(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
2009 年 10 月 1 日(01.10.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/119656 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 11/00 (2006.01) *B41M 5/00* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/055936

(22) 国際出願日: 2009 年 3 月 25 日(25.03.2009)

(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 2008-088769 2008 年 3 月 28 日(28.03.2008) 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１１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): 梶浦 典子 (KAJIURA, 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). 川井田 芳明 (KAWAIDA, Yoshiaki) [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). 川口 彬 (KAWAGUCHI, Akira) [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).

(74) 代理人: 正林 真之(SHOBAYASHI, Masayuki); 〒1700013 東京都豊島区東池袋１丁目２５番８号 タカセビル本館 Tokyo (JP).

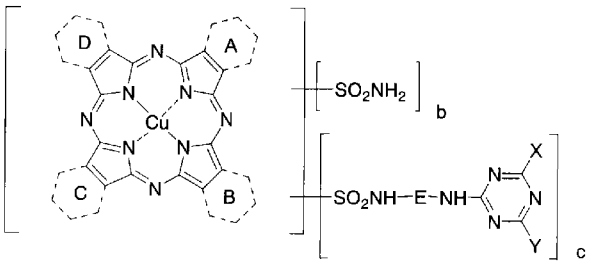
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, 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 (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, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

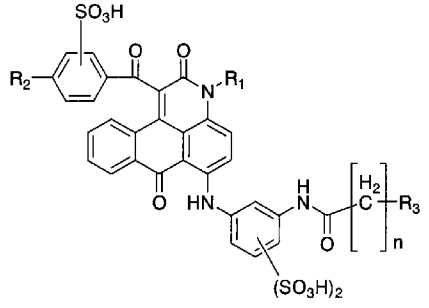
[続葉有]

(54) **Title**: INK SET, RECORDING METHOD, AND COLORED OBJECT

(54) 発明の名称: インクセット、記録方法及び着色体



(7)



(6)

(57) **Abstract**: An ink set is provided which, when used in color ink-jet printing, can give a full-color printed image having a satisfactory hue and brightness and excellent in various fastness properties. The ink set for ink-jet recording is an ink set of at least two colors which comprises at least two ink compositions, i.e., a cyan ink composition and a magenta ink composition. The cyan ink composition contains a cyan dye which is a dye represented by formula (7) or a salt thereof. The magenta ink composition contains a magenta dye which is a dye represented by formula (6) or a salt thereof.

(57) 要約: 本発明は、カラーインクジェット記録において、良好な色相と鮮明性を有し、各種の堅牢性に優れたフルカラーの印刷画像を得ることを可能とするインクセットを提供する。 詳細には、少なくともシアンインク組成物及びマゼンタインク組成物の２種のインク組成物から構成される、少なくとも２色のインクセットであって、該シアンインク組成物が含有するシアン色素が下記式（７）で表される色素又はその塩であり、該マゼンタインク組成物が含有するマゼンタ色素が下記式（６）で表される色素又はその塩であるインクジェット記録用インクセットを提供する。

WO 2009/119656 A1

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

インクセット、記録方法及び着色体

技術分野

[0001] 本発明は少なくともそれぞれ異なる色相の色素を含有する2種のインク組成物から構成される、少なくとも2色のインクジェット記録用インクセット、該インクセットを用いるインクジェット記録方法、及び該インクセットによって着色された着色体に関する。

背景技術

[0002] 各種カラー記録方法の中で、その代表的方法の1つであるインクジェットプリンタによる記録方法は、インクの吐出方式が各種開発されているが、いずれも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、音の発生がなく静かであり、また小型化、高速化、カラー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、水溶性の染料を水性媒体に溶解したインクが多く使用されている。また、これらのインクにおいては、ペン先やインク吐出ノズルでのインクの目詰まりを防止すべく、一般に水溶性の有機溶剤が添加されている。これらのインクには、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良いこと、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、形成される記録画像には、耐水性、耐湿性、耐光性、耐ガス性等の各種堅牢性が求められている。

[0003] ところで、コンピュータのカラーディスプレイ上の画像又は文字情報をインクジェットプリンタによりカラーで記録するには、一般にイエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)の3色、あるいはこれにブラック(K)を足した4色のインクによる減法混色が用いられ、これにより記録画像がカラーで表現される。CRT(ブラウン管)ディスプレイ等におけるレッド(R)、グリーン(G)、ブルー(B)による加法混色画像を減法混色画像でできるだけ忠実に再現するには、インクに使用される各色素、中でもY、M、Cのそれぞれ

が、標準に近い色相を有し且つ鮮明であることが望まれる。また、インクは長期の保存に対して安定であり、上記のように記録画像の濃度が高く、しかも耐水性、耐湿性、耐光性、耐ガス性等の堅牢性に優れていることが求められる。

ここで耐ガス性とは、空気中に存在する酸化作用を持つ酸化窒素ガス、オゾンガス等の酸化性ガスが、記録紙上又は記録紙中で、記録画像の色素(染料)と反応し、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。特に、オゾンガスは、インクジェット記録画像の退色現象を促進させる主要な原因物質とされている。この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、耐ガス性や、特に耐オゾンガス性の向上はこの分野における重要な技術的課題である。

[0004] 近年、インクジェット記録方法においては、写真画質を得るために記録紙の1つであるインクジェット専用紙の表面にインク受容層を設けることもある。このインク受容層には、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、多孔性白色無機物が用いられることが多くなっているが、特に、このような記録紙上ではオゾンガスによる変退色が顕著に見られる。

[0005] インクジェット記録方法における信頼性の向上や、得られる印刷画像の高い堅牢性や鮮明性を得るために、減法混色の基本3原色の組み合わせとして様々なインクセットが提案されている。特に印刷画像の堅牢性や鮮明性の向上に対する技術的なアプローチとしては、色素を改良するという方法が主流であり、例えば特許文献1から特許文献3に開示された発明のように、基本3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンのそれぞれで様々な新規色素、又は3色のインクセット等の提案がなされている。

[0006] 特許文献1:米国出願公開第2008/0022467号明細書

特許文献2:国際公開第2004/087815号パンフレット

特許文献3:特開2005-105135号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] フルカラー画像での堅牢性を考える際には、各種の堅牢性を有することに加えて、3色各色の退色バランスを揃えることも重要であり、これらの点で、従来使用されてきたインクセットは市場の要求を十分に満たすには至っていない。本発明は、カラーイ

ンクジェット記録において、良好な色相及び鮮明性を有し、耐水性、耐湿性、耐ガス性、耐光性等の堅牢性に優れたフルカラーの印刷画像を得ることを可能とする、インクセットの提供を目的とする。

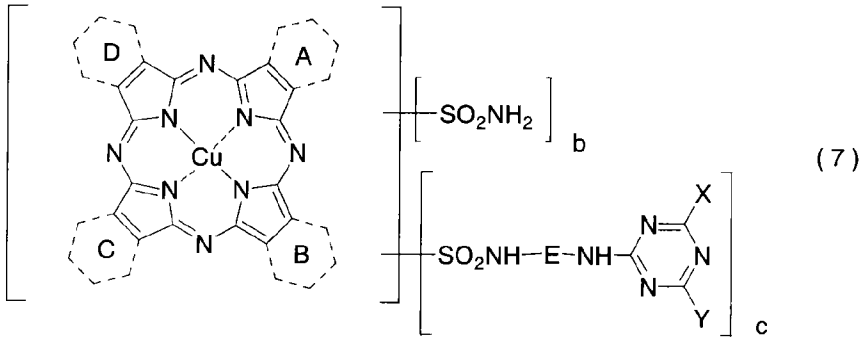
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は前記課題を解決すべく、鋭意検討の結果、特定の式で表される色素を含有する、少なくとも2種のインク組成物から構成されるインクセットをインクジェット記録に使用することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は、

1)少なくともシアンインク組成物及びマゼンタインク組成物の2種のインク組成物から構成される、少なくとも2色のインクセットであって、該シアンインク組成物が含有するシアン色素が下記式(7)で表される色素又はその塩であり、該マゼンタインク組成物が含有するマゼンタ色素が下記式(6)で表される色素又はその塩であるインクジェット記録用インクセット、

[化1]



(7)

[式(7)中、環A乃至Dは、それぞれ独立にベンゼン環又は6員環の含窒素複素芳香環を表し、少なくとも1つは含窒素複素芳香環であり、残りの少なくとも1つはベンゼン環であり、

Eはアルキレン基を表し、

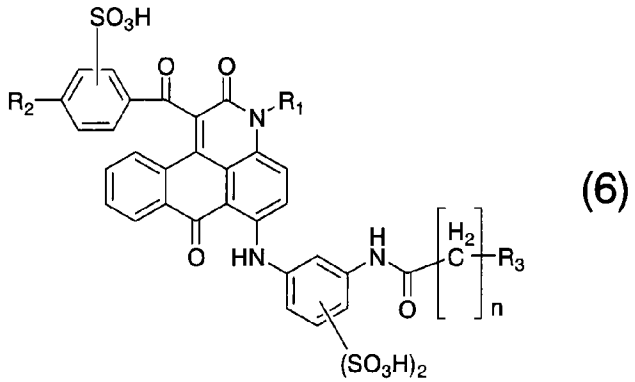
Xは、少なくとも1つのスルホ基、カルボキシ基、又はリン酸基を置換基として有するアニリノ基又はナフチルアミノ基であり、該アニリノ基又はナフチルアミノ基は、さらに

スルホ基、カルボキシ基、リン酸基、スルファモイル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、モノ又はジアリールアミノ基、アセチルアミノ基、ウレイド基、アルキル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基、及びアルキルチオ基から成る群から選択される1種又は2種以上の置換基で置換されてもよく、

Yはアミノ基;ヒドロキシ基;スルホ基、カルボキシ基、リン酸基、スルファモイル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ヒドロキシアルコキシ基、アミノ基、モノ－又はジ－アルキルアミノ基、モノ－又はジ－アリールアミノ基、アセチルアミノ基、ウレイド基、アルキル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基、及びアルキルチオ基から成る群から選択される1種又は2種以上の置換基を有してもよい、モノ若しくはジアルキルアミノ基又は含窒素複素環基;を表し(但し、Yがアミノ基又はヒドロキシ基であり、且つXが置換アニリノ基である組み合わせを除く。)、

bは0～2．9の数であり、cは0．1～3の数であり、且つb及びcの和は1～3である。]

[化2]



(6)

[式(6)中、

nは1～3の整数を表し、

R_1は水素原子;アルキル基;ヒドロキシ低級アルキル基;シクロヘキシル基;モノ若しくはジアルキルアミノアルキル基;又はシアノ低級アルキル基;を表し、

R_2は水素原子又はメトキシ基を表し、

R_3はスルホ基、カルボキシ基、アルコキシ基、カルバモイル基、シアノ基、アルキル基、アニリノ基、フェノキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、及びメルカプト基よりなる群から

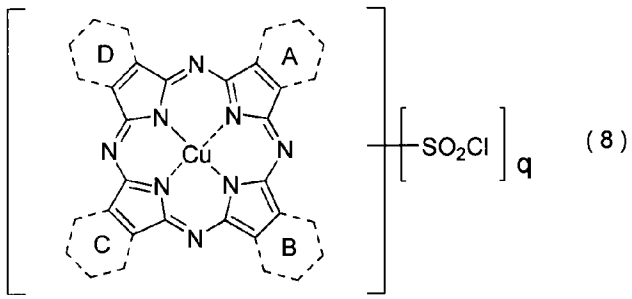
選択される基で置換されたアニリノ基、若しくは無置換アニリノ基;スルホ基、カルボキシ基、アルコキシ基、カルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アニリノ基、フェノキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、及びフェニル基よりなる群から選択される基で置換されたモノ若しくはジアルキルアミノ基、若しくは無置換モノ若しくはジアルキルアミノ基;スルホ基、カルボキシ基、アルコキシ基、カルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アルキル基、アニリノ基、フェノキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、及びメルカプト基よりなる群から選択される基で置換されたフェニルチオ基、若しくは無置換フェニルチオ基;スルホ基、カルボキシ基、アルコキシ基、カルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アニリノ基、フェノキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、及びフェニル基よりなる群から選択される基で置換されたアルキルチオ基、若しくは無置換アルキルチオ基;メチル基、メトキシ基、若しくはカルボキシ基で置換されたスルホアニリノ基;カルボキシ置換ヒドロキシアニリノ基;スルホ基で置換されたナフチルアミノ基、若しくは無置換ナフチルアミノ基;スルホ基、カルボキシ基、アセチルアミノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、フェノキシ基、及びフェニル基よりなる群から選択される基で置換されたフェノキシ基、若しくは無置換フェノキシ基;モノアルキルアミノアルキルアミノ基;ジアルキルアミノアルキルアミノ基;ヒドロキシ基;メルカプト基;又はアミノ基;を表し、

R_1乃至R_3で表される上記全ての基及び置換基が水素原子を有する場合、該水素原子は、水素原子以外の基で置換されてもよい。]

2)

上記シアンインク組成物が含有する上記式(7)で表されるシアン色素が、下記式(8)で表される化合物と下記式(9)で表される有機アミンとを、アンモニア又はアンモニア発生源の存在下で反応させることによって得られる色素又はその塩である上記1)に記載のインクジェット記録用インクセット、

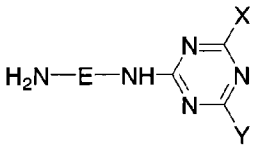
[化3]



(8)

[式(8)中、環A乃至Dは、式(7)におけるのと同じ意味を表し、またqは1乃至3の数である。]

[化4]



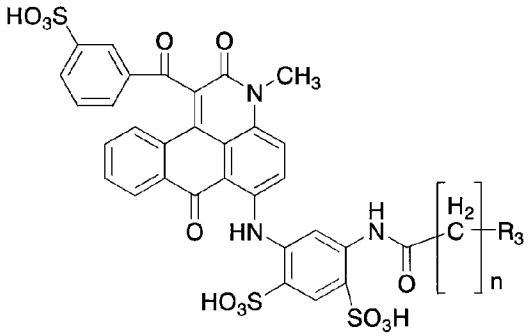
(9)

[式(9)中、E、X、及びYは、式(7)におけるのと同じ意味を表す。]

3)

上記式(6)で表されるマゼンタ色素又はその塩が、下記式(10)で表される色素又はその塩である上記1)に記載のインクジェット記録用インクセット、

[化5]



(10)

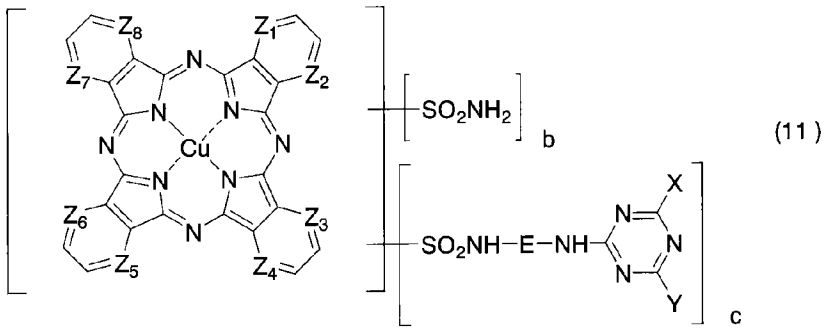
[式(10)中、n及びR_3は、式(6)におけるのと同じ意味を表す。]

4)

上記シアンインク組成物が含有する上記式(7)で表されるシアン色素又はその塩

が、下記式(11)で表される色素又はその塩である上記1)又は2)に記載のインクジェット記録用インクセット、

[化6]



(11)

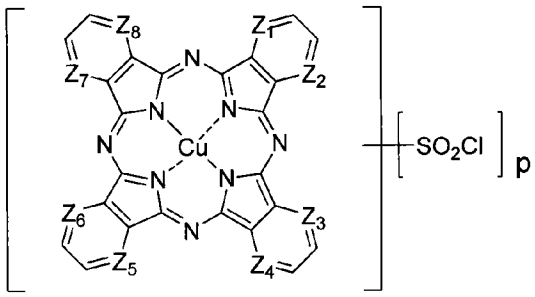
[式(11)中、Z_1乃至Z_8はそれぞれ独立して窒素原子又はCHを表すが、Z_1とZ_2;Z_3とZ_4;Z_5とZ_6;及びZ_7とZ_8;の4つの組み合わせのうち、少なくとも1つはCH同士の組み合わせであり、且つ窒素原子同士の組み合わせは無く、また、4つの組み合わせの全てがCHであることは無く、

E、X、Y、b、及びcは式(7)におけるのと同じ意味を表す。]

5)

上記式(8)で表される化合物が、下記式(12)で表される化合物である上記1)、2)、又は4)に記載のインクジェット記録用インクセット、

[化7]



(12)

[式(12)中、Z_1乃至Z_8は式(11)におけるのと同じ意味を表し、またpは1～3の数である。]、

6)

上記シアンインク組成物の総質量中における、シアン色素の総含有量が2．0～6．0質量％である上記1）乃至5）のいずれか一項に記載のインクジェット記録用インクセット、

7）

上記マゼンタインク組成物の総質量中における、マゼンタ色素の総含有量が1．0～8．0質量％である上記1）乃至6）のいずれか一項に記載のインクジェット記録用インクセット、

8）

上記シアンインク組成物及び上記マゼンタインク組成物の2種のインク組成物に、イエローインク組成物を加えた3種のインク組成物から構成される、3色の上記1）に記載のインクジェット記録用インクセット、

9）

上記イエローインク組成物の総質量中における、イエロー色素の総含有量が1．0～5．0質量％である上記8）に記載のインクジェット記録用インクセット、

10）

上記1）乃至9）のいずれか一項に記載のインクセットを用い、該インクセットの各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、

11）

上記被記録材が情報伝達用シートである上記10）に記載のインクジェット記録方法、

12）

上記情報伝達用シートが普通紙又は多孔性白色無機物を含有するインク受像層を有するものである上記11）に記載のインクジェット記録方法、

13）

上記1）乃至9）のいずれか一項に記載のインクセットにより着色された着色体、

14）

着色がインクジェットプリンタによりなされた上記13）に記載の着色体、

15)

上記1)乃至9)のいずれか一項に記載のインクセットを含有する容器が装填されたインクジェットプリンタ、

に関する。

発明の効果

[0010] 本発明のインクセットを構成するシアン及びマゼンタの各インク組成物が含有する上記式(7)及び(6)で表される水溶性の各色素又はその塩は、それぞれが水に対する溶解性に極めて優れる。また、インクを製造する過程での、例えばメンブランフィルタに対する濾過性が良好という特徴を有し、インクジェット記録紙上で非常に鮮明で、明度の高い着色画像を与える。また、これらの色素を含有するインク組成物は長期間保存後の結晶析出、物性変化、色相変化等もなく、従来品と比較して貯蔵安定性が極めて良好である。よって、本発明のインクセットを搭載したインクジェットプリンタは吐出不良等の不都合が生じず、高い信頼性を有する。

また、本発明のインクセットをインクジェット記録用として使用した印刷物は、被記録材(例えば紙、フィルム等)を選択することなく高鮮明で、且つ、非常に高濃度の写真調カラー画像を被記録材の上に忠実に再現させることも可能である。さらに、写真画質用インクジェット専用紙やフィルムのような多孔性白色無機物を表面に塗工した被記録材に記録しても各種堅牢性、すなわち耐水性、耐湿性、耐ガス性、耐光性等が良好であり、写真調の記録画像の長期保存安定性に優れている。このように、本発明のインクセットはインクジェット記録用のインクセットとして極めて有用である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明を詳細に説明する。なお、本明細書においては特に断りがない限り、スルホ基、カルボキシ基等の酸性官能基は遊離酸の形で表す。また、以下の本明細書においては特に断りがない限り、本発明のインクセットを構成する各インク組成物が含有する「色素又はその塩」については、その両者を含めて「色素」と簡略して記載する。

[0012] 本発明のインクセットのうち、シアンインク組成物は、上記式(7)のシアン色素を含有することを特徴とする。

[0013] 式(7)は、テトラベンゾポルフィラジン(通常、フタロシアニンと呼ばれているもの)の4つのベンゾ(ベンゼン)環のうち1～3個を含窒素複素芳香環に置き換えた顔料に、無置換スルファモイル基及び特定の置換スルファモイル基を導入することにより、水溶性及び各種の堅牢性を付与したシアン色素である。

[0014] 上記式(7)において、環A乃至Dは、それぞれ独立にベンゼン環又は6員環の含窒素複素芳香環を表し、少なくとも1つは含窒素複素芳香環であり、残りの少なくとも1つはベンゼン環である。したがって、環A乃至Dの4つの環の全てが含窒素複素芳香環又はベンゼン環である単一のシアン色素のみを含有するシアンインク組成物から構成されるインクセットは本発明には含まれない。

環A乃至Dにおける含窒素複素芳香環としては、例えば、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環等の窒素原子1～2個を含む含窒素6員複素芳香環が挙げられる。これらの含窒素複素芳香環は独立して環A乃至Dとして選択されるが、同種の環を選択するのが好ましい。上記の例の中ではピリジン環又はピラジン環が好ましく、ピリジン環がより好ましい。環A乃至Dのうち1～3個が含窒素複素芳香環であり、残りがベンゼン環である。

含窒素複素芳香環の個数が増えるに従って、耐オゾン性は向上するが、ブロンジング性は生じやすくなる傾向にあり、環A乃至Dにおける含窒素複素芳香環の個数は耐オゾン性とブロンジング性とを考慮しながら、適宜調節し、バランスの良い比率を選択すればよい。含窒素複素芳香環の個数は複素環の種類にもよるので一概には言えないが、通常平均値で、1．0～2．0個の範囲が好ましく、より好ましくは1．0～1．7個、さらに好ましくは1．0～1．5個の範囲であり、残りはベンゼン環である。含窒素複素芳香環の個数が1より大きく、2より小さい時は、複素環が1つの化合物と、2つの化合物の混合物における平均の複素環数である。

複素環が2個の場合には、隣に並んで(例えば環A及びB)又は対向する位置に向かい合って(例えば環A及びC)入る場合のいずれもが生成すると考えられる。製造法の説明や実施例において構造式で化合物を記載する場合、それらをわざわざ記載するのは煩雑であり、分かり難いものとする上、本発明においてそれらをわざわざ区別する必要性も無いので、特に断らない限りは、便宜上、環A及びCの2個が複素

環で、B及びDがベンゼン環である化合物の1つの構造式を記載し、上記のように生成する両者の化合物全てを示すものとする。

[0015] Eにおけるアルキレンとしては、例えば炭素数2～12のアルキレンが挙げられ、より好ましくは炭素数2～6のアルキレンが挙げられる。具体例としてはエチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、シクロプロピレンジイル、1，2－又は1，3－シクロペンチレンジイル、1，2－、1，3－、1，4－等の各シクロヘキシレン等が挙げられる。好ましいものはエチレン、プロピレン、又はブチレンである。より好ましくはエチレンである。

[0016] Xは、少なくとも1つのスルホ基、カルボキシ基、又はリン酸基を置換基として有するアニリノ基又はナフチルアミノ基である。

該アニリノ基又はナフチルアミノ基は、さらにスルホ基、カルボキシ基、リン酸基、スルファモイル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、モノ又はジアリールアミノ基、アセチルアミノ基、ウレイド基、アルキル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基、及びアルキルチオ基から成る群から選択される1種又は2種以上の置換基で置換されてもよい。上記の群から選択される1種又は2種以上の置換基のうち、好ましい置換基としては、スルホ基、カルボキシ基、及びヒドロキシ基が挙げられる。また、Xがナフチルアミノ基の場合には、上記の置換基のうち、スルホ及びヒドロキシ基がより好ましい。また、上記の群から選択される置換基の置換数は、Xがアニリノ基の場合には通常0～2、好ましくは0又は1、より好ましくは0である。同様に、Xがナフチルアミノ基の場合には通常0～4、好ましくは0～2である。

Xの具体例としては、2，5－ジスルホアニリノ、2－スルホアニリノ、3－スルホアニリノ、4－スルホアニリノ、2－カルボキシアニリノ、4－カルボキシアニリノ、4－エトキシ－2－スルホアニリノ、2－メチル－5－スルホアニリノ、2－メトキシ－4－ニトロ－5－スルホアニリノ、2－クロロ－5－スルホアニリノ、3－カルボキシ－4－ヒドロキシアニリノ、3－カルボキシ－4－ヒドロキシ－5－スルホアニリノ、2－ヒドロキシ－5－ニトロ－3－スルホアニリノ、4－アセチルアミノ－2－スルホアニリノ、4－アニリノ－3－スルホアニリノ、3，5－ジクロロ－4－スルホアニリノ、3－ホスホノアニリノ、3，5－ジカルボ

キシアニリノ、2－カルボキシ－4－スルホアニリノ、2－カルボキシ－5－スルホアニリノ、5，7－ジスルホナフタレン－2－イルアミノ、6，8－ジスルホナフタレン－2－イルアミノ、3，6－ジスルホナフタレン－1－イルアミノ、3，6，8－トリスルホナフタレン－1－イルアミノ、8－ヒドロキシ－3，6－ジスルホナフタレン－1－イルアミノ、4，8－ジスルホナフタレン－2－イルアミノ、3，6，8－トリスルホナフタレン－2－イルアミノ、4，6，8－トリスルホナフタレン－2－イルアミノ、8－クロロ－3，6－ジスルホナフタレン－1－イルアミノ、8－ヒドロキシ－6－スルホナフタレン－2－イルアミノ、5－ヒドロキシ－7－スルホナフタレン－2－イルアミノ等が挙げられる。この中で特に好ましいものは4－スルホアニリノである。

[0017] Yはアミノ基;ヒドロキシ基;スルホ基、カルボキシ基、リン酸基、スルファモイル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ヒドロキシアルコキシ基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、モノ又はジアリールアミノ基、アセチルアミノ基、ウレイド基、アルキル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基、及びアルキルチオ基から成る群から選択される1種又は2種以上の置換基を有してもよい、モノ若しくはジアルキルアミノ基又は含窒素複素環基;を表す。但し、Yがアミノ基又はヒドロキシ基であり、且つXが置換アニリノ基である組み合わせは除くものとし、本発明の範囲に含まない。

Yとしては、置換基を有してもよいモノ又はジアルキルアミノ基が好ましく、置換基を有してもよいモノアルキルアミノ基がより好ましい。該モノ又はジアルキルアミノ基のアルキル部分は、通常C1－C8、好ましくはC1－C6、より好ましくはC1－C4である。

Yが上記の群から選択される1種又は2種以上の置換基を有する場合、該置換基の数は、通常1～4、好ましくは1～3、より好ましくは1～2、さらに好ましくは1である。また、上記の群から選択される置換基のうち、スルホ基、カルボキシ基、及びヒドロキシアルコキシ基が好ましく、スルホ基がより好ましい。

Yの置換基がアルコキシ基の場合、通常C1－C8、好ましくはC1－C6、より好ましくはC1－C4である。

[0018] Yが置換基を有してもよいモノアルキルアミノ基の場合、具体例としては、2－スルホエチルアミノ、2－カルボキシエチルアミノ、カルボキシメチルアミノ、2－ヒドロキシエ

チルアミノ、2－エトキシ－2－エチルアミノ、1－ヒドロキシ－ブチルアミノ、5－カルボキシペンチルアミノ、2－メトキシ－エチルアミノ、2－ヒドロキシエチル－2－エトキシアミノ、2－エトキシエチルアミノ等が挙げられ、中でも2－スルホエチルアミノが好ましい。

[0019] Yが置換基を有してもよいジアルキルアミノ基の場合の具体例としては、ジ(2－ヒドロキシエチル)アミノ、ジ(2－カルボキシエチル)アミノ等が挙げられる。

[0020] Yが含窒素複素環基の場合、モルホリノ、4－メチル－ピペリジノ、ピペリジノ、ピロリジノ、2－カルボキシ－ピロリジノ、4－エチル－ピペラジノ等の、窒素原子を1～2個含有する6又は5員複素環が挙げられる。

この場合の置換基としても上記の通りでよいが、置換基の数は通常0～4、好ましくは0～3、より好ましくは0～1、さらに好ましくは0である。

好ましい置換基の具体例としてはメチル、エチル、スルホ、カルボキシ、及びヒドロキシであり、メチル、エチル、カルボキシがより好ましい。

[0021] bは平均値で0～2．9であり、cは同様に平均値で0．1～3であり、且つb及びcの総和は1～3である。bが大きくなるにつれて、耐オゾン性は向上する傾向にあるが、ブロンジング性は生じやすくなる傾向にあり、耐オゾン性とブロンジング性とを考慮しながら、b及びcの数を適宜調節し、バランスの良い比率を選択すればよい。このb及びcの数は、該化合物の銅及び無機物含有量等を測定し、平均分子量を算出することにより求めることができる。

[0022] 本発明の上記式(7)で表されるシアン色素における、環A乃至D、E、X、及びYの具体例、及びbとcの数を下記表1に示す。

下記の例は、本発明の色素を具体的に説明するために代表的な化合物を示すもので、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

また、A、B、C、又はDの含窒素複素芳香環がピリジン環の場合には後記するように窒素原子の位置異性体等が存在し、色素合成の際には異性体の混合物として得られる。これら異性体は単離が困難であり、また分析による異性体の特定も困難である。このため通常混合物のまま使用するが、異性体の混合物であっても本発明において特に問題は生じないためここではこれら異性体を区別することなく、構造式での

表示は前記のように便宜的に1つの構造式で記載する。

[0023] [表1]

色素No.	A	B	C	D	E	X	Y	b	c
C-1	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	4-スルホアニリノ	2-ﾋﾄﾞﾛｷｼｴﾁﾙｱﾐﾉ	2	1
C-2	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	6-スルホ-1-ナフチルアミノ	2-スルホエチルアミノ	2	1
C-3	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	3,8-ｼﾞｽﾙﾎ-1-ナフチルアミノ	アミノ	2	1
C-4	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	3,6-ｼﾞｽﾙﾎ-1-ナフチルアミノ	2-ﾋﾄﾞﾛｷｼｴﾁﾙ-2-ｴﾄｷｼｱﾐﾉ	2	1
C-5	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	4-スルホアニリノ	2-ﾋﾄﾞﾛｷｼｴﾁﾙ-2-ｴﾄｷｼｱﾐﾉ	2	1
C-6	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	3,8-ｼﾞｽﾙﾎ-1-ナフチルアミノ	モルホリノ	2	1
C-7	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	6,8-ｼﾞｽﾙﾎ-2-ナフチルアミノ	モルホリノ	2	1
C-8	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	6-スルホ-1-ナフチルアミノ	2-スルホエチルアミノ	2	1
C-9	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	3,8-ｼﾞｽﾙﾎ-1-ナフチルアミノ	アミノ	2	1
C-10	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	3,6-ｼﾞｽﾙﾎ-1-ナフチルアミノ	2-ﾋﾄﾞﾛｷｼｴﾁﾙ-2-ｴﾄｷｼｱﾐﾉ	2	1
C-11	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	4-スルホアニリノ	2-ﾋﾄﾞﾛｷｼｴﾁﾙ-2-ｴﾄｷｼｱﾐﾉ	2	1
C-12	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	3,8-ｼﾞｽﾙﾎ-1-ナフチルアミノ	モルホリノ	2	1
C-13	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	6,8-ｼﾞｽﾙﾎ-2-ナフチルアミノ	モルホリノ	2	1
C-14	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	2,5-ｼﾞｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	モルホリノ	2	1
C-15	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	2,4-ｼﾞｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	モルホリノ	2	1

[0024] (表1続き)

色素No.	A	B	C	D	E	X	Y	b	c
C-16	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	3-スルホアニリノ	2-スルホエチルアミノ	2	1
C-17	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	4-スルホアニリノ	2-スルホエチルアミノ	2	1
C-18	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	4-スルホアニリノ	ﾋﾞｽ(2-カルﾎﾞキシエチル)アミノ	2	1
C-19	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	3,5-ｼﾞｶﾙﾎﾞｷｼｱﾆﾘﾉ	2-スルホエチルアミノ	2	1
C-20	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	2,5-ｼﾞｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	4-エチルﾋﾟﾍﾟﾗｼﾞﾉ	2	1
C-21	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	2,5-ｼﾞｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	2-エチルﾋﾟﾍﾟﾘｼﾞﾉ	2	1
C-22	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	2,5-ｼﾞｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	3-メチルﾋﾟﾛﾘｼﾞﾉ	2	1
C-23	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	2,5-ｼﾞｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	2-カルﾎﾞキシﾋﾟﾛﾘｼﾞﾉ	2	1
C-24	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	2,5-ｼﾞｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	ﾋﾟﾛﾘｼﾞﾉ	2	1
C-25	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	3,8-ｼﾞｽﾙﾎ-1-ﾅﾌﾁﾙｱﾐﾉ	アミノ	1	1
C-26	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	3,6-ｼﾞｽﾙﾎ-1-ﾅﾌﾁﾙｱﾐﾉ	2-ﾋﾄﾞﾛｷｼｴﾁﾙ-2-ｴﾄｷｼｱﾐﾉ	1	1
C-27	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	4-スルホアニリノ	2-ﾋﾄﾞﾛｷｼｴﾁﾙ-2-ｴﾄｷｼｱﾐﾉ	1	1
C-28	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	3,8-ｼﾞｽﾙﾎ-1-ﾅﾌﾁﾙｱﾐﾉ	モルホリノ	1	1
C-29	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	6,8-ｼﾞｽﾙﾎ-2-ﾅﾌﾁﾙｱﾐﾉ	モルホリノ	1	1
C-30	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	2,5-ｼﾞｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	モルホリノ	1	1
C-31	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	2,4-ｼﾞｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	モルホリノ	1	1

[0025] (表1続き)

色素No.	A	B	C	D	E	X	Y	b	c
C-32	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝ	4-ｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	2-ﾋﾄﾞﾛｷｼｴﾁﾙｱﾐﾉ	1	1
C-33	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ｴﾁﾚﾝ	3,5-ｼﾞｶﾙﾎﾞｷｼｱﾆﾘﾉ	2-ｽﾙﾎｴﾁﾙｱﾐﾉ	1	1
C-34	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ｴﾁﾚﾝ	3-ｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	2-ｽﾙﾎｴﾁﾙｱﾐﾉ	1	1
C-35	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ｴﾁﾚﾝ	4-ｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	2-ｽﾙﾎｴﾁﾙｱﾐﾉ	1	1
C-36	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ｴﾁﾚﾝ	4-ｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	ﾋﾞｽ(2-ｶﾙﾎﾞｷｼｴﾁﾙ)ｱﾐﾉ	1	1
C-37	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾌﾞﾁﾚﾝ	6-ｽﾙﾎ-1-ﾅﾌﾁﾙｱﾐﾉ	2-ｽﾙﾎｴﾁﾙｱﾐﾉ	1	1
C-38	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ｴﾁﾚﾝ	3,8-ｼﾞｽﾙﾎ-1-ﾅﾌﾁﾙｱﾐﾉ	ｱﾐﾉ	1	1
C-39	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ｴﾁﾚﾝ	3,6-ｼﾞｽﾙﾎ-1-ﾅﾌﾁﾙｱﾐﾉ	2-ﾋﾄﾞﾛｷｼｴﾁﾙ-2-ｴﾄｷｼｱﾐﾉ	1	1
C-40	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ｴﾁﾚﾝ	4-ｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	2-ﾋﾄﾞﾛｷｼｴﾁﾙ-2-ｴﾄｷｼｱﾐﾉ	0	1
C-41	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ｴﾁﾚﾝ	3,8-ｼﾞｽﾙﾎ-1-ﾅﾌﾁﾙｱﾐﾉ	ﾓﾙﾎﾘﾉ	0	1
C-42	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ｴﾁﾚﾝ	6,8-ｼﾞｽﾙﾎ-2-ﾅﾌﾁﾙｱﾐﾉ	ﾓﾙﾎﾘﾉ	0	1
C-43	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ｴﾁﾚﾝ	2,5-ｼﾞｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	ﾓﾙﾎﾘﾉ	0	1
C-44	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ｴﾁﾚﾝ	2,4-ｼﾞｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	ﾓﾙﾎﾘﾉ	0	1
C-45	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ｴﾁﾚﾝ	3,5-ｼﾞｶﾙﾎﾞｷｼｱﾆﾘﾉ	2-ｽﾙﾎｴﾁﾙｱﾐﾉ	0	1
C-46	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ｴﾁﾚﾝ	4-ｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	2-ﾋﾄﾞﾛｷｼｴﾁﾙｱﾐﾉ	0	1
C-47	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ｴﾁﾚﾝ	6-ｽﾙﾎ-1-ﾅﾌﾁﾙｱﾐﾉ	2-ｽﾙﾎｴﾁﾙｱﾐﾉ	0	1

[0026] (表1続き)

色素No.	A	B	C	D	E	X	Y	b	c
C-48	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	エチレン	3,6,8-トリスルホ-1-ナフチルアミノ	モルホリノ	0	1
C-49	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	エチレン	3,6,8-トリスルホ-1-ナフチルアミノ	2-スルホエチルアミノ	0	1
C-50	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	エチレン	3,6,8-トリスルホ-1-ナフチルアミノ	2-ﾋﾄﾞﾛｷｼｴﾁﾙアミノ	0	1
C-51	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	エチレン	3,6,8-トリスルホ-1-ナフチルアミノ	2-ﾋﾄﾞﾛｷｼｴﾁﾙ-2-ｴﾄｷｼｱﾐﾉ	0	1
C-52	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾌﾞﾁﾚﾝ	2,5-ｼﾞｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	4-エチルﾋﾟﾍﾟﾗｼﾞﾉ	1	1
C-53	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾌﾞﾁﾚﾝ	2,5-ｼﾞｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	2-エチルﾋﾟﾍﾟﾘｼﾞﾉ	1	1
C-54	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾌﾞﾁﾚﾝ	2,5-ｼﾞｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	3-ﾒﾁﾙﾋﾟﾛﾘｼﾞﾉ	1	1
C-55	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾌﾞﾁﾚﾝ	2,5-ｼﾞｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	2-ｶﾙﾎﾞｷｼﾋﾟﾛﾘｼﾞﾉ	1	1
C-56	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾌﾞﾁﾚﾝ	2,5-ｼﾞｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	ﾋﾟﾛﾘｼﾞﾉ	1	1
C-57	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝ	2,5-ｼﾞｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	4-エチルﾋﾟﾍﾟﾗｼﾞﾉ	1	1
C-58	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝ	2,5-ｼﾞｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	2-エチルﾋﾟﾍﾟﾘｼﾞﾉ	1	1
C-59	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝ	2,5-ｼﾞｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	3-ﾒﾁﾙﾋﾟﾛﾘｼﾞﾉ	1	1
C-60	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝ	2,5-ｼﾞｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	2-ｶﾙﾎﾞｷｼﾋﾟﾛﾘｼﾞﾉ	1	1
C-61	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	ﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝ	2,5-ｼﾞｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	ﾋﾟﾛﾘｼﾞﾉ	1	1
C-62	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	2,5-ｼﾞｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	4-エチルﾋﾟﾍﾟﾗｼﾞﾉ	0	1
C-63	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	エチレン	2,5-ｼﾞｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	2-エチルﾋﾟﾍﾟﾘｼﾞﾉ	0	1
C-64	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	ﾍﾞﾝｿﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	2,3-ﾋﾟﾘﾄﾞ	エチレン	2,5-ｼﾞｽﾙﾎｱﾆﾘﾉ	3-ﾒﾁﾙﾋﾟﾛﾘｼﾞﾉ	0	1

[0027] 本発明のシアンインク組成物は、上記式(7)で表されるシアン色素又はその混合物

のみをシアン色素として含有するが、場合により本発明の効果を阻害しない範囲で上記式(7)以外のシアン色素を含有してもよい。

また、上記式(7)で表される単一のシアン色素を高純度で合成することは極めて困難であるため、通常の場合、環A乃至Dの1つが含窒素複素環であり、残りの3つがベンゼン環であるシアン色素を得る場合には、環A乃至Dの全てがベンゼン環のもの、1つが含窒素複素環のもの、2つが含窒素複素環のもの、及び3つが含窒素複素環のものの混合物が得られる。この混合物を得る際に、その反応条件等を制御することにより、生成する各化合物の生成比率を制御することが可能であるため、上記の通り、平均値として環A乃至Dの1つが含窒素複素環であり、残りの3つがベンゼン環である上記式(7)のシアン色素を得ることができる。この環A乃至Dにおける含窒素複素環の数は、元素分析(炭素原子、水素原子、窒素原子、及び銅原子を測定)を行うことにより測定することができる。

また、公知のシアン色素との混合物として使用する場合、混合する色素としてはフタロシアニン系色素が好ましい。該混合物として使用する場合の本発明のシアン色素と他の色素との割合は、使用目的等に応じて適宜決めることができる。例えば、混合物に対して、本発明のシアン色素1～100%、好ましくは10～95%、より好ましくは25～90%であり、残部が他の色素、例えば、フタロシアニン系色素である。

なお、上記の「%」は、いずれも質量%を意味する。

[0028] 上記式(7)で表される化合物の製造方法を説明する。

まず、下記式(30)で表される銅ポルフィラジン化合物(顔料)を合成する。下記式(30)で表される銅ポルフィラジン化合物は、例えば触媒及び銅化合物の存在下、含窒素複素芳香環ジカルボン酸又はその誘導体(以下「含窒素複素芳香環ジカルボン酸誘導体」と記載する)とフタル酸又はその誘導体(以下「フタル酸誘導体」と記載する)とを反応させることにより得られる。含窒素複素芳香環ジカルボン酸誘導体とフタル酸誘導体との反応のモル比を変えることにより、環A乃至Dにおける含窒素複素芳香環の数及びベンゼン環の数を調整することが可能である。なお、下記式(30)で表される化合物における環A乃至Dの全てが含窒素複素芳香環の化合物も場合により生成するが、該化合物は酸洗浄、特に塩酸、硫酸等の鉱酸の水溶液で洗浄すること

により、目的物中から除去することが可能である。下記式(30)で表される化合物から上記式(7)で表されるシアン色素を製造する際には、環A乃至Dの全てが含窒素複素芳香環の化合物は除去しておくのがよい。

例えば上記式(7)で表されるシアン色素における環A乃至Dうち、1乃至3個が含窒素複素芳香環であり、残りがベンゼン環の場合には、その含有割合に応じて、含窒素複素芳香環ジカルボン酸誘導体とフタル酸誘導体との使用割合をそれぞれ、0．25～0．75モルの割合の範囲で、両者の合計が1モルとなる割合で使用することにより、目的とする化合物を得ることができる。

例えば、含窒素複素芳香環が1個で、ベンゼン環が3個の場合、含窒素複素芳香環ジカルボン酸誘導体を0．25モル、フタル酸誘導体を0．75モルの割合で使用すればよい。

[0029] 含窒素複素芳香環ジカルボン酸誘導体としては、隣接する2つの位置にそれぞれカルボキシ基、又はそれから誘導される反応性の基(酸アミド基、イミド基、酸無水物基、カルボニトリル基等)を有する含窒素複素芳香環ジカルボン酸誘導体が挙げられる。

具体的には、キノリン酸、3，4－ピリジンジカルボン酸、2，3－ピラジンジカルボン酸等のジカルボン酸化合物、無水キノリン酸、3，4－ピリジンジカルボン酸無水物、2，3－ピラジンジカルボン酸無水物等の酸無水物、ピリジン－2，3－ジカルボキシアミド等のアミド化合物、ピラジン－2，3－ジカルボン酸モノアミド等のジカルボン酸モノアミド化合物、キノリン酸イミド等の酸イミド化合物、ピリジン－2，3－ジカルボニトリル、ピラジン－2，3－ジカルボニトリル等のジカルボニトリル化合物が挙げられる。

[0030] また、フタル酸誘導体としては、フタル酸、無水フタル酸、フタルアミド、フタラミン酸、フタルイミド、フタロニトリル、1，3－ジイミノイソインドリン、2－シアノベンズアミド等が挙げられる。

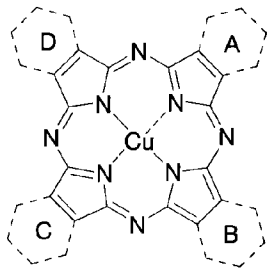
[0031] 銅ポルフィラジン化合物の合成方法には一般的にニトリル法とワイラー法と呼ばれる2つがあり、反応条件等が異なる。

ニトリル法とはピリジン－2，3－ジカルボニトリル、ピラジン－2，3－ジカルボニトリル、フタロニトリル等のジカルボニトリル化合物を原料にポルフィラジンを合成する方

法である。

それに対し、ワイラー法はフタル酸、キノリン酸、3，4－ピリジンジカルボン酸、2，3－ピラジンジカルボン酸等のジカルボン酸化合物、無水フタル酸、無水キノリン酸、3，4－ピリジンジカルボン酸無水物、2，3－ピラジンジカルボン酸無水物等の酸無水物化合物、フタルアミド、ピリジン－2，3－ジカルボキシアミド等のジカルボキシアミド化合物、フタラミック酸、ピラジン－2，3－ジカルボン酸モノアミド等のジカルボン酸モノアミド化合物、フタルイミド、キノリン酸イミド等の酸イミド化合物を原料に用いる。また、ワイラー法では尿素の添加が必須であり、尿素の使用量は含窒素複素芳香環ジカルボン酸誘導体とフタル酸誘導体との総計1モルに対し5～100倍モル量である。

[0032] [化8]



(30)

[0033] 上記式(30)中、環A乃至Dは上記と同じ意味を表す。

[0034] 反応は溶媒の存在下に行われ、ニトリル法においては溶媒としては沸点100℃以上、より好ましくは130℃以上の有機溶媒が用いられる。該有機溶媒としては、例えば、n－アミルアルコール、n－ヘキサノール、シクロヘキサノール、2－メチル－1－ペンタノール、1－ヘプタノール、1－オクタノール、2－エチルヘキサノール、N，N－ジメチルアミノエタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリクロロベンゼン、クロロナフタレン、ニトロベンゼン、キノリン、スルホラン、尿素等が挙げられる。

また、ワイラー法においては、溶媒として沸点150℃以上、より好ましくは180℃以上の非プロトン性有機溶媒が用いられる。例えば、トリクロロベンゼン、クロロナフタレン、ニトロベンゼン、キノリン、スルホラン、尿素等である。

溶媒の使用量は含窒素複素芳香環ジカルボン酸誘導体とフタル酸誘導体との総

計の1～100質量倍である。

[0035] 触媒としては、以下のものが使用できる。

ニトリル法においてはキノリン、1，8－ジアザビシクロ[5，4，0]－7－ウンデセン、トリブチルアミン、アンモニア、N，N－ジメチルアミノエタノール等のアミン類、ナトリウムエトキシド、ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属アルコラート類が挙げられる。

また、ワイラー法においてはモリブデン酸アンモニウム、ホウ酸等が挙げられる。

触媒の添加量は、含窒素複素芳香環ジカルボン酸誘導体とフタル酸誘導体との総計1モルに対し、0．001～1倍モルである。

[0036] 銅化合物としては、金属銅、銅のハロゲン化物、カルボン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、アセチルアセトナート、錯体等が挙げられる。例えば、塩化銅、臭化銅、酢酸銅、銅アセチルアセトナート等が挙げられる。

銅以外の中心金属を有するポルフィラジンを合成したい場合には、対応する金属塩を用いるか、又はポルフィラジン環を合成した後、常法に従って中心金属の交換反応を行えばよい。

銅化合物の使用量は、含窒素複素芳香環ジカルボン酸誘導体とフタル酸誘導体との総計1モルに対し、0．15～0．35倍モルである。

[0037] ニトリル法では反応温度は通常100～200℃であり、好ましくは130～170℃である。

一方、ワイラー法では反応温度は150～300℃であり、好ましくは170～220℃である。

反応時間は反応条件により変わるが通常1～40時間である。反応終了後、目的物を濾取、洗浄、及び乾燥することにより、銅シアン色素が得られる。

[0038] 上記式(30)における環A乃至Dのうち、2つがピリジン環で、残り2つがベンゼン環で表される化合物、すなわち銅ジベンゾビス(2，3－ピリド)ポルフィラジンを例に挙げて、合成方法をさらに詳細に説明する。

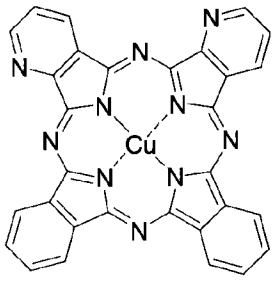
[0039] スルホラン溶媒中、キノリン酸(0．5モル)、無水フタル酸(0．5モル)、塩化銅(II)(0．25モル)、リンモリブデン酸アンモニウム(0．004モル)、尿素(6モル)を200℃、5時間反応させることにより、上記式(6)におけるA、B、C、及びDのうち2つがピリジ

ン環で、残り2つがベンゼン環で表される銅ジベンゾビス(2, 3－ピリド)ポルフィラジンが得られる。キノリン酸、無水フタル酸、金属化合物、溶媒、触媒等の種類や使用量により反応性は異なり上記に限定されるものではない。

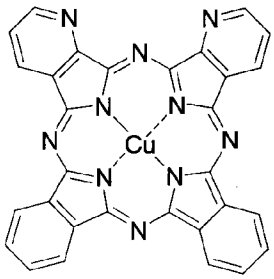
[0040] また、上記合成法で合成した場合、主成分は銅ジベンゾビス(2, 3－ピリド)ポルフィラジンであり、これらにはピリジン環の位置とピリジン環窒素原子の位置とが異なる5種類の異性体[式(31－A)～(31－E)]が存在する。それと同時に、上記式(30)におけるA～Dのうち1つがピリジン環で、残り3つがベンゼン環で表される銅トリベンゾ(2, 3－ピリド)ポルフィラジン[式(32)]と上記式(30)におけるA～Dのうち3つがピリジン環で、残り1つがベンゼン環で表される銅ベンゾトリス(2, 3－ピリド)ポルフィラジンとが副生し、これらの化合物にもさらにピリジン環窒素原子の位置異性体[式(33－A)～(33－D)]が存在し、複雑な混合物となる。また、少量ではあるが銅テトラキス(2, 3－ピリド)ポルフィラジン及び銅フタロシアニン(銅テトラベンゾポルフィラジン)も生成する。通常、これらの混合物から目的物のみを単離することは難しく、平均値として2つがピリジン環で、残り2つがベンゼン環であり、銅ジベンゾビス(2, 3－ピリド)ポルフィラジンとしてそのまま使用している場合が殆どである。

[0041] 上記の記載は環A乃至Dのうち2つがピリジン環で、残り2つがベンゼン環で表される銅ジベンゾビス(2, 3－ピリド)ポルフィラジンについて述べたが、ピリジン以外の含窒素複素芳香環の場合にも、該含窒素複素芳香環に応じて、上記に準じて行うことにより、同様に、2つが該含窒素複素芳香環で、残り2つがベンゼン環の化合物を得ることができる。また、含窒素複素芳香環が1個又は3個の化合物、又は、1個の化合物と2個又は／及び3個の化合物との混合物等のときは、含窒素複素芳香環ジカルボン酸誘導体とフタル酸誘導体との使用割合をそれぞれ、おおよそ0．25～0．75モルの割合の範囲で、両者の合計が1モルとなる割合において、目的化合物の含窒素複素芳香環とベンゼン環の比率に応じて、変えることにより、同様に得ることができる。

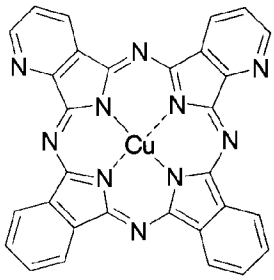
[0042] [化9]



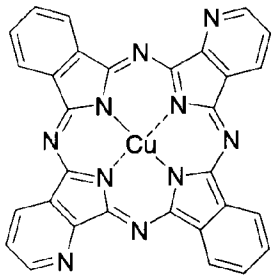
(31-A)



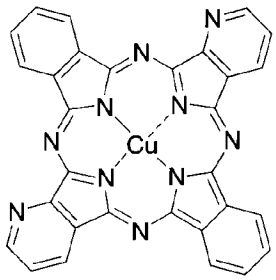
(31-B)



(31-C)

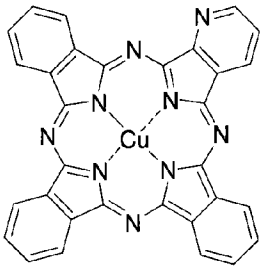


(31-D)



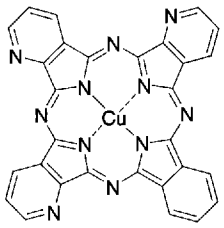
(31-E)

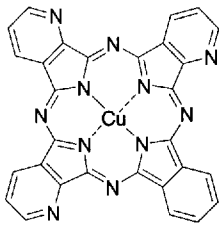
[0043] [化10]

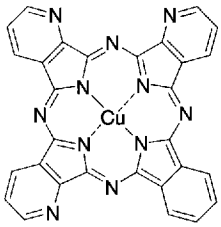


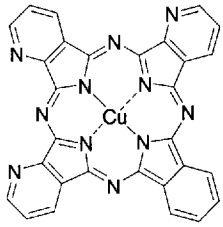
(32)

[0044] [化11]


(33-A)


(33-C)


(33-B)

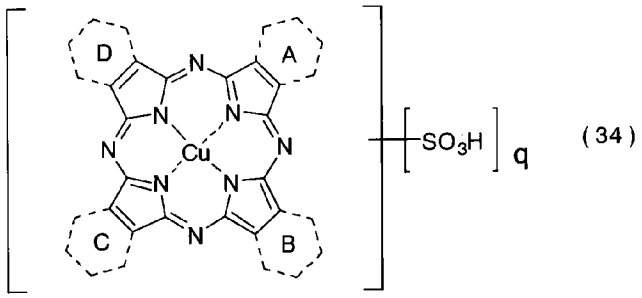

(33-D)

[0045] 次に、上記式(8)で表される銅クロロスルホニルポルフィラジン化合物は、上記式(30)で表される銅シアン色素をクロロスルホン酸中でクロロスルホニル化させることによって、又は上記式(30)で表される銅ポルフィラジン化合物を、硫酸若しくは発煙硫酸中でスルホン化した後、クロロ化剤でスルホ基をクロロスルホニル基へ変換することにより得られる。このようにして得られるクロロスルホニル基又はスルホ基は、上記式(30)の環A乃至Dにおけるベンゼン環上に導入され、環A乃至Dが複素芳香環基に相当する場合には導入されない。ベンゼン環上には通常1つの該基が導入されるので、該基の導入される数はベンゼン環の数以下である。したがって、該基に対応する、上記式(8)におけるクロロスルホニル基の数qは、上記式(8)で表される化合物のベンゼン環の数に応じ、平均値で1乃至3である。

上記式(8)で表される銅クロロスルホニルポルフィラジン化合物のその他の合成方法としては、予めスルホ基を有するスルホフタル酸とキノリン酸等の含窒素複素芳香環ジカルボン酸誘導体とを上記の方法により縮合閉環させることにより、下記式(34)で表されるスルホ基を有する化合物を合成し、その後スルホ基をクロロスルホニル基へ変換することにより目的の式(8)で表される化合物を得ることもできる。

得られた上記式(8)で表される化合物におけるクロロスルホ基の数(q)は、上記のように平均値で1乃至3であり、好ましくは2乃至3である。

[0046] [化12]



(34)

[式(34)中、環A乃至D及びqは、上記式(8)と同じ意味を表す。]

[0047] 銅シアン色素のクロロスルホニル化反応条件は、通常クロロスルホン酸を溶媒として用い、使用量はシアン色素の3～20重量倍であり、好ましくは5～10重量倍である。反応温度については、通常100～150℃であり、好ましくは120～150℃である。反応時間については反応温度等の反応条件により異なるが、通常1～10時間である。この場合、通常得られる銅ポルフィラジン化合物の置換基はクロロスルホニル基とスルホ基との混合物となるので、スルホ基の全てがクロロスルホニル化されるように、クロロスルホン酸での反応液に、さらにクロロスルホン酸以外の塩化チオニル等のクロル化剤を添加して反応を行うのが好ましい。

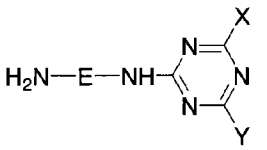
添加するクロロスルホン酸以外のクロル化剤の量は、スルホ置換銅ポルフィラジ化合物におけるスルホ基に対して、0．5～10当量、好ましくは0．5～5当量程度である。クロル化剤としては、追加でさらに添加するクロロスルホン酸、又は塩化チオニル、塩化スルフリル、三塩化リン、五塩化リン、オキシ塩化リン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

クロル化反応に用いられる溶剤としては、硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸、ベンゼン、トルエン、ニトロベンゼン、クロロベンゼン、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が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0048] 次に、上記で得られた銅クロロスルホニルポルフィラジン化合物と、下記式(9)で表される有機アミンとを、アンモニア又はアンモニア発生源の存在下に水溶媒中で、おおよそpH8～10、5～70℃、1～20時間反応させることにより、目的の式(7)で表される化合物が得られる。本明細書において「アンモニア」とは、気体、液体、及び固体のアンモニアを意味する。また、「アンモニア発生源」とは、加熱や中和等によりアン

モニアを生成する化合物;及び、アンモニア又は該アンモニアを生成する化合物を含有する化合物、溶液;等を意味する。具体例としては、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム等の中和等によりアンモニアを生成するアンモニウム塩類;尿素等のように加熱によりアンモニアを生成する化合物;及び、アンモニア水、アンモニア含有C1－C4アルカノール等の溶液が挙げられる。好ましくはアンモニアを含有する溶液、中でも水溶液であるアンモニア水等が好ましく挙げられるが、これらに限定されるものではない。アンモニア又はアンモニア発生源は、単独の化合物等を使用してもよいし、併用してもよい。また、上記式(7)で表される化合物を得る反応は、通常、水中又は含水溶媒中で行われるため、水に溶解するもの、すなわち水溶性の化合物又はアンモニア水等を用いるのがより好ましい。上記のクロロスルホニル基の加水分解を抑制する等の目的で、アンモニアの溶液、特に水溶液を用いる場合には、含有するアンモニアの濃度は取り扱いに支障が生じない範囲で高い方が良く、市販品の28%アンモニア水をそのまま使用することもできる。

[0049] [化13]



(9)

[式(9)中、E、X、及びYは上記と同じ意味を表す。]

[0050] なお、上記式(9)で表される有機アミンの使用量は、銅クロロスルホニルポルフィラジン化合物1モルに対して、通常、理論値(上記式(7)におけるcの値が0．1から3となるのに必要なモル数)の1倍モル以上であるが、有機アミンの反応性、反応条件により異なり、これらに限定されるものではない。

通常は上記理論値の1～3倍モル、好ましくは1～2倍モル程度である。

[0051] 上記式(9)で表される有機アミンの製造方法を説明する。式(9)で表される有機アミンは公知の方法で製造することができる。

例えば、Xに対応するアニリン類又はナフチルアミン類0．95～1．1モルと、2，4，

6－トリクロロ－S－トリアジン（シアヌールクロライド）1モルとを水中で、pH3～7、5～40℃、2～12時間の条件下に反応させて、1次縮合物を得る。

次いで、Yがアミノ基の場合には、得られた1次縮合物1モルと、アンモニア0．95～2．0モルとを、pH4～10、5～80℃、0．5～12時間の条件下に反応させることにより2次縮合物を得る。

また、Yがヒドロキシ基の場合には、1次縮合物の反応液に、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属の水酸化物を添加し、pH4～10、5～80℃、0．5～12時間の条件下に反応させることにより2次縮合物を得る。

また、Yがアルキルアミン類又はジアルキルアミン類の場合には、得られた1次縮合物1モルと、これらアミン類0．95～1．1モルとを、pH4～10、5～80℃、0．5～12時間の条件下に反応させることにより2次縮合物を得る。

次いで、得られた2次縮合物1モルと、Eに対応するアルキレンジアミン類1～50モルとを、pH9～12、5～90℃、0．5～8時間の条件下に反応させることにより、上記式（9）で表される化合物が得られる。縮合の際のpH調整には通常、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウムや炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩等が使用される。なお、縮合の順序は各種化合物の反応性に応じて適宜定められ、上記に限定されない。

[0052] また、上記式（7）で表されるシアン色素は、上記式（8）で表される化合物と上記式（9）で表される有機アミンとを、アンモニア発生源の存在下に、特に無水条件を必要としない反応条件下にて合成される。このため、式（8）におけるクロロスルホニル基が一部、反応系内に混在する水により加水分解を受けてスルホ基へと変換された化合物が副生し、この結果、該副生物が、目的とする式（7）で表される色素に混入することが理論上考えられる。

しかしながら、質量分析において無置換スルファモイル基とスルホン酸基とを識別することは困難であり、本発明においては式（9）で表される有機アミンと反応したもの以外の式（8）におけるクロロスルホニル基については、全て無置換スルファモイル基へと変換されたものとして記載する。

[0053] さらに、上記式（7）で表されるシアン色素では、2価の連結基（L）を介して銅ポルフ

ィラジン環(Pz)が2量体(例えばPz－L－Pz)又は3量体を形成した不純物が副生し、反応生成物中に混入することもあるが、微量であるため特に問題とはならない。

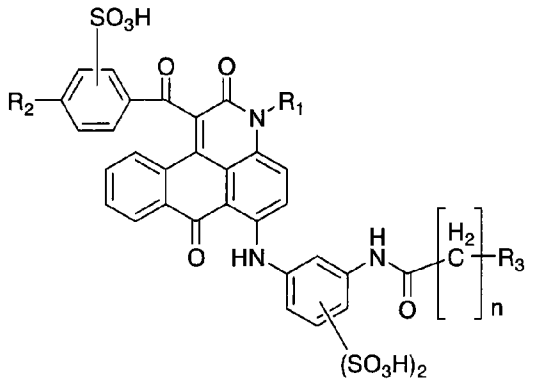
[0054] 上記Lで表される2価の連結基としては－SO_2－、－SO_2－NH－SO_2－等があり、3量体の場合にはこれら2つのLが組み合わされた副生成物が形成される場合も含まれる。

[0055] 上記式(7)で表されるシアン色素として好ましいものが上記式(11)で表される色素である。式(11)中、Z_1乃至Z_8はそれぞれ独立して窒素原子又はCHを表すが、Z_1とZ_2;Z_3とZ_4;Z_5とZ_6;及びZ_7とZ_8;の4つの組み合わせのうち、少なくとも1つはCH同士の組み合わせであり、且つ窒素原子同士の組み合わせは無く、また、4つの組み合わせの全てがCHであることは無い。さらに、E、X、Y、b、及びcは、好ましいものも含めて上記式(7)におけるのと同じでよい。上記式(11)で表されるシアン色素は、上記式(7)中の環A乃至Dにおける含窒素複素芳香環をピリジン環とし、さらに該ピリジン環における窒素原子の置換位置を特定したものであり、他の置換基等については上記の通り、好ましいものも含めて上記式(7)におけるのと同じでよい。

[0056] 上記式(8)で表される化合物として好ましいものが上記式(12)で表される化合物である。式(12)中、Z_1乃至Z_8は上記式(11)におけるのと同じ意味を表し、またpは1乃至3の数である。式(12)で表される化合物は、上記式(8)中の環A乃至Dにおける含窒素複素芳香環をピリジン環とし、さらに該ピリジン環における窒素原子の置換位置を特定したものであり、これ以外は好ましいものを含めて上記式(8)と同じでよい。

[0057] 本発明のインクセットのうち、マゼンタインク組成物は、上記式(6)のマゼンタ色素を含有することを特徴とする。

[0058] [化14]



(6)

[0059] 上記式(6)中、R_1は水素原子;アルキル基;ヒドロキシ低級アルキル基;シクロヘキシル基;モノ若しくはジアルキルアミノアルキル基;又はシアノ低級アルキル基;を表す。

R_1におけるアルキル基は、通常C1－C6、好ましくはC1－C4のものを表し、直鎖及び分岐鎖のいずれでもよいが、直鎖が好ましい。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、t－ブチル、イソアミル、2－メチルブチル、イソヘキシル等の分岐鎖のものが挙げられる。

R_1におけるヒドロキシ低級アルキル基は、ヒドロキシ基が置換した通常C1－C6、好ましくはC1－C4の直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖のものがより好ましい。具体例としては、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル等が挙げられる。モノアルキルアミノアルキル基としては、例えばメチルアミノプロピル、エチルアミノプロピル等のモノ(C1－C4)アルキルアミノC1－C4アルキル基が挙げられ、ジアルキルアミノアルキルとしては、例えばジメチルアミノプロピル、ジエチルアミノエチル等のジ(C1－C4)アルキルアミノC1－C4アルキル基が挙げられる。

シアノ低級アルキル基としては、例えばシアノエチル、シアノプロピル等が挙げられ、該「低級アルキル基」の部分についてはヒドロキシ基の代わりにシアノ基が置換する以外は、上記R_1におけるヒドロキシ低級アルキル基の低級アルキル基の部分と好ましいもの等も含めて同じでよい。

上記のうち、好ましいR_1としては水素原子又はアルキル基が挙げられ、水素原子又は直鎖C1－C4アルキル基がより好ましく、直鎖C1－C4アルキル基がさらに好ましく

、メチル基が特に好ましい。

[0060] 上記式(6)において、R_2は水素原子又はメトキシ基を表す。これらはいずれも好ましいが、水素原子がより好ましい。

[0061] 上記式(6)におけるR_3が、スルホ基、カルボキシ基、アルコキシ基、カルバモイル基、シアノ基、アルキル基、アニリノ基、フェノキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、及びメルカプト基よりなる群から選択される基で置換されたアニリノ基である場合、置換基の数は通常1～4、好ましくは1～3、より好ましくは1又は2である。

その具体例としては、例えば2－スルホアニリノ、3－スルホアニリノ、4－スルホアニリノ、2，5－ジスルホアニリノ等のスルホ置換のもの;2－カルボキシアニリノ、4－カルボキシアニリノ、3，5－ジカルボキシアニリノ等のカルボキシ置換のもの;4－メトキシアニリノ等のアルコキシ置換のもの;4－ブチルアニリノ等のアルキル置換のもの;4－アニリノ－3－スルホアニリノ等のアニリノ及びスルホ置換のもの;4－フェノキシアニリノ等のフェノキシ置換のもの;4－アミノアニリノ等のアミノ置換のもの;等が挙げられる。

アニリノ基としては、スルホ置換、カルボキシ置換、又は無置換が好ましい。

[0062] R_3においてスルホ基、カルボキシ基、アルコキシ基、カルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アニリノ基、フェノキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、及びフェニル基よりなる群から選択される基で置換されたモノ又はジアルキルアミノ基、又は無置換モノ若しくはジアルキルアミノ基の場合、該アルキル部分は通常C1－C10アルキル基、好ましくはC1－C8、より好ましくはC3－C8、さらに好ましくはC5である。

置換基の数に制限は無いが、通常1乃至4、好ましくは1乃至3、より好ましくは1又は2、さらに好ましくは1である。

ジアルキルアミノ基の場合、好ましくはC1－C6、より好ましくはC1－C4アルキル基である。

モノアルキルアミノ基の具体例としては、例えばメチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ブチルアミノ、ペンチルアミノ、ヘキシルアミノ、ヘプチルアミノ、オクチルアミノ、ノニルアミノ、デシルアミノ等の無置換直鎖のもの;2－エチルヘキシルアミノ等の無置換分岐鎖のもの;シクロヘキシルアミノ等の無置換環状のもの;2－スルホエチルア

ミノ等のスルホ置換のもの;カルボキシメチルアミノ、2－カルボキシエチルアミノ、1,2－ジカルボキシエチルアミノ、1,3－ジカルボキシプロピルアミノ、5－カルボキシペンチルアミノ等のカルボキシ置換のもの;3－エトキシプロピルアミノ等のアルコキシ置換のもの;3－オキソブチルアミノ等のカルボニル置換のもの;2－アミノカルボニルエチルアミノ等のカルバモイル置換のもの;3－シアノプロピルアミノ等のシアノ置換のもの;2－フェニルアミノエチルアミノ等のアニリノ置換のもの;2－フェノキシエチルアミノ等のフェノキシ置換のもの;N－(3－ヒドロキシプロピル)アミノエチルアミノ等のアミノ置換のもの;2－ヒドロキシエチルアミノ等のヒドロキシ基が置換したもの;2－チオエチルアミノ等のメルカプト基が置換したもの;ベンジルアミノ等のフェニル置換のもの;等が挙げられる。

モノアルキルアミノ基としては、スルホ置換、カルボキシ置換、フェニル置換、又は無置換のものが好ましく、カルボキシ置換がより好ましい。

ジアルキルアミノ基の場合、その具体例としては、例えば上記の基から独立に選択される基で置換されたものでよいが、好ましくはジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ等の無置換のもの;ビス(カルボキシメチル)アミノ等のカルボキシ置換のもの;ビス(2－ヒドロキエチル)アミノ等のヒドロキシ置換のもの;等が挙げられる。より好ましくは無置換又はカルボキシ置換のものである。また直鎖及び分岐鎖のいずれも好ましい。

[0063] R_3においてスルホ基、カルボキシ基、アルコキシ基、カルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アルキル基、アニリノ基、フェノキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、及びメルカプト基よりなる群から選択される基で置換されたフェニルチオ基の場合、その具体例としては、例えば4－スルホフェニルチオ等のスルホ置換のもの;4－カルボキシフェニルチオ、3,5－ジカルボキシフェニルチオ等のカルボキシ置換のもの;3－エトキシフェニルチオ等のアルコキシ置換のもの;アセチルフェニルチオ等のカルボニル置換のもの;3－アミノカルボニルフェニルチオ等のカルバモイル置換のもの;3－シアノフェニルチオ等のシアノ置換のもの;4－エチルフェニルチオ等のアルキル置換のもの;3－フェニルアミノフェニルチオ等のアニリノ置換のもの;4－フェノキシフェニルチオ、4－(4－カルボキシフェノキシ)フェニルチオ等のフェノキシ又はカルボキシ置換

フェノキシ置換のもの;3－アミノフェニルチオ等のアミノ置換のもの;4－ヒドロキシフェニルチオ等のヒドロキシ基が置換したもの;4－メルカプトフェニルチオ等のメルカプト基が置換したもの;4－アセチルアミノフェニルチオ等の、フェニルチオ基の置換基であるアミノ基の水素原子の1つがアシル基に置換したもの;等が挙げられる。好ましくはカルボキシ置換のものである。

[0064] R_3においてスルホ基、カルボキシ基、アルコキシ基、カルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アニリノ基、フェノキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、及びフェニル基よりなる群から選択される基で置換されたアルキルチオ基、又は無置換アルキルチオ基の場合、該アルキル部分はC1－C10アルキル基であることが好ましい。

置換基の数に制限は無いが、通常1乃至4、好ましくは1乃至3、より好ましくは1又は2、さらに好ましくは1である。

その具体例としては、例えばメチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、ブチルチオ、ペンチルチオ、ヘキシルチオ、ヘプチルチオ、オクチルチオ、ノニルチオ、デシルチオ等の直鎖アルキルのもの;2－メチルブチルチオ、2－エチルヘキシルチオ等の分岐鎖のもの;シクロヘキシルチオ等の環状のもの;2－スルホエチルチオ等のスルホ置換のもの;2－カルボキシエチルチオ、1，2－ジカルボキシエチルチオ、1，3－ジカルボキシプロピルチオ等のカルボキシ置換のもの;2－メトキシエチルチオ等のアルコキシ置換のもの;3－オキソブチルチオ等のカルボニル置換のもの;2－アミノカルボニルエチルチオ等のカルバモイル置換のもの;5－シアノペンチルチオ等のシアノ置換のもの;2－フェニルアミノエチルチオ等のアニリノ置換のもの;4－フェノキシフェニルチオ、4－(4－カルボキシフェノキシ)フェニルチオ等のフェノキシ又はカルボキシ置換フェノキシ置換のもの;N－メチルアミノエチルチオ等のアルキルチオ基の置換基であるアミノ基の水素原子の1つがアルキル基に置換したもの;2－ヒドロキシエチルチオ等のヒドロキシ置換のもの;4－メルカプトブチルチオ等のメルカプト基が置換したもの;2－フェニルエチルチオ等のフェニル置換のもの;等が挙げられる。

アルキルチオ基としては、カルボキシ置換、アミノ置換、又は無置換が好ましく、置換基を有する場合には該アルキル部分はC1－C3が好ましく、無置換の場合には同様にC6－C10がより好ましい。

[0065] R_3においてメチル基、メトキシ基、又はカルボキシ基で置換されたスルホアニリノ基の場合、置換基の数は1又は2が好ましく、1がより好ましい。その具体例としては、4－メチル－2－スルホアニリノ、2－メチル－4－スルホアニリノ等のメチル置換のもの;4－メトキシ－2－スルホアニリノ等のメトキシ置換のもの;2－カルボキシ－5－スルホアニリノ、2－カルボキシ－4－スルホアニリノ等のカルボキシ置換のものが挙げられる。

[0066] R_3においてカルボキシ置換ヒドロキシアニリノ基の場合、置換基の数は1又は2が好ましく、1がより好ましい。

その具体例としては、3－カルボキシ－4－ヒドロキシアニリノ等が挙げられる。

[0067] R_3においてスルホ基で置換されたナフチルアミノ基の場合、スルホ基の置換数に特に制限は無いが、通常1乃至5、好ましくは1乃至4、より好ましくは1乃至3である。

その具体例としては、例えば1－ナフチルアミノ、4－スルホ－1－ナフチルアミノ、5－スルホ－1－ナフチルアミノ、5－スルホ－2－ナフチルアミノ、6－スルホ－1－ナフチルアミノ、7－スルホ－1－ナフチルアミノ等のスルホ基が1つのもの;4, 8－ジスルホ－2－ナフチルアミノ、3, 8－ジスルホ－1－ナフチルアミノ、3, 6－ジスルホ－1－ナフチルアミノ等のスルホ基が2つのもの;3, 6, 8－トリスルホ－2－ナフチルアミノ、4, 6, 8－トリスルホ－2－ナフチルアミノ、3, 6, 8－トリスルホ1－ナフチルアミノ等のスルホ基が3つのもの;等が挙げられる。

[0068] R_3においてスルホ基、カルボキシ基、アセチルアミノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、フェノキシ基、及びフェニル基よりなる群から選択される基で置換されたフェノキシ基の場合、置換基の数は、通常1乃至3、好ましくは1又は2である。

その具体例としては、例えば4－スルホフェノキシ等のスルホ置換のもの;4－カルボキシフェノキシ、3, 5－ジカルボキシフェノキシ等のカルボキシ置換のもの;4－アセチルアミノフェノキシ等のアセチルアミノ置換のもの;2－アミノフェノキシ等のアミノ置換のもの;4－ヒドロキシフェノキシ等のヒドロキシ基が置換したもの;4－フェノキシフェノキシ、4－(4－カルボキシフェノキシ)フェノキシ等のフェノキシ、又はカルボキシ置換フェノキシ置換のもの;4－フェニルフェノキシ等のフェニル置換のもの;等が挙げられる。

[0069] R_3においてモノアルキルアミノアルキルアミノ基の場合、該アルキルの範囲は通常C1－C10、好ましくはC1－C6、より好ましくはC1－C4である。

具体例としては、例えば2－メチルアミノエチルアミノ、3－メチルアミノプロピルアミノ、3－エチルアミノプロピルアミノ等が挙げられる。

R_3が、ジアルキルアミノアルキルアミノ基の場合、上記のモノアルキルアミノアルキルアミノ基の「モノアルキル」部分を独立に2つ有するものでよい。該アルキルの範囲も、好ましいもの等を含めて同じである。その具体例としては、例えば3－(N, N－ジエチルアミノ)プロピルアミノ、2－(N, N－ジエチルアミノ)エチルアミノ等が挙げられる。

[0070] R_3においては上記のもののうち、置換又は無置換のモノ又はジアルキルアミノ基が好ましく、置換又は無置換のモノアルキルアミノ基がより好ましく、置換モノアルキルアミノ基がさらに好ましく、カルボキシ置換モノアルキルアミノ基が特に好ましい。最も好ましくは5－カルボキシペンチルアミノ基である。

[0071] 上記式(6)において、nは1～3の整数を表す。nは1又は2がより好ましく、1がさらに好ましい。

[0072] 上記式(6)で表されるマゼンタ色素の好ましいものが、上記式(10)で表される色素である。上記式(10)で表される色素は、上記式(6)における置換位置が特定されていない3つのスルホ基の置換位置を特定し、さらに、R_1をメチル基、R_2を水素原子にそれぞれ特定したものであり、n及びR_3については好ましいもの等も含めて上記式(6)におけるのと同じでよい。

[0073] 上記式(6)で表されるマゼンタ色素の具体例を下記表2に示すが、特にこれらに限定されるものではない。

[0074] [表2]

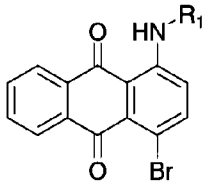
色素 No.	R1	R2	n	R3
M-1	メチル	H	1	ブチルアミノ
M-2	メチル	H	1	5－カルボキシペンチルアミノ
M-3	メチル	H	1	2－カルボキシエチルチオ
M-4	メチル	H	1	2－カルボキシフェニルチオ
M-5	メチル	H	1	ベンジルアミノ
M-6	メチル	H	1	アニリノ
M-7	メチル	H	1	オクチルチオ
M-8	メチル	H	1	ヘキシルアミノ
M-9	メチル	H	2	2－カルボキシフェニルチオ
M-10	メチル	H	1	ジエチルアミノ
M-11	メチル	H	1	ジイソプロピルアミノ
M-12	メチル	H	2	5－カルボキシペンチルアミノ
M-13	メチル	H	2	ブチルアミノ
M-14	メチル	H	1	ジブチルアミノ
M-15	メチル	H	1	3－カルボキシプロピルアミノ
M-16	メチル	H	1	*N,N*－ビス（カルボキシメチル）アミノ
M-17	メチル	H	1	オクチルアミノ
M-18	メチル	H	1	2－エチルヘキシルアミノ
M-19	メチル	H	1	2－カルボキシアニリノ
M-20	メチル	H	1	ジメチルアミノプロピルアミノ
M-21	メチル	H	1	2－アミノエチルチオ

[0075] （表 2 続き）

色素 No.	R1	R2	n	R3
M-22	メチル	H	1	カルボキシメチルアミノ
M-23	メチル	H	2	カルボキシメチルアミノ
M-24	メチル	H	1	2－スルホエチルアミノ
M-25	メチル	H	1	3－スルホアニリノ
M-26	メチル	H	1	4－スルホアニリノ
M-27	メチル	H	1	フェノキシ
M-28	メチル	H	1	2－アミノエチルアミノ
M-29	H	メトキシ	1	ブチルアミノ
M-30	H	メトキシ	1	カルボキシメチルアミノ
M-31	H	メトキシ	1	2－カルボキシフェニルチオ
M-32	H	メトキシ	1	2－カルボキシエチルチオ
M-33	H	H	1	ブチルアミノ
M-34	H	H	1	カルボキシメチルアミノ
M-35	H	H	1	2－カルボキシフェニルチオ
M-36	H	H	1	2－カルボキシエチルチオ
M-37	メチル	メトキシ	1	ブチルアミノ
M-38	メチル	メトキシ	1	カルボキシメチルアミノ
M-39	メチル	メトキシ	1	2－カルボキシフェニルチオ
M-40	メチル	メトキシ	1	2－カルボキシエチルチオ

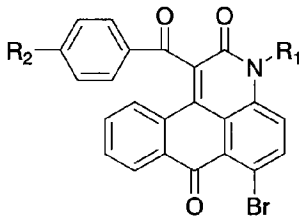
[0076] 上記式(6)で表されるマゼンタ色素は、例えば次の方法により製造される。なお、下記式(24)～(27)中、R_1、R_2、R_3、及びnは、いずれも上記したものと同じ意味を有する。すなわち、下記式(24)で表されるアントラキノン化合物1モルに、R_2が置換したベンゾイル酢酸エチルエステル1．1～3モルをキシレン等の極性溶媒中、炭酸ナトリウム等の塩基性化合物の存在下、130～180℃、5～15時間反応を行い、下記式(25)で表される化合物を得る。

[0077] [化15]



(24)

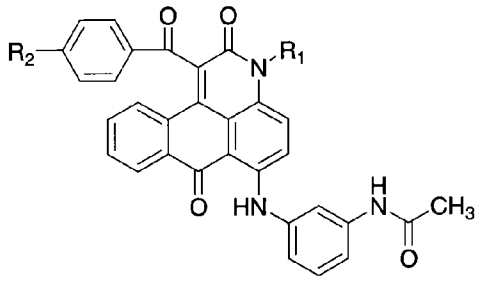
[0078] [化16]



(25)

[0079] 得られた上記式(25)で表される化合物1モルにメタアミノアセトアニリド1～5モルを、N, N－ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性有機溶媒中、炭酸ナトリウムのような塩基及び酢酸銅のような銅触媒の存在下、110～150℃、2～6時間ウルマン反応を行って縮合し、下記式(26)で表される化合物を得る。

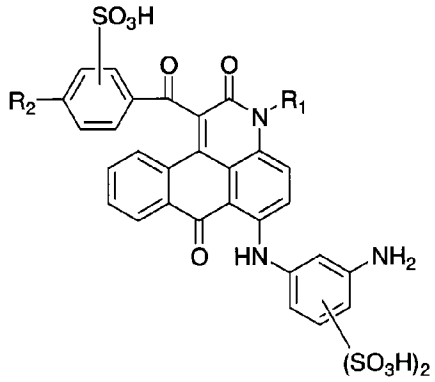
[0080] [化17]



(26)

[0081] 得られた上記式(26)で表される化合物を8～15%発煙硫酸中で、50～120℃でスルホ化すると同時に、アセチルアミノ基を加水分解することにより、下記式(27)で表される化合物を得る。

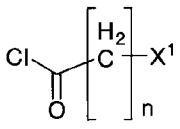
[0082] [化18]



(27)

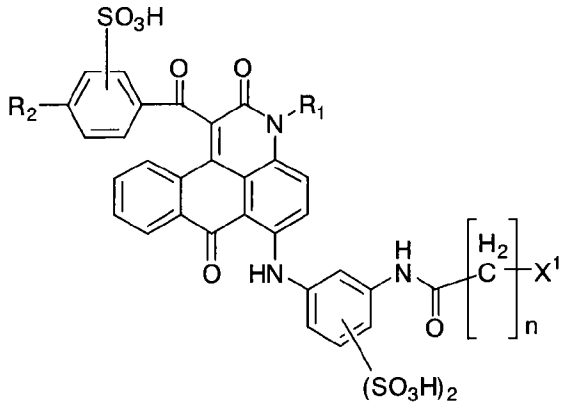
[0083] 得られた上記式(27)で表される化合物1モルと、例えば下記式(28)で表される化合物2～2．5モルとを水中で、pH2～9、2～15℃、30分～1時間反応させることにより、下記式(29)で表される化合物を得る。そして、下記式(29)で表される化合物に、R_3に対応する化合物、すなわち「R_3－H」等で表される化合物2～5モルを、pH7～10、20～90℃、10分～10時間反応させ、式(29)中の脱離基X^1をR_3で置換することにより、上記式(6)で表される化合物を得ることができる。下記式(28)及び(29)における脱離基X^1としては、通常ハロゲン原子、スルホニルオキシ基等が挙げられ、塩素原子等のハロゲン原子が好ましい。下記式(28)で表される化合物としてはクロロアセチルクロリド、クロロプロピオニルクロリド、クロロブチリルクロリド等が挙げられ、これらは市販品として入手可能である。

[0084] [化19]



(28)

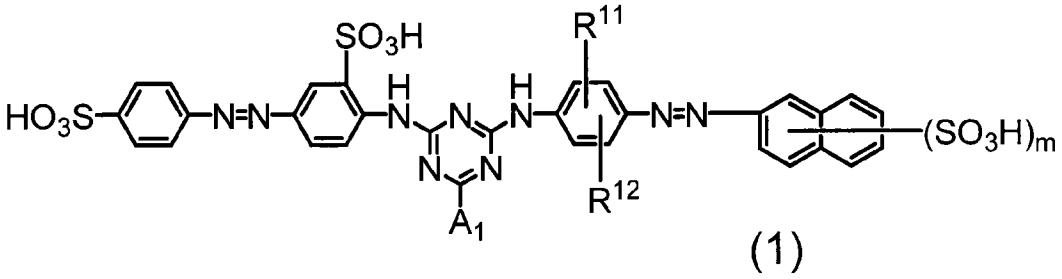
[0085] [化20]



(29)

[0086] 本発明のインクセットは、少なくとも上記のシアンインク組成物及びマゼンタインク組成物の2種のインク組成物から構成される、少なくとも2色のインクセットであって、該シアンインク組成物が含有するシアン色素が上記式(7)で表される色素又はその塩であり、該マゼンタインク組成物が含有するマゼンタ色素が上記式(6)で表される色素又はその塩であることを特徴とするインクジェット記録用インクセットである。しかし、カラー記録を行うためにはイエローインク組成物をさらに加え、3色のインクセットとするのが好ましい。この3色目のイエローインク組成物が含有するイエロー色素としては、インクジェット記録用として知られるいずれの色素をも使用することが可能であるが、本発明の効果を阻害しないことを考慮し、ジスアゾ系のイエロー色素を用いるのがよい。好ましい該イエロー色素としては、下記式(1)で表される色素が挙げられる。

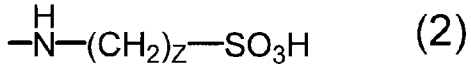
[0087] [化21]



(1)

[0088] R^{11}及びR^{12}はそれぞれ独立に水素原子、C1－C4アルキル基、又はC1－C4アルコキシ基を表し、mは1から3の整数を表し、基A_1は下記式(2)乃至(5)のいずれか1つで表される基を表す。

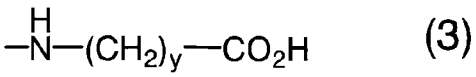
[0089] [化22]



(2)

[0090] 上記式(2)中、zは1乃至3の整数を表す。

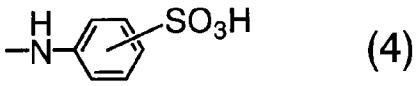
[0091] [化23]



(3)

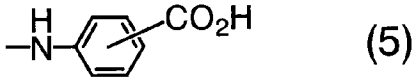
[0092] 上記式(3)中、yは1乃至11の整数を表す。

[0093] [化24]



(4)

[0094] [化25]



(5)

[0095] 上記式(1)中、R^{11}及びR^{12}において、C1－C4アルキル基としては、直鎖及び分岐鎖のいずれでもよいが、直鎖がより好ましい。好ましい具体例としては、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、1－メチルプロピル、t－ブチル等の分岐鎖のもの;が挙げられる。より好ましくはメチルである。

R^{11}及びR^{12}において、C1－C4アルコキシ基としては、直鎖及び分岐鎖のいずれでもよいが、直鎖がより好ましい。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、1－メチルプロポキシ、t－ブトキシ等の分岐鎖のもの;が挙げられる。より好ましくはメトキシである。

R^{11}及びR^{12}の組み合わせとしては、水素原子、メチル基、メトキシ基から選択される任意の組み合わせが好ましく、少なくとも一方が水素原子のものがより好ましく、両者が共に水素原子である色素がさらに好ましい。

[0096] mは通常1から3、好ましくは2又は3、より好ましくは2である。mでその置換数を示す、ナフチル環上の置換位置が特定されていないスルホ基の置換位置は、特に限定されないが、アゾ基の置換位置を2位とした場合、mが1であれば6位;mが2であれば4位及び8位、5位及び7位、6位及び8位;mが3であれば4位、6位、及び8位;にそれぞれ置換するのが好ましい。

[0097] 上記式(1)において、基A_1は上記式(2)乃至(5)のいずれか1つで表される基を表す。

基A_1が上記式(2)で表される場合、式(2)中のzは1から3の整数を表す。好ましくは2である。

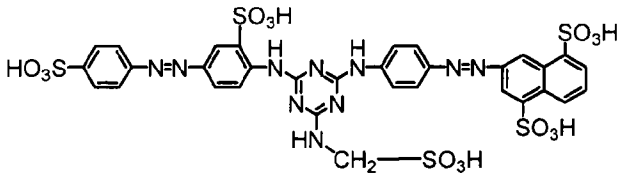
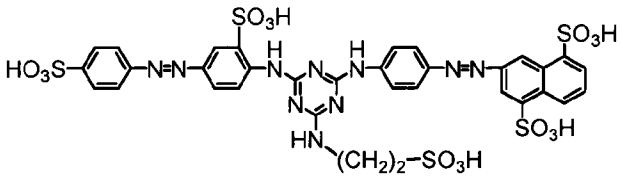
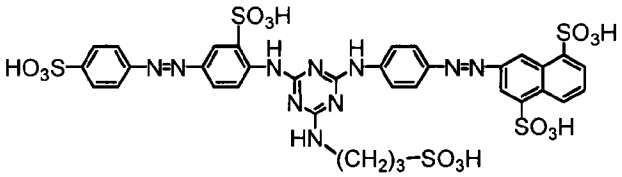
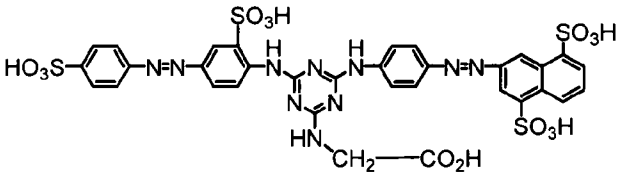
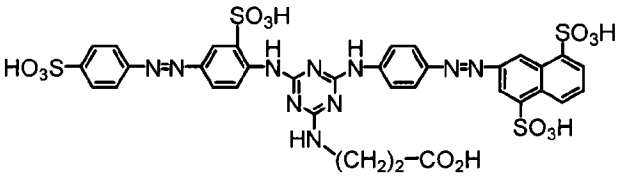
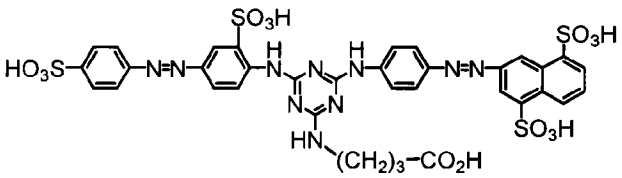
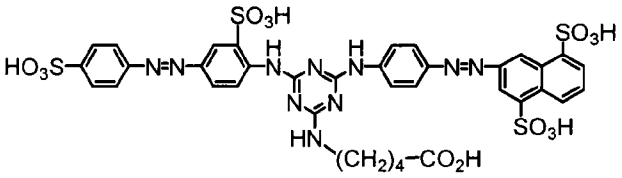
[0098] 基A_1が上記式(3)で表される場合、式(3)中のyは1から11の整数を表す。好ましくは1乃至6、より好ましくは1乃至4、さらに好ましくは2である。

[0099] 基A_1として、上記式(2)乃至(5)はいずれも好ましいが、上記式(2)又は(3)である場合がより好ましく、式(2)である場合がさらに好ましい。

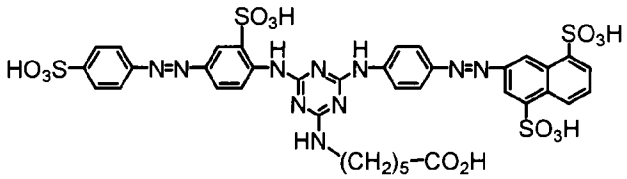
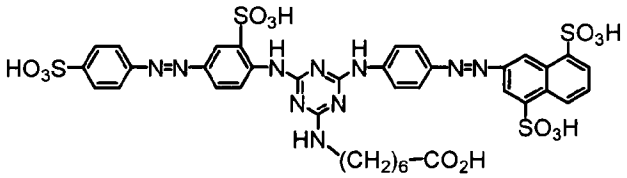
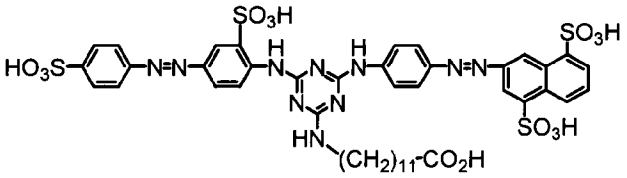
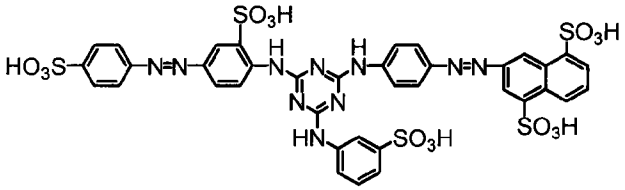
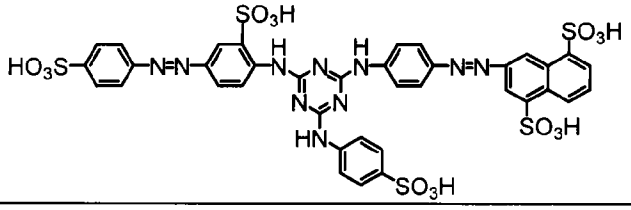
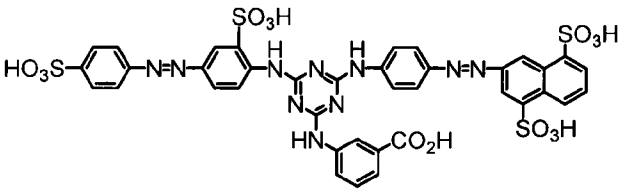
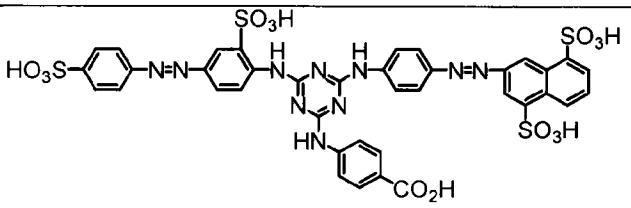
[0100] 上記R^{11}、R^{12}、m、基A_1、z及びyについて、好ましいもの同士を組み合わせた色素はより好ましく、より好ましいもの同士を組み合わせた色素はさらに好ましい。さらに好ましいもの同士等についても同様である。

[0101] 次に、本発明のインクセットに使用するイエロー色素の好ましい具体例を下記表3に示す。表3において、スルホ基等の酸性官能基は遊離酸の形で表す。

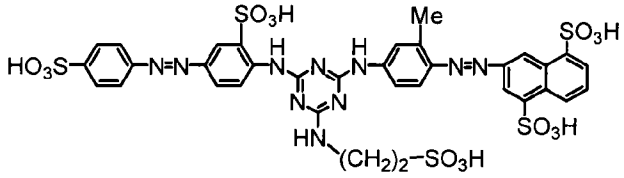
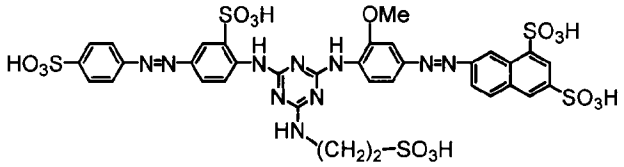
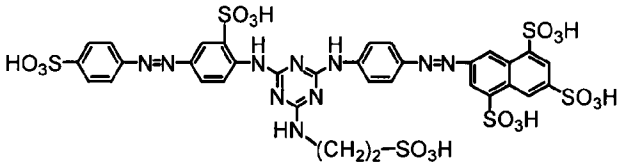
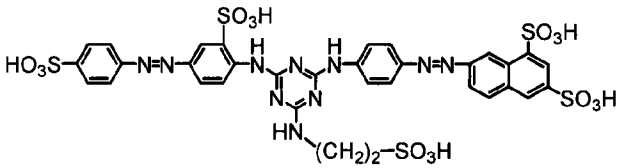
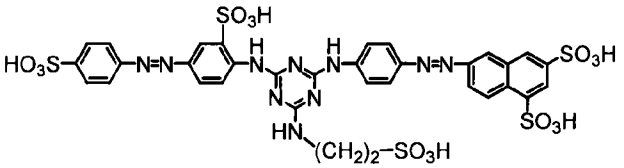
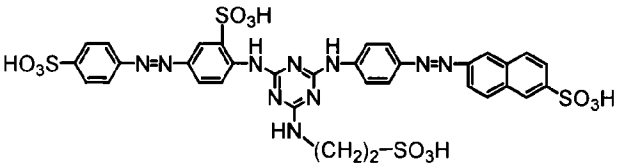
[0102] [表3]

色素 No.	構造式					
	R11	R12	m	z	y	
Y-1	H	H	2	1		
Y-2	H	H	2	2		
Y-3	H	H	2	3		
Y-4	H	H	2		1	
Y-5	H	H	2		2	
Y-6	H	H	2		3	
Y-7	H	H	2		4	

[0103]

色素 No.	構造式 （表3続き）					
	R11	R12	m	z	y	
Y-8	H	H	2		5	
Y-9	H	H	2		6	
Y-10	H	H	2		11	
Y-11	H	H	2			
Y-12	H	H	2			
Y-13	H	H	2			
Y-14	H	H	2			

[0104]

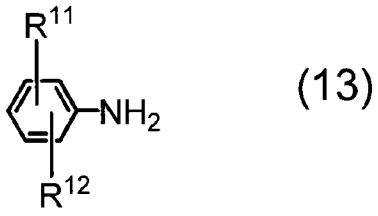
色素 No.	構造式 （表3続き）					
	R11	R12	m	z	y	
Y-15	Me	H	2	2		
Y-16	MeO	H	2	2		
Y-17	H	H	3	2		
Y-18	H	H	2	2		
Y-19	H	H	2	2		
Y-20	H	3	1	2		

[0105] 上記式(1)で表されるイエロー色素は、例えば次のようにして製造することができる。なお、下記式(13)乃至(23)において適宜使用されるR^{11}、R^{12}、m、基A_1、z、及びyは、それぞれ上記式(1)乃至(5)におけるのと同じ意味を表す。

特開2004－75719号公報に記載の例を参考にして、下記式(13)で表される化合物を、重亜硫酸ナトリウム及びホルマリンを用いてメチル－ω－スルホン酸誘導体(14)に変換する。次いで、常法により、下記式(15)で表されるアミノベンゼン又はナフタレンスルホン酸類をジアゾ化し、先に得られた式(14)のメチル－ω－スルホン酸

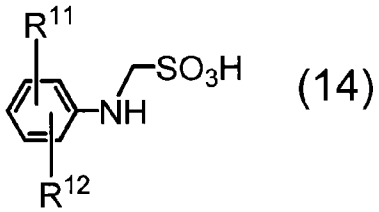
誘導体と0～15℃、pH2～4でカップリング反応を行い、引き続き、80～95℃、pH10．5～11．5で加水分解反応を行うことにより、下記式(16)で表される化合物が得られる。

[0106] [化26]



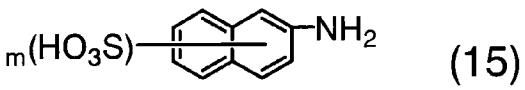
(13)

[0107] [化27]



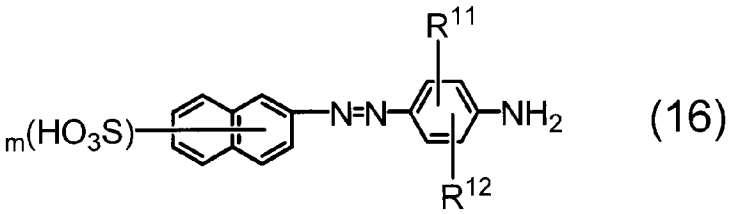
(14)

[0108] [化28]



(15)

[0109] [化29]

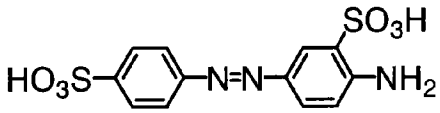


(16)

[0110] 次に、下記式(17)で表されるアゾ化合物1当量とハロゲン化シアヌール、例えば塩化シアヌールとを、温度0～20℃、pH5～7の弱酸性条件下で縮合することにより、

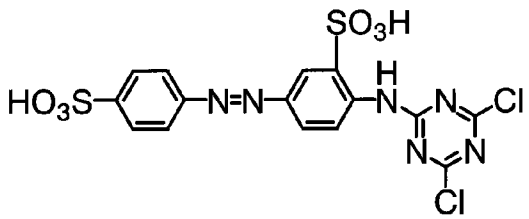
下記式(18)で表される化合物が得られる。続いて、上記で得られた式(16)で表される化合物1当量と、下記式(18)で表される化合物とを、温度20～50℃、pH6～7の弱酸性条件下で縮合することにより、下記式(19)で表される化合物が得られる。

[0111] [化30]



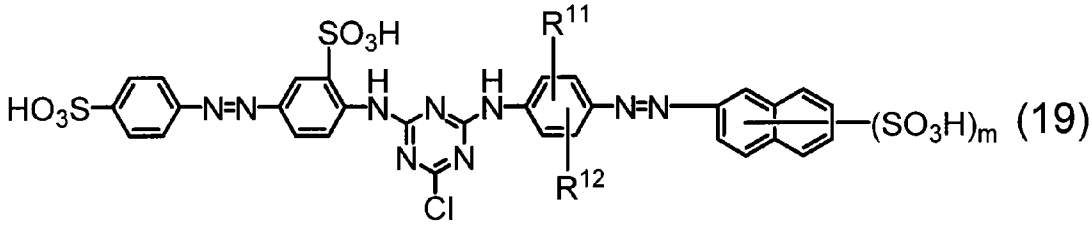
(17)

[0112] [化31]



(18)

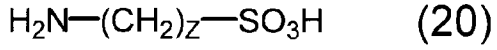
[0113] [化32]



(19)

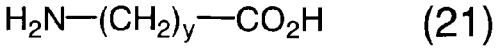
[0114] 得られた上記式(19)で表される化合物中の塩素原子を、好ましくは75～90℃、pH7～9の条件下に、上記式(1)における基A_1－Hに相当する下記式(20)～(23)で表される化合物で置換することにより、上記式(1)で表されるイエロー色素を得ることができる。

[0115] [化33]



(20)

[0116] [化34]



(21)

[0117] [化35]



(22)

[0118] [化36]



(23)

[0119] 上記式(13)で表される化合物としては、例えばアニリン、3－メチルアニリン、2－メチルアニリン、2－メトキシアニリン、3－メトキシアニリン、2、5－ジメチルアニリン、2－メトキシ－5－メチルアニリン、2、5－ジメトキシアニリン等が挙げられる。好ましい具体例としてはアニリン、3－メチルアニリン、2－メトキシアニリン等が挙げられ、さらに好ましい具体例としてはアニリン等が挙げられる。上記式(15)で表される化合物としては、2－アミノナフタレン－4，8－ジスルホン酸、2－アミノナフタレン－5，7－ジスルホン酸、2－アミノナフタレン－6，8－ジスルホン酸、2－アミノナフタレン－4，6，8－トリスルホン酸、2－アミノナフタレン－6－スルホン酸等が好ましい具体例として挙げられる。

また、上記式(20)で表される化合物としては、アミノメチルスルホン酸、タウリン、ホモタウリン等が挙げられ、好ましくはタウリンである。上記式(21)で表される化合物としては、グリシン、β－アラニン、4－アミノ酪酸、5－アミノ吉草酸、6－アミノヘキサン酸、7－アミノヘプタン酸、12－アミノドデカン酸等が具体例として挙げられる。

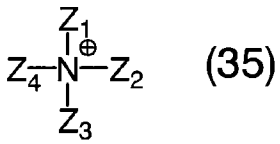
さらに、上記式(22)で表される化合物としては、3－アミノベンゼンスルホン酸、4－アミノベンゼンスルホン酸等が挙げられ、好ましくは3－アミノベンゼンスルホン酸である。上記式(23)で表される化合物としては、3－アミノ安息香酸、4－アミノ安息香酸が具体例として挙げられる。

なお、上記式(17)で表される化合物は、ケムコインターナショナル製の市販品として入手可能である。

[0120] 上記の全てのインクセット、インク組成物、及び該インク組成物中に含有する色素について、好ましいもの同士を組み合わせたものはより好ましく、より好ましいもの同士を組み合わせたものはさらに好ましい。さらに好ましいもの同士、特に好ましいもの同士等についても同様である。

[0121] 本発明のインクセットで使用される各色素は、遊離酸、あるいはその塩としても存在する。各色素の塩としては、無機又は有機の陽イオンとの塩が挙げられる。無機陽イオンの塩の具体例としてはアルカリ金属塩、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム等の塩が挙げられる。また、有機の陽イオンとしては、例えば下記式(35)で表される4級アンモニウム塩が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0122] [化37]



(35)

[式(35)中、Z_1～Z_4はそれぞれ独立に水素原子、C1－C4アルキル基、ヒドロキシC1－C4アルキル基、又はヒドロキシC1－C4アルコキシC1－C4アルキル基を表わす。]

[0123] ここで、Z_1～Z_4におけるC1－C4アルキル基の例としては、メチル、エチル等が挙げられ、同じくヒドロキシC1－C4アルキル基の例としては、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が挙げられ、さらにヒドロキシC1－C4アルコキシC1－C4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、3－(ヒドロキシエトキシ)ブチル、2－(ヒドロキシエトキシ)ブチル等が挙げられる。

[0124] 上記塩のうち好ましいものは、ナトリウム、カリウム、リチウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミンの塩、及びアンモニウム塩等が挙げられる。これらのうち、特に好ましいものは、リチウム、ナトリウム、カリウム、及びアンモニウム塩である。

[0125] 当業者においては明らかなように、本発明で使用する各色素の塩は、以下の方法等により容易に得ることができる。

例えば、色素の合成反応における最終工程の反応液、あるいは色素を含むウェットケーキ又は色素の乾燥品等を溶解した水溶液に食塩を加えて塩析し、析出固体を濾過することにより、色素のナトリウム塩をウェットケーキとして得ることができる。

また、得られたナトリウム塩のウェットケーキを水に溶解後、塩酸等の酸を加えてそのpHを適宜調整し、析出した固体を濾過し、得られた固体を水又は塩酸水等の酸性水で洗浄すること等により、不純物として含有する無機塩、例えば塩化ナトリウムや硫酸ナトリウム等を除去することができ、色素の遊離酸を、あるいは色素の一部がナトリウム塩である遊離酸とナトリウム塩との混合物を得ることもできる。

さらに、色素の遊離酸のウェットケーキを水と共に撹拌しながら、例えば、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア水等の無機塩基、又は上記式(35)で表される化合物の水酸化物等の有機塩基を添加してアルカリ性にすれば、各々相当するカリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩、又は4級アンモニウム塩を得ることもできる。遊離酸のモル数に対して、加える上記の塩のモル数を制限することにより、例えばリチウムとナトリウムとの混塩等、さらにはリチウム、ナトリウム、及びアンモニウムの混塩等も調

製することが可能である。

無機塩基としては、上記の水酸化リチウム、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の他に、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、及び水酸化アンモニウム(アンモニア水)等が用いられる。

有機塩基の例としては、例えば前記式(35)で表される4級アンモニウム塩、例えばジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミンの塩等が用いられるがこれらに限定されるものではない。

色素の塩は、その塩の種類により溶解性等の物理的な性質、あるいはインクとして用いた場合のインクの性能が変化する場合もある。このため、目的とするインク性能等に応じて塩の種類を選択することも好ましく行われる。

なお、インクセットで用いるそれぞれの色素は塩をそろえる必要は無く、例えばイエローインク及びシアンインクに用いる色素はナトリウム塩であるが、マゼンタインクに用いる色素はアンモニウム塩である、といった使用も可能である。

[0126] 各色素の合成反応における最終工程の反応液等は、本発明のインクセットに使用するインク組成物の製造に直接使用することも出来る。しかし、反応液から該色素を例えば晶析、又はスプレー乾燥等の方法により単離した後、必要に応じて乾燥し、得られた色素を使用してインク組成物を調製することもできる。

本発明のインクセットに使用するインク組成物は、該インク組成物の総質量中に、それぞれの色素を通常0．1～20質量%、より好ましくは1～10質量%含有する。好ましく各色のインク組成物が含有する色素の量は異なり、シアンインク組成物の場合はシアン色素を2．0～6．0質量%;マゼンタインク組成物の場合はマゼンタ色素を2．0～8．0質量%;イエローインク組成物の場合はイエロー色素を1．0～5．0質量%;それぞれ含有するのが好ましい。

[0127] 本発明のインクセットを構成するインク組成物は、各色素を水及び、必要に応じて水溶性有機溶剤(水と混和可能な有機溶剤)等を添加した水性媒体に溶解し、さらに必要に応じインク調整剤を添加したものである。このインク組成物をインクジェットプリンタ用のインクとして使用するためには、不純物として含有す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。この場合、例えば塩化ナトリウムと硫酸ナトリウムとの総含有量は、各色素の総質量中に1質量%以下程度である。無機不純物の少ない該化合物を製造するには、例えばそれ自体公知の逆浸透膜による方法で脱塩処理すればよい。その他の方法として、各色素又はその塩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撹拌して懸濁精製し、固体を濾取し、乾燥することによっても、脱塩処理が可能である。

[0128] 本発明のインクセットに用いるインク組成物は水を媒体として調製され、必要に応じて、本発明の効果を害しない範囲内において水溶性有機溶剤を含有してもよい。水溶性有機溶剤は、染料溶解剤、乾燥防止剤(湿潤剤)、粘度調整剤、浸透促進剤、表面張力調整剤、消泡剤等と同様の機能を有する場合もあり、インク組成物中には含有する方が好ましい。その他の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、紫外線吸収剤、粘度調整剤、染料溶解剤、褪色防止剤、乳化安定剤、表面張力調整剤、消泡剤、分散剤、分散安定剤等の公知の添加剤が挙げられる。水溶性有機溶剤の含有量はインク全体に対して0～60質量%、好ましくは10～50質量%であり、インク調製剤はインク全体に対して0～20質量%、好ましくは0～15質量%用いるのがよい。上記以外の残部は水である。

[0129] 本発明で使用し得る水溶性有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、n－プロパノール、イソプロパノール、n－ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール等のC1－C4アルカノール;N, N－ジメチルホルムアミド又はN, N－ジメチルアセトアミド等のアミド類;2－ピロリドン、N－メチル－2－ピロリドン、1, 3－ジメチルイミダゾリジン－2－オン又は1, 3－ジメチルヘキサヒドロピリミド－2－オン等の複素環式ケトン;アセトン、メチルエチルケトン、2－メチル－2－ヒドロキシペンタン－4－オン等のケトン又はケトアルコール;テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル;エチレングリコール、1, 2－又は1, 3－プロピレングリコール、1, 2－又は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、又は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モノアルキルエーテル；γ－ブチロラクトン又はジメチルスルホキシド等が挙げられる。

[0130] 上記の水溶性有機溶剤として好ましいものは、イソプロパノール、グリセリン、モノ、ジ、又はトリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2－ピロリドン、N－メチル－2－ピロリドン、及びブチルカルビトールであり、より好ましくはイソプロパノール、グリセリン、ジエチレングリコール、2－ピロリドン、N－メチル－2－ピロリドン、及びブチルカルビトールである。これらの水溶性有機溶剤は、単独又は混合して用いられる。

[0131] 防腐防黴剤としては、例えば、有機硫黄系、有機窒素硫黄系、有機ハロゲン系、ハロアリルスルホン系、ヨードプロパギル系、N－ハロアルキルチオ系、ベンゾチアゾール系、ニトリル系、ピリジン系、8－オキシキノリン系、イソチアゾリン系、ジチオール系、ピリジンオキシド系、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等の化合物が挙げられる。

有機ハロゲン系化合物としては、例えばペンタクロロフェノールナトリウムが挙げられ、ピリジンオキシド系化合物としては、例えば2－ピリジンチオール－1－オキサイドナトリウムが挙げられ、イソチアゾリン系化合物としては、例えば1，2－ベンズイソチアゾリン－3－オン、2－n－オクチル－4－イソチアゾリン－3－オン、5－クロロ－2－メチル－4－イソチアゾリン－3－オン、5－クロロ－2－メチル－4－イソチアゾリン－3－オンマグネシウムクロライド、5－クロロ－2－メチル－4－イソチアゾリン－3－オンカルシウムクロライド、2－メチル－4－イソチアゾリン－3－オンカルシウムクロライド等が挙げられる。

その他の防腐防黴剤としては、酢酸ソーダ、ソルビン酸ソーダ、安息香酸ナトリウム等が挙げられる。防腐防黴剤の他の具体例としては、例えば、アベシア社製　商品名

プロクセルGXL(S)及びプロクセルXL－2(S)等が好ましく挙げられる。

[0132] pH調整剤は、インクの保存安定性を向上させる目的で、インクのpHを6．0～11．0の範囲に制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、水酸化アンモニウム、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩等が挙げられる。

[0133] キレート試薬としては、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。

[0134] 防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモニウム、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライト等が挙げられる。

[0135] 紫外線吸収剤としては、例えばベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、桂皮酸系化合物、トリアジン系化合物、スチルベン系化合物等が挙げられる。また、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

[0136] 粘度調整剤としては、水溶性有機溶剤の他に、水溶性高分子化合物が挙げられ、例えばポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリアミン、ポリイミン等が挙げられる。

[0137] 染料溶解剤としては、例えば尿素、ε－カプロラクタム、エチレンカーボネート等が挙げられる。その中でも尿素を使用するのが好ましい。

[0138] 褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としては、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、ヘテロ環類等が挙げられ、金属錯体としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体等が挙げられる。

[0139] 表面張力調整剤としては、界面活性剤が挙げられ、例えばアニオン界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤等が挙げられる。

[0140] アニオン界面活性剤としては、アルキルスルホカルボン酸塩、α－オレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、Ｎ－アシルアミノ酸及びその塩、Ｎ－アシルメチルタウリン塩、アルキル硫酸塩ポリオキシアルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸塩、ロジン酸石鹸、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、ジエチルヘキル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。

[0141] カチオン界面活性剤としては、２－ビニルピリジン誘導体、ポリ４－ビニルピリジン誘導体等が挙げられる。

[0142] 両性界面活性剤としては、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、２－アルキル－Ｎ－カルボキシメチル－Ｎ－ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシン、その他イミダゾリン誘導体等が挙げられる。

[0143] ノニオン界面活性剤としては、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グリコール（アルコール）系が挙げられる。他の具体例としては、例えば、日信化学社製　商品名サーフィノール104、82、465、オルフィンSTG等が挙げられる。

[0144] 消泡剤としては、高酸化油系、グリセリン脂肪酸エステル系、フッ素系、シリコーン系

化合物等が必要に応じて用いられる。

[0145] これらのインク調製剤は、単独又は混合して用いられる。なお、本発明のインクセットに用いるインク組成物の表面張力は通常25～70mN／m、より好ましくは25～60mN／mである。また、本発明のインクセットのインク組成物の粘度は30mPa・s以下が好ましく、20mPa・s以下に調整することがより好ましい。

[0146] 本発明のインクセットに使用するインク組成物を製造するにあたり、添加剤等の各薬剤を溶解させる順序には特に制限はない。該組成物を調製するにあたり、用いる水はイオン交換水又は蒸留水等の不純物が少ないものが好ましい。さらに、必要に応じてメンブランフィルタ等を用いて精密濾過を行い、夾雑物を除いてもよい。特に、インクジェットプリンタ用のインクとして使用する場合には精密濾過を行うことが好ましい。精密濾過を行うフィルタの孔径は通常1～0．1μm、好ましくは、0．5～0．1μmである。

[0147] 本発明のインクセットに用いるインク組成物は、印捺、複写、マーキング、筆記、製図、スタンピング、又は記録（印刷）、特にインクジェット記録における使用に適する。また、本発明のインク組成物は、インクジェットプリンタのノズル付近における乾燥によっても結晶析出は起こりにくく、この理由によりプリンタヘッドの閉塞もまた起こりにくい。さらに本発明のインク組成物をインクジェット記録に用いた場合、水、光、オゾン、及び摩擦等に対する良好な耐性を有する、高品質で、色濃度の高い黄色の印捺物が得られる。

[0148] インクジェットプリンタにおいて、高精細な画像を供給することを目的に、高濃度のインクと低濃度のインクとの2種類のインクが1台のプリンタに装填されたものもある。その場合、本発明のインクセットで用いるイエローインク、マゼンタインク、及びシアンインクについて、高濃度のインク組成物と低濃度のインク組成物とをそれぞれ調製し、それらを併せてインクセットとして使用してもよい。このような同系色のインクを2色作成して高濃度インク及び低濃度インクとする場合、低濃度インクは特にフォトインクやライトインク等と呼ばれている。例えばマゼンタインクでは、高濃度インクはマゼンタインク、低濃度インクはフォトマゼンタインク、ライトマゼンタインク等と呼ばれている。このように同系色のインクで高濃度インクと低濃度インクとに分けて使い分ける場合、高

濃度のインク組成物と低濃度のインク組成物とのどちらか一方だけに式(6)、(7)、及び(1)の色素を用いてもよい。

さらに、本発明のインクセットに用いる色素は、シアン、マゼンタ、イエローの各色それぞれのインクについては、式(6)、(7)、及び(1)の色素を単独で使用する必要は無く、減法混色の基本3原色としての色相が著しく変化しない範囲、また本発明の効果を阻害しない範囲で必要に応じて別の色素をさらに加えてあってもよい。

また、減法混色の基本3色の他の色、例えばブラックインク、レッドインク(オレンジインクとも言う)、グリーンインク、ブルーインク(バイオレットインクとも言う)等を加えて、4色以上のインクセットとして用いることも可能である。

[0149] 本発明の着色体とは、本発明のインクセットにより着色された物質のことである。着色体の材質には特に制限はなく、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、着色されるものであればなんでもよく、これらに限定されない。着色法としては、インクジェットプリンタを使用したインクジェット記録方法が用いられる。

[0150] 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又は塗工する方法;多孔質シリカ、アルミナゾルや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。

これらの中でも空気中の酸化作用を持つガス、すなわちオゾンガスや酸化窒素ガス等に対して影響を受けやすいとされているのが、上記の多孔質シリカ、アルミナゾルや特殊セラミックス等を基材表面に塗工したインクジェット専用紙である。

インクジェット専用紙として例えば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ォトペーパー、スーパーフォトペーパー、及びマットフォトペーパー;セイコーエプソン(株)製、商品名写真用紙クリスピア(高光沢)、写真

用紙(光沢)、フォトマット紙;日本ヒューレット・パッカード(株)製、商品名アドバンスフォト用紙(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。

本発明のインクセットは上記の酸化作用を持つガスへの耐性、特にオゾンガス耐性が優れているため、このような多孔性白色無機顔料をインク受容層として有する被記録材への記録においても変退色の小さい優れた記録画像を与える。また、普通紙にも当然用いることができる。

[0151] 本発明のインクジェット記録方法で被記録材に記録するには、例えば上記のインク組成物が充填された容器をインクジェットプリンタの所定位置に装填し、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、インクセットであるシアンインク、マゼンタインク、イエローインクと共に、必要に応じて、グリーンインク、ブルー(又はバイオレット)インク、レッドインク(又はオレンジインク)、ブラックインク等を併用し得る。この場合、各色のインクは、それぞれの容器に注入され、それらの容器を、インクジェットプリンタの所定位置に装填して使用する。

インクジェットプリンタには、例えば機械的振動を利用したピエゾ方式;加熱により生ずる泡を利用したバブルジェット(登録商標)方式;等を利用したものがある。本発明のインクジェット記録方法は、いかなる方式であっても使用が可能である。

[0152] 本発明のインクセットは、高彩度で且つ減法混色の3原色として理想的な色相を有する。特にインクジェット専用紙や光沢紙に記録した画像の鮮明度、及び色濃度が高く、インクジェット記録方法に適した色相を有する。また、その記録画像の堅牢度、特に耐湿性、耐光性及び耐オゾンガス性が非常に高いことを特徴とする。

本発明のインクセットにおける各インク組成物は貯蔵中に沈澱、分離することがなく、保存安定性が極めて高い。また、各インク組成物をインクジェット記録に使用した場合、ノズル付近におけるインク組成物の乾燥による結晶析出は非常に起こりにくく、噴射器(インクヘッド)を閉塞することもない。本発明のインクセットにおける各インク組成物は連続式インクジェットプリンタを用い、比較的長い時間間隔においてインクを再循環させて使用する場合;又はオンデマンド式インクジェットプリンタにより断続的に使用する場合;等においても、物理的性質の変化を起こさない。

実施例

[0153] 以下に本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、本文中「部」及び「%」とあるのは、特別に記載のない限りそれぞれ質量基準である。また、反応や、晶析等の工程は、特に断りの無い限り、いずれも撹拌下に行った。

[0154] [色素合成例1]

(工程1)

銅トリベンゾ(2, 3－ピリド)ポルフィラジン[上記式(30)におけるA、B、C、Dのうち1．0がピリジン環で残り3．0がベンゼン環で表される混合物]の合成。

四つ口フラスコに、スルホラン250部、フタルイミド12．3部、キノリン酸15．0部、尿素72．0部、塩化銅(II)・二水和物(純度97．0%)8．8部、モリブデン酸アンモニウム1．0部を加え、200℃まで昇温し、同温度で5時間保持した。反応終了後65℃まで冷却し、メタノール200部投入し、結晶を濾過した。得られた結晶をメタノール150部、続いて温水200部で洗浄、乾燥し、ウェットケーキ72．2部を得た。得られたウェットケーキ全量を5%塩酸500部中に投入し、60℃に昇温し、同温度で1時間保持した。結晶を濾過し水200部で洗浄した。次いで、得られたウェットケーキ全量を10%アンモニア水500部中に投入し、60℃で1時間保持し、結晶を濾過した後、水300部、メタノール100部で洗浄し、ウェットケーキ33．6部を得た。得られたウェットケーキを80℃で乾燥し、銅トリベンゾ(2, 3－ピリド)ポルフィラジンと銅ジベンゾビス(2, 3－ピリド)ポルフィラジンとの混合物20．0部を青色結晶として得た。ピリジン中でのλ maxは655．0nmであった。

[0155] (工程2)

銅トリベンゾ(2, 3－ピリド)ポルフィラジントリスルホニルクロリド(上記式(8)におけるA、B、C、Dのうち1．0がピリジン環で残り3．0がベンゼン環であり、qが3．0である混合物)の合成。

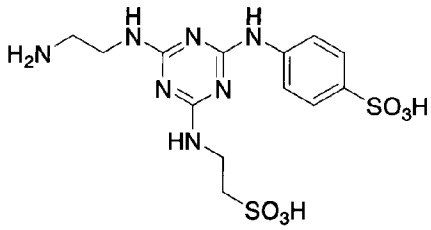
クロロスルホン酸46．2部中に撹拌しながら60℃以下で、上記色素合成例1の(工程1)で得られた銅トリベンゾ(2, 3－ピリド)ポルフィラジンと銅ジベンゾビス(2, 3－ピリド)ポルフィラジンとの混合物5．8部を徐々に仕込み、140℃で4時間反応を行った。次に反応液を70℃まで冷却し、塩化チオニル17．9部を30分間かけて滴下し、70℃で3時間反応を行った。反応液を30℃以下に冷却し、氷水800部中にゆっくりと注

ぎ、析出している結晶を濾過し、冷水200部で洗浄し、銅トリベンゾ(2，3－ピリド)ポルフィラジントリスルホニルクロリドのウェットケーキ40．1部を得た。

[0156] (工程3)

下記式(44)で表される化合物(上記式(9)におけるXが4－スルホアニリノ、Yが2－スルホエチルアミノ、Eがエチレンである化合物)の合成。

[0157] [化38]



(44)

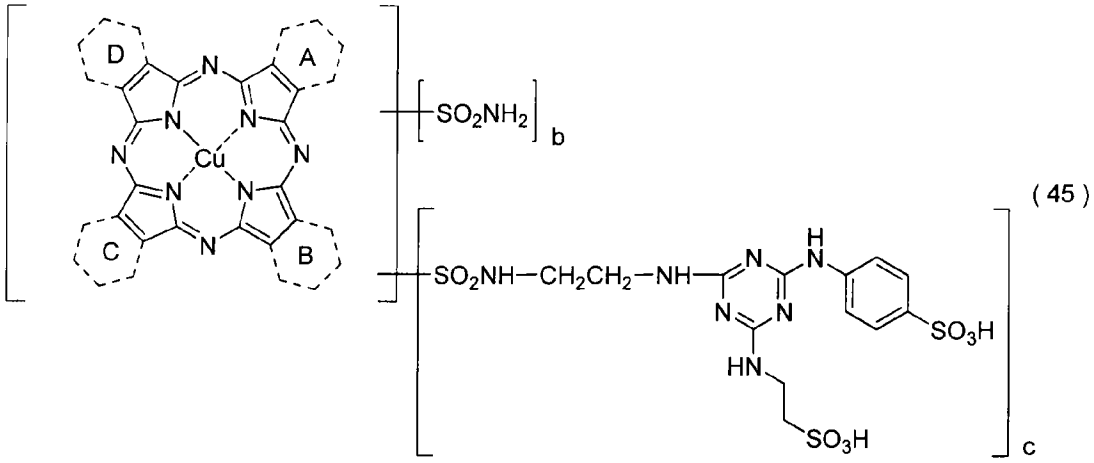
[0158] 氷水330部中に塩化シアヌール18．4部、レオコールTD－90(商品名、界面活性剤、ライオン株式会社製)0．2部を添加し、10℃以下で30分間撹拌した。次に4－スルホアニリン(純度99．3%)17．4部を添加し、10%水酸化ナトリウム水溶液を用いてpH2．6～3．0としながら0～5℃で1時間、pH3．0～3．5としながら0～5℃で1時間、25～30℃で1時間反応を行った。次に反応液に2－スルホエチルアミン12．6部添加し、10%水酸化ナトリウム水溶液を用いてpH7．0～8．0としながら25℃で2時間反応を行った。次いで、氷250部を添加し、0℃まで冷却し、エチレンジアミン60部を5℃以下に保持しながら滴下した。その後、室温で一晩撹拌した後、濃塩酸を用いてpH1．0に調節した。この間氷を添加しながら、10～15℃を保持した。このとき液量は980部であった。この反応液に塩化ナトリウム190部を添加し、30分撹拌し結晶を析出させた。析出した結晶を濾過しウェットケーキ70．6部を得た。得られたウェットケーキをビーカーに入れ水280部を加え10%水酸化ナトリウム水溶液を用いてpH9．0として溶解させた。このとき液量は400部であった。この反応液に濃塩酸を用いてpH1．0に調節し、塩化ナトリウム80部を添加し、30分撹拌し結晶を析出させた。析出した結晶を濾過しウェットケーキ110．1部を得た。得られたウェットケーキをビーカーに入れメタノール260部、水26部を加え50℃で1時間撹拌した後、濾過してウェットケーキ89．1部を得た。得られたウェットケーキを乾燥させ、白色粉末49．3部

を得た。

[0159] （工程4）

下記式(45)で表される化合物（上記式(7)におけるA、B、C、Dのうち1．0がピリジン環で残り3．0がベンゼン環であり、Eがエチレン、Xが4－スルホアニリノ、Yが2－スルホエチルアミノであり、bが2．36、及びcが0．64である化合物）の合成。

[0160] [化39]



(45)

[0161] 氷水50部中に上記色素合成例1の（工程2）で得られた銅トリベンゾ(2，3－ピリド)ポルフィラジントリスルホニルクロリドのウェットケーキ40．1部を加え、5℃以下で撹拌懸濁した。10分後、10℃以下を保持しながら、28％アンモニア水2部、水60部中に上記式(44)で表される化合物3．0部溶解させたものを注加し、28％アンモニア水を添加しながら、pH9．0を保持した。同pHを保持したまま、1時間かけて20℃まで昇温し、同温度で8時間保持した。この時の液量は620部であった。反応液を50℃に昇温し、塩化ナトリウム93部（対液15％）を加え30分撹拌した後、20分かけてpH2．0に調節した後、濾過、10％塩化ナトリウム水溶液100部で洗浄し、ウェットケーキ42．1部を得た。得たウェットケーキを水360部、25％水酸化ナトリウム溶液を用いて、pH9．0に調節し溶解した。このときの液量は400部であった。溶解液を50℃に昇温し、塩化ナトリウム60部（対液15％）を加え30分撹拌した後、20分かけてpH1．0に調節した後、濾過、10％塩化ナトリウム水溶液100部で洗浄し、遊離酸として式(45)で表される化合物のナトリウム塩のウェットケーキ41．2部を得た。得られたウェットケーキをメタノール255部、水45部を加えて50℃で1時間撹拌した後、濾過してウェットケ

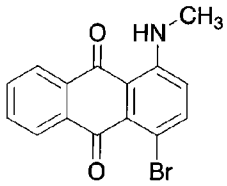
ーキ21．2部を得た。乾燥し、青色粉末としてシアン色素10．1部得た。この粉末の銅分、無機分から平均分子量1082．8を算出した。この色素の水溶液中でのλmaxは602．7nmであった。

[0162] ［色素合成例2］

（工程1）

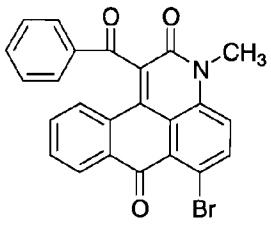
キシレン360部中に、下記式（38）で表される化合物94．8部、炭酸ナトリウム3．0部、ベンゾイル酢酸エチルエステル144．0部を順次加えて昇温し、140～150℃の温度で8時間反応を行った。その間、反応で生成するエタノールと水をキシレンと共沸させながら系外へ留出させ、反応を完結させた。次いで、冷却し、30℃にてメタノール240部を添加して30分撹拌後、析出固体を濾取した。得られた固体をメタノール360部で洗浄後、乾燥して、下記式（39）で表される化合物124．8部を淡黄色針状結晶として得た。

[0163] ［化40］



(38)

[0164] ［化41］



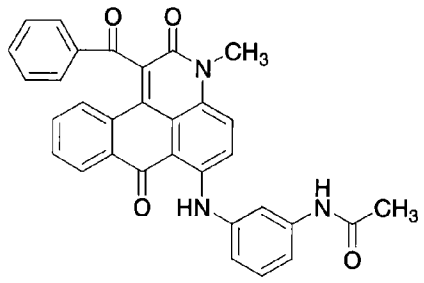
(39)

[0165] （工程2）

N，N―ジメチルホルムアミド300．0部中に、上記式（39）で表される化合物88．8部、メタアミノアセトアニリド75．0部、酢酸銅一水和物24．0部、及び炭酸ナトリウム12．8部を順次加えて120～130℃に昇温し、3時間反応を行った。反応液を約50℃に冷却し、メタノール120部を添加して30分撹拌した。析出固体を濾取し、メタノール

500部、次いで80℃の温水で洗浄した後、乾燥することにより下記式(40)で表される化合物79．2部を青味赤色結晶として得た。

[0166] [化42]

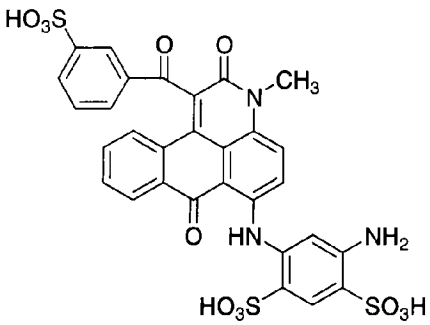


(40)

[0167] (工程3)

98%硫酸130部に、水冷しながら28%発煙硫酸170部を添加して、12%発煙硫酸300部を調製した。水冷下、上記式(40)で表される化合物51．3部を50℃以下で添加した後、85～90℃へ昇温し、4時間反応を行った。氷水600部中に反応液を添加し、その間氷を加えながら発熱による液温の上昇を40℃以下に保持した。さらに水を加えて液量を1000部とした後、濾過して、不溶解物を除去した。得られた母液に温水を加えて1500部とし、液温を60～65℃に保ちながら、塩化ナトリウム300部を添加して2時間撹拌し、析出した結晶を濾取した。20%塩化ナトリウム水溶液300部で洗浄し、よく水分を絞って下記式(41)で表される化合物59．2部を含むウェットケーキ100．3部を赤色結晶として得た。

[0168] [化43]



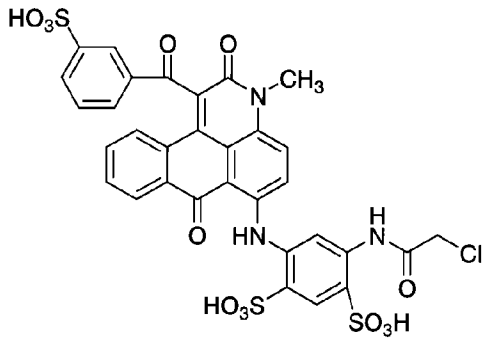
(41)

[0169] (工程4)

水1000部中に、上記色素合成例2の(工程3)で得た式(41)のウェットケーキ1300部、25%水酸化ナトリウム500部を加え、完全に溶解させた。この化合物の純度は

、ジアゾ分析法により24．35％であった。水20部にこの溶液64部を加え氷冷しながら液温を10℃以下とした。ここへクロロアセチルクロリド5．8部を加えて、10℃にて、pH2．5に保ちながら30分撹拌した。pHの調整は25％水酸化ナトリウム水溶液で行った。この反応液を50～60℃とし、塩化ナトリウム20部を添加、撹拌し、析出した結晶を濾取した。22％塩化ナトリウム水溶液100部で洗浄し、よく水分を絞り下記式(42)で表される化合物のナトリウム塩のウェットケーキ34部を得た。

[0170] [化44]

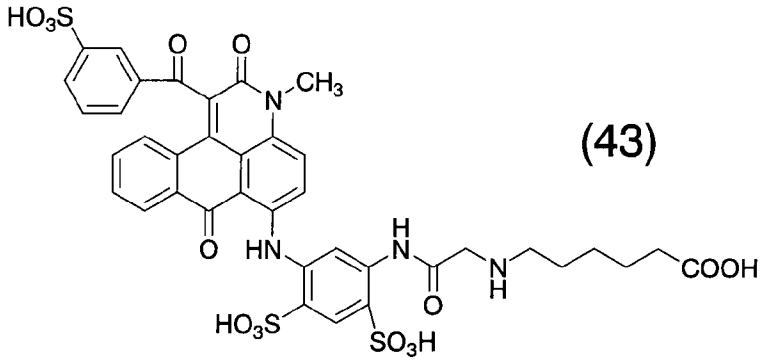


(42)

[0171] (工程5)

上記色素合成例2の(工程4)で得られた式(42)で表される化合物17部を含むウェットケーキを総量89部となるように水に加えて溶解させた。60℃へ昇温し、pH10で、6－アミノヘキサン酸13部を添加し30分撹拌した。pHの調整は25％水酸化ナトリウム水溶液で行った。液温50～55℃にて、35％塩酸でpH0．5へ調整し、塩化アンモニウム30部を添加、撹拌し、析出した固体を濾取した。23％塩化アンモニウム水溶液100部で洗浄し、得られたウェットケーキをメタノール100部の液中に加え、過熱撹拌し、得られた固体を濾過した後、メタノールで洗浄、乾燥し、下記式(43)で表されるマゼンタ色素のアンモニウム塩16部を赤色固体として得た。この色素の水溶液中でのλmax(最大吸収波長)は531nmであった。

[0172] [化45]



(43)

[0173] [色素合成例3]

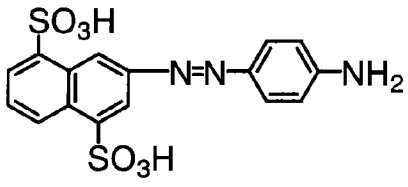
(工程1)

2－アミノナフタレン－4，8－ジスルホン酸30．3部を水酸化ナトリウムでpH6に調整しながら水200部に溶解し、次いで亜硝酸ナトリウム7．2部を加えた。この溶液を0～10℃で、5%塩酸300部中に30分間かけて滴下した後、10℃以下で1時間撹拌してジアゾ化反応を行い、ジアゾ反応液を調製した。

一方、アニリン9．3部を、130部の水、10．4部の重亜硫酸ナトリウム及び8．6部の35%ホルマリンを用いて、常法によりメチル－ω－スルホン酸誘導体とした。

得られたメチル－ω－スルホン酸誘導体を、先に調製したジアゾ反応液中に加え、0～15℃、pH2～4で5時間撹拌した。反応液を水酸化ナトリウムでpH11とした後、同pHを維持しながら80～95℃で5時間撹拌し、さらに100部の塩化ナトリウムを加えて塩析し、析出固体を濾取することにより下記式(36)で表される化合物100部をウェットケーキとして得た。

[0174] [化46]



(36)

[0175] (工程2)

250部の氷水中にライオン社製、商品名：レオコールTD90(界面活性剤)0．10部を加えて激しく撹拌し、その中に塩化シアヌール12．9部を添加して0～5℃で30分

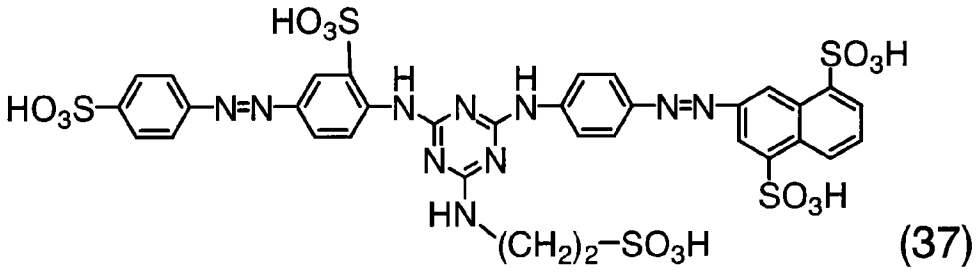
間撹拌し、懸濁液を得た。

続いて式(17)で表される化合物25．0部を水200部に溶解し、この溶液に上記の懸濁液を30分間かけて滴下した。滴下終了後pH5～7、0～15℃で6時間撹拌し、反応液を得た。

[0176] (工程3)

上記色素合成例3の(工程1)で得られた上記式(36)で表される化合物100部のウェットケーキを水300部に溶解し、上記色素合成例3の(工程2)で得た反応液に30分間かけて滴下した。滴下終了後pH6～7、25～50℃で6時間撹拌し、タウリン26．3部を加え、pH7～9、75～90℃で3時間撹拌した。得られた反応液を20～25℃まで冷却後、この反応液にアセトン800部を加え、20～25℃で1時間撹拌した。析出固体を濾取することによりウェットケーキ120．0部を得た。このウェットケーキを80℃の熱風乾燥機で乾燥することにより、下記式(37)で表されるイエロー色素50．0部をナトリウム塩として得た。この色素の水溶液中でのλmax(最大吸収波長)は382nmであった。

[0177] [化47]



(37)

[0178] [(A)インク組成物の調製及びインクセットの作成]

下記表4に示した組成に基づき、各成分を常温において混合することによりインク組成物を調製し、0．45μmのメンブランフィルタで濾過することによりそれぞれのインクジェット記録用水性インク組成物を得た。表4に記載した数値は、いずれも質量部数である。なお、表4中で使用した水は、希釈用途のものを含めていずれもイオン交換水を使用した。また、インク組成物のpHが8～10、総量100部になるように水及び2．5%水酸化ナトリウム水溶液、又は水及び2．8%アンモニア水を加えた。

色素合成例1の（工程4）で得られた式（45）で表されるシアン色素を用いたインク組成物をＣ－03とする。色素合成例2の（工程5）で得られた式（43）で表されるマゼンタ色素を用いたインク組成物をＭ－02とする。色素合成例3の（工程3）で得られた式（37）で表されるイエロー色素を用いたインク組成物をＹ－01とする。色素合成例2の（工程3）で得られた式（41）で表されるマゼンタ色素を用いたインク組成物をＭ－１２とする。これらのインク組成物を下記表5で示す組み合わせとし、発明の実施例1のインクセットを作成し、インクジェット記録を行い、記録画像の評価を行った。結果を下記表6及び7に示す。

[0179] [表4]

	Y-01	M-02	C-03	M-12
式（３７）	3.5			
式（４３）		6.0		
式（４５）			5.0	
式（４１）				6.0
グリセリン	5.0	5.0	5.0	5.0
尿素	5.0	5.0	5.0	5.0
Ｎ－メチル－２－ピロリドン	4.0	4.0	4.0	4.0
イソプロピルアルコール	3.0	3.0	3.0	3.0
ブチルカルビトール	2.0	2.0	2.0	2.0
サーフィノール１０４ＰＧ５０	0.1	0.1	0.1	0.1
２．５％ＮａＯＨ＋水	77.4		75.9	
２．８％アンモニア水＋水		74.9		74.9

[0180] [表5]

	イエロー	マゼンタ	シアン
実施例１	Ｙ－０１	Ｍ－０２	Ｃ－０３
比較例１	Ｙ－０１	Ｍ－１２	Ｃ－０３

[0181] [（B）インクジェットプリント]

インクジェットプリンタ（キヤノン社製　Pixus　iP3100）を用いて、多孔性白色無機物を含有するインク受像層を有する2種類の光沢紙にインクジェット記録を行った。インクジェット記録の際、印刷濃度が数段階の諧調が得られるように画像パターンを作り印字物を作成し、これを試験片とした。なお使用した光沢紙は以下の通りである。

光沢紙1：キヤノン社製　商品名プロフェッショナルフォトペーパー

PR－101

光沢紙2：エプソン社製　商品名クリスピア

光沢紙3:HP社製　商品名アドバンスフォトペーパー

[0182] [(C)記録画像の耐オゾンガス性試験]

上記(B)インクジェットプリントの項に記載したようにして作成した試験片をオゾンウェザーメーター(スガ試験機社製)を用いてオゾン濃度10ppm、湿度60%RH、温度24℃の環境下に8時間放置した。記録紙を測色システム(GRETAG SPM50:GRETAG社製)を用いて測色し、(D値)1.0～1.2の記録紙の試験前後の色差(ΔE)を測色し、評価を行った。

結果を下記表6に示す。なお、表6中の各数値は、上記ΔEを表す。この数値は、小さいほど良好な結果である。

[0183] [(D)記録画像の耐湿性試験]

光沢紙1乃至3にプリントして作成した試験片を恒温恒湿器(応用技研産業社製)を用いて30℃、80%RHで168時間放置した。D値が1.7付近の試験前後のブリード性を目視にて判定し、3段階で評価した。

○:滲みなし

△:わずか滲みあり

×:大きく滲みあり

結果を下記表7に示す。

[0184] [表6]

光沢紙1

	単色			混合色			
	イエロー	マゼンタ	シアン	オレンジ	グリーン	ブルー	ブラック
実施例1	2.3	7.9	4.0	4.5	3.6	9.6	5.9
比較例1		78.8		66.7	3.4	55.9	58.1

光沢紙2

	単色			混合色			
	イエロー	マゼンタ	シアン	オレンジ	グリーン	ブルー	ブラック
実施例1	1.5	5.5	2.5	2.0	4.7	4.5	3.8
比較例1		80.1		59.8	4.6	51.9	50.5

光沢紙3

	単色			混合色			
	イエロー	マゼンタ	シアン	オレンジ	グリーン	ブルー	ブラック
実施例1	1.9	4.0	3.1	1.5	4.9	4.6	4.3
比較例1		74.5		56.5	4.5	48.7	44.5

[0185] 表6より、耐オゾン性試験における本発明のインクセットの混合色の色差(ΔE)は、

全ての光沢紙において、単色のイエロー、マゼンタ及びシアンインク組成物と同等であり、極めて良好な耐オゾン性を示した。また、本発明のマゼンタ色素を比較例1のものに変更すると、インクセットのマゼンタを混合する色（オレンジ、ブルー、ブラック）の色差が著しく大きくなり、本発明のマゼンタ色素を含むインクセットの耐オゾンガス性が極めて良好であることが分かる。

[0186] [表7]

光沢紙１

	インクセット			
	オレンジ	グリーン	ブルー	ブラック
実施例１	○	○	○	○
比較例１	○	○	○	△○

光沢紙２

	インクセット			
	オレンジ	グリーン	ブルー	ブラック
実施例１	○	○	○	○
比較例１	×	○	○	×

光沢紙３

	インクセット			
	オレンジ	グリーン	ブルー	ブラック
実施例１	○	○	○	○
比較例１	○	○	○	△

[0187] 表7の結果より、本発明のインクセットの混合色は、いずれの光沢紙を用いた場合においても、比較例1のインクセットの混合色と比較して滲みが認められず、極めて良好な耐湿性を有することが判明した。

[0188] 上記の結果から、本発明の少なくともマゼンタ及びシアンの2色、好ましくはイエローインク組成物を加えた3色のインク組成物から構成されるインクセットは、優れた耐オゾン性と耐湿性とを有する画像を与えるインクセットであることが明らかであり、減色混法でカラー画像を表すインクジェット記録方法に用いるインクセットとして極めて優れたものであると言える。

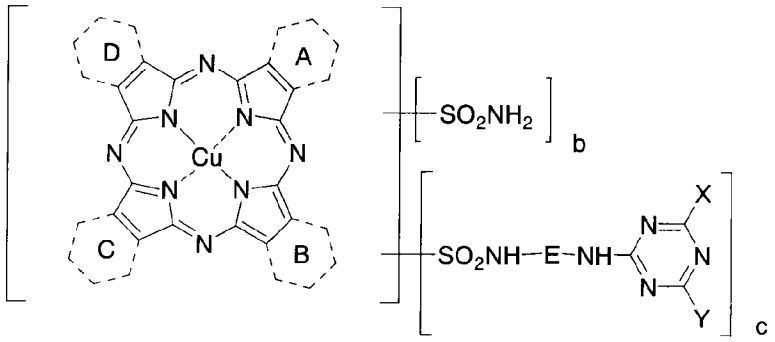
産業上の利用可能性

[0189] 本発明のインクセットで記録される画像は、堅牢性、特に耐オゾン性及び耐湿性が高く、減色混法でフルカラー画像を表すインクジェット記録方法に用いるインクセットとして、インクジェットインク用途に好適に用いられる。

請求の範囲

[1] 少なくともシアンインク組成物及びマゼンタインク組成物の2種のインク組成物から構成される、少なくとも2色のインクセットであって、該シアンインク組成物が含有するシアン色素が下記式(7)で表される色素又はその塩であり、該マゼンタインク組成物が含有するマゼンタ色素が下記式(6)で表される色素又はその塩であるインクジェット記録用インクセット。

[化1]



(7)

[式(7)中、環A乃至Dは、それぞれ独立にベンゼン環又は6員環の含窒素複素芳香環を表し、少なくとも1つは含窒素複素芳香環であり、残りの少なくとも1つはベンゼン環であり、

Eはアルキレン基を表し、

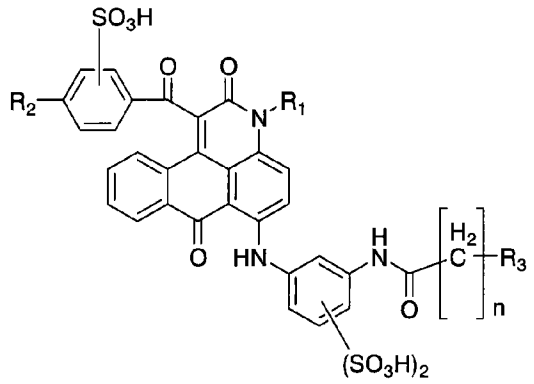
Xは、少なくとも1つのスルホ基、カルボキシ基、又はリン酸基を置換基として有するアニリノ基又はナフチルアミノ基であり、該アニリノ基又はナフチルアミノ基は、さらにスルホ基、カルボキシ基、リン酸基、スルファモイル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、モノ又はジアリールアミノ基、アセチルアミノ基、ウレイド基、アルキル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基、及びアルキルチオ基から成る群から選択される1種又は2種以上の置換基で置換されてもよく、

Yはアミノ基;ヒドロキシ基;スルホ基、カルボキシ基、リン酸基、スルファモイル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ヒドロキシアルコキシ基、アミノ基、モノ－又はジ－アルキルアミノ基、モノ－又はジ－アリールアミノ基、アセチルアミノ基、ウレ

イド基、アルキル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基、及びアルキルチオ基から成る群から選択される1種又は2種以上の置換基を有してもよい、モノ若しくはジアルキルアミノ基又は含窒素複素環基;を表し(但し、Yがアミノ基又はヒドロキシ基であり、且つXが置換アニリノ基である組み合わせを除く。)、

bは0～2．9の数であり、cは0．1～3の数であり、且つb及びcの和は1～3である。]

[化2]



(6)

[式(6)中、

nは1～3の整数を表し、

R_1は水素原子;アルキル基;ヒドロキシ低級アルキル基;シクロヘキシル基;モノ若しくはジアルキルアミノアルキル基;又はシアノ低級アルキル基;を表し、

R_2は水素原子又はメトキシ基を表し、

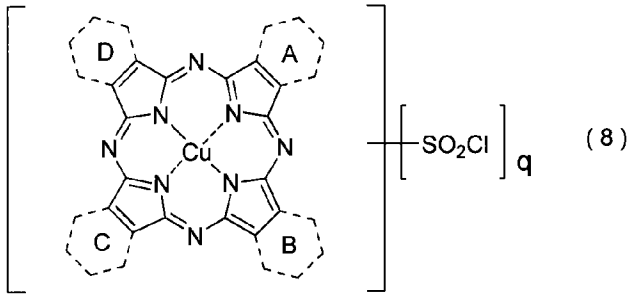
R_3はスルホ基、カルボキシ基、アルコキシ基、カルバモイル基、シアノ基、アルキル基、アニリノ基、フェノキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、及びメルカプト基よりなる群から選択される基で置換されたアニリノ基、若しくは無置換アニリノ基;スルホ基、カルボキシ基、アルコキシ基、カルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アニリノ基、フェノキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、及びフェニル基よりなる群から選択される基で置換されたモノ若しくはジアルキルアミノ基、若しくは無置換モノ若しくはジアルキルアミノ基;スルホ基、カルボキシ基、アルコキシ基、カルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アルキル基、アニリノ基、フェノキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、及びメルカプト基よりなる群から選択される基で置換されたフェニルチオ基、若しくは無置換フェニルチオ基;スルホ基、カルボキシ基、アルコキシ基、カルボニル基、カルバモイル

基、シアノ基、アニリノ基、フェノキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、及びフェニル基よりなる群から選択される基で置換されたアルキルチオ基、若しくは無置換アルキルチオ基;メチル基、メトキシ基、若しくはカルボキシ基で置換されたスルホアニリノ基;カルボキシ置換ヒドロキシアニリノ基;スルホ基で置換されたナフチルアミノ基、若しくは無置換ナフチルアミノ基;スルホ基、カルボキシ基、アセチルアミノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、フェノキシ基、及びフェニル基よりなる群から選択される基で置換されたフェノキシ基、若しくは無置換フェノキシ基;モノアルキルアミノアルキルアミノ基;ジアルキルアミノアルキルアミノ基;ヒドロキシ基;メルカプト基;又はアミノ基;を表し、

R_1乃至R_3で表される上記全ての基及び置換基が水素原子を有する場合、該水素原子は、水素原子以外の基で置換されてもよい。]

[2] 前記シアンインク組成物が含有する前記式(7)で表されるシアン色素が、下記式(8)で表される化合物と下記式(9)で表される有機アミンとを、アンモニア又はアンモニア発生源の存在下で反応させることによって得られる色素又はその塩である請求項1に記載のインクジェット記録用インクセット。

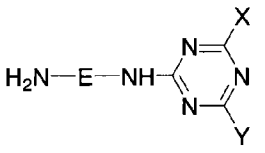
[化3]



(8)

[式(8)中、環A乃至Dは、式(7)におけるのと同じ意味を表し、またqは1乃至3の数である。]

[化4]

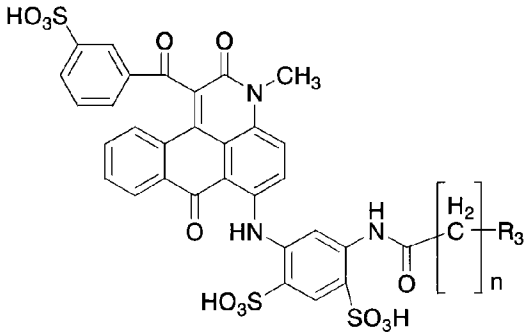


(9)

[式(9)中、E、X、及びYは、式(7)におけるのと同じ意味を表す。]

[3] 前記式(6)で表されるマゼンタ色素又はその塩が、下記式(10)で表される色素又はその塩である請求項1に記載のインクジェット記録用インクセット。

[化5]

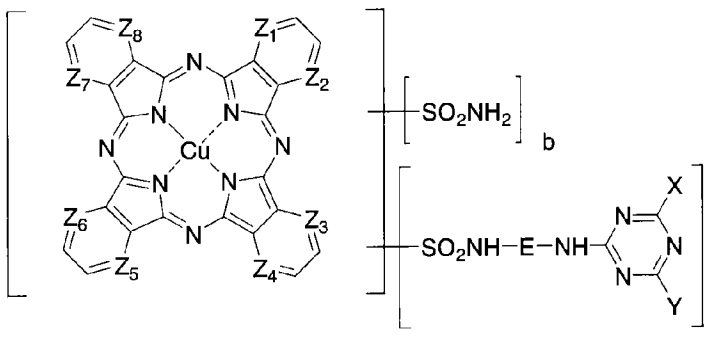


(10)

[式(10)中、n及びR_3は、式(6)におけるのと同じ意味を表す。]。

[4] 前記シアンインク組成物が含有する前記式(7)で表されるシアン色素又はその塩が、下記式(11)で表される色素又はその塩である請求項1又は2に記載のインクジェット記録用インクセット。

[化6]



(11)

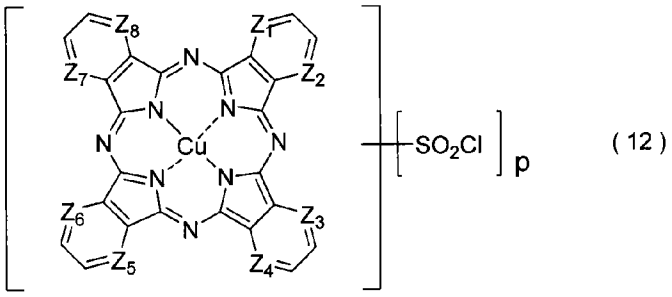
[式(11)中、Z_1乃至Z_8はそれぞれ独立して窒素原子又はCHを表すが、Z_1とZ_2;Z_3と

Z_4;Z_5とZ_6;及びZ_7とZ_8;の4つの組み合わせのうち、少なくとも1つはCH同士の組み合わせであり、且つ窒素原子同士の組み合わせは無く、また、4つの組み合わせの全てがCHであることは無く、

E、X、Y、b、及びcは式(7)におけるのと同じ意味を表す。]

[5] 前記式(8)で表される化合物が、下記式(12)で表される化合物である請求項1、2、又は4に記載のインクジェット記録用インクセット、

[化7]



(12)

[式(12)中、Z_1乃至Z_8は式(11)におけるのと同じ意味を表し、またpは1～3の数である。]

[6] 前記シアンインク組成物の総質量中における、シアン色素の総含有量が2.0～6.0質量%である請求項1乃至5のいずれか一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

[7] 前記マゼンタインク組成物の総質量中における、マゼンタ色素の総含有量が1.0～8.0質量%である請求項1乃至6のいずれか一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

[8] 前記シアンインク組成物及び前記マゼンタインク組成物の2種のインク組成物に、イエローインク組成物を加えた3種のインク組成物から構成される、3色の請求項1に記載のインクジェット記録用インクセット。

[9] 前記イエローインク組成物の総質量中における、イエロー色素の総含有量が1.0～5.0質量%である請求項8に記載のインクジェット記録用インクセット。

[10] 請求項1乃至9のいずれか一項に記載のインクセットを用い、該インクセットの各イ

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。

[11] 前記被記録材が情報伝達用シートである請求項10に記載のインクジェット記録方法。

[12] 前記情報伝達用シートが普通紙又は多孔性白色無機物を含有するインク受像層を有するものである請求項11に記載のインクジェット記録方法。

[13] 請求項1乃至9のいずれか一項に記載のインクセットにより着色された着色体。

[14] 着色がインクジェットプリンタによりなされた請求項13に記載の着色体。

[15] 請求項1乃至9のいずれか一項に記載のインクセットを含有する容器が装填されたインクジェットプリンタ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/055936

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09D11/00(2006.01)i, *B41J2/01*(2006.01)i, *B41M5/00*(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)
C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00

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 1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA/REGISTRY(STN), CAplus(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 2007/116933 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd., Nippon Kayaku Fukuyama Co., Ltd.), 18 October, 2007 (18.10.07), Claims & EP 2017309 A1 & CA 2648734 A & KR 10-2008-0109790 A	1-15
A	JP 2007-277416 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 25 October, 2007 (25.10.07), Claims (Family: none)	1-15
A	JP 2006-63329 A (Canon Inc.), 09 March, 2006 (09.03.06), Claims & US 2006/0119683 A1 & EP 1783181 A1 & WO 2006/011658 A1 & CN 101006143 A	1-15

☒ 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	Date of mailing of the international search report
12 June, 2009 (12.06.09)	23 June, 2009 (23.06.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/055936

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-105135 A (Seiko Epson Corp.), 21 April, 2005 (21.04.05), Claims & US 2005/0115458 A1	1-15
E,A	WO 2009/060654 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 14 May, 2009 (14.05.09), Claims (Family: none)	1-15

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０５５９３６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D11/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９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), CAplus(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 2007/116933 A1（日本化薬株式会社、株式会社日本化薬福山）2007.10.18 請求の範囲 & EP 2017309 A1 & CA 2648734 A & KR 10-2008-0109790 A	1-15
A	JP 2007-277416 A（日本化薬株式会社）2007.10.25 請求の範囲 （ファミリーなし）	1-15

☑　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 １２．０６．２００９	国際調査報告の発送日 ２３．０６．２００９
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　４Ｖ　３７７１ 桜田　政美 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

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	JP 2006-63329 A（キヤノン株式会社）2006.03.09 特許請求の範囲 & US 2006/0119683 A1 & EP 1783181 A1 & WO 2006/011658 A1 & CN 101006143 A	1-15
A	JP 2005-105135 A（セイコーエプソン株式会社）2005.04.21 特許請求の範囲 & US 2005/0115458 A1	1-15
E,A	WO 2009/060654 A1（日本化薬株式会社）2009.05.14 請求の範囲 （ファミリーなし）	1-15