

(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
2010年12月16日(16.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/143610 A1

(51) 国際特許分類:

C09B 31/28 (2006.01) C09B 67/44 (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01) C09D 11/00 (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01) D06P 1/04 (2006.01)
B41M 5/50 (2006.01) D06P 1/39 (2006.01)
B41M 5/52 (2006.01) D06P 3/00 (2006.01)
C09B 67/20 (2006.01) D06P 5/00 (2006.01)

北区志茂 3-31-12 日本化薬株式会社
機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 梶浦 典子(KA-
JIURA, Noriko) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂
3-31-12 日本化薬株式会社 機能化
学品研究所内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/059632

(22) 国際出願日: 2010年6月7日(07.06.2010)

(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 2009-141198 2009年6月12日(12.06.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日
本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI
KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士
見一丁目1番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉本 隆志
(YOSHIMOTO, Takashi) [JP/JP]; 〒1158588 東京都

(74) 代理人: 正林 真之(SHOBAYASHI, Masayuki); 〒
1700013 東京都豊島区東池袋1丁目2番8号
タカセビル本館 Tokyo (JP).

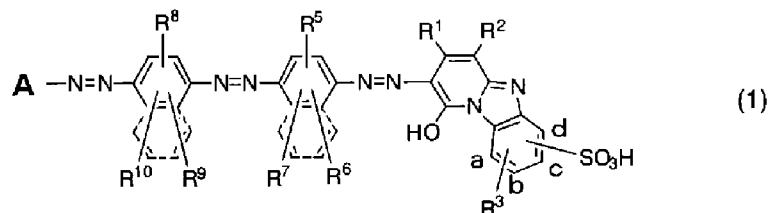
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: COLORING MATTER CONSISTING OF TRISAZO COMPOUND, INK COMPOSITIONS, RECORDING
METHOD, AND COLORED BODY

(54) 発明の名称: トリスアゾ化合物からなる色素、インク組成物、記録方法及び着色体



(57) Abstract: Provided are a coloring matter for black ink which is highly soluble in water-based media, and ink compositions containing the same. A high-concentration aqueous solution and ink that contain the coloring matter are stable even when have been stored for a long period, and can produce printed images having extremely high density. Even when printing is conducted using the high-concentration aqueous solution, no bronzing occurs in the resulting printed images. The ink compositions can produce black recorded images which exhibit various excellent fastnesses, particularly excellent light fastness and ozone gas fastness. The coloring matter consists of at least one substance selected from among trisazo compounds represented by general formula (1), tautomers thereof, and salts of both. In general formula (1), R¹ is unsubstituted C₁₋₄ alkyl or the like; R² is cyano or the like; R³ is a chlorine atom or the like; R⁵ to R⁷ are a hydrogen atom, unsubstituted C₁₋₄ alkyl, sulfo-substituted C₁₋₄ alkoxy, or the like; R⁸ to R¹⁰ are a hydrogen atom, unsubstituted C₁₋₄ alkyl, sulfo-substituted C₁₋₄ alkylthio, or the like; A is sulfo-substituted 2-naphthothiazolyl or the like; and a to d represent the positions at which the ring is substituted with R³ and sulfo.

(57) 要約: 水を主要成分とする媒体に対する溶解性が高く、高濃度水溶液及びインクを長期間保存した場合でも安定であり、印字された画像の濃度が非常に高く、高濃度溶液を印字した場合でもその画像にブロンジングを起こさず、印字された画像の各種堅牢性、特に耐光性及び耐オゾンガス性が共に優れた黒色の記録画像を与える黒色インク用色素とそのインク組成物を提供する。黒色インク用色素としては、少なくとも1種の下記式(1)で表されるトリスアゾ化合物若しくはその互変異性体、又はそれらの塩からなる色素を用いる。なお、式(1)中、R¹は非置換C1-C4アルキル基等、R²はシアノ基等、R³は塩素原子等、R⁵からR⁷は水素原子、非置換C1-C4アルキル基、スルホ置換C1-C4アルコキシ基等、R⁸からR¹⁰は水素原子、非置換C1-C4アルキル基、スルホ置換C1-C4アルキルチオ基等、基Aはスルホ置換2-ナフトチアゾリル基等、a乃至dはR³及びスルホ基の置換位置をそれぞれ表す。

WO 2010/143610 A1



(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

トリスアゾ化合物からなる色素、インク組成物、記録方法及び着色体 技術分野

[0001] 本発明は、新規なトリスアゾ化合物又はその塩からなる色素、該色素を含有するインク組成物、及び該色素又はインク組成物により着色された着色体に関する。

背景技術

[0002] 各種のカラー記録方法の中でも代表的方法の1つであるインクジェットプリンタによる記録方法は、インクの小滴を発生させこれを種々の被記録材（紙、フィルム、布帛等）に付着させ記録を行うものである。この方法は、記録ヘッドと被記録材とが直接接触しないため、音の発生が少なく静かである。また、小型化、高速化が容易であるという特長を有するため、近年急速に普及しつつあり、今後とも大きな伸長が期待されている。

従来、万年筆、フェルトペン用等のインク及びインクジェット記録用のインクとしては、水溶性色素を水性媒体中に溶解した水性インクが使用されている。これらの水性インクにおいては、ペン先やインク吐出ノズルでのインクが目詰まりを防止すべく、一般に水溶性有機溶剤が添加されている。そしてこれらのインクにおいては、十分な濃度の記録画像を与えること、ペン先やノズルの目詰まりを生じないこと、被記録材上での乾燥性がよいこと、滲みが少ないこと、保存安定性に優れること等が要求される。また、使用される水溶性色素には、特に水への溶解度が高いこと、インクに添加される水溶性有機溶剤への溶解度が高いことが要求される。さらに、形成される画像には、耐水性、耐光性、耐ガス性、耐湿性等の堅牢性が求められている。

[0003] これらのうちで、耐ガス性とは、空気中に存在する酸化作用を持つオゾンガス等が被記録材中で色素に作用し、印刷された画像を変退色させるという現象に対する耐性のことである。オゾンガスの他にも、この種の作用を持つ

酸化性ガスとしては、 NO_x 、 SO_x 等が挙げられるが、これらの酸化性ガスの中でもオゾンガスがインクジェット記録画像の変退色現象をより促進させる主要原因物質とされている。よって、耐ガス性の中でも、特に耐オゾンガス性が最も重要視される傾向がある。写真画質インクジェット専用紙の表面に設けられるインク受容層には、インクの乾燥を早め、また高画質での滲みを少なくするために、多孔性白色無機物等の素材を用いているものが多い。このような記録紙上でオゾンガスによる変退色が顕著に見られる。この酸化性ガスによる変退色現象はインクジェット画像に特徴的なものであるため、耐オゾンガス性の向上はインクジェット記録方法における最も重要な課題の1つとなっている。

[0004] 今後、インクを用いた印刷方法の使用分野を拡大すべく、インクジェット記録に用いられるインク組成物及びそれによって着色された着色体には、耐光性、耐オゾンガス性、耐湿性、耐水性のさらなる向上が強く求められている。

[0005] 種々の色相のインクが種々の色素から調製されているが、それらのうち黒色インクはモノカラー及びフルカラー画像の両方に使用される重要なインクである。これら黒色インク用の色素として今日まで多くのものが提案されているが、市場の要求を十分に満足する製品を提供するには至っていない。提案されている色素の多くはアゾ色素であり、そのうちC. I. Food Black 2等のジスアゾ色素については、演色性が悪い、耐水性や耐湿性が不良である、耐光性及び耐ガス性が十分でない等の問題がある。共役系を延ばしたポリアゾ色素については、一般に水溶性が低く記録画像が部分的に金属光沢を有するブロンジング現象が発生しやすく、また、耐光性及び耐ガス性が十分でない等の問題がある。また、同様に数多く提案されているアゾ含金色素の場合、耐光性が良好なものもあるが、金属イオンを含むため生物への安全性や環境問題に対して好ましくない、耐オゾンガス性が極めて弱い等の問題がある。

[0006] 近年最も重要な課題となっている耐オゾンガス性について改良されたイン

クジェット用の黒色色素としては、例えば特許文献1～3に記載の化合物が挙げられる。これらの化合物は耐オゾンガス性が市場要求を十分に満たすものではなく、耐光性に関しても十分ではない。また、トリスアゾ化合物の特徴の1つであるベンズイミダゾロピリドン骨格を有するアゾ化合物としては、特許文献4～7等に記載がある。特許文献5及び6にはトリスアゾ化合物も開示されているが、これらのトリスアゾ化合物は、アゾ構造を含む連結基の両端に対して2つのベンズイミダゾロピリドン骨格を、さらにアゾ構造で結合させた対称構造のものであり、本発明の非対称型トリスアゾ化合物に類似するものは開示されていない。また、水溶性の化合物は少なく、インクジェットインク用の黒色色素としての使用例はない。優れた耐オゾンガス性を有するインクジェットインク用のトリスアゾ化合物の例としては特許文献8に記載の化合物が挙げられ、水溶性のインクジェットインク用黒色色素として使用できることが開示されている。これら化合物は高堅牢性であるが黒色インクに使用するには彩度が高くなりやすい傾向があった。優れた耐オゾンガス性を有するインクジェットインク用黒色トリスアゾ化合物の例としては特許文献9に記載の化合物も挙げられるが、市場要求を十分に満たすものではない。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2003-183545号公報
特許文献2：特開2003-201412号公報
特許文献3：特表2007-517082号公報
特許文献4：国際公開第2004/050768号パンフレット
特許文献5：独国特許発明第2004488号明細書
特許文献6：独国特許発明第2023295号明細書
特許文献7：特開平05-134435号公報
特許文献8：国際公開第2007/077931号パンフレット
特許文献9：国際公開第2005/054374号パンフレット

特許文献10：独国特許発明第223149号明細書

特許文献11：特許3383469号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、特にインクジェット記録に好適な黒色インクに用いることができるトリスアゾ化合物又はその塩からなる色素、該色素を含有し、且つ耐オゾンガス性、耐光性、印字濃度、及び色相に優れた記録画像を与えるインク組成物、及び該色素又はインク組成物により着色された着色体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

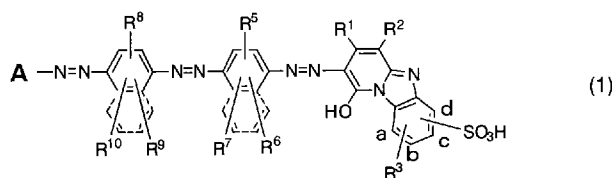
[0009] 本発明者らは上述したような課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、下記式（1）で表される特定のトリスアゾ化合物が上記課題を解決するものであることを見出し、本発明を完成させた。

[0010] すなわち本発明は、

1)

少なくとも1種の下記式（1）で表されるトリスアゾ化合物若しくはその互変異性体、又はそれらの塩からなる色素、

[化1]



[式（1）中、

R¹はカルボキシ基；非置換C1－C4アルキル基；カルボキシ基で置換されたC1－C4アルキル基；非置換フェニル基；又はスルホ基で置換されたフェニル基；を表し、

R²はシアノ基；カルバモイル基；又はカルボキシ基；を表し、

R³は塩素原子；非置換C1－C6アルキル基；非置換C1－C6アルコキ

シ基；又は非置換C 1－C 4アルキルカルボニルアミノ基；を表し、

R⁵からR⁷が置換している環は、破線で表される環が存在しない場合にはベンゼン環；破線で表される環が存在する場合にはナフタレン環；であり、

R⁵からR⁷はそれぞれ独立に水素原子；塩素原子；ヒドロキシ基；スルホ基；カルボキシ基；スルファモイル基；カルバモイル基；非置換C 1－C 4アルキル基；非置換C 1－C 4アルコキシ基；ヒドロキシ基、非置換C 1－C 4アルコキシ基、ヒドロキシC 1－C 4アルコキシ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基；非置換モノ若しくはジC 1－C 4アルキルアミノ基；ヒドロキシ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたモノ若しくはジC 1－C 4アルキルアミノ基；非置換C 1－C 4アルキルカルボニルアミノ基；ヒドロキシ基若しくはカルボキシ基で置換されたC 1－C 4アルキルカルボニルアミノ基；非置換N'－C 1－C 4アルキルウレイド基；ヒドロキシ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたN'－C 1－C 4アルキルウレイド基；非置換フェニルアミノ基；ベンゼン環が塩素原子、非置換C 1－C 4アルキル基、ニトロ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたフェニルアミノ基；非置換ベンゾイルアミノ基；ベンゼン環が塩素原子、非置換C 1－C 4アルキル基、ニトロ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたベンゾイルアミノ基；非置換フェニルスルホニルアミノ基；又は、ベンゼン環が塩素原子、非置換C 1－C 4アルキル基、ニトロ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたフェニルスルホニルアミノ基；を表し、

R⁸からR¹⁰が置換している環は、破線で表される環が存在しない場合にはベンゼン環；破線で表される環が存在する場合にはナフタレン環；であり、

R⁸からR¹⁰はそれぞれ独立に水素原子；塩素原子；ヒドロキシ基；スルホ基；カルボキシ基；スルファモイル基；カルバモイル基；非置換C 1－C 4アルキル基；非置換C 1－C 4アルコキシ基；ヒドロキシ基、非置換C 1－C 4アルコキシ基、ヒドロキシC 1－C 4アルコキシ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基；ヒドロキシ基、スル

ホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたC 1－C 4アルキルチオ基；非置換モノ若しくはジC 1－C 4アルキルアミノ基；ヒドロキシ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたモノ若しくはジC 1－C 4アルキルアミノ基；非置換C 1－C 4アルキルカルボニルアミノ基；ヒドロキシ基若しくはカルボキシ基で置換されたC 1－C 4アルキルカルボニルアミノ基；非置換N'－C 1－C 4アルキルウレイド基；ヒドロキシ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたN'－C 1－C 4アルキルウレイド基；非置換フェニルアミノ基；ベンゼン環が塩素原子、非置換C 1－C 4アルキル基、ニトロ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたフェニルアミノ基；非置換ベンゾイルアミノ基；ベンゼン環が、塩素原子、非置換C 1－C 4アルキル基、ニトロ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたベンゾイルアミノ基；非置換フェニルスルホニルアミノ基；又は、ベンゼン環が塩素原子、非置換C 1－C 4アルキル基、ニトロ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたフェニルスルホニルアミノ基；を表し、

基Aは非置換2－ナフトチアゾリル基；又は、塩素原子；スルホ基；ニトロ基；ヒドロキシ基；スルファモイル基；非置換C 1－C 4アルキル基；非置換C 1－C 4アルコキシ基；ヒドロキシ基、非置換C 1－C 4アルコキシ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基；非置換C 1－C 4アルキルスルホニル基；ヒドロキシ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたC 1－C 4アルキルスルホニル基；非置換フェニルスルホニル基；及び、ベンゼン環が塩素原子、非置換C 1－C 4アルキル基、ニトロ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたフェニルスルホニル基；よりなる群から選択される置換基を有する2－ナフトチアゾリル基を表し、

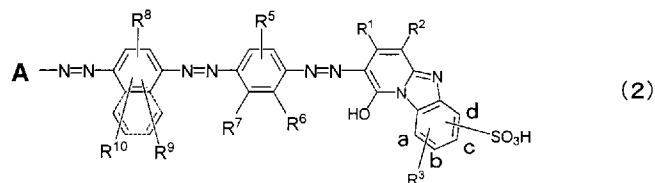
a乃至dはそれぞれ置換位置の特定されていないR³及びスルホ基の置換位置を表す。]

[0011] 2)

上記式(1)で表されるトリシアゾ化合物が下記式(2)で表されるトリ

スアゾ化合物である上記 1) に記載の色素、

[化2]

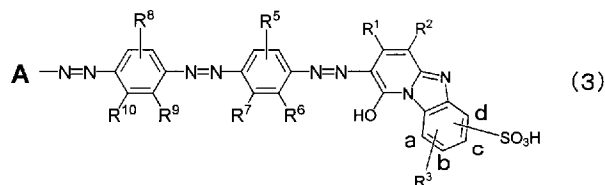


[式 (2) 中、基 A、R¹ から R³、R⁵ から R¹⁰、及び R⁸ から R¹⁰ が置換している環は、破線で表される環を含めて式 (1) におけるのと同じ意味を表す。]

[0012] 3)

上記式 (1) で表されるトリスアゾ化合物が下記式 (3) で表されるトリスアゾ化合物である上記 1) に記載の色素、

[化3]

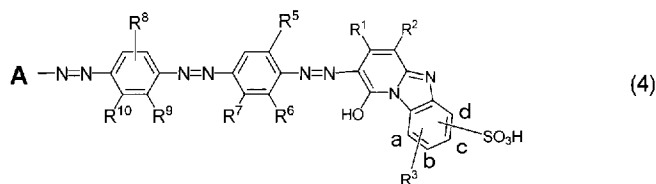


[式 (3) 中、基 A、R¹ から R³、及び R⁵ から R¹⁰ は、式 (1) におけるのと同じ意味を表す。]

[0013] 4)

上記式 (1) で表されるトリスアゾ化合物が下記式 (4) で表されるトリスアゾ化合物である上記 1) に記載の色素、

[化4]

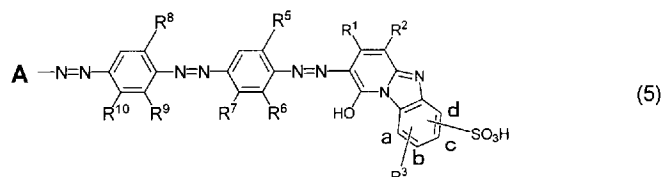


[式 (4) 中、基 A、R¹ から R³、及び R⁵ から R¹⁰ は、式 (1) におけるのと同じ意味を表す。]

[0014] 5)

上記式（１）で表されるトリスアゾ化合物が下記式（５）で表されるトリスアゾ化合物である上記１）に記載の色素、

[化5]

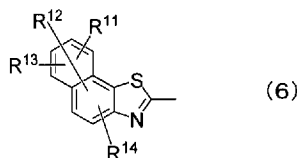


[式（５）中、基A、 R^1 から R^3 、及び R^5 から R^{10} は、式（１）におけるのと同じ意味を表す。]

[0015] ６)

基Aが下記式（６）で表される基である上記１）乃至５）のいずれか一項に記載の色素、

[化6]



[式（６）中、 R^{11} から R^{14} はそれぞれ独立に水素原子；塩素原子；スルホ基；ニトロ基；ヒドロキシ基；スルファモイル基；非置換C 1－C 4アルコキシ基；ヒドロキシ基、非置換C 1－C 4アルコキシ基、スルホ基、又はカルボキシ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基；非置換C 1－C 4アルキルスルホニル基；及び、ヒドロキシ基、スルホ基、又はカルボキシ基で置換されたC 1－C 4アルキルスルホニル基；よりなる群から選択される基を表す。]

[0016] ７)

上記式（１）において、

R^1 が非置換C 1－C 4アルキル基であり、

R^2 がシアノ基であり、

R^3 が塩素原子、非置換C 1－C 6アルキル基、又は非置換C 1－C 6アルコキシ基であり、

R⁵からR⁷が置換している環が、破線で表される環が存在しないベンゼン環であり、

R⁵がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基であり、

R⁶が水素原子であり、

R⁷が非置換C 1－C 4アルキル基であり、

R⁸からR¹⁰が置換している環が、破線で表される環が存在しないベンゼン環であり、

R⁸がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルキルチオ基であり、

R⁹が水素原子であり、

R¹⁰が塩素原子、非置換C 1－C 4アルコキシ基、又は非置換C 1－C 4アルキルカルボニルアミノ基であり、

基Aが、2つ若しくは3つのスルホ基；又は、2つのスルホ基及び1つの非置換C 1－C 4アルコキシ基；を有する2-ナフトチアゾリル基である上記1)に記載の色素、

[0017] 8)

上記式(2)において、

R¹が非置換C 1－C 4アルキル基であり、

R²がシアノ基であり、

R³が塩素原子、非置換C 1－C 6アルキル基、又は非置換C 1－C 6アルコキシ基であり、

R⁵がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基であり、

R⁶が水素原子であり、

R⁷が非置換C 1－C 4アルキル基であり、

R⁸からR¹⁰が置換している環が、破線で表される環が存在しないベンゼン環であり、

R⁸がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルキルチオ基であり、

R⁹が水素原子であり、

R¹⁰が塩素原子、非置換C 1－C 4アルコキシ基、又は非置換C 1－C 4

アルキルカルボニルアミノ基であり、

基Aが、2つ若しくは3つのスルホ基；又は、2つのスルホ基及び1つの非置換C 1－C 4アルコキシ基；を有する2－ナフトチアゾリル基である上記2）に記載の色素、

[0018] 9)

R¹が非置換C 1－C 4アルキル基であり、

R²がシアノ基であり、

R³が塩素原子、非置換C 1－C 6アルキル基、又は非置換C 1－C 6アルコキシ基であり、

R⁵がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基であり、

R⁶が水素原子であり、

R⁷が非置換C 1－C 4アルキル基であり、

R⁸がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルキルチオ基であり、

R⁹が水素原子であり、

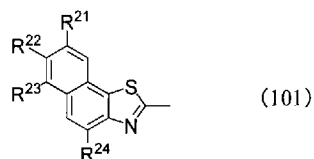
R¹⁰が塩素原子、非置換C 1－C 4アルコキシ基、又は非置換C 1－C 4アルキルカルボニルアミノ基であり、

基Aが、2つ若しくは3つのスルホ基；又は、2つのスルホ基及び1つの非置換C 1－C 4アルコキシ基；を有する2－ナフトチアゾリル基である上記3）乃至5）のいずれか一項に記載の色素、

[0019] 10)

基Aが下記式（101）で表される基である上記1）乃至5）のいずれか一項に記載の色素、

[化7]



[式（101）中、R²⁴がスルホ基、R²¹乃至R²³のうちいずれか1つがスルホ基、残りが水素原子；R²¹、R²³、及びR²⁴がスルホ基、R²²が水素原

子；又は、 R^{21} 及び R^{24} がスルホ基、 R^{22} が水素原子、 R^{23} が非置換C 1－C 4アルコキシ基；を表す。]

[0020] 1 1)

上記式(1)において、

R^1 が非置換C 1－C 4アルキル基であり、

R^2 がシアノ基又はカルバモイル基であり、

R^3 が非置換C 1－C 6アルキル基、又は非置換C 1－C 6アルコキシ基であり、

R^5 から R^7 が置換している環が、破線で表される環が存在しないベンゼン環であり、

R^5 がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基であり、

R^6 が水素原子であり、

R^7 が非置換C 1－C 4アルキル基であり、

R^8 から R^{10} が置換している環が、破線で表される環が存在しないベンゼン環であり、

R^8 がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルキルチオ基であり、

R^9 が水素原子であり、

R^{10} が非置換C 1－C 4アルキル基であり、

基Aが、2つ若しくは3つのスルホ基；又は、2つのスルホ基及び1つの非置換C 1－C 4アルコキシ基；を有する2-ナフトチアゾリル基である上記1)に記載の色素、

[0021] 1 2)

上記式(2)において、

R^1 が非置換C 1－C 4アルキル基であり、

R^2 がシアノ基又はカルバモイル基であり、

R^3 が非置換C 1－C 6アルキル基、又は非置換C 1－C 6アルコキシ基であり、

R^5 から R^7 が置換している環が、破線で表される環が存在しないベンゼン

環であり、

R^5 がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基であり、

R^6 が水素原子であり、

R^7 が非置換C 1－C 4アルキル基であり、

R^8 から R^{10} が置換している環が、破線で表される環が存在しないベンゼン環であり、

R^8 がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルキルチオ基であり、

R^9 が水素原子であり、

R^{10} が非置換C 1－C 4アルキル基であり、

基Aが、2つ若しくは3つのスルホ基；又は、2つのスルホ基及び1つの非置換C 1－C 4アルコキシ基；を有する2－ナフトチアゾリル基である上記2)に記載の色素、

[0022] 1 3)

R^1 が非置換C 1－C 4アルキル基であり、

R^2 がシアノ基又はカルバモイル基であり、

R^3 が非置換C 1－C 6アルキル基、又は非置換C 1－C 6アルコキシ基であり、

R^5 がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基であり、

R^6 が水素原子であり、

R^7 が非置換C 1－C 4アルキル基であり、

R^8 がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルキルチオ基であり、

R^9 が水素原子であり、

R^{10} が非置換C 1－C 4アルキル基であり、

基Aが、2つ若しくは3つのスルホ基；又は、2つのスルホ基及び1つの非置換C 1－C 4アルコキシ基；を有する2－ナフトチアゾリル基である上記3)乃至5)のいずれか一項に記載の色素、

[0023] 1 4)

上記1)乃至1 3)のいずれか一項に記載の色素を含有するインク組成物

、

15)

上記14)に記載のインク組成物をインクとして用い、該インクのインク滴を記録信号に応じて吐出させて、被記録材に付着させることにより記録を行うインクジェット記録方法、

16)

上記被記録材が情報伝達用シートである上記15)に記載のインクジェット記録方法、

17)

上記情報伝達用シートが多孔性白色無機物を含有するインク受容層を有するシートである上記16)に記載のインクジェット記録方法、

18)

上記14)に記載のインク組成物を含む容器が装填されたインクジェットプリンタ、

19)

上記1)乃至13)のいずれか一項に記載の色素、又は上記14)に記載のインク組成物によって着色された着色体、
に関する。

発明の効果

[0024] 本発明の色素は合成が容易且つ安価であり、水溶解性に優れるので、これを含有するインク組成物を製造する過程でのメンブランフィルタによる濾過性が良好であり、該色素を含有するインク組成物又は該インク組成物から調製されるインクの保存時の安定性や吐出安定性にも優れている。すなわち、該色素を含有する本発明のインク組成物は、長期間保存後の固体析出、物性変化、色変化等もなく、貯蔵安定性が良好である。また、該色素を含有する本発明のインク組成物は、インクジェット記録用として好適に用いられ、インクジェット専用紙に記録した場合、記録画像の印字濃度が非常に高く、彩度が低い無彩色で良好な色相を有し、さらに各種堅牢性、特に耐光性及び耐

オゾンガス性が共に優れる。このように、本発明の色素及びこれを含有するインク組成物は、インクジェット記録用ブラックインクとして極めて有用である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の色素は、少なくとも１種の上記式（１）で表されるトリスアゾ化合物若しくはその互変異性体、又はそれらの塩からなる黒色色素である。以下、便宜上、該「トリスアゾ化合物若しくはその互変異性体、又はそれらの塩」の全てを含めて、単に「トリスアゾ化合物」と簡略して記載する。

本発明の色素は、上記式（１）で表される単一のトリスアゾ化合物からなるものであってもよいが、製造の容易さ、安価さ等の観点から、通常は、式（１）で表されるトリスアゾ化合物の数種、おおよそ言えば、好ましくは１種乃至８種、より好ましくは１種乃至７種、さらに好ましくは２種乃至６種からなる混合色素であるのがよい。なお、このような混合色素であっても、本発明により得られる効果には何ら支障はない。製造が容易であれば、本発明の色素は当然単一のトリスアゾ化合物からなるものでよい。

また、本発明の色素は、上記の通り混合色素であってもよいが、式（１）で表されない他の化合物は実質的に含有しない。

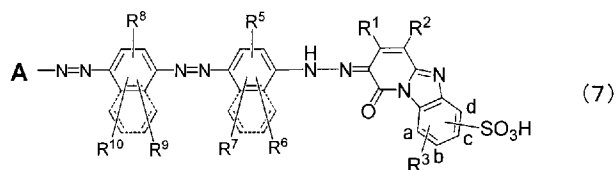
[0026] 本発明の色素が該混合色素であるとき、式（１）における R^1 から R^3 、 R^5 乃至 R^{10} 、基 A 、 a 乃至 d で示すそれぞれ置換位置の特定されていない R^3 及びスルホ基の置換位置、 R^5 から R^7 又は R^8 から R^{10} が置換している環は、破線で表される環を含めて、上記特定の範囲で、それぞれ異なるものであってもよい。一例を挙げると、例えば R^1 がメチル基、 R^2 がシアノ基；及び R^1 がカルボキシ基、 R^2 がカルバモイル基；で表される、２種の式（１）で表されるトリスアゾ化合物からなる混合色素であってもよい。

一方、本発明の色素を、上記式（１）における R^1 から R^3 、 R^5 乃至 R^{10} 、基 A 、 R^5 から R^7 又は R^8 から R^{10} が置換している環のそれぞれが同一であり、 a 乃至 d における R^3 及びスルホ基の置換位置のみが異なる、複数のトリス

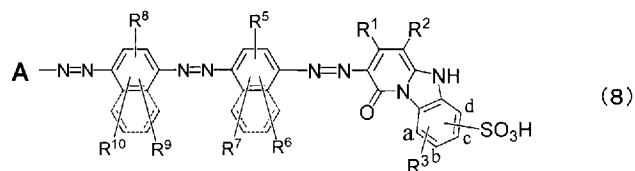
アゾ化合物の位置異性体からなる混合色素とすることも可能であり、このような混合色素の方が好ましい。

[0027] 上記式(1)で表されるトリスアゾ化合物は互変異性体を有し、この互変異性体としては、式(1)で表される化合物以外に下記式(7)、(8)等が考えられる。これらの互変異性体も本発明に含まれる。なお、下記式(7)、(8)において、基A、R¹からR³、R⁵乃至R¹⁰、R⁵からR⁷又はR⁸からR¹⁰が置換している環は、破線で表される環を含めて上記式(1)におけるのと同じ意味を表す。

[0028] [化8]



[0029] [179]



[0030] 上記式(1)中、R¹における非置換C₁－C₄アルキル基としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖のものが好ましい。非置換C₁－C₄アルキル基の具体例としては、例えば、メチル、エチル、n－プロピル、n－ブチル等の直鎖のもの；イソプロピル、イソブチル、sec－ブチル、t－ブチル等の分岐鎖のもの；等が挙げられる。

上記のうち、好ましい具体例は、メチル、エチル、n-プロピル、t-ブチルであり、より好ましくはメチル、n-プロピルであり、さらに好ましくはメチルである。

[0031] R¹における、カルボキシ基で置換されたC 1－C 4アルキル基としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられる。具体例としては、カルボキシメチル、2－カルボキシエチル、3－カルボキシプロピル、4－カルボキシブチル等が挙げられる。

[0032] R¹における、スルホ基で置換されたフェニル基としては、通常1つ乃至4つ、好ましくは1つ乃至3つ、より好ましくは1つ乃至2つのスルホ基で置換されたものが挙げられる。置換基の位置は特に制限されない。具体例としては、2-スルホフェニル、4-スルホフェニル、2, 4-ジスルホフェニル、3, 5-ジスルホフェニル等が挙げられる。

[0033] 上記式(1)におけるR¹としては、上記のうち非置換C₁-C₄アルキル基又は非置換フェニル基が好ましく、非置換C₁-C₄アルキル基がより好ましく、直鎖の非置換C₁-C₄アルキル基がさらに好ましい。

[0034] 上記式(1)中、R²はシアノ基；カルバモイル基；又はカルボキシ基を表す。R²としてはシアノ基又はカルバモイル基が好ましく、シアノ基がより好ましい。

[0035] 上記式(1)中、R³における非置換C₁-C₆アルキル基としては、直鎖、分岐鎖、又は環状のものが挙げられ、直鎖又は分岐鎖のものが好ましく、直鎖のものがより好ましい。炭素数の範囲としては、通常C₁-C₆、好ましくはC₁-C₄、より好ましくはC₁-C₃である。

具体例としては、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル等の直鎖のもの；イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、イソペンチル、イソヘキシル等の分岐鎖のもの；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等の環状のもの；等が挙げられる。

[0036] R³における非置換C₁-C₆アルコキシ基としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖のものが好ましい。炭素数の範囲としては、通常C₁-C₆、好ましくはC₁-C₄、より好ましくはC₁-C₃である。

具体例としては、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、n-ブトキシ、n-ペンチロキシ、n-ヘキシロキシ等の直鎖のもの；イソプロポキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、t-ブトキシ、イソペンチロキシ、イソヘキシロキシ等の分岐鎖のもの；等が挙げられる。

[0037] R³における非置換C₁-C₄アルキルカルボニルアミノ基としては、直鎖

又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖のものが好ましい。炭素数の範囲としては、通常C 1－C 4、好ましくはC 1－C 2、より好ましくはC 1である。

具体例としては、メチルカルボニルアミノ（アセチルアミノ）、エチルカルボニルアミノ、n－プロピルカルボニルアミノ、n－ブチルカルボニルアミノ等の直鎖のもの；イソプロピルカルボニルアミノ、イソブチルカルボニルアミノ、t－ブチルカルボニルアミノ等の分岐鎖のもの；等が挙げられる。

[0038] 上記のうち、R³としては、塩素原子、非置換C 1－C 6アルキル基、又は非置換C 1－C 6アルコキシ基が好ましく、塩素原子、非置換C 1－C 4アルキル基又は非置換C 1－C 4アルコキシ基がより好ましい。

式（1）における好ましいR³の具体例としては、塩素原子、メチル、エチル、n－プロピル、n－ブチル、イソプロピル、t－ブチル、メトキシ、エトキシ、n－プロポキシ、n－ブトキシであり、より好ましくは塩素原子、メチル、エチル、メトキシ、エトキシであり、さらに好ましくは塩素原子、メチル、メトキシである。

[0039] 上記式（1）において、R⁵からR⁷が置換している環は、破線で表される環が存在しない場合にはベンゼン環；破線で表される環が存在する場合にはナフタレン環；をそれぞれ表す。破線で表される環が存在しないこと、すなわち、R⁵からR⁷が置換している環がベンゼン環であることが好ましい。

[0040] 上記式（1）中、R⁵からR⁷における非置換C 1－C 4アルキル基としては、上記R¹における非置換C 1－C 4アルキル基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0041] R⁵からR⁷における非置換C 1－C 4アルコキシ基としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖のものが好ましい。

具体例としては、メトキシ、エトキシ、n－プロポキシ、n－ブトキシ等の直鎖のもの；イソプロポキシ、イソブトキシ、n－ブトキシ、sec－ブトキシ、t－ブトキシ等の分岐鎖のもの；等が挙げられる。

[0042] R⁵からR⁷における、ヒドロキシ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基

としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖のものが好ましい。

具体例としては、2-ヒドロキシエトキシ、2-ヒドロキシプロポキシ、3-ヒドロキシプロポキシ等が挙げられる。

[0043] R^5 から R^7 における、非置換C1-C4アルコキシ基で置換されたC1-C4アルコキシ基としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖のものが好ましい。

具体例としては、メトキシエトキシ、エトキシエトキシ、n-プロポキシエトキシ、イソプロポキシエトキシ、n-ブトキシエトキシ、メトキシプロポキシ、エトキシプロポキシ、n-プロポキシプロポキシ、イソプロポキシブトキシ、n-プロポキシブトキシ等が挙げられる。

[0044] R^5 から R^7 における、ヒドロキシC1-C4アルコキシ基で置換されたC1-C4アルコキシ基としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖のものが好ましい。

具体例としては、2-ヒドロキシエトキシエトキシ等が挙げられる。

[0045] R^5 から R^7 における、スルホ基で置換されたC1-C4アルコキシ基としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖のものが好ましい。炭素数の範囲は、通常C1-C4、好ましくはC3又はC4、より好ましくはC3である。

具体例としては、3-スルホプロポキシ、4-スルホブトキシ等が挙げられる。

[0046] R^5 から R^7 における、カルボキシ基で置換されたC1-C4アルコキシ基としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖のものが好ましい。

具体例としては、カルボキシメトキシ、2-カルボキシエトキシ、3-カルボキシプロポキシ等が挙げられる。

[0047] R^5 から R^7 における非置換モノ又はジC1-C4アルキルアミノ基としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられる。

具体例としては、メチルアミノ、エチルアミノ、n-プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、n-ブチルアミノ等の直鎖のモノC1-C4アルキルア

ミノ基；ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジ-*n*-プロピルアミノ、ジ-*n*-ブチルアミノ等の直鎖のジC1-C4アルキルアミノ基；*sec*-ブチルアミノ、*tert*-ブチルアミノ等の分岐鎖のモノC1-C4アルキルアミノ基；ジイソプロピルアミノ等の分岐鎖のジC1-C4アルキルアミノ基；等が挙げられる。

[0048] R⁵からR⁷における、ヒドロキシ基で置換されたモノ又はジC1-C4アルキルアミノ基としては、2-ヒドロキシエチルアミノ、2-ヒドロキシプロピルアミノ等のヒドロキシ置換モノC1-C4アルキルアミノ基；2, 2'-ジヒドロキシジエチルアミノ等のジ（ヒドロキシ置換C1-C4アルキル）アミノ基；等が挙げられる。

[0049] R⁵からR⁷における、スルホ基で置換されたモノ又はジC1-C4アルキルアミノ基としては、2-スルホエチルアミノ、3-スルホプロピルアミノ、4-スルホブチルアミノ等のスルホ置換モノC1-C4アルキルアミノ基；3, 3'-ジスルホジプロピルアミノ等のジ（スルホ置換C1-C4アルキル）アミノ基；等が挙げられる。

[0050] R⁵からR⁷における、カルボキシ基で置換されたモノ又はジC1-C4アルキルアミノ基としては、カルボキシメチルアミノ、2-カルボキシエチルアミノ、3-カルボキシプロピルアミノ等のカルボキシ置換モノC1-C4アルキルアミノ基；2, 2'-ジカルボキシジエチルアミノ等のジ（カルボキシ置換C1-C4アルキル）アミノ基；等が挙げられる。

[0051] R⁵からR⁷における非置換C1-C4アルキルカルボニルアミノ基としては、上記R³における非置換C1-C4アルキルカルボニルアミノ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0052] R⁵からR⁷における、ヒドロキシ基で置換されたC1-C4アルキルカルボニルアミノ基としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖のものが好ましい。

具体例としては、ヒドロキシメチルカルボニルアミノ、2-ヒドロキシエチルカルボニルアミノ、3-ヒドロキシプロピルカルボニルアミノ等が挙げ

られる。

- [0053] R^5 から R^7 における、カルボキシ基で置換されたC 1－C 4アルキルカルボニルアミノ基としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖のものが好ましい。

具体例としては、カルボキシメチルカルボニルアミノ、2－カルボキシエチルカルボニルアミノ等が挙げられる。

- [0054] R^5 から R^7 における非置換 N' －C 1－C 4アルキルウレイド基としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖のものが好ましい。

具体例としては、メチルウレイド、エチルウレイド、プロピルウレイド等が挙げられる。

- [0055] R^5 から R^7 における、ヒドロキシ基で置換された N' －C 1－C 4アルキルウレイド基としては、 N' －2－ヒドロキシエチルウレイド、 N' －3－ヒドロキシエチルウレイド等が挙げられる。

- [0056] R^5 から R^7 における、スルホ基で置換された N' －C 1－C 4アルキルウレイド基としては、 N' －2－スルホエチルウレイド、 N' －3－スルホプロピルウレイド等が挙げられる。

- [0057] R^5 から R^7 における、カルボキシ基で置換された N' －C 1－C 4アルキルウレイド基としては、 N' －カルボキシメチルウレイド、 N' －2－カルボキシエチルウレイド、 N' －3－カルボキシプロピルウレイド、 N' －4－カルボキシブチルウレイド等が挙げられる。

- [0058] R^5 から R^7 における、ベンゼン環が塩素原子で置換されたフェニルアミノ基としては、2－クロロフェニルアミノ、4－クロロフェニルアミノ、2, 4－ジクロロフェニルアミノ等の、1つ又は2つの塩素原子で置換されたものが挙げられる。

- [0059] R^5 から R^7 における、ベンゼン環が非置換C 1－C 4アルキル基で置換されたフェニルアミノ基としては、2－メチルフェニルアミノ、4－メチルフェニルアミノ、4－*t*－ブチルフェニルアミノ等の、直鎖の非置換C 1－C 4アルキル基で置換されたものが挙げられる。

- [0060] R⁵からR⁷における、ベンゼン環がニトロ基で置換されたフェニルアミノ基としては、2-ニトロフェニルアミノ、4-ニトロフェニルアミノ等の、1つのニトロ基で置換されたものが挙げられる。
- [0061] R⁵からR⁷における、ベンゼン環がスルホ基で置換されたフェニルアミノ基としては、3-スルホフェニルアミノ、4-スルホフェニルアミノ、2,4-ジスルホフェニルアミノ、3,5-ジスルホフェニルアミノ等の、1つ又は2つのスルホ基で置換されたものが挙げられる。
- [0062] R⁵からR⁷における、ベンゼン環がカルボキシ基で置換されたフェニルアミノ基としては、2-カルボキシフェニルアミノ、4-カルボキシフェニルアミノ、2,5-ジカルボキシフェニルアミノ、3,5-ジカルボキシフェニルアミノ等の、1つ又は2つのカルボキシ基で置換されたものが挙げられる。
- [0063] R⁵からR⁷における、ベンゼン環が塩素原子で置換されたベンゾイルアミノ基としては、2-クロロベンゾイルアミノ、4-クロロベンゾイルアミノ、2,4-ジクロロフェニルアミノ等の、1つ又は2つの塩素原子で置換されたものが挙げられる。
- [0064] R⁵からR⁷における、ベンゼン環が非置換C₁-C₄アルキル基で置換されたベンゾイルアミノ基としては、2-メチルベンゾイルアミノ、3-メチルベンゾイルアミノ、4-メチルベンゾイルアミノ等の、直鎖の非置換C₁-C₄アルキル基で置換されたものが挙げられる。
- [0065] R⁵からR⁷における、ベンゼン環がニトロ基で置換されたベンゾイルアミノ基としては、2-ニトロベンゾイルアミノ、4-ニトロベンゾイルアミノ、3,5-ジニトロベンゾイルアミノ等の、1つ又は2つのニトロ基で置換されたものが挙げられる。
- [0066] R⁵からR⁷における、ベンゼン環がスルホ基で置換されたベンゾイルアミノ基としては、2-スルホベンゾイルアミノ、4-スルホベンゾイルアミノ等の、1つのスルホ基で置換されたものが挙げられる。
- [0067] R⁵からR⁷における、ベンゼン環がカルボキシ基で置換されたベンゾイル

アミノ基としては、2-カルボキシベンゾイルアミノ、4-カルボキシベンゾイルアミノ、3, 5-ジカルボキシベンゾイルアミノ等の、1つ又は2つのカルボキシ基で置換されたものが挙げられる。

[0068] R^5 から R^7 における、ベンゼン環が塩素原子で置換されたフェニルスルホニルアミノ基としては、2-クロロフェニルスルホニルアミノ、4-クロロフェニルスルホニルアミノ等の、1つ又は2つの塩素原子で置換されたものが挙げられる。

[0069] R^5 から R^7 における、ベンゼン環が非置換C 1-C 4アルキル基で置換されたフェニルスルホニルアミノ基としては、2-メチルフェニルスルホニルアミノ、4-メチルフェニルスルホニルアミノ、4-*t*-ブチルフェニルスルホニルアミノ等の、直鎖又は分岐鎖、好ましくは直鎖の非置換C 1-C 4アルキル基で置換されたものが挙げられる。

[0070] R^5 から R^7 における、ベンゼン環がニトロ基で置換されたフェニルスルホニルアミノ基としては、2-ニトロフェニルスルホニルアミノ、3-ニトロフェニルスルホニルアミノ、4-ニトロフェニルスルホニルアミノ等の、1つのニトロ基で置換されたものが挙げられる。

[0071] R^5 から R^7 における、ベンゼン環がスルホ基で置換されたフェニルスルホニルアミノ基としては、3-スルホフェニルスルホニルアミノ、4-スルホフェニルスルホニルアミノ等の、1つのスルホ基で置換されたものが挙げられる。

[0072] R^5 から R^7 における、ベンゼン環がカルボキシ基で置換されたフェニルスルホニルアミノ基としては、3-カルボキシフェニルスルホニルアミノ、4-カルボキシフェニルスルホニルアミノ等の、1つのカルボキシ基で置換されたものが挙げられる。

[0073] 上記のうち、 R^5 から R^7 としては、それぞれ独立に水素原子、スルホ基で置換されたC 1-C 4アルコキシ基、又は非置換C 1-C 4アルキル基であり、且つ R^5 から R^7 の少なくとも2つは水素原子以外の基であるのが好ましく、 R^6 が水素原子、 R^5 及び R^7 が水素原子以外の基であるのがより好ましく

、 R^5 がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基、 R^6 が水素原子、 R^7 が非置換C 1－C 4アルキル基であるのがさらに好ましい。

[0074] 上記式(1)中、 R^8 から R^{10} が置換している環は、破線で表される環が存在しない場合にはベンゼン環；破線で表される環が存在する場合にはナフタレン環；をそれぞれ表す。破線で表される環が存在しないこと、すなわち、 R^8 から R^{10} が置換している環がベンゼン環であるのが好ましい。

[0075] 上記式(1)中、 R^8 から R^{10} における非置換C 1－C 4アルキル基としては、上記 R^1 における非置換C 1－C 4アルキル基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0076] R^8 から R^{10} における非置換C 1－C 4アルコキシ基としては、上記 R^5 から R^7 における非置換C 1－C 4アルコキシ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0077] R^8 から R^{10} における、ヒドロキシ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基としては、上記 R^5 から R^7 における非置換C 1－C 4アルコキシ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0078] R^8 から R^{10} における、非置換C 1－C 4アルコキシ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基としては、上記 R^5 から R^7 における非置換C 1－C 4アルコキシ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0079] R^8 から R^{10} における、ヒドロキシC 1－C 4アルコキシ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基としては、上記 R^5 から R^7 における非置換C 1－C 4アルコキシ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0080] R^8 から R^{10} における、スルホ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基としては、上記 R^5 から R^7 における非置換C 1－C 4アルコキシ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0081] R^8 から R^{10} における、カルボキシ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基としては、上記 R^5 から R^7 における非置換C 1－C 4アルコキシ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0082] R^8 から R^{10} における、ヒドロキシ基、スルホ基、又はカルボキシ基で置換

されたC 1－C 4アルキルチオ基としては、以下の直鎖又は分岐鎖、好ましくは直鎖の非置換C 1－C 4アルキルチオ基の任意の水素原子が、1つ又は2つ、好ましくは1つの上記の基で置換されたものが挙げられる。該非置換C 1－C 4アルキルチオ基としては、メチルチオ、エチルチオ、n－プロピルチオ、イソプロピルチオ、n－ブチルチオ、ジメチルチオ、ジエチルチオ、ジ－n－プロピルチオ、ジ－n－ブチルチオ等の直鎖のもの；sec－ブチルチオ、t－ブチルチオ、ジイソプロピルチオ等の分岐鎖のもの；等が挙げられる。但し、ヒドロキシ基で置換される場合には、硫黄原子と結合する炭素原子が有する水素原子以外の任意の水素原子がヒドロキシ基で置換されるのがよい。

[0083] R⁸からR¹⁰における、ヒドロキシ基で置換されたC 1－C 4アルキルチオ基としては、2－ヒドロキシエチルチオ、2－ヒドロキシプロピルチオ等が挙げられる。

[0084] R⁸からR¹⁰における、スルホ基で置換されたC 1－C 4アルキルチオ基としては、2－スルホエチルチオ、3－スルホプロピルチオ、4－スルホブチルチオ等が挙げられる。

[0085] R⁸からR¹⁰における、カルボキシ基で置換されたC 1－C 4アルキルチオ基としては、カルボキシメチルチオ、2－カルボキシエチルチオ、3－カルボキシプロピルチオ等が挙げられる。

[0086] R⁸からR¹⁰における非置換モノ又はジC 1－C 4アルキルアミノ基としては、上記R⁵からR⁷における非置換モノ又はジC 1－C 4アルキルアミノ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0087] R⁸からR¹⁰における、ヒドロキシ基で置換されたモノ又はジC 1－C 4アルキルアミノ基としては、上記R⁵からR⁷におけるヒドロキシ基で置換されたモノ又はジC 1－C 4アルキルアミノ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0088] R⁸からR¹⁰における、スルホ基で置換されたモノ又はジC 1－C 4アルキルアミノ基としては、上記R⁵からR⁷におけるスルホ基で置換されたモノ又

はジC 1－C 4アルキルアミノ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0089] R⁸からR¹⁰における、カルボキシ基で置換されたモノ又はジC 1－C 4アルキルアミノ基としては、上記R⁵からR⁷におけるカルボキシ基で置換されたモノ又はジC 1－C 4アルキルアミノ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0090] R⁸からR¹⁰における非置換C 1－C 4アルキルカルボニルアミノ基としては、上記R⁵からR⁷における非置換C 1－C 4アルキルカルボニルアミノ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0091] R⁸からR¹⁰における、ヒドロキシ基で置換されたC 1－C 4アルキルカルボニルアミノ基としては、上記R⁵からR⁷におけるヒドロキシ基で置換されたC 1－C 4アルキルカルボニルアミノ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0092] R⁸からR¹⁰における、カルボキシ基で置換されたC 1－C 4アルキルカルボニルアミノ基としては、上記R⁵からR⁷におけるカルボキシ基で置換されたC 1－C 4アルキルカルボニルアミノ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0093] R⁸からR¹⁰における、非置換N'－C 1－C 4アルキルウレイド基としては、上記R⁵からR⁷における非置換N'－C 1－C 4アルキルウレイド基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0094] R⁸からR¹⁰における、ヒドロキシ基で置換されたN'－C 1－C 4アルキルウレイド基としては、上記R⁵からR⁷におけるヒドロキシ基で置換されたN'－C 1－C 4アルキルウレイド基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0095] R⁸からR¹⁰における、カルボキシ基で置換されたN'－C 1－C 4アルキルウレイド基としては、上記R⁵からR⁷におけるカルボキシ基で置換されたN'－C 1－C 4アルキルウレイド基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0096] R⁸からR¹⁰における、ベンゼン環が塩素原子で置換されたフェニルアミノ

基としては、上記R⁵からR⁷におけるベンゼン環が塩素原子で置換されたフェニルアミノ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0097] R⁸からR¹⁰における、ベンゼン環が非置換C₁－C₄アルキル基で置換されたフェニルアミノ基としては、上記R⁵からR⁷におけるベンゼン環が非置換C₁－C₄アルキル基で置換されたフェニルアミノ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0098] R⁸からR¹⁰における、ベンゼン環がニトロ基で置換されたフェニルアミノ基としては、上記R⁵からR⁷におけるベンゼン環がニトロ基で置換されたフェニルアミノ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0099] R⁸からR¹⁰における、ベンゼン環がスルホ基で置換されたフェニルアミノ基としては、上記R⁵からR⁷におけるベンゼン環がスルホ基で置換されたフェニルアミノ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0100] R⁸からR¹⁰における、ベンゼン環がカルボキシ基で置換されたフェニルアミノ基としては、上記R⁵からR⁷におけるベンゼン環がカルボキシ基で置換されたフェニルアミノ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0101] R⁸からR¹⁰における、ベンゼン環が塩素原子で置換されたベンゾイルアミノ基としては、上記R⁵からR⁷におけるベンゼン環が塩素原子で置換されたベンゾイルアミノ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0102] R⁸からR¹⁰における、ベンゼン環が非置換C₁－C₄アルキル基で置換されたベンゾイルアミノ基としては、上記R⁵からR⁷におけるベンゼン環が非置換C₁－C₄アルキル基で置換されたベンゾイルアミノ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0103] R⁸からR¹⁰における、ベンゼン環がニトロ基で置換されたベンゾイルアミノ基としては、上記R⁵からR⁷におけるベンゼン環がニトロ基で置換されたベンゾイルアミノ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0104] R⁸からR¹⁰における、ベンゼン環がスルホ基で置換されたベンゾイルアミノ基としては、上記R⁵からR⁷におけるベンゼン環がスルホ基で置換されたベンゾイルアミノ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

- [0105] R^8 から R^{10} における、ベンゼン環がカルボキシ基で置換されたベンゾイルアミノ基としては、上記 R^5 から R^7 におけるベンゼン環がカルボキシ基で置換されたベンゾイルアミノ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。
- [0106] R^8 から R^{10} における、ベンゼン環が塩素原子で置換されたフェニルスルホニルアミノ基としては、上記 R^5 から R^7 におけるベンゼン環が塩素原子で置換されたフェニルスルホニルアミノ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。
- [0107] R^8 から R^{10} における、ベンゼン環が非置換C 1－C 4アルキル基で置換されたフェニルスルホニルアミノ基としては、上記 R^5 から R^7 におけるベンゼン環が非置換C 1－C 4アルキル基で置換されたフェニルスルホニルアミノ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。
- [0108] R^8 から R^{10} における、ベンゼン環がニトロ基で置換されたフェニルスルホニルアミノ基としては、上記 R^5 から R^7 におけるベンゼン環がニトロ基で置換されたフェニルスルホニルアミノ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。
- [0109] R^8 から R^{10} における、ベンゼン環がスルホ基で置換されたフェニルスルホニルアミノ基としては、上記 R^5 から R^7 におけるベンゼン環がスルホ基で置換されたフェニルスルホニルアミノ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。
- [0110] R^8 から R^{10} における、ベンゼン環がカルボキシ基で置換されたフェニルスルホニルアミノ基としては、上記 R^5 から R^7 におけるベンゼン環がカルボキシ基で置換されたフェニルスルホニルアミノ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。
- [0111] 上記のうち、 R^8 から R^{10} としては、それぞれ独立に水素原子、スルホ基で置換されたC 1－C 4アルキルチオ基、塩素原子、非置換C 1－C 4アルキル基、非置換C 1－C 4アルコキシ基、又は非置換C 1－C 4アルキルカルボニルアミノ基であり、且つ R^8 から R^{10} の少なくとも2つは水素原子以外の基であるのが好ましく、 R^9 が水素原子、 R^8 及び R^{10} が水素原子以外の基で

あるのがより好ましく、 R^8 がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルキルチオ基、 R^9 が水素原子、 R^{10} が塩素原子、非置換C 1－C 4アルキル基、非置換C 1－C 4アルコキシ基、又は非置換C 1－C 4アルキルカルボニルアミノ基であるのがさらに好ましく、 R^8 がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルキルチオ基、 R^9 が水素原子、 R^{10} が非置換C 1－C 4アルキル基、非置換C 1－C 4アルコキシ基、又は非置換C 1－C 4アルキルカルボニルアミノ基であるのが特に好ましい。

- [0112] 上記式(1)中、基Aは非置換2-ナフトチアゾリル基、又は、上記の特定の基よりなる群から選択される置換基を有する2-ナフトチアゾリル基を表す。基Aとしては、通常1つ乃至4つ、好ましくは1つ乃至3つ、より好ましくは2つ又は3つ、さらに好ましくは3つの置換基を有するものがよい。置換基の位置は、特に制限されないが、硫黄原子を1位、窒素原子を2位として、置換基が4つのとき、3位、5位乃至7位；置換基が3つのとき、3位、5位及び7位；置換基が2つのとき、3位及び5位、3位及び6位、3位及び7位、5位及び7位；であるのが好ましい。
- [0113] 基Aの置換基における非置換C 1－C 4アルキル基としては、上記 R^5 から R^7 における非置換C 1－C 4アルキル基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。
- [0114] 基Aの置換基における非置換C 1－C 4アルコキシ基としては、上記 R^5 から R^7 における非置換C 1－C 4アルコキシ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。
- [0115] 基Aの置換基における、ヒドロキシ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基としては、上記 R^5 から R^7 におけるヒドロキシ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。
- [0116] 基Aの置換基における、非置換C 1－C 4アルコキシ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基としては、上記 R^5 から R^7 における非置換C 1－C 4アルコキシ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

- [0117] 基Aの置換基における、スルホ基で置換されたC₁－C₄アルコキシ基としては、上記R⁵からR⁷におけるスルホ基で置換されたC₁－C₄アルコキシ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。
- [0118] 基Aの置換基における、カルボキシ基で置換されたC₁－C₄アルコキシ基としては、上記R⁵からR⁷におけるカルボキシ基で置換されたC₁－C₄アルコキシ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。
- [0119] 基Aの置換基における非置換C₁－C₄アルキルスルホニル基としては、上記R⁵からR⁷における非置換C₁－C₄アルキルスルホニル基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。
- [0120] 基Aの置換基における、ヒドロキシ基で置換されたC₁－C₄アルキルスルホニル基としては、上記R⁵からR⁷におけるヒドロキシ基で置換されたC₁－C₄アルキルスルホニル基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。
- [0121] 基Aの置換基における、スルホ基で置換されたC₁－C₄アルキルスルホニル基としては、上記R⁵からR⁷におけるスルホ基で置換されたC₁－C₄アルキルスルホニル基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。
- [0122] 基Aの置換基における、カルボキシ基で置換されたC₁－C₄アルキルスルホニル基としては、上記R⁵からR⁷におけるカルボキシ基で置換されたC₁－C₄アルキルスルホニル基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。
- [0123] 基Aの置換基における、ベンゼン環が塩素原子で置換されたフェニルスルホニル基としては、上記R⁵からR⁷におけるベンゼン環が塩素原子で置換されたフェニルスルホニル基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。
- [0124] 基Aの置換基における、ベンゼン環が非置換C₁－C₄アルキル基で置換されたフェニルスルホニル基としては、上記R⁵からR⁷におけるベンゼン環が非置換C₁－C₄アルキル基で置換されたフェニルスルホニル基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。
- [0125] 基Aの置換基における、ベンゼン環がニトロ基で置換されたフェニルスルホニル基としては、上記R⁵からR⁷におけるベンゼン環がニトロ基で置換されたフェニルスルホニル基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

- [0126] 基Aの置換基における、ベンゼン環がスルホ基で置換されたフェニルスルホニル基としては、上記R⁵からR⁷におけるベンゼン環がスルホ基で置換されたフェニルスルホニル基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。
- [0127] 基Aの置換基における、ベンゼン環がカルボキシ基で置換されたフェニルスルホニル基としては、上記R⁵からR⁷におけるベンゼン環がカルボキシ基で置換されたフェニルスルホニル基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。
- [0128] 上記のうち、基Aとしては、2つ若しくは3つのスルホ基；又は、2つのスルホ基及び1つの非置換C₁－C₄アルコキシ基；を有する2－ナフトチアゾリル基が好ましく、3つのスルホ基を有する2－ナフトチアゾリル基がより好ましい。
- [0129] 上記式（1）で表されるトリスアゾ化合物の好ましいものが上記式（2）、より好ましいものが上記式（3）、さらに好ましいものが上記式（4）、特に好ましいものが上記式（5）で表される各トリスアゾ化合物である。式（2）乃至式（5）中、適宜使用される基A、R¹からR³、R⁵からR⁷、R⁸からR¹⁰、a乃至d、R⁵からR⁷又はR⁸からR¹⁰が置換している環は、破線で表される環を含めて、上記式（1）におけるのと、好ましいもの等を含めて同じ意味を表す。
- [0130] 上記式（1）乃至式（5）において、基Aとして好ましいものが上記式（6）で表される基である。
- [0131] 式（6）中、R¹¹からR¹⁴における非置換C₁－C₄アルコキシ基としては、上記R⁵からR⁷における非置換C₁－C₄アルコキシ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。
- [0132] R¹¹からR¹⁴における、ヒドロキシ基で置換されたC₁－C₄アルコキシ基としては、上記R⁵からR⁷におけるヒドロキシ基で置換されたC₁－C₄アルコキシ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。
- [0133] R¹¹からR¹⁴における、非置換C₁－C₄アルコキシ基で置換されたC₁－C₄アルコキシ基としては、上記R⁵からR⁷における非置換C₁－C₄ア

ルコキシ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0134] R^{11} から R^{14} における、スルホ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基としては、上記 R^5 から R^7 におけるスルホ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0135] R^{11} から R^{14} における、カルボキシ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基としては、上記 R^5 から R^7 におけるカルボキシ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基と、好ましいもの等を含めて同じでよい。

[0136] R^{11} から R^{14} における非置換C 1－C 4アルキルスルホニル基としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖のものが好ましい。具体例としては、メチルスルホニル、エチルスルホニル、*n*－プロピルスルホニル、*n*－ブチルスルホニル等の直鎖のもの；イソプロピルスルホニル、イソブチルスルホニル、*sec*－ブチルスルホニル、*tert*－ブチルスルホニル等の分岐鎖のもの；等が挙げられる。

[0137] R^{11} から R^{14} における、ヒドロキシ基で置換されたC 1－C 4アルキルスルホニル基としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖のものが好ましい。具体例としては、2－ヒドロキシエチルスルホニル、3－ヒドロキシプロピルスルホニル等が挙げられる。

[0138] R^{11} から R^{14} における、スルホ基で置換されたC 1－C 4アルキルスルホニル基としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖のものが好ましい。具体例としては、2－スルホプロピルスルホニル、3－スルホプロピルスルホニル、4－スルホブチルスルホニル等が挙げられる。

[0139] R^{11} から R^{14} における、カルボキシ基で置換されたC 1－C 4アルキルスルホニル基としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖のものが好ましい。具体例としては、カルボキシメチルスルホニル、2－カルボキシエチルスルホニル、3－カルボキシプロピルスルホニル等が挙げられる。

[0140] 上記のうち、式(6)における R^{11} から R^{14} としては、水素原子、スルホ基、及び非置換C 1－C 4アルコキシ基よりなる群から選択される基であり、且ついずれか1つが水素原子であるのが好ましい。より好ましくは、いず

れか1つが水素原子、残りの3つがスルホ基；いずれか2つが水素原子、残りの2つがスルホ基；又は、いずれか1つが水素原子、2つがスルホ基、1つが非置換C1-C4アルコキシ基；である。さらに好ましくは、いずれか1つが水素原子、残りの3つがスルホ基である。R¹¹からR¹⁴の置換位置は、特に制限されない。

[0141] 式(6)で表される基Aのうち、好ましいものが上記式(101)で表される基である。式(101)中、R²⁴がスルホ基、R²¹乃至R²³のうちいずれか1つがスルホ基、残りが水素原子；R²¹、R²³、及びR²⁴がスルホ基、R²²が水素原子；又は、R²¹及びR²⁴がスルホ基、R²²が水素原子、R²³が非置換C1-C4アルコキシ基；を表す。中でも、R²¹、R²³、及びR²⁴がスルホ基、R²²が水素原子であるのが好ましい。

[0142] 上記式(1)から式(6)、式(101)、及びそれらの置換基について記載した好ましいもの同士を組み合わせた化合物はより好ましく、より好ましいもの同士を組み合わせた化合物はさらに好ましい。さらに好ましいもの同士等についても同様である。なお、上記の通り、式(7)乃至式(8)中、n、基A、R¹からR¹⁰が置換している環は、破線で表される環を含めて上記式(1)におけるのと同じ意味を表す。また、好ましいもの、好ましいもの同士の組み合わせ等においても同じでよい。

[0143] 上記式(1)における好ましい置換基の組み合わせの具体例としては、下記の(I)及び(II)が挙げられる。

(I)

R¹が非置換C1-C4アルキル基、

R²がシアノ基、

R³が塩素原子、非置換C1-C6アルキル基、又は非置換C1-C6アルコキシ基、

R⁵からR⁷が置換している環が、破線で表される環が存在しないベンゼン環、

R⁵がスルホ基で置換されたC1-C4アルコキシ基、

R⁶が水素原子、
R⁷が非置換C 1－C 4アルキル基、
R⁸からR¹⁰が置換している環が、破線で表される環が存在しないベンゼン環、
R⁸がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルキルチオ基、
R⁹が水素原子、
R¹⁰が塩素原子、非置換C 1－C 4アルコキシ基、又は非置換C 1－C 4アルキルカルボニルアミノ基、
基Aが、2つ若しくは3つのスルホ基；又は、2つのスルホ基及び1つの非置換C 1－C 4アルコキシ基；を有する2－ナフトチアゾリル基、である組み合わせ。

(I I)

R¹が非置換C 1－C 4アルキル基、
R²がシアノ基又はカルバモイル基、
R³が非置換C 1－C 6アルキル基、又は非置換C 1－C 6アルコキシ基、
R⁵からR⁷が置換している環が、破線で表される環が存在しないベンゼン環、
R⁵がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基、
R⁶が水素原子、
R⁷が非置換C 1－C 4アルキル基、
R⁸からR¹⁰が置換している環が、破線で表される環が存在しないベンゼン環、
R⁸がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルキルチオ基、
R⁹が水素原子、
R¹⁰が非置換C 1－C 4アルキル基、
基Aが、2つ若しくは3つのスルホ基；又は、2つのスルホ基及び1つの非置換C 1－C 4アルコキシ基；を有する2－ナフトチアゾリル基、である組み合わせ。

[0144] 上記式 (2) における好ましい置換基の組み合わせの具体例としては、下記の (I I I) 及び (I V) が挙げられる。

(I I I)

R¹が非置換 C 1 - C 4 アルキル基、

R²がシアノ基、

R³が塩素原子、非置換 C 1 - C 6 アルキル基、又は非置換 C 1 - C 6 アルコキシ基、

R⁵がスルホ基で置換された C 1 - C 4 アルコキシ基、

R⁶が水素原子、

R⁷が非置換 C 1 - C 4 アルキル基、

R⁸から R¹⁰が置換している環が、破線で表される環が存在しないベンゼン環、

R⁸がスルホ基で置換された C 1 - C 4 アルキルチオ基、

R⁹が水素原子、

R¹⁰が塩素原子、非置換 C 1 - C 4 アルコキシ基、又は非置換 C 1 - C 4 アルキルカルボニルアミノ基、

基 A が、2 つ若しくは 3 つのスルホ基；又は、2 つのスルホ基及び 1 つの非置換 C 1 - C 4 アルコキシ基；を有する 2 - ナフトチアゾリル基、である組み合わせ。

(I V)

R¹が非置換 C 1 - C 4 アルキル基、

R²がシアノ基又はカルバモイル基、

R³が非置換 C 1 - C 6 アルキル基、又は非置換 C 1 - C 6 アルコキシ基、

R⁵から R⁷が置換している環が、破線で表される環が存在しないベンゼン環、

R⁵がスルホ基で置換された C 1 - C 4 アルコキシ基、

R⁶が水素原子、

R⁷が非置換 C 1 - C 4 アルキル基、

R⁸からR¹⁰が置換している環が、破線で表される環が存在しないベンゼン環、

R⁸がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルキルチオ基、

R⁹が水素原子、

R¹⁰が非置換C 1－C 4アルキル基、

基Aが、2つ若しくは3つのスルホ基；又は、2つのスルホ基及び1つの非置換C 1－C 4アルコキシ基；を有する2－ナフトチアゾリル基、である組み合わせ。

[0145] 上記式（3）乃至式（5）における好ましい置換基の組み合わせの具体例としては、下記の（V）及び（V I）が挙げられる。

（V）

R¹が非置換C 1－C 4アルキル基、

R²がシアノ基、

R³が塩素原子、非置換C 1－C 6アルキル基、又は非置換C 1－C 6アルコキシ基、

R⁵がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基、

R⁶が水素原子、

R⁷が非置換C 1－C 4アルキル基、

R⁸がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルキルチオ基、

R⁹が水素原子、

R¹⁰が塩素原子、非置換C 1－C 4アルコキシ基、又は非置換C 1－C 4アルキルカルボニルアミノ基、

基Aが、2つ若しくは3つのスルホ基；又は、2つのスルホ基及び1つの非置換C 1－C 4アルコキシ基；を有する2－ナフトチアゾリル基、である組み合わせ。

（V I）

R¹が非置換C 1－C 4アルキル基、

R²がシアノ基又はカルバモイル基、

R^3 が非置換C 1－C 6アルキル基、又は非置換C 1－C 6アルコキシ基、

R^5 がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基、

R^6 が水素原子、

R^7 が非置換C 1－C 4アルキル基、

R^8 がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルキルチオ基、

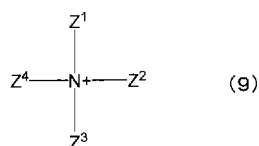
R^9 が水素原子、

R^{10} が非置換C 1－C 4アルキル基、

基Aが、2つ若しくは3つのスルホ基；又は、2つのスルホ基及び1つの非置換C 1－C 4アルコキシ基；を有する2－ナフトチアゾリル基、である組み合わせ。

[0146] 上記式（1）で表されるトリスアゾ化合物の塩は、無機又は有機の陽イオンの塩である。そのうち無機塩の具体例としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、及びアンモニウム塩が挙げられ、好ましい無機塩は、リチウム、ナトリウム、カリウムの塩、及びアンモニウム塩である。一方、有機の陽イオンの塩としては、例えば下記式（9）で示される4級アンモニウムとの塩が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、遊離酸、その互変異性体、及びそれらの各種の塩が混合物であってもよい。例えば、ナトリウム塩とアンモニウム塩との混合物、遊離酸とナトリウム塩との混合物、リチウム塩、ナトリウム塩、及びアンモニウム塩の混合物等、いずれの組み合わせを用いてもよい。塩の種類によって溶解性等の物性値が異なる場合もあり、必要に応じて適宜塩の種類を選択すること、又は、複数の塩等を含む場合にはその比率を変化させること等により目的に適う物性を有する混合物を得ることもできる。

[0147] [化10]



[0148] 式（9）において Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 は、それぞれ独立に水素原子、アル

キル基、ヒドロキシアルキル基、及びヒドロキシアлкоキシアルキル基よりなる群から選択される基を表し、少なくともいずれか1つは水素原子以外の基を表す。

式(9)における Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 のアルキル基の具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル等が挙げられる。ヒドロキシアルキル基の具体例としては、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル、3-ヒドロキシブチル、2-ヒドロキシブチル等のヒドロキシC1-C4アルキル基が挙げられる。ヒドロキシアлкоキシアルキル基の例としては、ヒドロキシエトキシメチル、2-ヒドロキシエトキシエチル、3-ヒドロキシエトキシプロピル、2-ヒドロキシエトキシプロピル、4-ヒドロキシエトキシブチル、3-ヒドロキシエトキシブチル、2-ヒドロキシエトキシブチル等のヒドロキシC1-C4アルコキシC1-C4アルキル基が挙げられ、これらのうちヒドロキシエトキシC1-C4アルキルが好ましい。特に好ましいものとしては、水素原子；メチル、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル、3-ヒドロキシブチル、2-ヒドロキシブチル等のヒドロキシC1-C4アルキル基、ヒドロキシエトキシメチル、2-ヒドロキシエトキシエチル、3-ヒドロキシエトキシプロピル、2-ヒドロキシエトキシプロピル、4-ヒドロキシエトキシブチル、3-ヒドロキシエトキシブチル、2-ヒドロキシエトキシブチル等のヒドロキシエトキシC1-C4アルキル基が挙げられる。

[0149] 式(9)として好ましい化合物の Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 の組み合わせの具体例を下記表1に示す。

[0150]

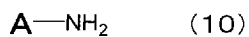
[表1]

化合物 No.	Z 1	Z 2	Z 3	Z 4
1-1	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
1-2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
1-3	H	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH
1-4	CH ₃	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH
1-5	H	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃
1-6	CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃
1-7	H	-C ₂ H ₄ OH	H	-C ₂ H ₄ OH
1-8	CH ₃	-C ₂ H ₄ OH	H	-C ₂ H ₄ OH
1-9	H	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	H	-CH ₂ CH(OH)CH ₃
1-10	CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	H	-CH ₂ CH(OH)CH ₃
1-11	CH ₃	-C ₂ H ₄ OH	CH ₃	-C ₂ H ₄ OH
1-12	CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃

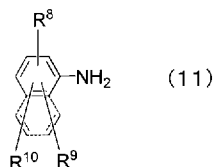
[0151] 上記式（１）で表されるトリスアゾ化合物は、例えば次のような方法で合成することができる。なお、各工程における化合物の酸性官能基は便宜上、遊離酸の形で表すものとする。また、下記式（１０）乃至（１５）において、基Ａ、Ｒ^１からＲ^{１０}、及びＲ^５からＲ^{１０}が置換しているそれぞれの環は、破線で表される環を含めて上記式（１）におけるのと同じ意味を表す。

下記式（１０）で表される化合物を常法によりジアゾ化し、これと下記式（１１）で表される化合物とを常法によりカップリング反応させ、下記式（１２）で表される化合物を得る。なお、式（１０）で表される化合物は、特許文献１０に記載の方法に準じて合成することができる。

[0152] [化11]

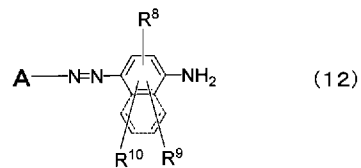


[0153] [化12]



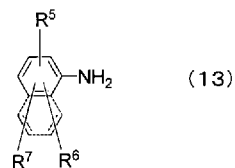
[0154]

[化13]

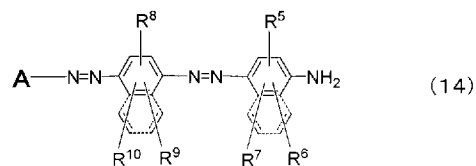


[0155] 得られた式(12)で表される化合物を常法によりジアゾ化した後、これと下記式(13)で表される化合物とを常法によりカップリング反応させ、下記式(14)で表される化合物を得る。

[0156] [化14]

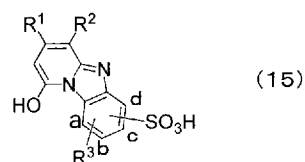


[0157] [化15]



[0158] 得られた式(14)で表される化合物を常法によりジアゾ化した後、これと下記式(15)で表される化合物とを常法によりカップリング反応させることにより、上記式(1)で表されるトリスアゾ化合物を得ることができる。

[0159] [化16]



[0160] なお、上記式(15)で表される化合物は、特許文献5に記載の方法に準じて合成することができる。

[0161] 上記式(1)で表される本発明の化合物の好適な具体例として、特に限定されるものではないが、下記表2から表30に挙げた構造式で表される化合

物等が挙げられる。

各表においてスルホ基、カルボキシ基等の官能基は、便宜上、遊離酸の形で記載する。

[0162] [表2]

化合物 No.	構造式
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	

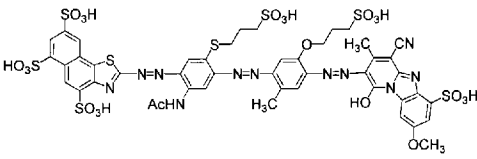
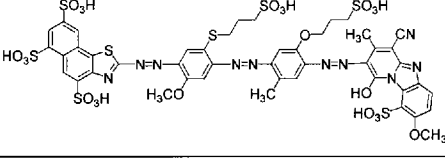
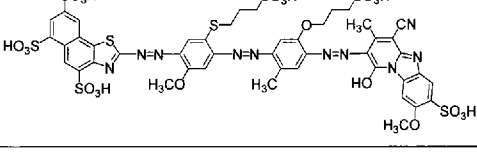
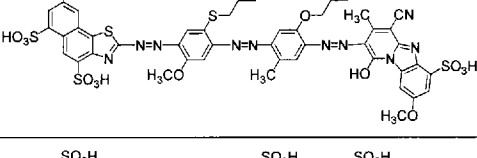
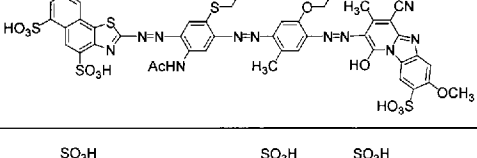
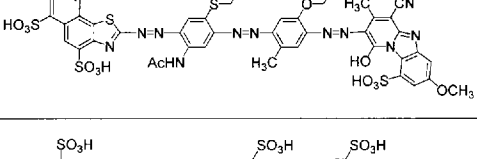
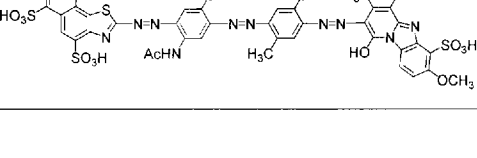
[0163]

[表3]

化合物 No.	構造式
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	

[0164]

[表4]

化合物 No.	構造式
1 5	
1 6	
1 7	
1 8	
1 9	
2 0	
2 1	

[0165]

[表5]

化合物 No.	構造式
2 2	
2 3	
2 4	
2 5	
2 6	
2 7	
2 8	

[0166]

[表6]

化合物 No.	構造式
29	
30	
31	
32	
33	
34	
35	

[0167]

[表7]

化合物 No.	構造式
3 6	
3 7	
3 8	
3 9	
4 0	
4 1	
4 2	

[0168]

[表8]

化合物 No.	構造式
4 3	
4 4	
4 5	
4 6	
4 7	
4 8	
4 9	

[0169]

[表9]

化合物 No.	構造式
5 0	
5 1	
5 2	
5 3	
5 4	
5 5	
5 6	

[0170]

[表10]

化合物 No.	構造式
5 7	
5 8	
5 9	
6 0	
6 1	
6 2	
6 3	

[0171]

[表11]

化合物 No.	構造式
6 4	
6 5	
6 6	
6 7	
6 8	
6 9	
7 0	

[0172]

[表12]

化合物 No.	構造式
7 1	
7 2	
7 3	
7 4	
7 5	
7 6	
7 7	

[0173]

[表13]

化合物 No.	構造式
7 8	
7 9	
8 0	
8 1	
8 2	
8 3	
8 4	

[0174]

[表14]

化合物 No.	構造式
8 5	
8 6	
8 7	
8 8	
8 9	
9 0	
9 1	

[0175]

[表15]

化合物 No.	構造式
9 2	
9 3	
9 4	
9 5	
9 6	
9 7	
9 8	

[0176]

[表16]

化合物 No.	構造式
9 9	
1 0 0	
1 0 1	
1 0 2	
1 0 3	
1 0 4	
1 0 5	

[0177]

[表17]

化合物 No.	構造式
106	
107	
108	
109	
110	
111	
112	

[0178]

[表18]

化合物 No.	構造式
1 1 3	
1 1 4	
1 1 5	
1 1 6	
1 1 7	
1 1 8	
1 1 9	

[0179]

[表19]

化合物 No.	構造式
1 2 0	
1 2 1	
1 2 2	
1 2 3	
1 2 4	
1 2 5	
1 2 6	

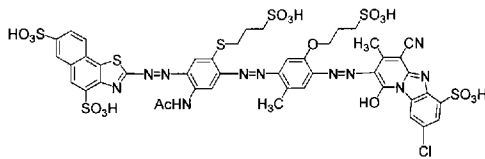
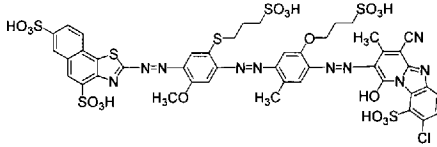
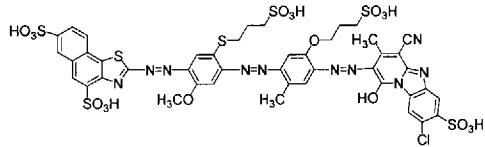
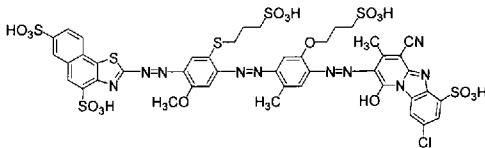
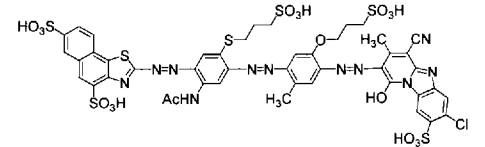
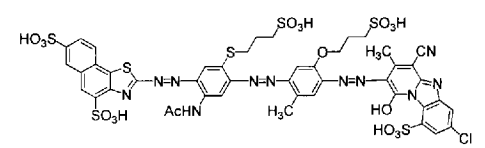
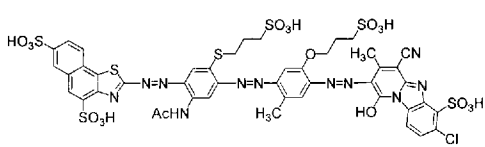
[0180]

[表20]

化合物 No.	構造式
1 2 7	
1 2 8	
1 2 9	
1 3 0	
1 3 1	
1 3 2	
1 3 3	

[0181]

[表21]

化合物 No.	構造式
1 3 4	
1 3 5	
1 3 6	
1 3 7	
1 3 8	
1 3 9	
1 4 0	

[0182]

[表22]

化合物 No.	構造式
1 4 1	
1 4 2	
1 4 3	
1 4 4	
1 4 5	
1 4 6	
1 4 7	

[0183]

[表23]

化合物 No.	構造式
1 4 8	
1 4 9	
1 5 0	
1 5 1	
1 5 2	
1 5 3	
1 5 4	

[0184]

[表24]

化合物 No.	構造式
1 5 5	
1 5 6	

[0185] [表25]

化合物 No.	構造式
1 5 7	
1 5 8	
1 5 9	
1 6 0	
1 6 1	
1 6 2	
1 6 3	

[0186] [表26]

化合物 No.	構造式
1 6 4	
1 6 5	
1 6 6	
1 6 7	
1 6 8	
1 6 9	

[0187]

[表27]

化合物 No.	構造式
170	
171	
172	
173	
174	
175	

[0188]

[表28]

化合物 No.	構造式
176	
177	
178	
179	
180	
181	

[0189]

[表29]

化合物 No.	構造式
1 8 2	
1 8 3	
1 8 4	
1 8 5	
1 8 6	
1 8 7	
1 8 8	

[0190]

[表30]

化合物 No.	構造式
189	
190	
191	
192	

[0191] 上記式（１０）で表される化合物のジアゾ化は、それ自体公知の方法で実施される。例えば、硫酸、酢酸、又は隣酸中、例えば－５～２０℃、好ましくは５～１０℃の温度でニトロシル硫酸を使用して実施される。式（１０）で表される化合物のジアゾ化物と式（１１）で表される化合物とのカップリングも、それ自体公知の条件で実施される。例えば、水又は水性有機媒体（水と水溶性有機溶剤との混合物等）中、例えば－５～３０℃、好ましくは１０～３０℃の温度で実施される。式（１０）で表される化合物と式（１１）で表される化合物とは、ほぼ化学量論量で用いる。

[0192] 式（１２）で表される化合物のジアゾ化も、それ自体公知の方法で実施される。例えば、塩酸、硫酸のような無機酸の存在下、水又は水性有機媒体中、例えば－５～４０℃、好ましくは５～３０℃の温度で亜硝酸塩、例えば亜硝酸ナトリウムのごとき亜硝酸アルカリ金属塩を使用して実施される。式（１２）で表される化合物のジアゾ化物と式（１３）で表される化合物とのカップリングも、それ自体公知の条件で実施される。水又は水性有機媒体中、

例えば $-5 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $10 \sim 30^{\circ}\text{C}$ の温度、且つ弱酸性からアルカリ性のpH値で行うことが有利である。好ましくは弱酸性から弱アルカリ性のpH値、例えばpH $6 \sim 10$ で実施される。ジアゾ化反応液が酸性であり、またカップリング反応の進行により反応系内がさらに酸性化してしまうため、上記のpH値への調整を塩基の添加によって行うのが好ましい。塩基としては、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、酢酸ナトリウム等の酢酸塩、アンモニア、有機アミン等が使用できる。式(12)で表される化合物と式(13)で表される化合物とは、ほぼ化学量論量で用いる。

[0193] 式(14)で表される化合物のジアゾ化も、それ自体公知の方法で実施される。例えば、塩酸、硫酸のような無機酸存在下、水又は水性有機媒体(水と水溶性有機溶剤との混合物等)中、例えば $-5 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $10 \sim 30^{\circ}\text{C}$ の温度で亜硝酸塩、例えば亜硝酸ナトリウムのごとき亜硝酸アルカリ金属塩を使用して実施される。式(14)で表される化合物のジアゾ化物と式(15)で表される化合物とのカップリングも、それ自体公知の条件で実施される。例えば、水又は水性有機媒体中、例えば $-5 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $10 \sim 30^{\circ}\text{C}$ の温度、且つ弱酸性からアルカリ性のpH値で行うことが有利である。好ましくは弱酸性から弱アルカリ性のpH値、例えばpH $6 \sim 10$ で実施され、pH値の調整は塩基の添加によって実施される。塩基としては、上記と同じものが使用できる。式(14)で表される化合物と(15)で表される化合物とは、ほぼ化学量論量で用いる。

[0194] 上記式(1)で表されるトリシアゾ化合物を所望の塩とするには、カップリング反応後、所望の無機塩又は有機の陽イオンの塩を反応液に添加することにより塩析するか、あるいは塩酸等の鉱酸の添加により遊離酸の形で単離し、これを水、酸性の水又は水性有機媒体等を必要に応じ用いて洗浄することにより無機塩を除去後、水性の媒体中で所望の無機又は有機の塩基により中和することで、対応する塩の溶液とすることができる。ここで、酸性の水

とは、例えば硫酸、塩酸等の鉱酸や酢酸等の有機酸を水に溶解し、酸性にしたものをいう。また、水性有機媒体としては、水と混和可能な有機物質、又は水と混和不可能ないわゆる有機溶剤等（具体例としては後述する水溶性有機溶剤等）と水との混和物が挙げられる。無機塩の例としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム等のアルカリ金属塩、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム等のアンモニウム塩が挙げられ、有機の陽イオンの塩の例としては、上記した式（9）で表される4級アンモニウムのハロゲン塩等が挙げられる。無機の塩基の例としては、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、水酸化アンモニウム、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩等が挙げられ、有機の塩基の例としては、有機アミン、例えばジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の上記した式（9）で表される4級アンモニウム類等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0195] 本発明のインク組成物について説明する。少なくとも1種の上記式（1）で表されるトリスアゾ化合物からなる、本発明の色素を含有する該インク組成物は、水性インク組成物であり、セルロースからなる材料を染色することが可能である。また、カルボンアミド結合を有する材料にも染色が可能で、皮革、織物、紙の染色に幅広く用いることができる。

[0196] 上記式（1）で表されるトリスアゾ化合物を含む反応液、例えば該化合物の合成工程における、最終工程終了後の反応液等は、本発明のインク組成物の製造に直接使用することができる。また、まずこれを乾燥、例えばスプレー乾燥させて単離するか；塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、硫酸ナトリウム等の無機塩類を添加することによって塩析するか；塩酸、硫酸、硝酸等の鉱酸を添加することによって酸析するか；あるいは上記した塩析と酸析とを組み合わせた酸塩析すること；等によって該トリスアゾ化合物を単離し、これを用いてインク組成物を調製することもできる。

[0197] 本発明のインク組成物は、本発明の色素を、通常0.1～20質量%、好ましくは1～10質量%、より好ましくは2～8質量%含有する。本発明の

インク組成物には、さらに水溶性有機溶剤を例えば0～30質量%、インク調製剤を例えば0～10質量%含有していてもよく、残部は水である。

また、所望により、黒の色相を調整する、いわゆる調色等の目的で、本発明により得られる効果を阻害しない範囲で他の色素を含んでもよい。この場合でも、調色用の色素を含めて、インク組成物の総質量中に含有する色素の総質量は上記の範囲でよい。

なお、インク組成物のpHとしては、保存安定性を向上させる点で、pH5～11が好ましく、pH7～10がより好ましい。また、インク組成物の表面張力としては、25～70mN/mが好ましく、25～60mN/mがより好ましい。さらに、インク組成物の粘度としては、30mPa・s以下が好ましく、20mPa・s以下がより好ましい。本発明のインク組成物のpH、表面張力は後記するようなpH調整剤、界面活性剤で適宜調整することが可能である。

[0198] 本発明のインク組成物は、本発明の色素を、水又は水溶性有機溶剤（水と混和可能な有機溶剤）に溶解し、必要に応じインク調製剤を添加したものである。色味のないニュートラルな黒色インク組成物を調整する目的等により、上記の通り他の調色用色素等を適宜加えてもよい。このインク組成物をインクジェット記録用のインクとして使用する場合、本発明の色素中における金属陽イオンの塩化物（例えば塩化ナトリウム）、硫酸塩（例えば硫酸ナトリウム）等の無機不純物の含有量が少ないものを用いるのが好ましい。その無機不純物含有量の目安は、おおよそ色素の総質量に対して1質量%以下程度であり、下限は分析機器の検出限界以下、すなわち0%でよい。無機不純物の少ない本発明の色素を製造するには、例えば逆浸透膜による通常の方法；又は色素の乾燥品あるいはウェットケーキをメタノール等のアルコール及び水の混合溶媒中で攪拌し、析出物を濾過分離して、乾燥する等の方法；で脱塩処理すればよい。

[0199] 上記インク組成物の調製において用い得る水溶性有機溶剤の具体例としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、

ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール等のC₁～C₄アルカノール；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド；2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルピロリジン-2-オン等のラクタム；1，3-ジメチルイミダゾリジン-2-オン、1，3-ジメチルヘキサヒドロピリミド-2-オン等の環式尿素類；アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-4-オン等のケトン又はケトアルコール；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル；エチレングリコール、1，2-プロピレングリコール、1，3-プロピレングリコール、1，2-ブチレングリコール、1，4-ブチレングリコール、1，6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール等のC₂～C₆アルキレン単位を有するモノ、オリゴ、若しくはポリアルキレングリコール又はチオグリコール；グリセリン、ヘキサン-1，2，6-トリオール等のポリオール（トリオール）；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルカルビトール）トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールのC₁～C₄アルキルエーテル； γ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらの有機溶剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、イソプロパノール、N-メチル-2-ピロリドン、グリセリン、ブチルカルビトール等が好ましい。

[0200] 上記インク組成物の調製において適宜用いられるインク調製剤としては、例えば、防腐防黴剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性高分子化合物、色素溶解剤、酸化防止剤、界面活性剤等が挙げ

られる。以下にこれらの薬剤について説明する。

[0201] 防黴剤の具体例としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオンー１－オキシド、p－ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2－ベンズイソチアゾリンー３－オン及びその塩等が挙げられる。

[0202] 防腐剤の具体例としては、例えば、有機硫黄系、有機窒素硫黄系、有機ハロゲン系、ハロアリールスルホン系、ヨードプロパギル系、N－ハロアルキルチオ系、ニトリル系、ピリジン系、8－オキシキノリン系、ベンゾチアゾール系、イソチアゾリン系、ジチオール系、ピリジンオキシド系、ニトロプロパン系、有機スズ系、フェノール系、第4アンモニウム塩系、トリアジン系、チアジン系、アニリド系、アダマンタン系、ジチオカーバメイト系、ブロム化インダノン系、ベンジルブロムアセテート系、無機塩系等の化合物が挙げられる。有機ハロゲン系化合物の具体例としては、例えばペンタクロロフェノールナトリウムが挙げられ、ピリジンオキシド系化合物の具体例としては、例えば2－ピリジンチオールー１－オキサイドナトリウムが挙げられ、イソチアゾリン系化合物としては、例えば1, 2－ベンズイソチアゾリンー３－オン、2－n－オクチルー４－イソチアゾリンー３－オン、5－クロロー２－メチルー４－イソチアゾリンー３－オン、5－クロロー２－メチルー４－イソチアゾリンー３－オンマグネシウムクロライド、5－クロロー２－メチルー４－イソチアゾリンー３－オンカルシウムクロライド、2－メチルー４－イソチアゾリンー３－オンカルシウムクロライド等が挙げられる。その他の防腐防黴剤の具体例として、無水酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム等が挙げられる。

[0203] pH調整剤としては、調製されるインクに悪影響を及ぼさずに、インクのpHを例えば5～11の範囲に制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。その具体例としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N－メチルジエタノールアミン等のアルカノールアミン；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の

水酸化物；水酸化アンモニウム（アンモニア水）；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩；ケイ酸ナトリウム、酢酸カリウム等の有機酸のアルカリ金属塩；リン酸二ナトリウム等の無機塩基等が挙げられる。

[0204] キレート試薬の具体例としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラシル二酢酸ナトリウム等が挙げられる。

[0205] 防錆剤の具体例としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモニウム、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライト等が挙げられる。

[0206] 水溶性紫外線吸収剤の具体例としては、例えば、スルホ化したベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸系化合物、桂皮酸系化合物、又はトリアジン系化合物が挙げられる。

[0207] 水溶性高分子化合物の具体例としては、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリアミン、ポリイミン等が挙げられる。

[0208] 色素溶解剤の具体例としては、例えば、 ϵ -カプロラクタム、エチレンカーボネート、尿素等が挙げられる。

酸化防止剤の具体例としては、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。上記有機系の褪色防止剤の例としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、複素環類等が挙げられる。

[0209] 界面活性剤の具体例としては、例えば、アニオン系、カチオン系、ノニオン系等の公知の界面活性剤が挙げられる。

[0210] アニオン界面活性剤の具体例としては、アルキルスルホン酸塩、アルキルカルボン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル

エーテル酢酸塩、N-アシルアミノ酸及びその塩、N-アシルメチルタウリン塩、アルキル硫酸塩ポリオキシアルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸塩、ロジン酸石鹼、ヒマシ油硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、アルキルフェノール型燐酸エステル、アルキル型燐酸エステル、アルキルアリールスルホン酸塩、ジエチルスルホ琥珀酸塩、ジエチルヘキシルスルホ琥珀酸塩、ジオクチルスルホ琥珀酸塩等が挙げられる。

[0211] カチオン界面活性剤の具体例としては、2-ビニルピリジン誘導体、ポリ4-ビニルピリジン誘導体等が挙げられる。

[0212] 両性界面活性剤の具体例としては、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシン、イミダゾリン誘導体等が挙げられる。

[0213] ノニオン界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のエーテル系；ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレート等のエステル系；2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール等のアセチレンアルコール系；その他の具体例として例えば、日信化学社製、商品名サーフィノール104、105、82、465、オルフィンSTG等が挙げられる。

これらのインク調製剤は、単独又は混合して用いられる。

[0214] 本発明のインク組成物は、上記各成分を任意の順序で混合、攪拌することによって得られる。得られたインク組成物は、所望により、狭雑物を除くためにメンブランフィルタ等で濾過を行ってもよい。また、黒の色味を調整する等の目的で、本発明のインク組成物は、本発明の色素以外に、種々の色相を有する他の色素を含有してもよい。その場合は、他の色相を有する黒色や、イエロー（例えばC. I. ダイレクトイエロー34、C. I. ダイレクトイエロー58、C. I. ダイレクトイエロー86、C. I. ダイレクトイエロー132、C. I. ダイレクトイエロー161等）、オレンジ（例えばC. I. ダイレクトオレンジ17、C. I. ダイレクトオレンジ26、C. I. ダイレクトオレンジ29、C. I. ダイレクトオレンジ39、C. I. ダイレクトオレンジ49等）、ブラウン、スカーレット（例えばC. I. ダイレクトレッド89等）、レッド（例えばC. I. ダイレクトレッド62、C. I. ダイレクトレッド75、C. I. ダイレクトレッド79、C. I. ダイレクトレッド80、C. I. ダイレクトレッド84、C. I. ダイレクトレッド225、C. I. ダイレクトレッド226等）、マゼンタ（例えばC. I. ダイレクトレッド227等）、バイオレット、ブルー、ネイビー、シアン、グリーン、その他の色の色素を混合して用いることができる。

[0215] 本発明のインク組成物は、各種分野において使用することができるが、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録インク等に好適であり、インクジェット記録用インクとして用いることが特に好ましく、後述する本発明のインクジェット記録方法において好適に使用される。

[0216] 本発明のインクジェット記録方法について説明する。本発明のインクジェット記録方法は、上記本発明のインク組成物をインクとして用い、該インクのインク滴を記録信号に応じて吐出させて、被記録材に付着させることにより記録を行うものである。記録の際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

該記録方法は、公知の方法、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、その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；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、すなわちバブルジェット（登録商標）方式；等を採用することができる。

なお、上記インクジェット記録方法には、フォトインクと称する、インク中の色素濃度（色素含有量）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インク中の色素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；及び無色透明のインクを用いる方式等も含まれる。

[0217] 本発明の着色体は、本発明の色素又はこれを含むインク組成物により着色された物質であり、好ましくはインクジェットプリンタを用いるインクジェット記録方法により、本発明のインク組成物によって着色された被記録材である。

着色され得る被記録材として特に制限はないが、例えば紙、フィルム等の情報伝達用シート、繊維や布（セルロース、ナイロン、羊毛等）、皮革、カラーフィルター用基材等が挙げられ、中でも情報伝達用シートが好ましい。

情報伝達用シートとしては、表面処理されたもの、具体的には紙、合成紙、フィルム等の基材にインク受容層を設けたものが好ましい。インク受容層は、例えば上記基材にカチオン系ポリマーを含浸あるいは塗工する方法；多孔質シリカ、アルミナゾル、特殊セラミックス等のインク中の色素を吸収し得る無機微粒子をポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン等の親水性ポリマーと共に上記基材表面に塗工する方法；等により設けられる。このようなインク受容層を設けたものは通常インクジェット専用紙、インクジェット専用フィルム、光沢紙、光沢フィルム等と呼ばれる。

[0218] 上記の情報伝達用シートのうち、特に多孔性白色無機物を表面に塗工したシートは表面光沢度が高く、また耐水性も優れているため、写真画像の記録に特に適している。その一方で、これらに記録した画像は、オゾンガスによって変退色が大きくなることが知られている。しかし、本発明のインク組成物は耐オゾンガス性が優れているため、このような被記録材へインクジェッ

ト記録した際に、特に大きな効果を発揮する。

上記のような多孔性白色無機物を表面に塗工したシートとして代表的な市販品の一例を挙げると、キヤノン（株）製 商品名：プロフェッショナルフोटペーパー、スーパーフोटペーパー、光沢ゴールド及びマットフोटペーパー；セイコーエプソン（株）製 商品名：写真用紙クリスピー（高光沢）、写真用紙（光沢）、フォトマット紙；日本ヒューレット・パカード（株）製 商品名：アドバンスフोट用紙（光沢）；富士フィルム（株）製 商品名：画彩写真仕上げPro；等がある。

[0219] 本発明のインクジェット記録方法で情報伝達用シート等の被記録材に記録するには、例えば上記のインク組成物を含有する容器をインクジェットプリンタの所定の位置に装填し、通常の方法で被記録材に記録すればよい。

本発明のインクジェット記録方法は、本発明の黒色インク組成物と、例えば公知のマゼンタ、シアン、イエロー、及び必要に応じて、グリーン、ブルー（又はバイオレット）及びレッド（又はオレンジ）等の各色のインク組成物とを併用することもできる。

各色のインク組成物は、それぞれの容器に注入され、その各容器を本発明の黒色インク組成物を含有する容器と同様にインクジェットプリンタの所定の位置に装填してインクジェット記録に使用される。

[0220] 本発明の色素は合成が容易且つ安価である。また、水を主要成分とする媒体に対する溶解性が高く、水溶解性に優れるので、インク組成物を製造する過程でのメンブランフィルタによる濾過性が良好である。

該色素を含有するインク組成物又は該インク組成物から調製されるインクの保存時の安定性や吐出安定性にも優れている。すなわち、この色素を含有する本発明のインク組成物は、長期間保存後の固体析出、物性変化、色相の変化等もなく、貯蔵安定性が良好である。

また、該色素を含有するインク組成物は、インクジェット記録用、筆記用具用として好適に用いられ、特にインクジェット専用紙に記録した場合、記録画像の印字濃度が非常に高く、高濃度溶液を印字した場合でもその画像に

ブロンジングを起こさず、さらに各種堅牢性、特に耐光性及び耐オゾンガス性が共に優れている。

また、マゼンタ、シアン、及びイエロー色素を含有する他のインク組成物と併用することで、各種堅牢性に優れ、保存性の優れたフルカラーのインクジェット記録が可能であり、普通紙にも当然使用できる。

このように本発明の色素、及びインク組成物はインクジェット記録用ブラックインクとして極めて有用である。

実施例

[0221] 以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

実施例中、特に断りのない限り、「部」及び「%」とあるのは、質量基準であり、また、合成反応や晶析等の各操作についても同様に攪拌下に行った。1回の合成反応において、目的とする化合物の必要量が得られなかった場合には、必要量が得られるまで該反応を繰り返し行った。

また、下記の各式において、スルホ、カルボキシ等の官能基は、便宜上、遊離酸の形で表記する。

また、実施例中に記載したpH値及び反応温度は、いずれも反応系内における測定値を示す。

また、合成した化合物の最大吸収波長 ($\lambda_{\max}$) は、pH 7~8の水溶液中で測定し、測定した化合物については実施例中に測定値を記載した。

なお、合成したトリスアゾ化合物は、いずれも水に対して100 g/L以上の溶解度を示した。

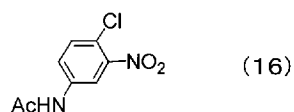
[0222] [実施例 1]

(工程 1)

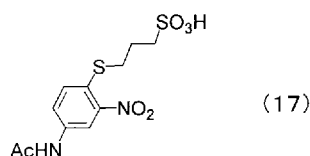
N-メチルピロリドン 60 部に、4-クロロ-3-ニトロアニリン 17.3 部を加え、10℃~20℃で無水酢酸 12.3 部を約 5 分間かけて滴下し、同温度で 1 時間反応させた後、70 部の氷水に約 5 分間かけて滴下し、析出した固体を濾過分離、乾燥することにより、下記式 (16) で表される化

合物を得た。得られた該化合物に 3-メルカプトプロパンスルホン酸ナトリウム 22.0 部及びジメチルスルホキシド 60 部を加え、60℃に加熱し、炭酸ナトリウム 11.2 部を添加した。次いで反応液を 120～130℃に加熱し、同温度で 6 時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、2-プロパノール 330 部中に反応液を添加した。析出した固体を濾過分離し、2-プロパノール 100 部で洗浄した。得られた固体を水 300 部に添加後、35%塩酸にて pH 値を 7.0～7.5 とし、塩化ナトリウムの添加により塩析し、析出物を濾過分離して下記式 (17) で表される化合物を含むウェットケーキ 80.6 部を得た。得られたウェットケーキに水 170 部、活性炭 1.8 部、無水塩化第二鉄 0.4 部を加え、80%ヒドラジーン水和物 15 部を 70℃～80℃で約 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、反応液を 85～95℃へ昇温して 3 時間攪拌し、室温まで冷却した。不溶物を濾過分離した後、濾液に 50%硫酸を添加して酸析することにより析出した固体を濾過分離し、下記式 (18) で表される化合物を含むウェットケーキ 68.0 部を得た。

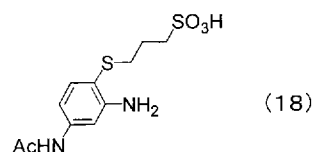
[0223] [化17]



[0224] [化18]



[0225] [化19]

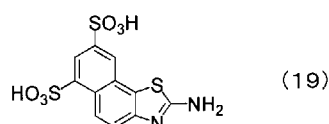


[0226] (工程 2)

メタノール 260 部にチオシアン酸カリウム 29.2 部を溶解し、次いで

硫酸 26 部、2-アミノナフタレン-5,7-ジスルホン酸 30.4 部を加えた。得られた溶液に 35%過酸化水素水 34 部を滴下し、55~60℃で 1 時間攪拌した。20℃まで冷却した後に 28%アンモニア水 70 部加え、析出する固体を濾過分離することにより、下記式 (19) で表される化合物 28.8 部を得た。

[0227] [化20]



[0228] (工程 3)

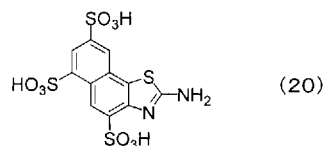
上記式 (19) で表される化合物 18.1 部を 30%発煙硫酸 180 部に 20~25℃でゆっくり添加した後、160℃に昇温し、同温度で 1 時間攪拌した。反応液を 158 部の氷水中に約 15 分間かけて滴下し、下記式 (20) で表される化合物を含む溶液を得た。この溶液に 60%硝酸 6.3 部を加え、5~10℃で 40%ニトロシル硫酸 19.1 部を約 10 分間かけて滴下し、1 時間反応させることによりジアゾ反応液を得た。

水 200 部に上記式 (18) で表される化合物を含むウェットケーキ 44.0 部、スルファミン酸 2.0 部、次いで水酸化ナトリウムを加えて pH 5.0~5.5 とすることにより水溶液を得た。

得られた水溶液に上記のジアゾ反応液を反応温度 20~30℃で、約 20 分間かけて滴下した。

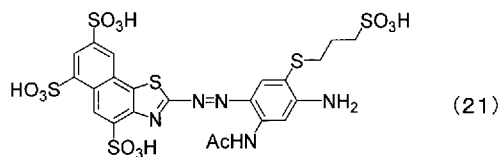
滴下終了後、同温度で 1 時間攪拌し、アセトン 800 部を加えた後、析出固体を濾過分離することにより、下記式 (21) で表される化合物を含むウェットケーキを得た。

[0229] [化21]



[0230]

[化22]



[0231] (工程4)

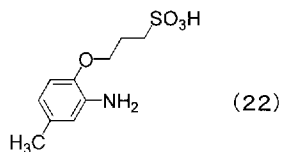
水 110 部に上記（工程3）で得られた式（21）で表される化合物を含むウェットケーキの全量を加え、水酸化ナトリウムにて pH 7.0～7.5 に調整することにより水溶液を得た。得られた水溶液に 35%塩酸 4.6 部、次いで反応温度 15～20℃で 40%亜硝酸ナトリウム水溶液 4.6 部を約 5 分間かけて滴下し、1 時間反応させることにより、ジアゾ反応液を得た。得られたジアゾ反応液にスルファミン酸 1.2 部を添加し約 5 分間撹拌した。

一方、水 35 部に下記式（22）で表される化合物 4.9 部、次いで水酸化ナトリウムを加えて pH 5.0～5.5 とすることにより水溶液を得た。この水溶液に、上記のようにして得られたジアゾ反応液を、反応温度 20～30℃で、20 分間かけて滴下した。この間、反応系内に炭酸ナトリウムを加えて pH 値を 5.0～6.0 に保持した。

滴下終了後、同温度で 2 時間撹拌し、塩化ナトリウムの添加により塩析し、析出した固体を濾過分離することにより、下記式（23）で表される化合物を含むウェットケーキ 24.4 部を得た。

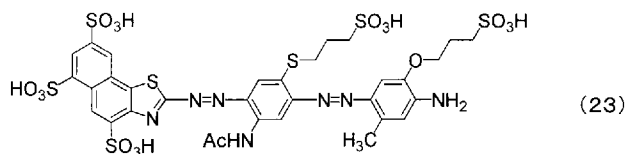
なお、下記式（22）で表される化合物は、特開 2004-083492 号公報に記載の方法で得た。

[0232] [化23]



[0233]

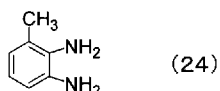
[化24]



[0234] (工程5)

メタノール300部に2-メチル-6-ニトロアニリン15.2部を溶解した。得られた溶解液をオートクレーブ中に移し、5%Pd/炭素2.0部を加え、攪拌下、20~30℃で0.2~0.5MPaの水素加圧下、水素の吸収が無くなるまで反応した後、30分間、同温度でさらに反応を続けた。触媒(5%Pd/炭素)を濾過分離することにより、下記式(24)で表される化合物を含む溶液(濾液)を得た。

[0235] [化25]

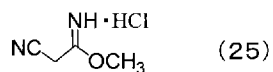


[0236] (工程6)

上記式(24)で表される化合物を含む溶液200部に式(25)で表される化合物13.0部を加え、攪拌下30分間還流した後、反応液を減圧濃縮し、水150部、次いで炭酸ナトリウムを加えてpH7.0~7.5とした。析出した固体を濾過分離、乾燥することにより、下記式(26)で表される化合物8.4部を得た。

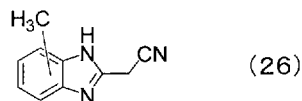
なお、下記式(25)で表される化合物は、特許文献11に記載の方法で得た。

[0237] [化26]



[0238]

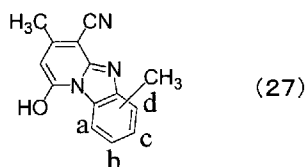
[化27]



[0239] (工程 7)

エタノール 100 部に上記式 (26) で表される化合物 8.4 部、28% ナトリウムメトキシド 12.3 部、次いでアセト酢酸メチル 7.4 部を加え、30 分間還流した後、エタノールを減圧濃縮し、水 150 部、次いで 35% 塩酸を加えて pH 7.0~7.5 とし、析出した固体を濾過分離、乾燥することにより、下記式 (27) で表される化合物 10.0 部を得た。下記式 (27) で表される化合物は、メチル基が a の位置に置換した化合物であった。

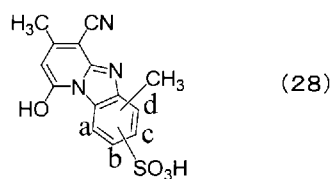
[0240] [化28]



[0241] (工程 8)

上記式 (27) で表される化合物 5.0 部を 3% 発煙硫酸 102 部中に 5~10℃ でゆっくり添加した後、同温度で 1 時間攪拌した。反応液を 240 部の氷水中に約 10 分間かけて滴下し、析出した固体を濾過分離することにより、下記式 (28) で表される化合物を含むウェットケーキ 14.7 部を得た。下記式 (28) で表される化合物は、メチル基が a の位置であり、スルホ基の置換位置が c である化合物であった。

[0242] [化29]



[0243] (工程 9)

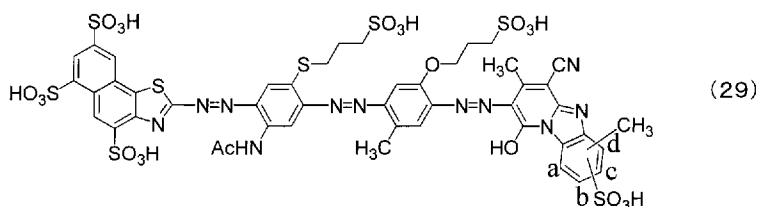
上記（工程４）で得られた式（２３）で表される化合物を含むウェットケーキ１９．５部を水９０部に溶解し、３５％塩酸８．４部、次いで反応温度２０～２５℃で４０％亜硝酸ナトリウム水溶液１．８部を約５分間かけて滴下し、３０分間反応させることにより、ジアゾ反応液を得た。得られたジアゾ反応液にスルファミン酸０．５部を添加し、約５分間攪拌した。

一方、水５５部に上記式（２８）で表される化合物を含むウェットケーキ６．５部を加え、水酸化ナトリウムにてｐＨ７．５～８．０に調整することにより液を得た。この液に、上記のようにして得られたジアゾ反応液を、反応温度２０～３０℃で、３０分間かけて滴下した。この間、反応系内に炭酸ナトリウムを加えてｐＨ値を７．０～８．０に保持した。

滴下終了後、同温度で２時間攪拌し、塩化ナトリウムを添加して塩析し、析出した固体を濾過分離することによりウェットケーキを得た。得られたウェットケーキを水１００部に溶解し、メタノール２００部を添加した後、析出した固体を濾過分離することによりウェットケーキを得た。得られたウェットケーキを再度、水１２０部に溶解し、メタノール２００部を添加した後、析出した固体を濾過分離し、乾燥することにより、下記式（２９）で表される化合物のナトリウム塩７．２部からなる本発明の色素を得た。得られた色素は、下記式（２９）におけるメチル基がａの位置であり、スルホ基の置換位置がｃである化合物からなる色素であった。

$\lambda_{\max}$: ５８８．５ｎｍ。

[0244] [化30]



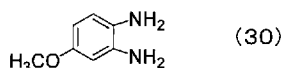
[0245] [実施例２]

（工程１）

メタノール３００部に２－メチルー６－ニトロアニリン１５．２部を溶解

した。得られた溶液をオートクレーブ中に移し、5% Pd／炭素 2.0 部を加え、20℃～30℃で0.2～0.5 MPaの水素加圧下、水素の吸収が無くなるまで反応させた後、30分間、同温度でさらに反応を続けた。触媒（5% Pd／炭素）を濾過分離することにより、下記式（30）で表される化合物を含む溶液（濾液）を得た。

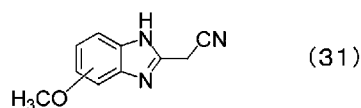
[0246] [化31]



[0247] （工程2）

上記（工程1）で得られた式（30）で表される化合物を含む溶液200部に、上記式（25）で表される化合物13.0部を加え、30分間還流した後、メタノールを減圧濃縮し、水100部、次いで炭酸ナトリウムを加えてpH7.0～7.5とし、析出した固体を濾過分離、乾燥することにより、下記式（31）で表される化合物8.3部を得た。

[0248] [化32]

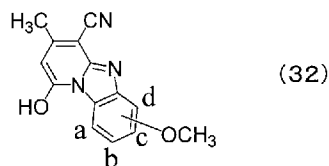


[0249] （工程3）

エタノール100部に上記式（31）で表される化合物8.3部、28%ナトリウムメトキシド12.0部、及びアセト酢酸メチル7.2部を加え、30分間還流した後、エタノールを減圧濃縮し、水100部、次いで35%塩酸を加えてpH7.0～7.5とし、析出した固体を濾過分離、乾燥することにより、下記式（32）で表される化合物11.1部を得た。得られた下記式（32）で表される化合物はメトキシ基がb又はcに置換した化合物の混合物であった。

[0250]

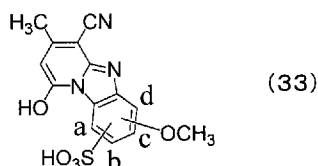
[化33]



[0251] (工程4)

上記式(32)で表される化合物5.6部を8%発煙硫酸77部中に5~10℃でゆっくり添加した後、同温度で1.5時間反応させた。反応液を150部の氷水中に約10分間かけて滴下し、65~70℃で30分間攪拌した後、析出した固体を濾過分離することにより、下記式(33)で表される化合物を含むウェットケーキ24.4部を得た。下記式(33)で表される化合物は、メトキシ基がbの位置であり、スルホ基の置換位置がa、c、若しくはdであるか、又は、メトキシ基がcの位置であり、スルホ基の置換位置がa、b、若しくはdである化合物の混合物であった。

[0252] [化34]

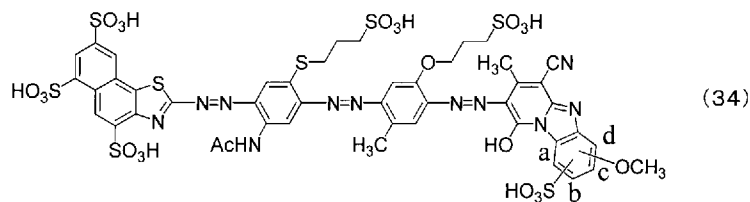


[0253] (工程5)

上記実施例1の(工程9)における式(28)で表される化合物を含むウェットケーキ6.5部を使用する代わりに、上記(工程4)で得られた式(33)で表される化合物を含むウェットケーキ7.2部を使用する以外は実施例1の(工程9)と同様にして、下記式(34)で表される化合物のナトリウム塩7.0部からなる本発明の色素を得た。得られた色素は、下記式(34)におけるメトキシ基がbの位置であり、スルホ基の置換位置がa、c、若しくはdであるか、又は、メトキシ基がcの位置であり、スルホ基の置換位置がa、b、若しくはdである2種乃至6種の化合物からなる混合色素であった。

λ_{max} : 602.5 nm。

[0254] [化35]

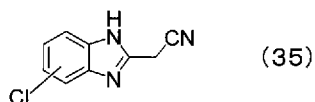


[0255] [実施例 3]

(工程 1)

4-クロロ-1, 2-フェニレンジアミン 7. 4 部に上記式 (25) で表される化合物 25. 0 部を加え、1 時間還流した後、メタノールを減圧濃縮し、水 250 部、次いで炭酸ナトリウムを加えて pH 7. 0~7. 5 とし、デカンテーションにより上澄み液を除去し、残渣を乾燥することにより、下記式 (35) で表される化合物 7. 7 部を得た。

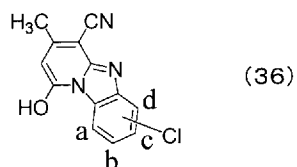
[0256] [化36]



[0257] (工程 2)

イソプロパノール 100 部に上記式 (35) で表される化合物 7. 7 部、28%ナトリウムメトキシド 10. 5 部、次いでアセト酢酸メチル 6. 3 部を加え、攪拌下 30 分間還流した後、析出した固体を濾過分離することにより、下記式 (36) で表される化合物を含むウェットケーキ 16. 7 部を得た。下記式 (36) で表される化合物は、塩素原子が b 又は c に置換した化合物の混合物であった。

[0258] [化37]

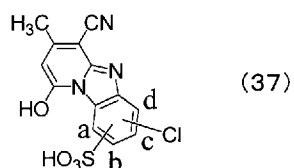


[0259] (工程 3)

上記式 (36) で表される化合物 4. 5 部を 10%発煙硫酸 80 部中に 1

0～20℃でゆっくり添加した後、同温度で2時間攪拌した。反応液を160部の氷水中に約10分間かけて滴下し、65～70℃で30分間反応させた後、析出した固体を濾過分離することにより、ウェットケーキを得た。得られたウェットケーキを水100部に加え、水酸化ナトリウムを加えてpH7.5～8.0とし、メタノール200部を添加した後、不純物を濾過分離することにより、下記式(37)で表される化合物を含む水溶液を得た。下記式(37)で表される化合物は塩素原子がbの位置であり、スルホ基の置換位置がa、c、若しくはdであるか、又は、塩素原子がcの位置であり、スルホ基の置換位置がa、b、若しくはdである化合物の混合物であった。

[0260] [化38]

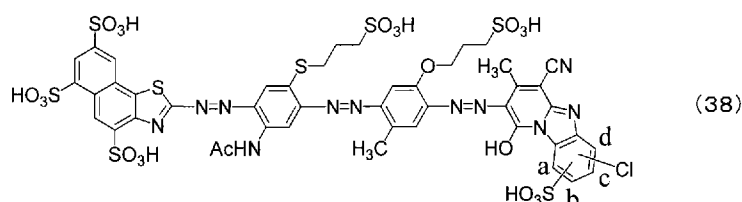


[0261] (工程4)

実施例1の(工程9)における式(28)で表される化合物を含むウェットケーキ6.5部を使用する代わりに、上記(工程3)で得られた式(37)で表される化合物を含む水溶液の全量を使用する以外は実施例1の(工程9)と同様にして、下記式(38)で表される化合物のナトリウム塩4.5部からなる本発明の色素を得た。得られた色素は、下記式(38)における塩素原子がbの位置であり、スルホ基の置換位置がa、c、若しくはdのいずれかであるか、又は、塩素原子がcの位置であり、スルホ基の置換位置がa、b、若しくはdのいずれかである2種乃至6種の化合物からなる混合色素であった。

λ_{max} : 603.5 nm。

[0262] [化39]

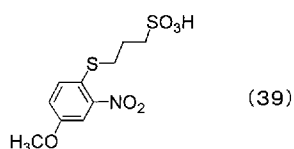


[0263] [実施例 4]

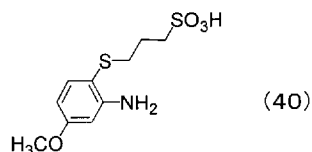
(工程 1)

4-クロロ-3-ニトロアニソール 18.8 部、3-メルカプトプロパンスルホン酸ナトリウム 22.0 部、及びジメチルスルホキシド 60 部を加え、攪拌下、60℃に加熱し、ここに炭酸ナトリウム 11.2 部を添加した。反応液を 120～130℃に加熱し、同温度で 6 時間反応させた。反応液を室温まで冷却し、2-プロパノール 330 部中に加え、析出した固体を濾過分離し、2-プロパノール 100 部で洗浄した。得られた固体を水 300 部に添加後、35%塩酸にて pH 値を 7.0～7.5 とし、塩化ナトリウムを加えて塩析し、析出固体を濾過分離することにより、下記式 (39) で表される化合物を含むウェットケーキ 52.5 部を得た。得られた式 (39) で表される化合物を含むウェットケーキ 52.5 部に水 170 部、活性炭 1.8 部、無水塩化第二鉄 0.4 部を加え、この液を 70～80℃に昇温し、80%ヒドラジーン水和物を約 30 分間かけて滴下した。反応液を 85～95℃に昇温して 3 時間反応させた後、室温まで冷却した。不溶物を濾過分離した後、濾液に 50%硫酸を添加して酸析することにより得られた析出固体を濾過分離し、下記式 (40) で表される化合物を含むウェットケーキ 51.6 部を得た。

[0264] [化40]



[0265] [化41]



[0266] (工程 2)

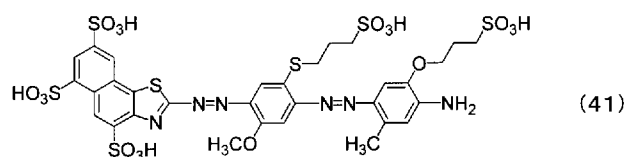
実施例 1 の (3) における式 (18) で表される化合物を含むウェットケ

一キ 4 4. 0 部を使用する代わりに、上記（工程 1）で得られた式（4 0）で表される化合物を含むウェットケーキ 3 0. 3 部を使用する以外は実施例 1 の（工程 3）及び（工程 4）と同様にして、下記式（4 1）で表される化合物を含むウェットケーキ 2 3. 4 部を得た。

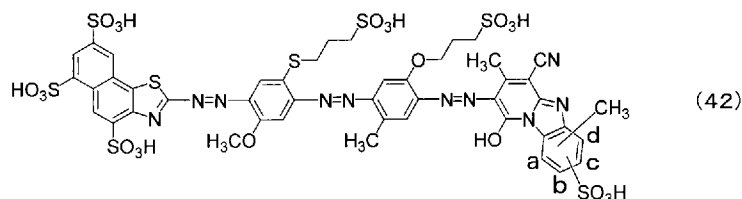
次いで、実施例 1 の（工程 9）における式（2 3）で表される化合物の代わりに、式（4 1）で表されるウェットケーキ 1 8. 7 部を用いる以外は実施例 1 の（工程 5）乃至（工程 9）と同様にして、下記式（4 2）で表される化合物のナトリウム塩 6. 3 部からなる本発明の色素を得た。得られた色素は、下記式（4 2）における、メチル基が a の位置であり、スルホ基の置換位置が c である化合物からなる色素であった。

$\lambda_{\max} : 611.5 \text{ nm}.$

[0267] [化42]



[0268] [化43]



[0269] [実施例 5]

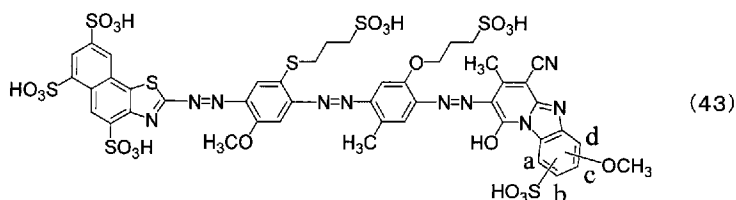
（工程 1）

実施例 1 の（工程 9）における式（2 3）で表される化合物を含むウェットケーキを使用する代わりに、上記式（4 1）で表される化合物を含むウェットケーキ 1 8. 7 部を使用し、さらに式（2 8）で表される化合物の代わりに、上記式（3 3）で表される化合物を使用する以外は実施例 1 の（工程 9）と同様にして、下記式（4 3）で表される化合物のナトリウム塩 6. 0 部からなる本発明の色素を得た。得られた色素は、式（4 3）におけるメト

キシ基がbの位置であり、スルホ基の置換位置がa、c、若しくはdであるか、又は、メトキシ基がcの位置であり、スルホ基の置換位置がa、b、若しくはdである2種乃至6種の化合物からなる混合色素であった。

$\lambda_{\max} : 610.0 \text{ nm}$ 。

[0270] [化44]



[0271] [実施例6]

[(A) インクの調製]

実施例1で得られた色素を、下記表31に記載した各成分を混合することにより本発明のインク組成物を得た後、 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブランフィルタで夾雑物を濾別することにより試験用のインクを得た。このインクの調製を実施例6とする。

インクの調製に使用した水はイオン交換水である。インク調製時において、インクのpHは水酸化ナトリウムにてpH7~9に調整し、イオン交換水を加えることにより総量100部とした。本発明の水性黒色インク組成物、及びこれをメンブランフィルタにより濾過して得たインクは、以下に記載の実施例7乃至10で調製したものも含めて、貯蔵中、沈殿分離を生じることなく、また長期間の保存後においても物性の変化は生じなかった。

[0272]

[表31]

実施例1で得られた化合物	3. 5部
グリセリン	5. 0部
尿素	5. 0部
N-メチル-2-ピロリドン	4. 0部
イソプロピルアルコール	3. 0部
ブチルカルビトール	2. 0部
界面活性剤	0. 1部
(日信化学社製、商品名サーフィノール104)	
水+水酸化ナトリウム	77. 4部
計	100. 0部

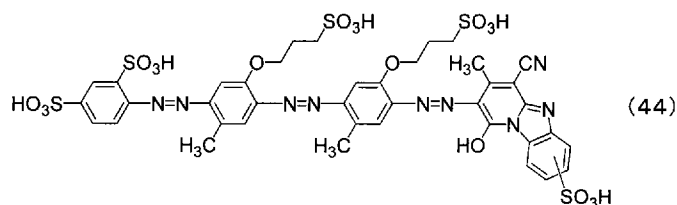
[0273] [实施例 7 ~ 10]

実施例 1 で得られた色素の代わりに、実施例 2 ～ 5 でそれぞれ得られた化合物を用いる以外は実施例 6 と同様にして、試験用のインクをそれぞれ調製した。実施例 2 の色素を用いて調製したインクを実施例 7、実施例 3 の色素を用いて調製したインクを実施例 8、実施例 4 の色素を用いて調製したインクを実施例 9、実施例 5 の色素を用いて調製したインクを実施例 10 とする。

[0274] [比較例 1]

特許文献 8 の実施例 2 ～ 6 に開示された下記式 (44) で表される色素を、実施例 1 で得られた色素の代わりに用いる以外は、実施例 6 と同様にして比較用のインクを調製した。このインクの調製を比較例 1 とする。

[0275] [1445]

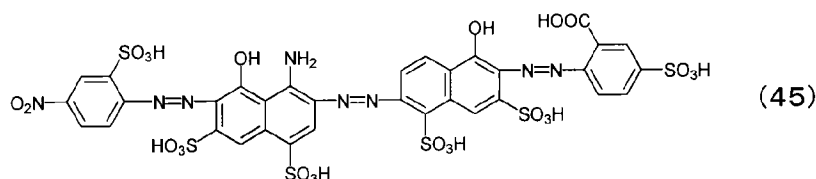


[0276] [比較例 2]

特許文献 9 (W O 2 0 0 5 / 0 5 4 3 7 4) の実施例 1, 2 に開示された
下記式 (45) で表される色素を、実施例 1 で得られた色素の代わりに用い

る以外は、実施例 6 と同様にして比較用のインクを調製した。このインクの調製を比較例 2 とする。

[0277] [化46]



[0278] [(B) インクジェット記録]

上記実施例 6 乃至 10、比較例 1 及び 2 で得られた各インクを使用し、Canon 社製インクジェットプリンタ、商品名 PIXUS iP4100 により、光沢紙 1 (富士フィルム社製、商品名 画彩写真仕上げ Pro WPA430PRO)、光沢紙 2 (キヤノン社製、商品名 写真用紙・光沢ゴールド GL-101A50)、光沢紙 3 (ブラザー工業社製、写真光沢紙 BP61GLA) の 3 種の情報伝達用シート (インクジェット専用紙) にインクジェット記録を行った。記録の際は、反射濃度が数段階の階調で得られるように画像パターンを作り、濃黒色～淡黒色のグラデーションの記録物を得た。得られた記録物を試験片として用い、以下の評価試験を実施した。

[0279] [(C) 記録画像の評価]

上記のようにして得た各試験片は、調製後、24 時間以上室温で乾燥したものを、耐光性及び耐オゾンガス性のそれぞれに対して、試験前後の記録画像の濃度変化について評価を行った。

記録画像の濃度変化は、GRETAG-MACBETH 社製の測色機、商品名 SpectroEye を用い、試験前の記録画像のブラック反射濃度 Dk 値が 0.9 ~ 1.0 の範囲にある階調部分を測色することにより測定した。このブラック反射濃度 Dk 値の測定の際には濃度基準として DIN を用い、視野角は 2 度とした。

具体的な試験方法は下記の通りである。

[0280] 1) 耐オゾンガス性試験

スガ試験機社製、商品名 オゾンウェザオメーターに試験片を設置し、オ

ゾン濃度 10 ppm、湿度 60%RH、温度 24℃の条件下で 24 時間放置した。オゾン暴露前と暴露後の各試験片の記録画像について、CIE の L^* 、 a^* 、 b^* を測定し、下記式により色差 ΔE を算出した。なお、 L^* 、 a^* 、 b^* の測定の際には、光源は D65 を用い、視野角は 2 度とした。下記計算式中、 ΔL^* 、 Δa^* 、及び Δb^* は、それぞれ暴露前後の L^* 、 a^* 、及び b^* の差をそれぞれ意味する。

$$\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$

試験結果は、以下の基準で評価を行った。 ΔE は小さい方が優れた結果を表す。

評価結果を表 32 に示す。

○ : ΔE が 1.5 未満

△ : ΔE が 1.5 以上 2.5 未満

× : ΔE が 2.5 以上

[0281] 2) 耐光性試験

スガ試験機（株）社製、商品名 低温サイクルキセノンウエザオメーター XL75 に各試験片を設置し、放射照度 10 万 Lux、湿度 60%RH、温度 24℃の条件下、168 時間照射を行った。キセノン光の暴露前と暴露後の各試験片の記録画像について、CIE の L^* 、 a^* 、 b^* を測定し、下記式により色差 ΔE を算出した。なお、 L^* 、 a^* 、 b^* の測定の際には、光源は D65 を用い、視野角は 2 度とした。下記計算式中、 ΔL^* 、 Δa^* 、及び Δb^* は、それぞれ暴露前後の L^* 、 a^* 、及び b^* の差をそれぞれ意味する。

$$\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$

試験結果は、以下の基準で評価を行った。 ΔE は小さい方が優れた結果を表す。

評価結果を下記表 33 に示す。

○ : ΔE が 1.5 未満

△ : ΔE が 1.5 以上 2.5 未満

× : ΔE が 2.5 以上

[0282] 3) 発色濃度の評価

最も濃く印刷されている部分で、上記測色システムを用い、ブラックとしての反射濃度Dk値を測定した。その値について以下の基準で評価を行った。評価結果を表34に示す。Dk値は大きい方が、印字濃度が高いことを表し、優れる。

○ : Dk値が2.1以上

△ : Dk値が2.1未満1.9以上

× : Dk値が1.9未満

[0283] 4) 彩度の評価

黒色の色相の品質を評価するため、Dk値が0.9～1.0の領域部分での、彩度C*値を評価した。C*は下記式を用いて算出した。なお、a*、b*の測定の際には、光源はD65を用い、視野角は2度とした。

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$

試験結果は、以下の基準で評価を行った。評価結果を表35に示す。C*値は小さい方(0に近い方)が無彩色で色味の無い高品質の黒色に近づくため、優れる。

○ : C*値が4.0未満

△ : C*値が4.0以上5.0未満

× : C*値が5.0以上

[0284] [表32]

耐オゾンガス性試験結果

	光沢紙 1	光沢紙 2	光沢紙 3
実施例 6	○	○	○
実施例 7	○	○	○
実施例 8	○	○	○
実施例 9	○	○	○
実施例 10	○	○	○
比較例 1	○	○	○
比較例 2	△	△	△

[0285]

[表33]

耐光性試験結果

	光沢紙 1	光沢紙 2	光沢紙 3
実施例 6	○	○	○
実施例 7	○	○	○
実施例 8	○	○	○
実施例 9	○	○	○
実施例 10	○	○	○
比較例 1	○	○	○
比較例 2	×	×	×

[0286] [表34]

発色濃度の評価結果

	光沢紙 1	光沢紙 2	光沢紙 3
実施例 6	○	○	○
実施例 7	○	○	○
実施例 8	○	○	○
実施例 9	○	○	○
実施例 10	○	○	○
比較例 1	×	×	×
比較例 2	○	○	○

[0287] [表35]

彩度の評価結果

	光沢紙 1	光沢紙 2	光沢紙 3
実施例 6	○	○	○
実施例 7	○	○	○
実施例 8	○	○	○
実施例 9	○	○	○
実施例 10	○	○	○
比較例 1	×	×	×
比較例 2	○	○	○

[0288] 表 3 2 乃至表 3 5 の結果より明らかなように、各実施例のインクは、全ての光沢紙に、全ての試験項目において非常に優れた結果を示した。これに対して比較例 1 は、耐光性及び耐オゾンガス性は全ての実施例と同等で良好であるが、発色濃度と彩度において大きな問題のあることが判明し、本発明の各実施例の方がより印字濃度が高く、且つ、無彩色なブラックに近い印刷物を与えることが分かった。

また、比較例 2 は、発色濃度及び彩度は各実施例と同等で良好であるが、耐光性及び耐オゾンガス性に大きな問題のあることが判明し、本発明の各実

施例の方が比較例 2 よりも耐光性及び耐オゾンガス性に極めて優れることが分かった。

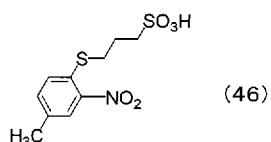
以上の結果から、本発明の色素を含有するインクにより得られたプリント画像の堅牢度は、比較例に用いた従来のトリスアゾ化合物の画像と比較して極めて優れ、特に、インクジェットプリント画像に要求される黒色色素としての発色濃度、色相、耐光性、及び耐オゾンガス性に極めて優れていることがわかる。

[0289] [実施例 1 1]

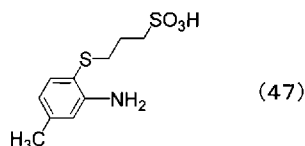
(工程 1)

4-クロロ-3-ニトロトルエン 17.2 部、3-メルカプトプロパンスルホン酸ナトリウム 28.0 部、及びジメチルスルホキシド 60 部を加え、攪拌下、60℃に加熱し、ここに炭酸ナトリウム 16.5 部を加えた。反応液を 120～130℃に加熱し、同温度で 6 時間反応させた。反応液を室温まで冷却し、2-プロパノール 330 部中に加え、析出した固体を濾過分離し、2-プロパノール 100 部で洗浄した。得られた固体を水 200 部に加え、35%塩酸にて液の pH を 7.0～7.5 とし、塩化ナトリウムを加えて塩析し、析出固体を濾過分離することにより、下記式 (46) で表される化合物を含むウェットケーキ 74.3 部を得た。得られた式 (46) で表される化合物を含むウェットケーキ全量、活性炭 1.8 部、及び無水塩化第二鉄 0.4 部を水 120 部に加え、この液を 70～80℃に昇温し、80%ヒドラジーン水和物 15 部を約 30 分間かけて滴下した。反応液を 85～95℃に昇温して 3 時間反応させた後、室温まで冷却した。不溶物を濾別した後、濾液に 50%硫酸を加えて酸析することにより得られた析出固体を濾過分離し、下記式 (47) で表される化合物を含むウェットケーキ 47.9 部を得た。

[0290] [化47]



[0291] [化48]



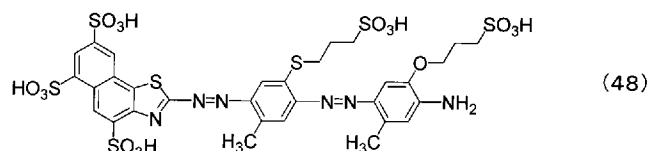
[0292] (工程 2)

実施例 1 の (工程 3) における式 (18) で表される化合物を含むウェットケーキ 44.0 部を使用する代わりに、上記 (工程 1) で得られた式 (47) で表される化合物を含むウェットケーキ 28.2 部を使用する以外は実施例 1 の (工程 3) 及び (工程 4) と同様にして、下記式 (48) で表される化合物を含むウェットケーキ 21.7 部を得た。

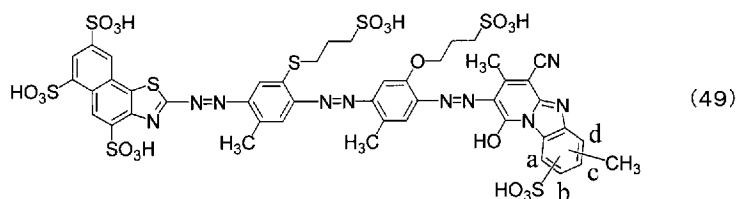
次いで、実施例 1 の (工程 9) における式 (23) で表される化合物の代わりに、式 (48) で表されるウェットケーキ 17.4 部を用いる以外は実施例 1 の (工程 5) 乃至 (工程 9) と同様にして、下記式 (49) で表される化合物のナトリウム塩 6.5 部からなる本発明の色素を得た。得られた色素は、下記式 (49) におけるメチル基が a の位置であり、スルホ基の置換位置が c である化合物からなる色素であった。

$\lambda_{\max}$: 587.5 nm。

[0293] [化49]



[0294] [化50]



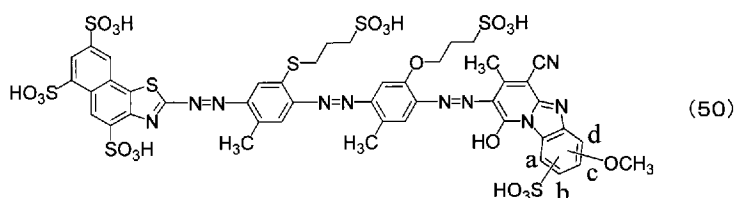
[0295] [実施例 12]

(工程 1)

実施例 1 の（工程 9）における式（23）で表される化合物を含むウェットケーキを使用する代わりに、上記式（48）で表される化合物を含むウェットケーキ 17.4 部を使用し、さらに式（28）で表される化合物の代わりに、上記式（33）で表される化合物を使用する以外は実施例 1 の（工程 9）と同様にして、下記式（50）で表される化合物のナトリウム塩 6.2 部からなる本発明の色素を得た。得られた色素は、式（50）におけるメトキシ基が b の位置であり、スルホ基の置換位置が a、c、若しくは d であるか、又は、メトキシ基が c の位置であり、スルホ基の置換位置が a、b、若しくは d である 2 種乃至 6 種の化合物からなる混合色素であった。

$\lambda_{\max} : 597.0 \text{ nm}$ 。

[0296] [化51]

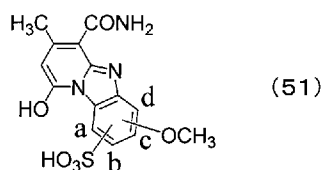


[0297] [実施例 13]

（工程 1）

上記式（32）で表される化合物 5.5 部を 20% 発煙硫酸 29.4 部に溶解し、60℃に加熱後 1.5 時間攪拌した。室温に冷却後、65 部の氷水中に反応液を滴下し、塩化ナトリウムを加えて析出した固体を濾過分離した。塩化ナトリウムを溶解させた希塩酸水で固体を洗浄することにより、下記式（51）で表される化合物を含むウェットケーキ 10.5 部を得た。

[0298] [化52]



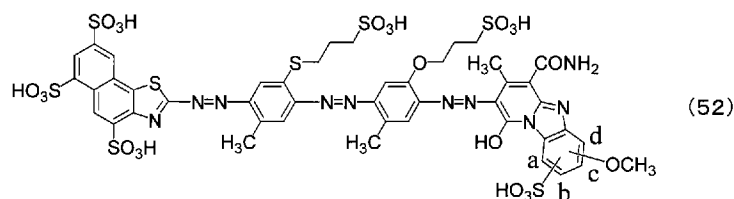
[0299] （工程 2）

実施例 12 の（工程 1）において上記式（33）で表される化合物を含む

ウェットケーキ 7. 2部を使用する代わりに、上記（工程 1）における式（51）で表される化合物を含むウェットケーキ 6. 2部を使用する以外は実施例 12 の（工程 1）と同様にして、本発明の下記式（52）で表される化合物のナトリウム塩 5. 8部からなる本発明の色素を得た。得られた色素は、式（52）におけるメトキシ基が b の位置であり、スルホ基の置換位置が a、c、若しくは d であるか、又は、メトキシ基が c の位置であり、スルホ基の置換位置が a、b、若しくは d である 2 種乃至 6 種の化合物からなる混合色素であった。

$\lambda_{\max} : 589.0 \text{ nm}.$

[0300] [化53]



[0301] [実施例 14 ~ 16]

実施例 1 で得られた色素の代わりに、実施例 11 乃至 13 でそれぞれ得られた化合物を用いる以外は実施例 6 と同様にして、試験用のインクをそれぞれ調製した。実施例 11 の色素を用いて調製したインクを実施例 14、実施例 12 の色素を用いて調製したインクを実施例 15、実施例 13 の色素を用いて調製したインクを実施例 16 とする。

[0302] 上記「（B）インクジェット記録」と同様の条件にてインクジェット記録を行い、それぞれ実施例 14 乃至 16 のインクで着色された濃黒色～淡黒色のグラデーションの記録物を得た。

[0303] 実施例 14 乃至 16 のインクで着色されたグラデーションの記録物を試験片として用い、上記「（C）記録画像の評価」、「（1）耐オゾンガス性試験」、「（3）発色濃度の評価」、及び「（4）彩度の評価」と同様にして、各試験片の評価を行った。各試験結果を、下記表 36 乃至表 38 に示す。なお、各表中、比較例 1 及び比較例 2 は、上記と同じものを使用した。

[0304] [表36]

耐オゾンガス性試験結果

	光沢紙 1	光沢紙 2	光沢紙 3
実施例 1 4	○	○	○
実施例 1 5	○	○	○
実施例 1 6	○	○	○
比較例 1	○	○	○
比較例 2	△	△	△

[0305] [表37]

発色濃度の評価結果

	光沢紙 1	光沢紙 2	光沢紙 3
実施例 1 4	○	○	○
実施例 1 5	○	○	○
実施例 1 6	○	○	○
比較例 1	×	×	×
比較例 2	○	○	○

[0306] [表38]

彩度の評価結果

	光沢紙 1	光沢紙 2	光沢紙 3
実施例 1 4	○	○	○
実施例 1 5	○	○	○
実施例 1 6	○	○	○
比較例 1	×	×	×
比較例 2	○	○	○

[0307] 表 3 6 乃至表 3 8 の結果より明らかなように、実施例 1 4 乃至 1 6 のインクは、全ての光沢紙上で、比較例に用いた従来のトリスアゾ化合物の画像と比較して極めて優れ、特に、インクジェットプリント画像に要求される黒色色素としての発色濃度、色相、及び耐オゾンガス性に極めて優れていることが分かる。

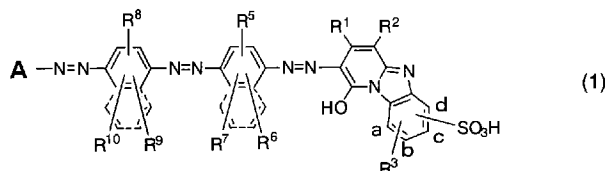
産業上の利用可能性

[0308] 本発明の色素及びこれを含む本発明のインク組成物は、インクジェット記録用、筆記用具用等の各種記録用、特にインクジェット記録用のブラックインク液として好適に用いられる。

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも1種の下記式(1)で表されるトリスアゾ化合物若しくはその互変異性体、又はそれらの塩からなる色素。

[化1]



[式(1)中、

R¹はカルボキシ基；非置換C1-C4アルキル基；カルボキシ基で置換されたC1-C4アルキル基；非置換フェニル基；又はスルホ基で置換されたフェニル基；を表し、

R²はシアノ基；カルバモイル基；又はカルボキシ基；を表し、

R³は塩素原子；非置換C1-C6アルキル基；非置換C1-C6アルコキシ基；又は非置換C1-C4アルキルカルボニルアミノ基；を表し、

R⁵からR⁷が置換している環は、破線で表される環が存在しない場合にはベンゼン環；破線で表される環が存在する場合にはナフタレン環；であり、

R⁵からR⁷はそれぞれ独立に水素原子；塩素原子；ヒドロキシ基；スルホ基；カルボキシ基；スルファモイル基；カルバモイル基；非置換C1-C4アルキル基；非置換C1-C4アルコキシ基；ヒドロキシ基、非置換C1-C4アルコキシ基、ヒドロキシC1-C4アルコキシ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたC1-C4アルコキシ基；非置換モノ若しくはジC1-C4アルキルアミノ基；ヒドロキシ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたモノ若しくはジC1-C4アルキルアミノ基；非置換C1-C4アルキルカルボニルアミノ基；ヒドロキシ基若しくはカルボキシ基で置換されたC1-C4アルキルカルボニルアミノ基；非置換N'-C1-C4ア

ルキルウレイド基；ヒドロキシ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたN' - C 1 - C 4 アルキルウレイド基；非置換フェニルアミノ基；ベンゼン環が塩素原子、非置換C 1 - C 4 アルキル基、ニトロ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたフェニルアミノ基；非置換ベンゾイルアミノ基；ベンゼン環が塩素原子、非置換C 1 - C 4 アルキル基、ニトロ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたベンゾイルアミノ基；非置換フェニルスルホニルアミノ基；又は、ベンゼン環が塩素原子、非置換C 1 - C 4 アルキル基、ニトロ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたフェニルスルホニルアミノ基；を表し、

R⁸からR¹⁰が置換している環は、破線で表される環が存在しない場合にはベンゼン環；破線で表される環が存在する場合にはナフタレン環；であり、

R⁸からR¹⁰はそれぞれ独立に水素原子；塩素原子；ヒドロキシ基；スルホ基；カルボキシ基；スルファモイル基；カルバモイル基；非置換C 1 - C 4 アルキル基；非置換C 1 - C 4 アルコキシ基；ヒドロキシ基、非置換C 1 - C 4 アルコキシ基、ヒドロキシC 1 - C 4 アルコキシ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたC 1 - C 4 アルコキシ基；ヒドロキシ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたC 1 - C 4 アルキルチオ基；非置換モノ若しくはジC 1 - C 4 アルキルアミノ基；ヒドロキシ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたモノ若しくはジC 1 - C 4 アルキルアミノ基；非置換C 1 - C 4 アルキルカルボニルアミノ基；ヒドロキシ基若しくはカルボキシ基で置換されたC 1 - C 4 アルキルカルボニルアミノ基；非置換N' - C 1 - C 4 アルキルウレイド基；ヒドロキシ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたN' - C 1 - C 4 アルキルウレイド基；非置換フェニルアミノ基；ベンゼン環が塩素原子、非置換C 1 - C 4 アルキル基、ニトロ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置

換されたフェニルアミノ基；非置換ベンゾイルアミノ基；ベンゼン環が、塩素原子、非置換C 1－C 4アルキル基、ニトロ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたベンゾイルアミノ基；非置換フェニルスルホニルアミノ基；又は、ベンゼン環が塩素原子、非置換C 1－C 4アルキル基、ニトロ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたフェニルスルホニルアミノ基；を表し、

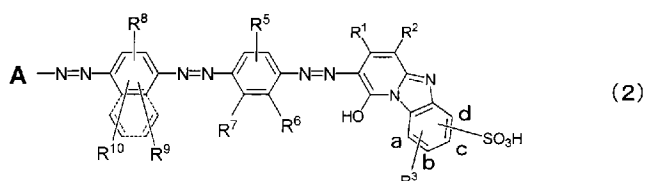
基Aは非置換2－ナフトチアゾリル基；又は、塩素原子；スルホ基；ニトロ基；ヒドロキシ基；スルファモイル基；非置換C 1－C 4アルキル基；非置換C 1－C 4アルコキシ基；ヒドロキシ基、非置換C 1－C 4アルコキシ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基；非置換C 1－C 4アルキルスルホニル基；ヒドロキシ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたC 1－C 4アルキルスルホニル基；非置換フェニルスルホニル基；及び、ベンゼン環が塩素原子、非置換C 1－C 4アルキル基、ニトロ基、スルホ基、若しくはカルボキシ基で置換されたフェニルスルホニル基；よりなる群から選択される置換基を有する2－ナフトチアゾリル基を表し、

a乃至dはそれぞれ置換位置の特定されていないR³及びスルホ基の置換位置を表す。]

[請求項2]

前記式（1）で表されるトリシアゾ化合物が下記式（2）で表されるトリシアゾ化合物である請求項1に記載の色素。

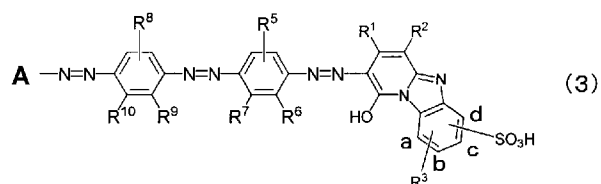
[化2]



[式（2）中、基A、R¹からR³、R⁵からR¹⁰、及びR⁸からR¹⁰が置換している環は、破線で表される環を含めて式（1）におけるのと同じ意味を表す。]

[請求項3] 前記式（１）で表されるトリスアゾ化合物が下記式（３）で表されるトリスアゾ化合物である請求項１に記載の色素。

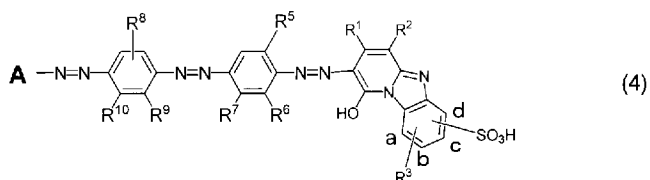
[化3]



[式（３）中、基A、 R^1 から R^3 、及び R^5 から R^{10} は、式（１）におけるのと同じ意味を表す。]

[請求項4] 前記式（１）で表されるトリスアゾ化合物が下記式（４）で表されるトリスアゾ化合物である請求項１に記載の色素。

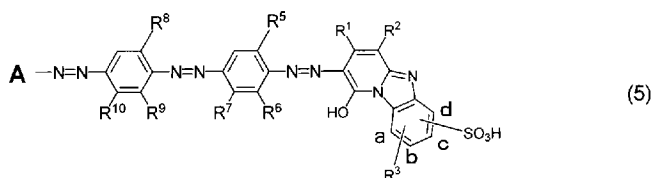
[化4]



[式（４）中、基A、 R^1 から R^3 、及び R^5 から R^{10} は、式（１）におけるのと同じ意味を表す。]

[請求項5] 前記式（１）で表されるトリスアゾ化合物が下記式（５）で表されるトリスアゾ化合物である請求項１に記載の色素。

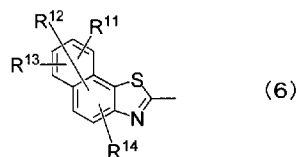
[化5]



[式（５）中、基A、 R^1 から R^3 、及び R^5 から R^{10} は、式（１）におけるのと同じ意味を表す。]

[請求項6] 基Aが下記式（６）で表される基である請求項１乃至５のいずれか一項に記載の色素。

[化6]



[式(6)中、R¹¹からR¹⁴はそれぞれ独立に水素原子；塩素原子；スルホ基；ニトロ基；ヒドロキシ基；スルファモイル基；非置換C1－C4アルコキシ基；ヒドロキシ基、非置換C1－C4アルコキシ基、スルホ基、又はカルボキシ基で置換されたC1－C4アルコキシ基；非置換C1－C4アルキルスルホニル基；及び、ヒドロキシ基、スルホ基、又はカルボキシ基で置換されたC1－C4アルキルスルホニル基；よりなる群から選択される基を表す。]

[請求項7]

前記式(1)において、

R¹が非置換C1－C4アルキル基であり、

R²がシアノ基であり、

R³が塩素原子、非置換C1－C6アルキル基、又は非置換C1－C6アルコキシ基であり、

R⁵からR⁷が置換している環が、破線で表される環が存在しないベンゼン環であり、

R⁵がスルホ基で置換されたC1－C4アルコキシ基であり、

R⁶が水素原子であり、

R⁷が非置換C1－C4アルキル基であり、

R⁸からR¹⁰が置換している環が、破線で表される環が存在しないベンゼン環であり、

R⁸がスルホ基で置換されたC1－C4アルキルチオ基であり、

R⁹が水素原子であり、

R¹⁰が塩素原子、非置換C1－C4アルコキシ基、又は非置換C1－C4アルキルカルボニルアミノ基であり、

基Aが、2つ若しくは3つのスルホ基；又は、2つのスルホ基及び

1つの非置換C 1－C 4アルコキシ基；を有する2－ナフトチアゾリル基である請求項1に記載の色素。

[請求項8]

前記式(2)において、

R¹が非置換C 1－C 4アルキル基であり、

R²がシアノ基であり、

R³が塩素原子、非置換C 1－C 6アルキル基、又は非置換C 1－C 6アルコキシ基であり、

R⁵がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基であり、

R⁶が水素原子であり、

R⁷が非置換C 1－C 4アルキル基であり、

R⁸からR¹⁰が置換している環が、破線で表される環が存在しないベンゼン環であり、

R⁸がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルキルチオ基であり、

R⁹が水素原子であり、

R¹⁰が塩素原子、非置換C 1－C 4アルコキシ基、又は非置換C 1－C 4アルキルカルボニルアミノ基であり、

基Aが、2つ若しくは3つのスルホ基；又は、2つのスルホ基及び1つの非置換C 1－C 4アルコキシ基；を有する2－ナフトチアゾリル基である請求項2に記載の色素。

[請求項9]

R¹が非置換C 1－C 4アルキル基であり、

R²がシアノ基であり、

R³が塩素原子、非置換C 1－C 6アルキル基、又は非置換C 1－C 6アルコキシ基であり、

R⁵がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基であり、

R⁶が水素原子であり、

R⁷が非置換C 1－C 4アルキル基であり、

R⁸がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルキルチオ基であり、

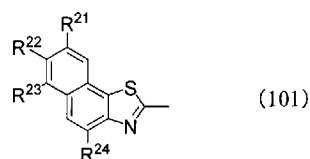
R⁹が水素原子であり、

R^{10} が塩素原子、非置換C 1－C 4アルコキシ基、又は非置換C 1－C 4アルキルカルボニルアミノ基であり、

基Aが、2つ若しくは3つのスルホ基；又は、2つのスルホ基及び1つの非置換C 1－C 4アルコキシ基；を有する2-ナフトチアゾリル基である請求項3乃至5のいずれか一項に記載の色素。

[請求項10] 基Aが下記式（101）で表される基である請求項1乃至5のいずれか一項に記載の色素。

[化7]



[式（101）中、 R^{24} がスルホ基、 R^{21} 乃至 R^{23} のうちいずれか1つがスルホ基、残りが水素原子； R^{21} 、 R^{23} 、及び R^{24} がスルホ基、 R^{22} が水素原子；又は、 R^{21} 及び R^{24} がスルホ基、 R^{22} が水素原子、 R^{23} が非置換C 1－C 4アルコキシ基；を表す。]

[請求項11] 前記式（1）において、

R^1 が非置換C 1－C 4アルキル基であり、

R^2 がシアノ基又はカルバモイル基であり、

R^3 が非置換C 1－C 6アルキル基、又は非置換C 1－C 6アルコキシ基であり、

R^5 から R^7 が置換している環が、破線で表される環が存在しないベンゼン環であり、

R^5 がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルコキシ基であり、

R^6 が水素原子であり、

R^7 が非置換C 1－C 4アルキル基であり、

R^8 から R^{10} が置換している環が、破線で表される環が存在しないベンゼン環であり、

R^8 がスルホ基で置換されたC 1－C 4アルキルチオ基であり、

R⁹が水素原子であり、
R¹⁰が非置換C₁－C₄アルキル基であり、
基Aが、2つ若しくは3つのスルホ基；又は、2つのスルホ基及び
1つの非置換C₁－C₄アルコキシ基；を有する2-ナフトチアゾリ
ル基である請求項1に記載の色素。

[請求項12]

前記式(2)において、
R¹が非置換C₁－C₄アルキル基であり、
R²がシアノ基又はカルバモイル基であり、
R³が非置換C₁－C₆アルキル基、又は非置換C₁－C₆アルコ
キシ基であり、
R⁵からR⁷が置換している環が、破線で表される環が存在しない
ベンゼン環であり、
R⁵がスルホ基で置換されたC₁－C₄アルコキシ基であり、
R⁶が水素原子であり、
R⁷が非置換C₁－C₄アルキル基であり、
R⁸からR¹⁰が置換している環が、破線で表される環が存在しない
ベンゼン環であり、
R⁸がスルホ基で置換されたC₁－C₄アルキルチオ基であり、
R⁹が水素原子であり、
R¹⁰が非置換C₁－C₄アルキル基であり、
基Aが、2つ若しくは3つのスルホ基；又は、2つのスルホ基及び
1つの非置換C₁－C₄アルコキシ基；を有する2-ナフトチアゾリ
ル基である請求項2に記載の色素。

[請求項13]

R¹が非置換C₁－C₄アルキル基であり、
R²がシアノ基又はカルバモイル基であり、
R³が非置換C₁－C₆アルキル基、又は非置換C₁－C₆アルコ
キシ基であり、
R⁵がスルホ基で置換されたC₁－C₄アルコキシ基であり、

R⁶が水素原子であり、

R⁷が非置換C₁－C₄アルキル基であり、

R⁸がスルホ基で置換されたC₁－C₄アルキルチオ基であり、

R⁹が水素原子であり、

R¹⁰が非置換C₁－C₄アルキル基であり、

基Aが、2つ若しくは3つのスルホ基；又は、2つのスルホ基及び1つの非置換C₁－C₄アルコキシ基；を有する2-ナフトチアゾリル基である請求項3乃至5のいずれか一項に記載の色素。

[請求項14] 請求項1乃至13のいずれか一項に記載の色素を含有するインク組成物。

[請求項15] 請求項14に記載のインク組成物をインクとして用い、該インクのインク滴を記録信号に応じて吐出させて、被記録材に付着させることにより記録を行うインクジェット記録方法。

[請求項16] 前記被記録材が情報伝達用シートである請求項15に記載のインクジェット記録方法。

[請求項17] 前記情報伝達用シートが多孔性白色無機物を含有するインク受容層を有するシートである請求項16に記載のインクジェット記録方法。

[請求項18] 請求項14に記載のインク組成物を含む容器が装填されたインクジェットプリンタ。

[請求項19] 請求項1乃至13のいずれか一項に記載の色素、又は請求項14に記載のインク組成物によって着色された着色体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B31/28(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, B41M5/50(2006.01)i, B41M5/52(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i, C09B67/44(2006.01)i, C09D11/00(2006.01)i, D06P1/04(2006.01)i, D06P1/39(2006.01)i,
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09B31/28, B41J2/01, B41M5/00, B41M5/50, B41M5/52, C09B67/20, C09B67/44, C09D11/00, D06P1/04, D06P1/39, D06P3/00, D06P5/00

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 1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/096697 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 14 August 2008 (14.08.2008), claims; formula (1) & TW 2009/00473 A	1-19
A	WO 2007/077931 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 12 July 2007 (12.07.2007), claims; formula (1) & US 2009/0062545 A1 & EP 1975205 A1	1-19
A	JP 58-120671 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 18 July 1983 (18.07.1983), claims; dye compound 12 & US 4565424 A & GB 2113239 A & GB 2090274 A & EP 84208 A2	1-19

☒ 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
17 June, 2010 (17.06.10)Date of mailing of the international search report
29 June, 2010 (29.06.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059632

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/069279 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 04 June 2009 (04.06.2009), claims; formulae (1), (3) & TW 2009/32837 A	1-19
A	DE 2023295 A1 (Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG.), 25 November 1971 (25.11.1971), claims; compounds 128 to 139 (Family: none)	1-19
P,X	WO 2009/136575 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 12 November 2009 (12.11.2009), claims; formula (1) (Family: none)	1-19
P,X	WO 2009/136577 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 12 November 2009 (12.11.2009), claims; formula (2) (Family: none)	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059632

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

D06P3/00(2006.01)*i*, *D06P5/00*(2006.01)*i*

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national
classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09B31/28(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, B41M5/50(2006.01)i, B41M5/52(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i, C09B67/44(2006.01)i, C09D11/00(2006.01)i, D06P1/04(2006.01)i, D06P1/39(2006.01)i, D06P3/00(2006.01)i, D06P5/00(2006.01)i

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. C09B31/28, B41J2/01, B41M5/00, B41M5/50, B41M5/52, C09B67/20, C09B67/44, C09D11/00, D06P1/04, D06P1/39, D06P3/00, D06P5/00

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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)

CA/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
A	WO 2008/096697 A1 (日本化薬株式会社) 2008.08.14, 請求の範囲、式(1) & TW 2009/00473 A	1 - 1 9
A	WO 2007/077931 A1 (日本化薬株式会社) 2007.07.12, 請求の範囲、式(1) & US 2009/0062545 A1 & EP 1975205 A1	1 - 1 9
A	JP 58-120671 A (ミネソタ・マイニング・アンド・マニユファクチュアリング・コンパニー) 1983.07.18, 請求の範囲、色素化合物 1 2 & US 4565424 A & GB 2113239 A & GB 2090274 A & EP 84208 A2	1 - 1 9

☒ 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 7 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 6 . 2 0 1 0

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)

岩井 好子

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

4 H

4 1 6 0

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
A	WO 2009/069279 A1 (日本化薬株式会社) 2009.06.04, 請求の範囲、式(1)、式(3) & TW 2009/32837 A	1 - 19
A	DE 2023295 A1 (Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG) 1971.11.25, 請求の範囲、化合物 1 2 8 - 1 3 9 (ファミリーなし)	1 - 19
P X	WO 2009/136575 A1 (日本化薬株式会社) 2009.11.12, 請求の範囲、式(1) (ファミリーなし)	1 - 19
P X	WO 2009/136577 A1 (日本化薬株式会社) 2009.11.12, 請求の範囲、式(2) (ファミリーなし)	1 - 19