Dc 值不到 2.00

[0373] 关于 Dc 值, 数值较大的意味着印字浓度更高 (浓), 优良。将结果显示在下述表 7 中。

[0374] [表 6]

[0375]

耐臭氧性	(1)	(2)
实施例 10	○	○

实施例 11	○	○
实施例 12	○	○
实施例 13	○	○
实施例 14	○	○
实施例 15	○	○
实施例 16	○	○
实施例 17	○	○
比较例 1	△	△

[0376] [表 7]

[0377]

	打印色偏金属光泽 (Bronze) 性	Dc 值
实施例 10	○	◎
实施例 11	○	◎
实施例 12	○	◎
实施例 13	○	◎
实施例 14	○	◎
实施例 15	○	◎
实施例 16	○	◎
实施例 17	○	○
比较例 1	○	○

[0378] 正如由表 6 和表 7 所知道的那样,使用了本发明的化合物的各实施例与比较例相比,耐臭氧性良好。具体而言,可知,不论在哪一种光泽纸中,由于暴露于臭氧引起的色素残留率的下降都较少,都显示出很高的耐臭氧性。此外,显示出高的印字浓度,同时也未发现打印色偏金属光泽的现象。

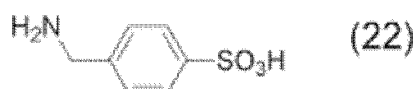
[0379] [实施例 18]

[0380] 将 98%硫酸 95 份冷却至 10℃,保持着 50℃ 以下而用 1 个小时加入了苄胺 45.0 份。将反应液冷却至 10℃ 之后,一边将 28%发烟硫酸 174.5 份保持在 70℃ 以下,一边用 30 分钟进行了滴加。滴加后,保持着 50℃ 使它们反应了 1 个小时。用 1 个小时将反应液投入到

冰水 250 份中。此时的液量为 570 份。向反应液中添加硫酸钠 233 份,搅拌 1 个小时后,加入冰 330 份,过滤分离析出的固体,得到了湿滤饼 126 份。向所得到的湿滤饼中添加水 300 份,用 25% 苛性钠确认完全溶解后,用浓盐酸调整为 pH 1.0,过滤分离析出的固体,得到了湿滤饼 68.3 份。将所得到的湿滤饼干燥,以白色粉末的形式得到了由下述式 (22) 表示的苄胺基磺酸 31.2 份。

[0381]

[化 24]



[0382] [实施例 19]

[0383] 工序 1 :在上述式 (4) 的环 A 至 D 中 0.75 个为在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环、其余 3.25 个为苯环时所表示的化合物的合成。

[0384] 向环丁砜 375 份中加入无水邻苯二甲酸 36.1 份、喹啉酸 9.4 份、尿素 108 份、氯化铜 (II) 10.1 份以及钼酸铵 1.5 份,升温至 200℃,在该温度下使它们反应了 5 个小时。反应结束后,冷却至 65℃,加入 DMF (N,N-二甲基甲酰胺) 50 份,过滤分离了析出固体。用 DMF 50 份洗涤所得到的固体,得到了湿滤饼 75.1 份。将所得到的湿滤饼加入到 DMF 450 份中,升温至 110℃,在该温度下使其反应了 1 个小时。过滤分离析出的固体,用水 200 份洗涤,得到了湿滤饼。将所得到的湿滤饼加入到 5% 盐酸 450 份中,升温至 60℃并在该温度下搅拌了 1 个小时,过滤分离析出的固体,用水 200 份洗涤,得到了湿滤饼。将所得到的湿滤饼加入到 5% 氨水 450 份中,在 60℃下搅拌了 1 个小时,过滤分离析出的固体,用水 200 份洗涤,得到了湿滤饼 78.6 份。干燥所得到的湿滤饼,以青色固体的形式得到了目标化合物 32.6 份。

[0385] 工序 2 :在上述式 (2) 的环 A 至 D 中 0.75 个为在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环、其余 3.25 个为苯环、n 为 3.25 的化合物的合成。

[0386] 在室温下,向氯磺酸 46.2 份中以不超过 60℃的方式缓慢地加入由实施例 19 的工序 1 得到的式 (4) 的化合物 5.8 份,然后,在 140℃下使它们反应了 4 个小时。将所得到的反应液冷却至 70℃,用 30 分钟滴加亚硫酸氯 17.9 份,在 80℃下再使它们反应了 3 个小时。将反应液冷却至 30℃以下,缓慢地倒入至冰水 1000 份中,通过过滤分离析出的固体,并用冷水 400 份洗涤,得到了目标化合物的湿滤饼 32.2 份。

[0387] 工序 3 :由上述式 (11) 表示的本发明的四氮杂卟啉色素 (在上述式 (1) 的环 A 至 D 中 0.75 个为在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环、其余 3.25 个为苯环、E 为亚乙基、X 为 2,5-二磺基苯胺基、a 为 1、b 为 2.09、c 为 1.16、基团 F 为苯基、R 为氢原子的色素) 的合成。

[0388] 向冰水 200 份中加入通过与实施例 1 的工序 2 同样操作而得到的湿滤饼 32.2 份,在 5℃以下搅拌悬浮。10 分钟后,一边保持 10℃以下,一边将在 28% 氨水 2 份和水 30 份的混合液中溶解了由实施例 4 的工序 3 得到的式 (10) 的有机胺 7.4 份的溶液加入到该悬浮液中,一边用 28% 氨水保持 pH 9.0,一边使其反应。保持着该 pH,升温至 20℃,在该温度下再使它们反应了一夜。此时的液量为 300 份。将反应液升温至 50℃,加入氯化钠 46 份,搅拌了 10 分钟之后,用浓盐酸调整为了 pH 4.5。过滤分离析出的固体,用 20% 氯化钠水溶液

200 份洗涤,得到了湿滤饼 42.8 份。通过向所得到的湿滤饼加入水 200 份,再用 25%氢氧化钠水溶液调整为 pH 9.0,形成为溶液。此时的液量为 260 份。将该溶液升温至 50℃,加入氯化钠 50 份,再搅拌了 30 分钟,然后,过滤分离析出的固体,再用 20%氯化钠水溶液 200 份洗涤,得到了湿滤饼 36.24 份。将所得到的湿滤饼加入到水 40 份和异丙醇 160 份的混合液中之后,在 50℃下搅拌了 1 个小时,然后过滤分离析出的固体,得到了湿滤饼 31.3 份。将所得到的湿滤饼干燥,以青色粉末的形式得到了由上述式 (11) 表示的本发明的色素的游离酸 12.5 份。

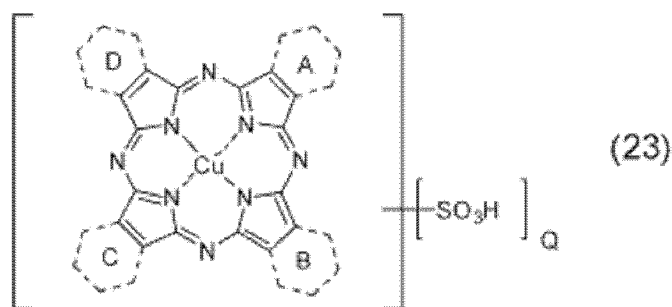
[0389] $\lambda_{\max}$:611nm。

[0390] [实施例 20]

[0391] 工序 1:在下述式 (23) 的环 A 至 D 中 1.00 个为在 3 位和 4 位上缩环的吡啶环、其余 3.00 个为苯环、Q 为 3.00、取代位置并不特别指定的磺基在 β 位上取代的化合物的合成。

[0392]

[化 25]



[0393] 向四口烧瓶中加入环丁砜 250 份、4-磺基邻苯二甲酸 73.86 份(使用以 50%水溶液的形式得到的市售品)、28%氨水 11.0 份,升温至 200℃,并在该温度下使它们反应了 2 个小时。然后,冷却至 65℃,加入辛可部酸 8.35 份、尿素 72 份、乙酸铜(II)9.1 份、钼酸铵 1 份,再次向 200℃升温,在该温度下使它们反应了 5 个小时。反应结束后,冷却至 65℃,加入甲醇 50 份,过滤分离析出的固体,用甲醇 200 份洗涤,得到了湿滤饼 106.1 份。将所得到的全部湿滤饼加入到水 343 份、盐酸 57 份、氯化钠 100 份中,升温至 60℃,在该温度下搅拌了 1 个小时。过滤分离析出的固体,用 20%氯化钠水溶液 200 份洗涤,得到了湿滤饼。将所得到的湿滤饼加入到甲醇 400 份、25%氢氧化钠水溶液 100 份的混合溶剂中,升温至 60℃,在该温度下搅拌了 1 个小时。过滤分离析出的固体,用甲醇 200 份洗涤,得到了湿滤饼 76.5 份。将所得到的湿滤饼加入到甲醇 540 份、水 60 份的混合溶剂中,升温至 60℃,在该温度下搅拌了 1 个小时。过滤分离析出的固体,用甲醇 200 份洗涤,得到了湿滤饼 72.0 份。干燥所得到的湿滤饼,以青色固体的形式得到了目标化合物 31.2 份。

[0394] $\lambda_{\max} = 623\text{nm}$ (水溶液中)

[0395] 工序 2:在上述式 (2) 的环 A 至 D 中 1.00 个为在 3 位和 4 位上缩环的吡啶环、其余 3.00 个为苯环、n 为 3.00、取代位置并不特别指定的氯磺酰基在 β 位取代的化合物的合成。

[0396] 向氯磺酸 39.8 份中以不超过 60℃的方式缓慢地加入由上述工序 1 得到的化合物 6.65 份,向 120℃升温,进行了 4 个小时反应。将反应液冷却至 70℃,用 30 分钟滴加亚硫

酰氯 13.4 份,在 80℃下进行了 3 个小时反应。将反应液冷却至 30℃以下,缓慢地倒入至冰水 1000 份中,通过过滤分离析出的固体,并用冷水 100 份洗涤,得到了目标化合物的湿滤饼 33.3 份。

[0397] 工序 3:由上述式 (11) 表示的本发明的四氮杂卟啉色素(在上述式 (1) 的环 A 至 D 中 1.00 个为在 3 位和 4 位上缩环的吡啶环、其余 3.00 个为苯环、E 为亚乙基、X 为 2,5-二磺基苯胺基、a 为 1、b 为 1.80、c 为 1.20、基团 F 为苯基、R 为氢原子的色素)的合成。

[0398] 向冰水 150 份中加入由上述工序 2 得到的湿滤饼 25.0 份,在 5℃以下搅拌悬浮。10 分钟后,一边保持 10℃以下,一边将在 28%氨水 1.0 份和水 30 份的混合液中溶解了由实施例 4 的工序 3 得到的式 (10) 的有机胺 5.6 份的溶液加入到该悬浮液中,一边用 28%氨水保持 pH 9.0,一边使它们反应。保持着该 pH,升温至 20℃,在该温度下再使它们反应了一夜。此时的液量为 225 份。将反应液升温至 50℃,加入氯化钠 33.8 份,搅拌了 30 分钟之后,用浓盐酸调整为 pH 4.5,过滤分离析出的固体,用 20%氯化钠水溶液 150 份洗涤,得到了湿滤饼 20.6 份。通过将所得到的湿滤饼加入到水 150 份中,用 25%氢氧化钠水溶液调整为 pH 9.0,形成为溶液。此时的液量为 180 份。将该溶液升温至 50℃,加入氯化钠 33.8 份,搅拌了 30 分钟之后,用浓盐酸调整为 pH 4.0,过滤分离析出的固体,用 20%氯化钠水溶液 150 份洗涤,得到了湿滤饼 29.5 份。将所得到的湿滤饼加入到异丙醇 120 份和水 30 份的混合液中,在 50℃下搅拌了 1 个小时之后,得到了湿滤饼 23.0 份。将所得到的湿滤饼干燥,以青色粉末的形式得到了由上述式 (11) 表示的本发明的色素的游离酸 9.0 份。

[0399] $\lambda_{\max}$:626nm。

[0400] [实施例 21]

[0401] 工序 1:由上述式 (11) 表示的本发明的四氮杂卟啉色素(在上述式 (1) 的环 A 至 D 中 1.00 个为在 3 位和 4 位上缩环的吡啶环、其余 3.00 个为苯环、E 为亚乙基、X 为 2,5-二磺基苯胺基、a 为 1、b 为 2.20、c 为 0.80、基团 F 为苯基、R 为氢原子的色素)的合成。

[0402] 向冰水 150 份中加入由实施例 20 的工序 2 得到的湿滤饼 25.0 份,在 5℃以下搅拌悬浮。10 分钟后,一边保持 10℃以下,一边将在 28%氨水 1.0 份和水 30 份的混合液中溶解了由实施例 4 的工序 3 得到的式 (10) 的有机胺 3.7 份的溶液加入到该悬浮液中,一边用 28%氨水保持 pH 9.0,一边使它们反应。保持着该 pH,升温至 20℃,在该温度下再使它们反应了一夜。此时的液量为 225 份。将反应液升温至 50℃,加入氯化钠 33.8 份,搅拌了 30 分钟之后,用浓盐酸调整为 pH 4.5,过滤分离析出的固体,用 20%氯化钠水溶液 150 份洗涤,得到了湿滤饼 21.6 份。通过将所得到的湿滤饼加入到水 150 份中,用 25%氢氧化钠水溶液调整为 pH 9.0,形成为溶液。此时的液量为 180 份。将该溶液升温至 50℃,加入氯化钠 33.8 份,搅拌了 30 分钟之后,用浓盐酸调整为 pH 4.0,过滤分离析出的固体,用 20%氯化钠水溶液 150 份洗涤,得到了湿滤饼 29.7 份。将所得到的湿滤饼加入到异丙醇 120 份和水 30 份的混合液中,在 50℃下搅拌了 1 个小时之后,得到了湿滤饼 19.8 份。将所得到的湿滤饼干燥,以青色粉末的形式得到了由上述式 (11) 表示的本发明的色素的游离酸 8.6 份。

[0403] $\lambda_{\max}$:623nm。

[0404] [实施例 22]

[0405] 工序 1:在上述式 (4) 的环 A 至 D 中 1.00 个为在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环、其

余 3.00 个为苯环时所表示的化合物的合成。

[0406] 向环丁砜 375 份中加入无水邻苯二甲酸 33.32 份、喹啉酸 12.5 份、尿素 108 份、氯化铜 (II) 10.1 份以及钼酸铵 1.5 份,升温至 200℃,在该温度下使它们反应了 5 个小时。反应结束后,冷却至 65℃,加入 DMF (N,N-二甲基甲酰胺) 50 份,过滤分离析出固体。用 DMF 50 份洗涤所得到的固体,得到了湿滤饼 75.1 份。将所得到的湿滤饼加入到 DMF 450 份中,升温至 110℃,在该温度下使它们反应了 1 个小时。过滤分离析出的固体,用水 200 份洗涤,得到了湿滤饼。将所得到的湿滤饼加入到 5% 盐酸 450 份中,升温至 60℃,在该温度下搅拌了 1 个小时。过滤分离析出的固体,用水 200 份洗涤,得到了湿滤饼。将所得到的湿滤饼加入到 5% 氨水 450 份中,在 60℃ 下搅拌了 1 个小时,过滤分离析出的固体,用水 200 份洗涤,得到了湿滤饼 78.6 份。在 80℃ 下干燥所得到的湿滤饼,以青色固体的形式得到了目标化合物 25.2 份。

[0407] 工序 2:在上述式 (2) 的环 A 至 D 中 1.00 个为在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环、其余 3.00 个为苯环、n 为 3.00 的化合物的合成。

[0408] 在室温下,向氯磺酸 46.2 份中以不超过 60℃ 的方式缓慢地加入由上述工序 1 得到的式 (4) 的化合物 5.8 份,在 140℃ 下使它们反应了 4 个小时。将所得到的反应液冷却至 70℃,用 30 分钟滴加亚硫酸氯 17.9 份,在 70℃ 下再使它们反应了 3 个小时。将反应液冷却至 30℃ 以下,缓慢地倒入至冰水 800 份中,通过过滤分离析出的固体,并用冷水 200 份洗涤,得到了目标化合物的湿滤饼 31.5 份。

[0409] 工序 3:由上述式 (11) 表示的本发明的四氮杂卟啉色素 (在上述式 (1) 的环 A 至 D 中 1.00 个为在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环、其余 3.00 个为苯环、E 为亚乙基、X 为 2,5-二磺基苯胺基、a 为 1、b 为 1.80、c 为 1.20、基团 F 为苯基、R 为氢原子的色素) 的钾盐的合成。

[0410] 向冰水 200 份中加入由实施例 22 的工序 2 得到的湿滤饼 31.5 份,在 5℃ 以下搅拌悬浮。10 分钟后,一边保持 10℃ 以下,一边将在 28% 氨水 1.0 份和水 30 份的混合液中溶解了由实施例 4 的工序 3 得到的式 (10) 的有机胺 7.4 份的溶液加入到该悬浮液中,一边用 28% 氨水保持 pH 9.0,一边使它们反应。保持着该 pH,升温至 20℃,在该温度下再使它们反应了一夜。此时的液量为 300 份。将该反应液升温至 50℃,加入氯化钠 45 份,再搅拌了 30 分钟,然后,用浓盐酸调整为 pH 4.5,过滤分离析出的固体,再用 20% 氯化钠水溶液 200 份洗涤,得到了湿滤饼 41.3 份。通过将所得到的湿滤饼加入到水 200 份中,用 25% 氢氧化钠水溶液调整为 pH 8.0,形成为了溶液。此时的液量为 240 份。将该溶液升温至 50℃,加入氯化钠 45 份,再搅拌了 30 分钟,然后,用浓盐酸调整至 pH 4.0,过滤分离析出的固体,再用 20% 氯化钠水溶液 200 份洗涤,得到了湿滤饼 51.0 份。通过将所得到的湿滤饼加入到水 200 份中,用 10% 氢氧化钠水溶液调整为 pH 9.0,形成为了溶液。此时的液量为 280 份。将反应液升温至 50℃,加入氯化钠 50 份,搅拌了 30 分钟之后,用浓盐酸调整为 pH 1.0,过滤分离析出的固体,用 3% 氯化钠水溶液 100 份洗涤,得到了湿滤饼 56.0 份。通过将所得到的湿滤饼加入到水 200 份中,用 10% 氢氧化钠水溶液调整为 pH 8.0,形成为了溶液。此时的液量为 290 份。将反应液升温至 50℃,加入氯化钠 50 份,搅拌了 30 分钟之后,用浓盐酸调整为 pH 1.0,过滤分离析出的固体,用 2% 氯化钠水溶液 100 份洗涤,得到了湿滤饼 67.0 份。将该湿滤饼加入到异丙醇 160 份和水 40 份的混合液中,在 50℃ 下搅拌了 1 个小时之后,得

到了湿滤饼 34.3 份。将所得到的湿滤饼干燥,以青色粉末的形式得到了由上述式 (11) 表示的本发明的色素的钾盐 12.2 份。

[0411] $\lambda_{\max}$:609nm。

[0412] [实施例 23]

[0413] 工序 1:由上述式 (11) 表示的本发明的四氮杂卟啉色素 (在上述式 (1) 的环 A 至 D 中 1.20 个为在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环、其余 2.80 个为苯环、E 为亚乙基、X 为 2,5-二磺基苯胺基、a 为 1、b 为 1.60、c 为 1.20、基团 F 为苯基、R 为氢原子的色素) 的钾盐的合成。

[0414] 将由实施例 4 的工序 4 得到的游离酸 15 份溶解于水 165 份中,并升温至 60℃。加入氯化钾 10 份,搅拌了 30 分钟之后,用浓盐酸调整为 pH 1.0,过滤分离析出的固体,用 5% 氯化钾水溶液 100 份洗涤,得到了湿滤饼 86 份。通过将所得到的湿滤饼加入到水 125 份中,再用氢氧化钾水溶液调整为 pH 9.0,形成为了溶液。此时的液量为 220 份。将反应液升温至 60℃,加入氯化钾 11 份,搅拌了 30 分钟之后,用浓盐酸调整为 pH 1.0,过滤分离析出的固体,用水 50 份洗涤,得到了湿滤饼 85 份。将所得到的湿滤饼加入到异丙醇 680 份和水 170 份的混合液中,在 60℃下搅拌了 1 个小时之后,得到了湿滤饼 47.2 份。将所得到的湿滤饼干燥,以青色粉末的形式得到了由上述式 (11) 表示的本发明的色素的钾盐 14.0 份。

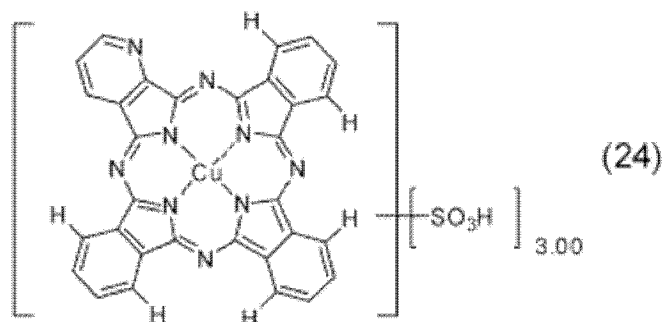
[0415] $\lambda_{\max}$:607nm。

[0416] [实施例 24]

[0417] 工序 1:由下述式 (24) 表示的化合物的合成。

[0418]

[化 26]

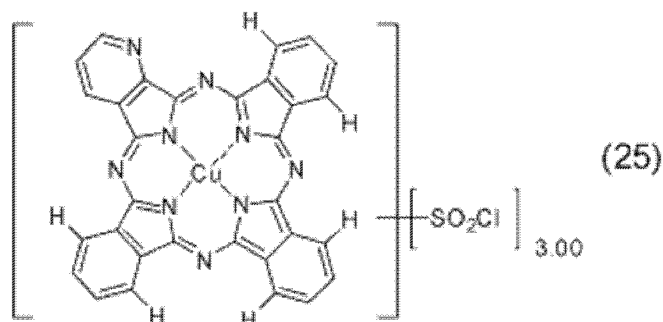


[0419] 向环丁砜 750 份中加入 4-磺基邻苯二甲酸 295.4 份 (使用以 50% 水溶液的形式得到的市售品)、28% 氨水 43.7 份,升温至 200℃,并在该温度下反应了 2 个小时。然后,冷却至 65℃,加入喹啉酸 33.4 份、尿素 288 份、氯化铜 (II) 26.88 份以及钼酸铵 4 份,再次升温至 200℃,在该温度下使它们反应了 5 个小时。反应结束后,冷却至 65℃,加入甲醇 50 份,过滤分离了析出固体。用甲醇 200 份洗涤所得到的固体,得到了湿滤饼 531 份。将所得到的湿滤饼加入至水 2800 份、盐酸 400 份、氯化钠 720 份中,升温至 60℃,在该温度下使它们反应了 1 个小时。过滤分离析出的固体,并用 20% 氯化钠水溶液 400 份洗涤,得到了湿滤饼。将所得到的湿滤饼加入到水 3000 份、硫酸 80 份、氯化钠 600 份中,升温至 60℃,在该温度下搅拌了 1 个小时。过滤分离析出的固体,并用 20% 氯化钠水溶液 400 份洗涤,得到了湿滤饼 361 份。在 80℃下干燥所得到的湿滤饼,以青色固体的形式得到了作为目标的、由上述式 (24) 表示的化合物 144.2 份。

[0420] 工序 2:由下述式 (25) 表示的化合物的合成

[0421]

[化 27]

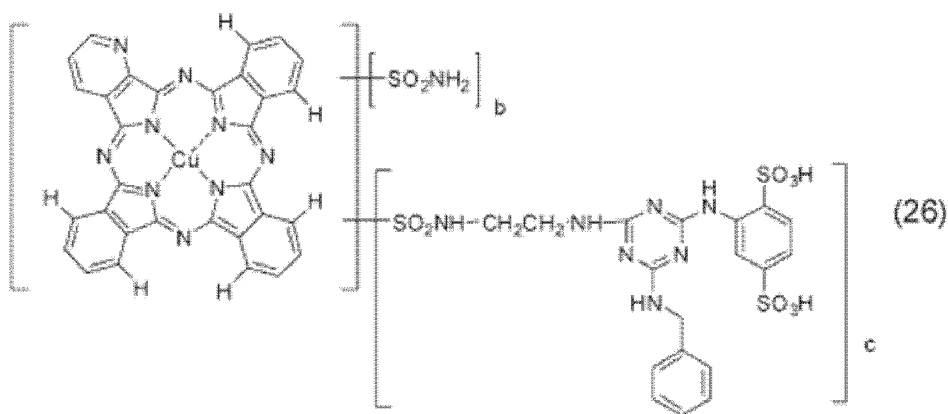


[0422] 在室温下,向氯磺酸 53 份中以不超过 60℃的方式缓慢地加入由上述工序 1 得到的式 (24) 的化合物 8.9 份,在 120℃下使它们反应了 4 个小时。将所得到的反应液冷却至 70℃,用 30 分钟滴加亚硫酸氯 25 份,在 80℃下再使它们反应了 3 个小时。将反应液冷却至 30℃以下,并缓慢地倒入至冰水 500 份中,通过过滤分离析出的固体,并用冷水 100 份洗涤,得到了目标化合物的湿滤饼 41.3 份。

[0423] 工序 3:由下述式 (26) 表示的本发明的四氮杂卟啉色素(在上述式 (1) 的环 A 至 D 中 1.00 个为在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环、其余 3.00 个为苯环、E 为亚乙基、X 为 2,5-二磺基苯胺基、a 为 1、b 为 2.20、c 为 0.80、基团 F 为苯基、R 为氢原子的色素)的合成。

[0424]

[化 28]



[0425] 向冰水 200 份中加入由上述工序 2 得到的湿滤饼 41.3 份,在 5℃以下搅拌悬浮。10 分钟后,一边保持 10℃以下,一边将在 28%氨水 1.0 份和水 30 份的混合液中溶解了由实施例 4 的工序 3 得到的式 (10) 的有机胺 5.0 份的溶液加入到该悬浮液中,一边用 28%氨水保持 pH 8.0,一边使它们反应。保持着该 pH,升温至 20℃,在该温度下再使它们反应了一夜。此时的液量为 280 份。将该反应液升温至 60℃,加入氯化钠 45 份,再搅拌了 30 分钟,然后,用浓盐酸调整为 pH 4.5,过滤分离析出的固体,再用 20%氯化钠水溶液 200 份洗涤,得到了湿滤饼 43.1 份。通过将所得到的湿滤饼加入到水 200 份中,用 25%氢氧化钠水溶液调整为 pH 9.0,形成为溶液。此时的液量为 290 份。将该溶液升温至 60℃,加入氯化钠 45 份,再搅拌了 30 分钟,然后,用浓盐酸调整为 pH 5.0,过滤分离析出的固体,再用 20%氯

化钠水溶液 200 份洗涤,得到了湿滤饼 44.9 份。将该湿滤饼加入到异丙醇 360 份和水 90 份的混合液中,在 50℃下搅拌了 1 个小时之后,得到了湿滤饼 45.8 份。将所得到的湿滤饼干燥,以青色固体的形式得到了由上述式 (26) 表示的本发明的色素 10.5 份。

[0426] $\lambda_{\max}$:611nm。

[0427] [实施例 25]

[0428] 工序 1:由上述式 (26) 表示的本发明的四氮杂卟啉色素(在上述式 (1) 的环 A 至 D 中 1.00 个为在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环、其余 3.00 个为苯环、E 为亚乙基、X 为 2,5-二磺基苯胺基、a 为 1、b 为 2.00、c 为 1.00、基团 F 为苯基、R 为氢原子的色素)的合成。

[0429] 向冰水 200 份中加入由实施例 24 的工序 2 得到的湿滤饼 41.3 份,在 5℃以下搅拌悬浮。10 分钟后,一边保持 10℃以下,一边将在 28%氨水 1.0 份和水 30 份的混合液中溶解了由实施例 4 的工序 3 得到的式 (10) 的有机胺 6.2 份的溶液加入到该悬浮液中,再一边用 28%氨水保持 pH 8.0,一边使它们反应。保持着该 pH,升温至 20℃,在该温度下再使它们反应了一夜。此时的液量为 280 份。将该反应液升温至 60℃,加入氯化钠 45 份,在搅拌了 30 分钟之后,用浓盐酸调整为 pH 5.0,过滤分离析出的固体,再用 20%氯化钠水溶液 200 份洗涤,得到了湿滤饼 26.1 份。通过将所得到的湿滤饼加入到水 200 份中,用 25%氢氧化钠水溶液调整为 pH 9.0,形成了溶液。此时的液量为 290 份。将该溶液升温至 60℃,加入氯化钠 45 份,在搅拌了 30 分钟之后,用浓盐酸调整为 pH 5.5,过滤分离析出的固体,再用 20%氯化钠水溶液 200 份洗涤,得到了湿滤饼 46.1 份。将该湿滤饼加入到异丙醇 240 份和水 60 份的混合液中,在 50℃下搅拌了 1 个小时之后,得到了湿滤饼 18.3 份。将所得到的湿滤饼干燥,以青色固体的形式得到了由上述式 (26) 表示的本发明的色素的游离酸 9.4 份。

[0430] $\lambda_{\max}$:614nm。

[0431] [实施例 26]

[0432] 工序 1:由上述式 (26) 表示的本发明的四氮杂卟啉色素(在上述式 (1) 的环 A 至 D 中 1.00 个为在 2 位和 3 位上缩环的吡啶环、其余 3.00 个为苯环、E 为亚乙基、X 为 2,5-二磺基苯胺基、a 为 1、b 为 2.40、c 为 0.60、基团 F 为苯基、R 为氢原子的色素)的合成。

[0433] 向冰水 200 份中加入由实施例 24 的工序 2 得到的湿滤饼 41.3 份,在 5℃以下搅拌悬浮。10 分钟后,一边保持 10℃以下,一边将在 28%氨水 1.0 份和水 30 份的混合液中溶解了由实施例 4 的工序 3 得到的式 (10) 的有机胺 3.7 份的溶液加入到该悬浮液中,再一边用 28%氨水保持 pH 8.0,一边使它们反应。保持着该 pH,升温至 20℃,在该温度下再使它们反应了一夜。此时的液量为 270 份。将该反应液升温至 60℃,加入氯化钠 45 份,在搅拌了 30 分钟之后,用浓盐酸调整为 pH 5.0,过滤分离析出的固体,再用 20%氯化钠水溶液 200 份洗涤,得到了湿滤饼 43.5 份。通过将所得到的湿滤饼加入到水 200 份中,用 25%氢氧化钠水溶液调整为 pH 9.0,形成了溶液。此时的液量为 270 份。将该溶液升温至 60℃,加入氯化钠 45 份,在搅拌了 30 分钟之后,用浓盐酸调整为 pH 5.0,过滤分离析出的固体,再用 20%氯化钠水溶液 200 份洗涤,得到了湿滤饼 42.8 份。将该湿滤饼加入到异丙醇 240 份和水 60 份的混合液中,在 50℃下搅拌了 1 个小时之后,得到了湿滤饼 45.8 份。将所得到的湿滤饼干燥,以青色固体的形式得到了由上述式 (26) 表示的本发明的色素的游离酸 10.5 份。

[0434] $\lambda_{\max}$:608nm。

[0435] [(D) 油墨的调制]

[0436] 通过混合溶解由上述实施例得到的各实施例的色素与下述表 5 中记载的各成分,再用 0.45 μm 的膜过滤器 (ADVANTEC 公司制) 过滤,调制了评价试验用油墨。油墨调制中的“水”使用了离子交换水。此外,实施例中的色素为钠盐的油墨使用氢氧化钠,实施例中的色素为钾盐的油墨使用氢氧化钾进行调整,以便使油墨的 pH 变为 8 ~ 10,并使总量为 100 份的方式加水。将使用了在实施例 19 中得到的色素的油墨调制作为实施例 27,同样,将使用了在实施例 20 ~ 26 中得到的色素的油墨调制分别作为实施例 28 ~ 34。

[0437] [(E) 喷墨记录]

[0438] 在喷墨打印机 (佳能株式会社制造,商品名:PIXUSTM ip4500) 中使用在各实施例以及上述比较例 1 中调制的油墨,在下述光泽纸 (B) 和光泽纸 (C) 上进行了喷墨记录。

[0439] 光泽纸 (B):佳能 (株式会社) 生产,照片纸 / 光泽专业铂等级

[0440] 光泽纸 (C):精工爱普生 (株式会社) 生产,照片纸 / CRISPIA 高光泽

[0441] 在喷墨记录时,进行与上述 [(B) 喷墨记录] 同样的图像图案印刷,作为了试验片。此外,测色条件也在与上述 [(B) 喷墨记录] 相同的条件下进行了测色。试验方法以及结果的评价方法记载如下:

[0442] [(F) 记录图像的评价]

[0443] 1. 耐臭氧性试验 (1)

[0444] 使用臭氧耐候试验机 (Suga 试验机公司制造,型号 OMS-H),将在光泽纸 (B) 和光泽纸 (C) 上进行了印刷的试验片在臭氧浓度 10ppm、槽内温度 23℃、湿度 50% RH 下放置了 24 个小时。在试验后,使用上述测色系统,对试验前后的印字浓度 (Dc) 测色,求出色素残留率,按 4 个等级进行了评价。

[0445] ◎:试验后的色素残留率为 90% 以上

[0446] ○:试验后的色素残留率为 85 以上而不到 90%

[0447] △:试验后的色素残留率为 80% 以上而不到 85%

[0448] ×:试验后的色素残留率为不到 80%

[0449] 关于色素残留率,数值高的表示更具有对臭氧气体的耐久性,作为色素是优良的。将结果显示在下述表 8 中。

[0450] [表 8]

[0451]

耐臭氧性	(B)	(C)
实施例 27	△	○
实施例 28	△	○
实施例 29	○	◎
实施例 30	△	○

实施例 31	△	○
实施例 32	△	○
实施例 33	△	○
实施例 34	△	○
比较例 1	×	△

[0452] 在实施例 27 至 34 中使用的、由上述式 (1) 表示的本发明的色素都是由虚线表示的环 A 至 D 中的含氮杂芳环的个数以平均值计为 0.75 ~ 1.20 的化合物。

[0453] 另一方面,在比较例 1 中使用的化合物是该含氮杂芳环的个数以平均值计为 1.37 的化合物。

[0454] 如上所述,随着该环 A 至 D 中的含氮杂芳环的个数的增加,一般而言,耐臭氧性提高。然而,使用了该含氮杂芳环的个数更少的本发明的色素的各实施例的色素残留率,不论在哪一种光泽纸上,耐臭氧性都比比较例 1 良好。在使该含氮杂芳环的个数与比较例一致的情况下,在色素残留率方面,具有更加显著的差异,这一点是明确的,因而可知,利用本发明的色素和含有该色素的油墨组合物进行记录的图像显示出高的耐臭氧性。

[0455] 产业上的利用可能性

[0456] 由于利用本发明的四氮杂卟啉色素以及含有该色素的油墨组合物而得到的记录图像可以获得高的耐臭氧性和高的印字浓度,因而作为各种记录用的油墨、尤其是作为喷墨记录用的油墨是极其有用的。