

(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
2001年4月19日 (19.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/27206 A1

(51) 国際特許分類: C09B 25/00, C09D 11/00

(MATSUZAKI, Yoriaki) [JP/JP]. 大熊 正 (OKUMA, Tadashi) [JP/JP]. 高後 修 (KOHGO, Osamu) [JP/JP]. 藤井 謙一 (FUJII, Ken'ichi) [JP/JP]. 大井 龍 (OI, Ryu) [JP/JP]. 酒井由香里 (SAKAI, Yukari) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/06946

(22) 国際出願日: 2000年10月5日 (05.10.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(74) 代理人: 最上正太郎(MOGAMI, Shotaro); 〒107-0052 東京都港区赤坂一丁目8番1号 永谷シティプラザ201号 Tokyo (JP).

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平11/288045 1999年10月8日 (08.10.1999) JP
特願2000/45852 2000年2月23日 (23.02.2000) JP

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

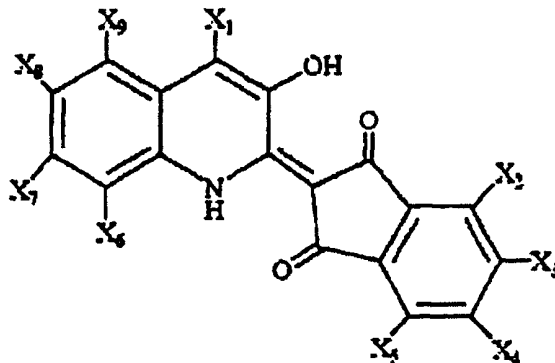
(72) 発明者; および

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松崎頼明

(54) Title: QUINOPHTHALONE COMPOUNDS AND WATER-BASED INK CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: キノフタロン化合物及びそれを用いた水性インク



(1)

(57) Abstract: Quinophthalone compounds represented by formula (1); and a water-based ink containing any of the compounds which is useful as an ink-jet recording fluid excellent in light resistance and storage stability. In at least one of X₁ to X₉ is -Z(CH₂)_nSO₃Y and the remainder each independently is hydrogen, halogeno, carboxy, alkoxy carbonyl, aminocarbonyl, alkylaminocarbonyl, -SO₃Y, or -Z(CH₂)_nSO₃Y; Z is oxygen or sulfur; n is 1 to 4; and Y is hydrogen, an alkali metal, an alkaline earth metal, or an ammonium salt residue.

[続葉有]

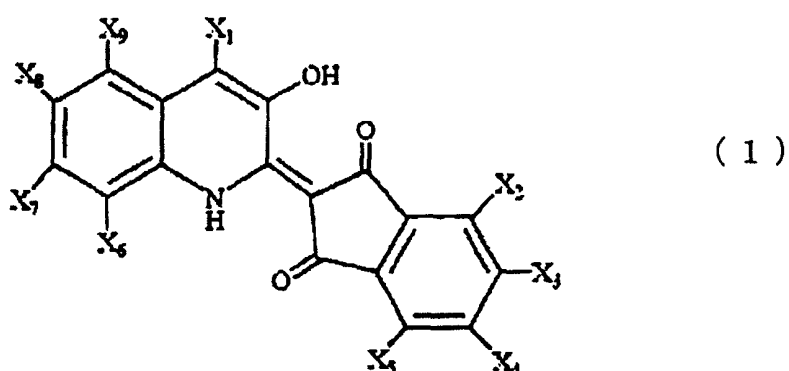


WO 01/27206 A1



(57) 要約:

下記式（１）で表されるキノフタロン化合物、及び当該化合物を用いた耐光性、保存安定性に優れたインクジェット記録液として有用な水性インクを提供する。



（式中、 $X_1 \sim X_8$ の少なくとも一つは、 $-Z(CH_2)_nSO_3Y$ 基であり、他は各々独立に、H、ハロゲン、カルボキシル、アルコキシカルボニル、アミノカルボニル、アルキルアミノカルボニル、 $-SO_3Y$ 基、又は $-Z(CH_2)_nSO_3Y$ 基である。ZはO又はS、nは1～4、YはH、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアンモニウム塩残基である。）

明 細 書

キノフタロン化合物及びそれを用いた水性インク

技術分野

本発明は、キノフタロン化合物、高耐光性を有するイエロー色の新規な水溶性
5 キノフタロン染料、繊維染色用、各種インク、特にインクジェット記録方式及び
その記録液に好適なキノフタロン染料及びそれを用いた水性インクに関する。

背景技術

筆記用具またはインクジェット記録方式等の記録用に用いられている水性イン
クは、基本的に染料、水及び有機溶剤から構成されるが、臭気、人体及び周辺環
10 境への安全性の配慮から、水を主溶媒とする水性インクが主流となっている。ま
た、染料としては、一般的に、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、及び直接性
染料等の水溶性染料が使用される。

これらの染料及び水性インクには様々な特性が要求されている。特に、インク
ジェット記録方式の記録液に用いられる水性インクには、以下に示される様々な
15 要求特性が挙げられる。すなわち、

- (1) インクの粘度、表面張力、比電導度、密度、pH等の物性値が適当である
こと、
- (2) インクの長期保存安定性が良好であること、
- (3) 溶解成分の溶解安定性が高く、ノズルを目詰まりさせないこと、
- 20 (4) 被記録材での速乾性が良好であること、
- (5) 記録画像が鮮明性であり、耐光性、耐水性が良好であること、
等である。

しかし、これらの要求特性の全てを満足できるまでには至っていないのが現状
である。特にイエロー染料は、一般に水溶性アゾ染料が用いられているが、アゾ
25 結合が光に対して不安定なため、印刷後のイエロー色の耐光性が悪い。

インクの耐光性を向上させるために、顔料を染料として用いるインク、油溶性

染料を染料として用いるインク等が検討されている。

しかし、顔料を用いた場合には分散安定性が悪く保存安定性が不良であったり、ノズルの目詰まりを引き起こす等の問題があった。また、油溶性染料を用いた場合には、有機溶剤を用いているため臭気等の環境衛生等に問題があった。

- 5 特にインクジェット記録方式に用いられるインクの諸特性においては、染料固有の特性に影響されるところが大きく、これら諸条件を満たす染料の創出が極めて重要である。

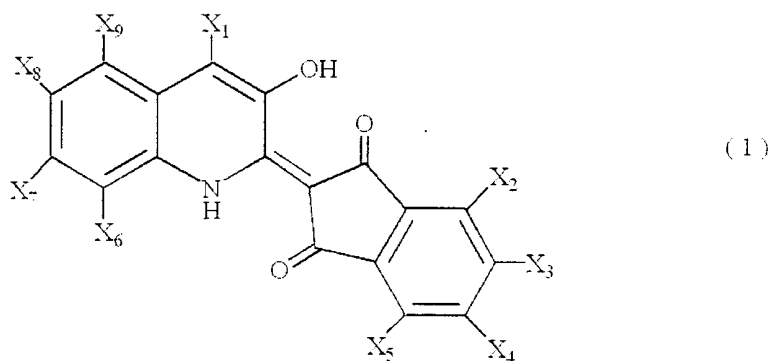
本発明の目的は、耐光性、水溶性に優れたキノフタロン化合物、及び、それを用いた保存安定性、耐光性に優れたインクジェット記録方式の記録液等として有
10 用な水性インクを提供することである。

発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに到った。

- すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表されるキノフタロン化合物に関する
15 るものであり、また、該キノフタロン化合物の染料としての用途及び該染料を含有する水性インクに関するものである。

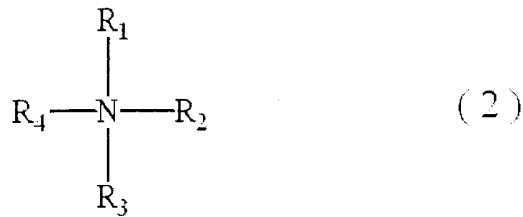
(1) 一般式(1)



- {式中、 $X_1 \sim X_9$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、
20 $-SO_3Y$ 基〔ここで、 Y は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、または下記一般式(2)で表されるアンモニウム塩残基を表す〕、または $-Z$ (CH

$2)_n \text{SO}_3 \text{Y}$ 基〔ここで、 n は1～4の整数を表し、 Y は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属または下記一般式(2)で表されるアンモニウム塩残基を表し、 Z は酸素原子または硫黄原子を表す〕を表す。但し、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_9$ の少なくとも一つは、 $-\text{Z}(\text{CH}_2)_n \text{SO}_3 \text{Y}$ 基である。〕で表わされるキノフタロン化合物

5 物。

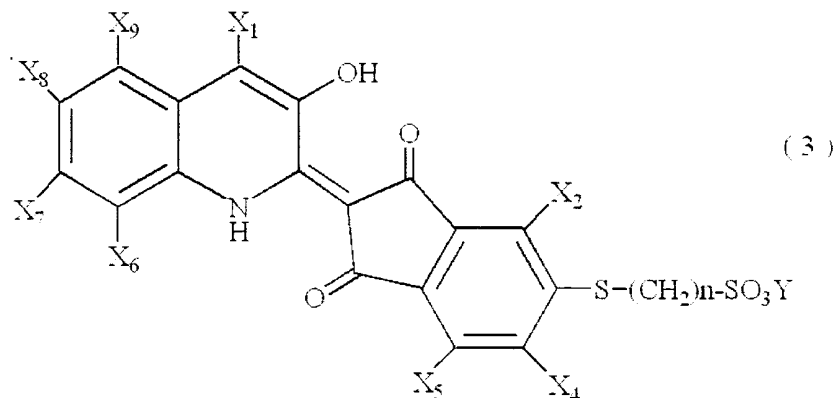


(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は各々独立に、水素原子、または置換基を有していてもよい炭素数1～8のアルキル基を示す。)

(2) 一般式(1)中の $-\text{Z}(\text{CH}_2)_n \text{SO}_3 \text{Y}$ 基において、 Z が硫黄原子であり、かつ、 n が2または3である(1)項に記載のキノフタロン化合物。

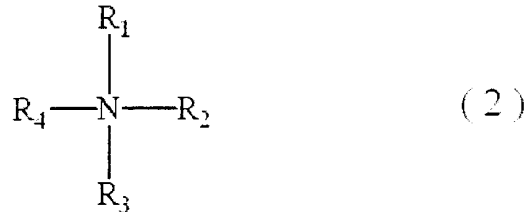
10 (3) 一般式(1)中の $\text{X}_6 \sim \text{X}_9$ の少なくとも一つが、 $-\text{SO}_3 \text{Y}$ 基である(1)項に記載のキノフタロン化合物。

(4) 一般式(1)の式中の X_3 が、 $-\text{S}(\text{CH}_2)_n \text{SO}_3 \text{Y}$ 基(ここで、 n は1～4の整数を表し、 Y は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属または下記一般式(2)で示されるアンモニウム塩残基を表す)である一般式(3)



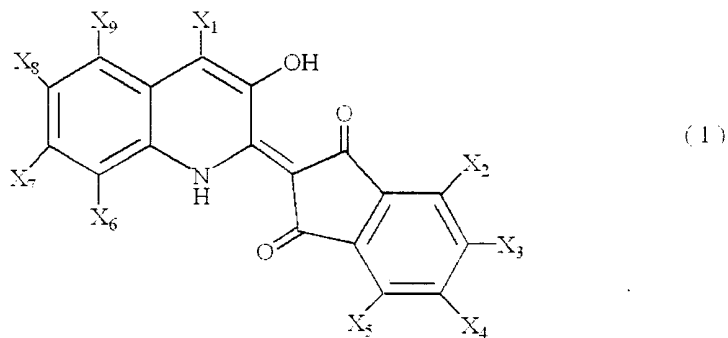
15 {式中、 X_1 は、水素原子またはハロゲン原子、 $\text{X}_2 \sim \text{X}_4$ は水素原子、 $\text{X}_6 \sim \text{X}_9$ は水素原子または $-\text{SO}_3 \text{Y}$ 基〔ここで、 Y は水素原子、アルカリ金属、アルカ

リ土類金属または下記一般式 (2) で示されるアンモニウム塩残基を表す] を表わし、 n は 1~4 の整数を表す。但し、 $X_6 \sim X_9$ の少なくとも一つは、 $-\text{SO}_3\text{Y}$ 基である。} で表わされる (1) 項に記載のキノフタロン化合物。

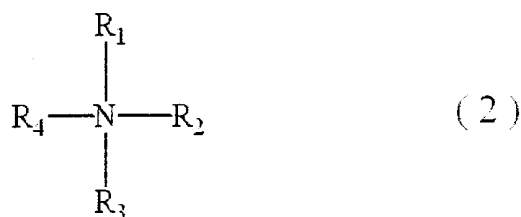


(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は各々独立に、水素原子、または置換基を有してもよい炭素数 1~8 のアルキル基を示す。)

(5) 一般式 (1)



{式中、 $X_1 \sim X_9$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、 $-\text{SO}_3\text{Y}$ 基 [ここで、 Y は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属または下記一般式 (2) で示されるアンモニウム塩残基を表す]、または $-\text{Z}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{Y}$ 基 [ここで、 n は 1~4 の整数を表し、 Y は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属または下記一般式 (2) で示されるアンモニウム塩残基を表し、 Z は酸素原子または硫黄原子を表す] を表す。但し、 $X_1 \sim X_9$ の少なくとも一つは、 $-\text{Z}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{Y}$ 基である。} で表される水溶性キノフタロン染料。

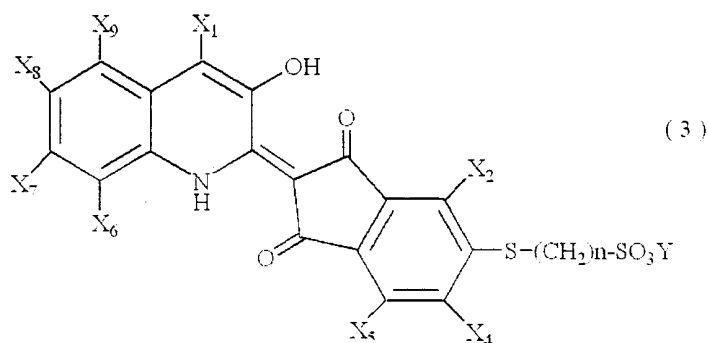


(式中、 $R_1 \sim R_4$ は各々独立に、水素原子、または置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基を示す。)

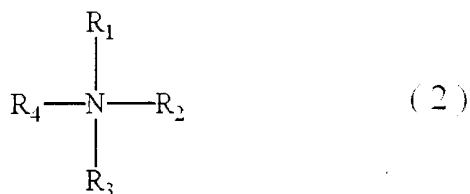
(6) 一般式(1)中の $-Z(CH_2)_nSO_3Y$ 基において、 Z が硫黄原子であり、かつ、 n が2または3である(5)項に記載の水溶性キノフタロン染料。

5 (7) 一般式(1)中の $X_6 \sim X_9$ の少なくとも一つが、 $-SO_3Y$ 基である(5)項に記載の水溶性キノフタロン染料。

(8) 一般式(1)の式中の X_3 が、 $-S(CH_2)_nSO_3Y$ 基(ここで、 n は1～4の整数を表し、 Y は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属または下記一般式(2)で示されるアンモニウム塩残基を表す)である一般式(3)



10 {式中、 X_1 は、水素原子またはハロゲン原子、 $X_2 \sim X_4$ は水素原子、 $X_6 \sim X_9$ は水素原子または $-SO_3Y$ 基〔ここで、 Y は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属または下記一般式(2)で示されるアンモニウム塩残基を表す〕を表わし、 n は1～4の整数を表す。但し、 $X_6 \sim X_9$ の少なくとも一つは、 $-SO_3Y$ 基である。}で表わされる(5)項に記載の水溶性キノフタロン染料。



15 (式中、 $R_1 \sim R_4$ は各々独立に、水素原子、または置換基を有してもよい炭素

数1～8のアルキル基を示す。)

(9) (5)乃至(8)項に記載の水溶性キノフタロン染料を含む水性インク。

(10) (5)乃至(8)項に記載の水溶性キノフタロン染料を含むインクジェット記録用インク。

5 発明を実施するための最良の形態

本発明のキノフタロン化合物は、前記一般式(1)で表され、水溶性置換基として、少なくとも1個の $-Z(CH_2)_nSO_3Y$ 基を有する。

一般式(1)において、 $X_1\sim X_9$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、 $-SO_3Y$ 基(ここで、Yは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、または前記一般式(2)で表されるアンモニウム塩残基を表す)、
10 または、 $-Z(CH_2)_nSO_3Y$ 基(ここで、nは1～4の整数を表し、Yは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、または前記一般式(2)で表されるアンモニウム塩残基を表し、Zは酸素原子または硫黄原子を表す)を表す。但し、
15 $X_1\sim X_9$ の少なくとも一つは、 $-Z(CH_2)_nSO_3Y$ 基である。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

アルキルカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等が挙げられる。アルキル
20 アミノカルボニル基としてメチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、エチルアミノカルボニル基、ジエチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ジプロピルアミノカルボニル基、ブチルアミノカルボニル基、ジブチルアミノカルボニル基等が挙げられる。

また、カルボキシル基は、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属
25 塩、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩、或いは一般式(2)で表されるアンモニウム塩の形態でも良い。Yのアルカリ金属としてはリチウム、

ナトリウム、カリウム等が、アルカリ土類金属としてはカルシウム、マグネシウム等が挙げられる。

一般式(2)で示されるアンモニウム塩残基において、 $R_1 \sim R_4$ で表されるアルキル基は、置換基を有していてもよい炭素数1~8のアルキル基である。例

- 5 としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、*sec*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1, 1-ジメチルブチル基、1, 2-ジメチルブチル基、1, 3-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、1, 1, 2-トリメチルプロピル基、1, 2, 2-トリメチルプロピル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、シクロヘキシル基、メチルシクロペンチル基、*n*-ヘプチル基、1-メチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、1, 1-ジメチルペンチル基、1, 2-ジメチルペンチル基、1, 3-ジメチルペンチル基、1, 4-ジメチルペンチル基、2, 2-ジメチルペンチル基、2, 3-ジメチルペンチル基、2, 4-ジメチルペンチル基、3, 3-ジメチルペンチル基、3, 4-ジメチルペンチル基、1-エチルペンチル基、2-エチルペンチル基、3-エチルペンチル基、1, 1, 2-トリメチルブチル基、1, 1, 3-トリメチルブチル基、1, 2, 3-トリメチルブチル基、1, 2, 2-トリメチルブチル基、1, 3, 3-トリメチルブチル基、2, 3, 3-トリメチルブチル基、1-エチル-1-メチルブチル基、1-エチル-2-メチルブチル基、1-エチル-3-メチルブチル基、2-エチル-1-メチルブチル基、2-エチル-3-メチルブチル基、1-*n*-プロピルブチル基、1-*iso*-プロピルブチル基、1-*iso*-プロピル-2-メチルプロピル基、メチルシクロヘキシル基、*n*-オクチル基、1-メチルヘプチル基、2-メチルヘプチル基、
- 10
- 15
- 20
- 25

3-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、5-メチルヘプチル基、6-メチルヘプチル基、1,1-ジメチルヘキシル基、1,2-ジメチルヘキシル基、1,3-ジメチルヘキシル基、1,4-ジメチルヘキシル基、1,5-ジメチルヘキシル基、2,2-ジメチルヘキシル基、2,3-ジメチルヘキシル基、2,4-ジメチルヘキシル基、2,5-ジメチルヘキシル基、3,3-ジメチルヘキシル基、3,4-ジメチルヘキシル基、3,5-ジメチルヘキシル基、4,4-ジメチルヘキシル基、4,5-ジメチルヘキシル基、1-エチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、4-エチルヘキシル基、1-n-プロピルペンチル基、2-n-プロピルペンチル基、1-iso-プロピルペンチル基、2-iso-プロピルペンチル基、1-エチル-1-メチルペンチル基、1-エチル-2-メチルペンチル基、1-エチル-3-メチルペンチル基、1-エチル-4-メチルペンチル基、2-エチル-1-メチルペンチル基、2-エチル-2-メチルペンチル基、2-エチル-3-メチルペンチル基、2-エチル-4-メチルペンチル基、3-エチル-1-メチルペンチル基、3-エチル-2-メチルペンチル基、3-エチル-3-メチルペンチル基、3-エチル-4-メチルペンチル基、1,1,2-トリメチルペンチル基、1,1,3-トリメチルペンチル基、1,1,4-トリメチルペンチル基、1,2,2-トリメチルペンチル基、1,2,3-トリメチルペンチル基、1,2,4-トリメチルペンチル基、1,3,4-トリメチルペンチル基、2,2,3-トリメチルペンチル基、2,2,4-トリメチルペンチル基、2,3,4-トリメチルペンチル基、1,3,3-トリメチルペンチル基、2,3,3-トリメチルペンチル基、3,3,4-トリメチルペンチル基、1,4,4-トリメチルペンチル基、2,4,4-トリメチルペンチル基、3,4,4-トリメチルペンチル基、1-n-ブチルブチル基、1-iso-ブチルブチル基、1-sec-ブチルブチル基、1-tert-ブチルブチル基、2-tert-ブチルブチル基、1-n-プロピル-1-メチルブチル基、1-n-プロピル-2-メチルブチル基、1-n-プロピル-3

ーメチルブチル基、1-iso-プロピル-1-メチルブチル基、1-iso-
 プロピル-2-メチルブチル基、1-iso-プロピル-3-メチルブチル基、
 1, 1-ジエチルブチル基、1, 2-ジエチルブチル基、1-エチル-1, 2-
 ジメチルブチル基、1-エチル-1, 3-ジメチルブチル基、1-エチル-2,
 5 3-ジメチルブチル基、2-エチル-1, 1-ジメチルブチル基、2-エチル-
 1, 2-ジメチルブチル基、2-エチル-1, 3-ジメチルブチル基、2-エチ
 ル-2, 3-ジメチルブチル基、1, 2-ジメチルシクロヘキシル基、1, 3-
 ジメチルシクロヘキシル基、1, 4-ジメチルシクロヘキシル基、エチルシクロ
 ヘキシル基、等の直鎖、分岐または環状の総炭素数1~8のアルキル基が挙げら
 10 れる。

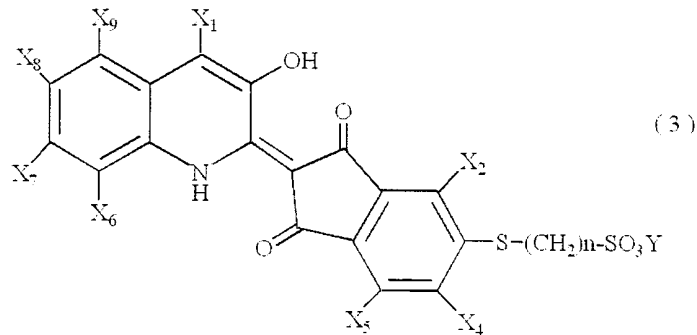
また、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロ
 メチル基、トリクロロメチル基、ブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロ
 モメチル基、フルオロエチル基、クロロエチル基、ブロモエチル基、トリフルオ
 ロエチル基、ペンタフルオロエチル基、テトラクロロエチル基、ヘキサフルオロ
 15 イソプロピル基等のハロゲン原子が1~17個置換した総炭素数1~8のハロゲ
 ン化アルキル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキ
 シエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒド
 ロキシプロピル基等のヒドロキシル基が置換した総炭素数1~8のヒドロキシア
 ルキル基、さらには、ベンジル基、4-メチルベンジル基等の総炭素数1~8の
 20 アラルキル基等も挙げられる。

一般式(2)で示されるアンモニウム塩残基の好ましい例としては、 NH_4^+ 、
 $\text{NH}_3(\text{C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{NH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})$ 、 $\text{NH}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 、 $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ 、 $\text{NH}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ 、 $\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ 、 $\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ 、
 25 $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$ 、 $\text{NH}_3\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$ 、 $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{-ph}$ 、 $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{-ph}$ 、 $\text{NHCH}_3(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2$ 、 $\text{NH}(\text{CH}_3)_2(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_2$

c l o - C₆H₁₁) 等が挙げられる。なお、C₄H₉は、n - C₄H₉、i s o - C₄H₉、s e c - C₄H₉、t e r t - C₄H₉のいずれかを表す。

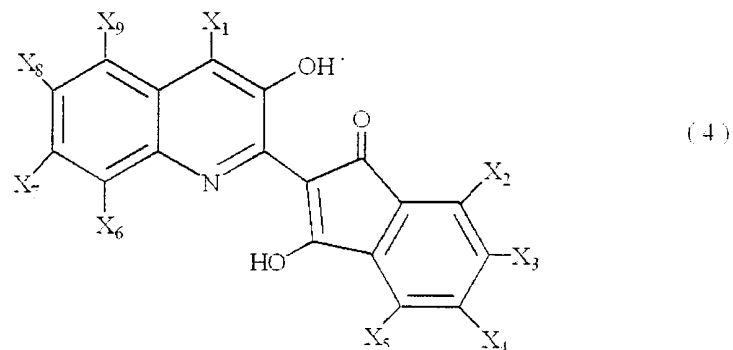
本発明のキノフタロン化合物のうち、一般式 (1) 中の - Z (CH₂)_n SO₃ Y 基においては、Z が硫黄原子である化合物が好ましく、さらに n が 2 または 3
5 である化合物がより好ましい。Z を硫黄原子とすることで染料の合成が容易となり、また、n が大き過ぎると、それに従い水への溶解度が低下する傾向が見られるためである。

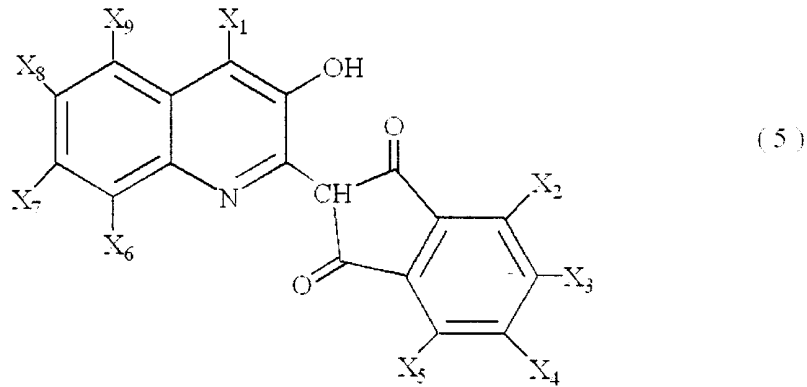
また、一般式 (1) 中の X₆ ~ X₉ の少なくとも一つが - SO₃ Y 基である化合物がより好ましく、さらに一般式 (1) の式中の X₃ が、- S (CH₂)_n SO₃ Y
10 基である、下記一般式 (3) のキノフタロン化合物は特に好ましい。



(式中、X₆ ~ X₉ の少なくとも一つが、- SO₃ Y 基である。)

なお、一般式 (1) で表されるキノフタロン化合物は、互変異性化により、下記一般式 (4) または一般式 (5) 等の構造をとることも可能である。





本発明のキノフタロン化合物は、例えば、ハロゲン化されたキノフタロン化合物と、 $\text{HZ}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{Y}$ （ここで、Z、n、及び、Yは前記に同じ）を反応させて得られる。

5 本発明のキノフタロン化合物は、高い水溶性と耐光性を有しているため、各種繊維、紙、皮革、絹、樹脂等の染色または捺染に用いることができ、水溶性のキノフタロン染料として有用である。

これらの用途において、本発明のキノフタロン化合物は、混合物の状態でも、また、単一化合物の状態でも使用可能である。

10 また、本発明のキノフタロン化合物は、各種インク、特にインクジェット記録方式の記録液用の染料として有用である。

本発明のキノフタロン化合物は、染料として、そのままでも使用可能であり、また、特にインクジェット記録方式の記録液として用いる場合、色素中に含まれる無機塩等による記録装置の吐出ノズルの目詰まりを防止するために、例えば、イオン交換樹脂や限外濾過による脱塩処理や、その他の脱塩処理方法等による精製を行った後に用いることもできる。

15

また、例えば、繊維用染料としては、本発明のキノフタロン化合物に助剤や増量剤を配合して製品化したものも使用できる。

本発明の水性インクは、本発明のキノフタロン化合物を含有するものであり、キノフタロン化合物、水、及び、必要に応じて、有機溶剤を含有するものである。

20 一般式(1)で表されるキノフタロン化合物は、単独で用いてもよいし、2種

類以上を混合して用いてもよい。その使用量は、用途、目的、染料の種類、インク組成、インクの印字濃度、目詰まり性等によって異なる。水性インクとしては、キノフタロン化合物が0.5～20%、水が10～99.5%、有機溶剤が0～80%が好ましい範囲である。

- 5 また、インクの色調を調整するために、その他の水溶性染料や、インク特性を損なわない程度に、公知の染料や顔料をエマルジョンあるいは微分散状態に処理したものを添加しても差し支えない。

本発明の水性インクでは、溶媒成分は、主として水であるが、インクの乾燥防止、染料の溶解性を向上させる等の目的で、水に有機溶剤を混合して使用するこ
10 ともできる。

この際使用しうる有機溶剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリ
コール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリ
コール、ポリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、グリセリン、チオ
グリコール等の多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エ
15 チレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエー
テル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノ
メチルエーテル等の多価アルコールエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン
等のケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、
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
20 -ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾ
リジノン等の含窒素化合物、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、
メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノ
ール、2-ブタノール等のアルコール類等が挙げられる。

これらの有機溶剤は単独で、または2種類以上を混合して用いてもよく、その
25 使用量は、水性インクの0～80%が好ましく、さらに好ましくは5～50%で
ある。

本発明の水溶性インクでは、耐水性を更に向上させるため、アンモニア、アミン類、トリエタノールアミン等のヒドロキシアミン類を併用することもできる。その使用量は、水性インクに対して0.001～10重量%程度が好ましい。

これらのアミン類は、本発明のキノフタロン化合物と対イオンを形成させて用
5 いてもよい。

また、尿素、チオ尿素及びこれら誘導体を併用してもよい。使用量はインクに対して0.1～15重量%程度が好ましい。

また、本発明の水溶性インクをインクジェット記録用インクとして使用する際には、必要に応じて、従来使用されている種々の添加剤、例えば、紫外線吸収剤、
10 酸化防止剤、キレート化剤、水溶性ポリマー、マスキング剤、防かび剤、防腐剤、粘度調節剤、界面活性剤、表面張力調整剤、pH調整剤、比抵抗値調整剤、近赤外線吸収剤、浸透剤等を添加することができる。

前記の組成で構成される本発明の水溶性インクは、筆記用具等のインクあるいはインクジェット記録方式のインクとして、記録特性、保存安定性、被記録材への
15 定着性、記録画像の鮮明性、耐光性等に優れたものである。

本発明の水溶性インクは、本発明のキノフタロン化合物を、水、有機溶剤、必要に応じて、前記で挙げた添加物等とともに溶解させ、不溶物を除去するため、メンブランフィルター等の微小孔径のフィルターで濾過することにより製造される。このようにして製造された水溶性インクは、特にインクジェット記録方式の記録液
20 として有用であるが、その他、ボールペン、フェルトペン、万年筆等の筆記用具のインクとしても使用される。

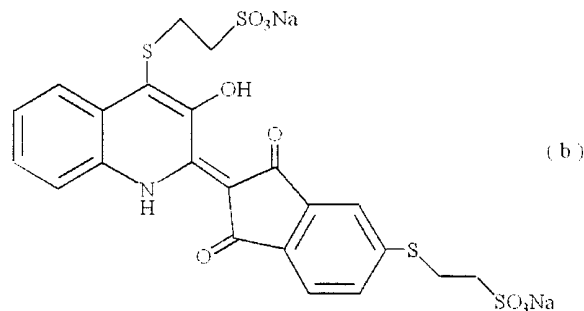
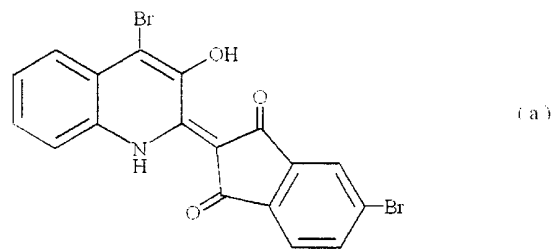
実施例

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、部、%はそれぞれ、「重量部」、「重量%」を表す。

25 実施例 1

キノフタロン化合物の合成

5 攪拌機、温度計を装着した反応容器に、下記式 (a) で表されるハロゲン化キノフタロン〔ハロゲン化キノフタロン (a)、以下、同様に表示する〕10.18部、2-メルカプトエタンスルホン酸ナトリウム8.00部、炭酸ナトリウム5.61部およびN, N'-ジメチルイミダゾリジノン (DMI) 203.7部を装入し、窒素ガス通気下で、100℃まで加熱し、1時間攪拌した。さらに170℃まで加熱し6時間攪拌した。反応終了後、90℃まで冷却して吸引ろ過し、ろ洗液をアセトン(700部)中に排出した。アセトン溶液より析出した結晶を、吸引ろ過、アセトン洗浄、乾燥してキノフタロン化合物 (b) 7.89部を得た。このキノフタロン化合物 (b) の水溶液中での極大吸収波長は432nmであった。



インクの調製

下記に示す組成で、それぞれの化合物を混合溶解させ、孔径0.45ミクロンのテフロンフィルターで濾過してインクを調製した。

15	キノフタロン化合物 (b)	4%
	ジエチレングリコール	30%
	N-メチル-2-ピロリドン	10%
	イオン交換水	56%

特性の評価

上記で調製したインクを、バブルジェット方式インクジェットプリンターBJC-35v（キャノン社製）用インクカートリッジに充填し、同プリンターにより印字及び画像記録を行い、耐光性の評価およびインクの保存安定性評価を行っ

5 た。その結果、

(A) 耐光性評価 : ◎

(B) インクの保存安定性評価 : ○

であり、良好であった。この結果を第1表に示す。

なお、各試験項目の評価基準は下記の通りである。

10 (A) 耐光性評価：キセノンフェードメーター（スガ試験機社製）を用い、印字部分に100時間照射した後、印字濃度（OD値）を測定し、耐光性評価を行った。

評価基準：OD値が100～80% : ◎

OD値が80未満～70% : ○

15 OD値が70未満～50% : △

OD値が50%未満 : ×

(B) インクの保存安定性評価：記録液を40℃で3ヶ月間保存後、上記プリンターで長時間連続記録して、目詰まりの有無を観察した。

評価基準：異常なし : ○

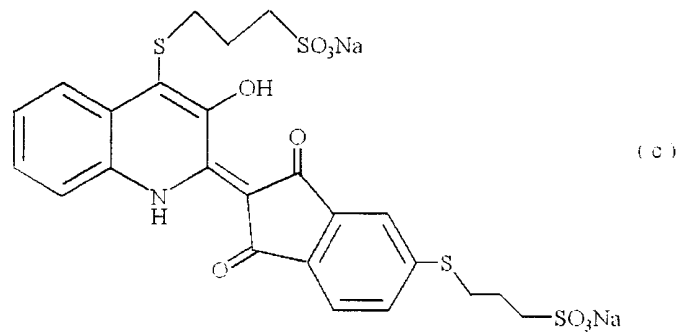
20 異常あり : ×

実施例2

キノフタロン化合物の合成

実施例1において、2-メルカプトエタンスルホン酸ナトリウム8.00部に代え、3-メルカプト-1-スルホン酸ナトリウム9.00部を用いた以外は、

25 実施例1と同様に合成実験を行い、キノフタロン化合物(c)8.11部を得た。キノフタロン化合物(c)の水溶液中での極大吸収波長は430nmであった。



インクの調製

下記に示す組成にて、それぞれの化合物を混合溶解させ、孔径0.45ミクロンのテフロンフィルターで濾過してインクを調製した。

	キノフタロン化合物 (c)	4%
5	ジエチレングリコール	30%
	N-メチル-2-ピロリドン	10%
	イオン交換水	56%

特性の評価

上記で調製したインクを、実施例1と同様に、バブルジェット方式インクジェットプリンターBJC-35v (キャノン社製) 用インクカートリッジに充填し、同プリンターにより印字及び画像記録を行い、耐光性の評価およびインクの保存安定性評価を行った。その結果、

(A) 耐光性評価 : ◎

(B) インクの保存安定性評価 : ○

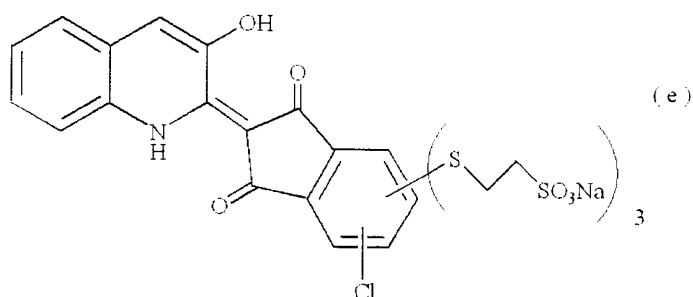
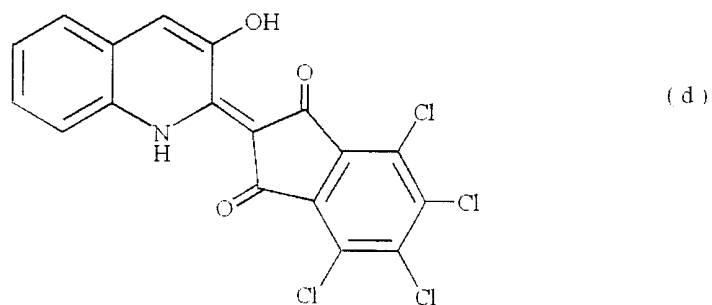
15 であり、良好であった。この結果を第1表に示す。

実施例3

キノフタロン化合物の合成

攪拌機、温度計を装着した反応容器に、ハロゲン化キノフタロン (d) 10.00部、2-メルカプトエタンスルホン酸ナトリウム12.20部、炭酸ナトリウム8.00部およびN, N'-ジメチルイミダゾリジノン (DMI) 400部
20 を装入し、窒素通気下で、100℃まで加熱し、1時間攪拌した。さらに180℃

まで加熱し6時間攪拌した。反応終了後、90℃まで冷却して吸引ろ過し、残渣をアセトン洗浄、乾燥してキノフタロン化合物(e)15.80部を得た。キノフタロン化合物(e)の水溶液中での極大吸収波長は440nmであった。



インクの調製

- 5 下記に示す組成で、それぞれの化合物を混合溶解させ、孔径0.45ミクロンのテフロンフィルターで濾過してインクを調製した。

キノフタロン化合物 (e)	4%
ジェチレングリコール	30%
N-メチル-2-ピロリドン	10%
10 イオン交換水	56%

特性の評価

上記で調製したインクを、バブルジェット方式インクジェットプリンターBJC-35v(キャノン社製)用インクカートリッジに充填し、同プリンターにより印字及び画像記録を行い、耐光性の評価およびインクの保存安定性評価を行っ

- 15 た。その結果、

(A) 耐光性評価 : ◎

(B) インクの保存安定性評価 : ○

であり、良好であった。この結果を第1表に示す。

実施例4～19

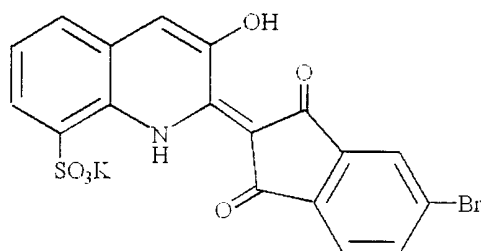
第1表に記載の本発明の各種キノフタロン化合物を用いて、実施例1に準じてインクを調製し、耐光性及び保存安定性を評価した。その結果、第1表に示した
5 様に、本発明の水溶性キノフタロン化合物を用いて得られた全てのインクは、長期に渡る保存安定性、および優れた耐光性を示すことが判った。

実施例20

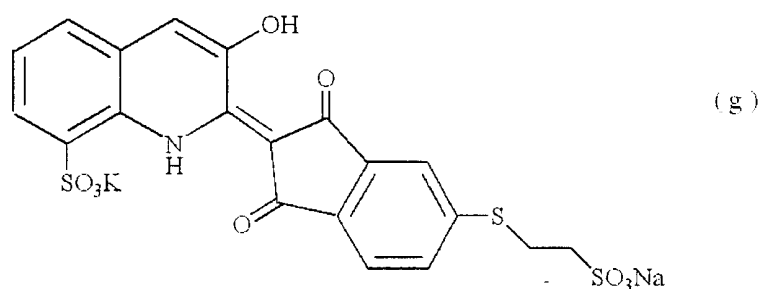
キノフタロン化合物の合成

N, N'-ジメチルイミゾリジノン166.5部に、2-メルカプトエタンス
10 ルホン酸ナトリウム17.1部と炭酸カリウム15.7部を加え、115℃に昇温し、下記式(f)で表されるハロゲン化キノフタロンスルホン酸カリウム22.6部を装入した。150℃に昇温し、6時間攪拌した後、65℃に冷却した。

メタノール140部を滴下しながら、35℃まで冷却し、そのまま1時間攪拌
15 した後、濾過した。濾塊をメタノール洗浄後乾燥させた。これに水284部を加え、75℃に昇温し、0.5時間攪拌した。そのまま熱濾過・湯洗し、不溶物を除去すると、濾洗液362.9部が得られた。これにメタノール301.4部を2時間かけて滴下し、室温で0.5時間攪拌後、濾過、メタノール洗浄することにより、下記式(g)で表されるキノフタロン化合物2.15部が得られた。この化合物の水溶液中での極大吸収波長は429nm、グラム吸光係数は5460
20 0ml/g・cmであった。



(f)



インクの調製

下記に示す組成で、それぞれの化合物を混合溶解させ、孔径0.45ミクロンのテフロンフィルターで濾過してインクを調製した。

	キノフタロン化合物 [式 (g)]	4%
5	ジェチレングリコール	30%
	N-メチル-2-ピロリドン	10%
	イオン交換水	56%

特性の評価

上記で調製したインクを、バブルジェット方式インクジェットプリンターBJ
 10 C-35v (キャノン社製) 用インクカートリッジに充填し、同プリンターにより印字及び画像記録を行い、耐光性の評価およびインクの保存安定性評価を行った。その結果、

(A) 耐光性評価 : ◎

(B) インクの保存安定性評価 : ○

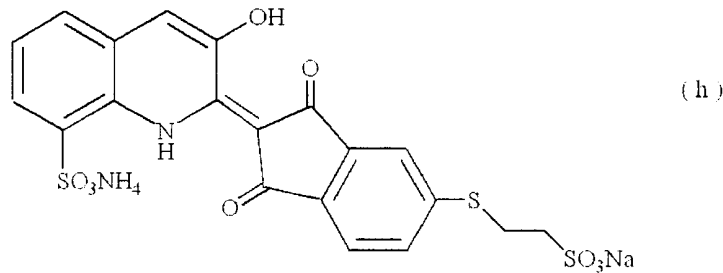
15 であり、良好であった。この結果を第1表に示す。

実施例21

キノフタロン化合物の合成

強酸性陽イオン交換樹脂 (三菱化学製ダイヤイオンPK212) 21.7部をイオン交換水に浸しておき、ガラス製カラム管に充填した。イオン交換水洗浄後、
 20 3.5%塩酸水で洗浄し、再度イオン交換水で洗浄した。別途、前記式 (g) のキノフタロン化合物5.5部をイオン交換水94.5部に溶解し、カラムに装入した。着色した留出分を集め、28%アンモニア水15.6部を加え、液重量が

8. 8部まで減圧濃縮した。メタノール11.8部を加え、室温でスラッジングし、濾過した後、メタノール洗浄し、乾燥させた。下記式(h)で表されるキノフタロン化合物2.61部が得られた。該化合物水溶液の最大吸収波長は427nm、グラム吸光係数は65300ml/g・cmであった。



5 インクの調製

下記に示す組成にて、それぞれの化合物を混合溶解させ、孔径0.45ミクロンのテフロンフィルターで濾過してインクを調製した。

	キノフタロン化合物 [式 (h)]	4%
	ジエチレングリコール	30%
10	N-メチル-2-ピロリドン	10%
	イオン交換水	56%

特性の評価

上記で調製したインクを、バブルジェット方式インクジェットプリンターBJC-35v (キャノン社製) 用インクカートリッジに充填し、同プリンターにより印字及び画像記録を行い、耐光性の評価およびインクの保存安定性評価を行った。その結果、

(A) 耐光性評価 : ◎

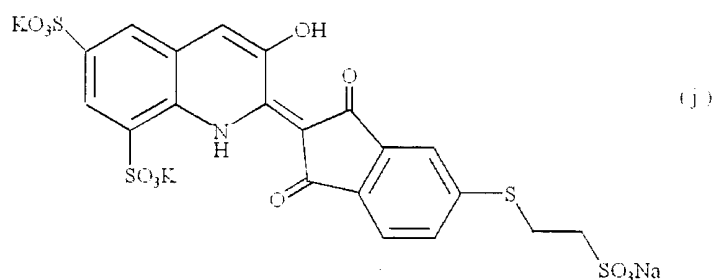
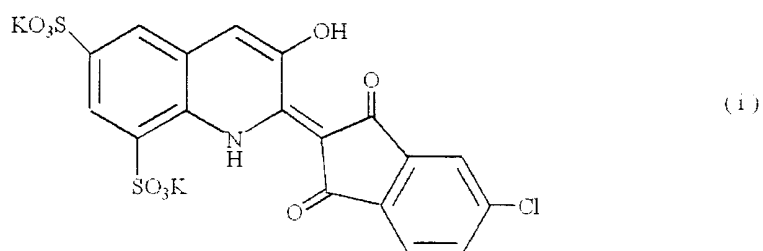
(B) インクの保存安定性評価 : ○

であり、良好であった。この結果を第1表に示す。

20 実施例22

キノフタロン化合物の合成

- N, N' -ジメチルイミゾリジノン 166 部に、2-メルカプトエタンスルホン酸ナトリウム 17.0 部と炭酸カリウム 16.2 部を加え、115℃に昇温し、下記式 (i) で表されるハロゲン化キノフタロンスルホン酸カリウム 22.6 部を装入した。150℃に昇温し、6時間攪拌した後、65℃に冷却した。メタノール 140 部を滴下しながら、35℃まで冷却し、そのまま1時間攪拌した後、濾過した。濾塊をメタノール洗浄後、乾燥させた。これに、水 284 部を加え、75℃に昇温し、0.5時間攪拌した。そのまま熱濾過・湯洗し、不溶物を除去することにより、濾洗液 362.9 部が得られた。これにメタノール 300 部を2時間かけて滴下し、室温で0.5時間攪拌後、濾過、メタノール洗浄すると下記式 (j) で表されるキノフタロン化合物 3.4 部が得られた。この化合物の水溶液中での極大吸収波長は 430 nm であった。



インクの調製

下記に示す組成で、それぞれの化合物を混合溶解させ、孔径 0.45 ミクロンのテフロンフィルターで濾過してインクを調製した。

15	キノフタロン化合物 [式 (j)]	4%
	ジエチレングリコール	30%
	N-メチル-2-ピロリドン	10%
	イオン交換水	56%

特性の評価

上記で調製したインクを、バブルジェット方式インクジェットプリンターBJC-35v（キャノン社製）用インクカートリッジに充填し、同プリンターにより印字及び画像記録を行い、耐光性の評価およびインクの保存安定性評価を行った。

5 た。その結果、

(A) 耐光性評価 : ◎

(B) インクの保存安定性評価 : ○

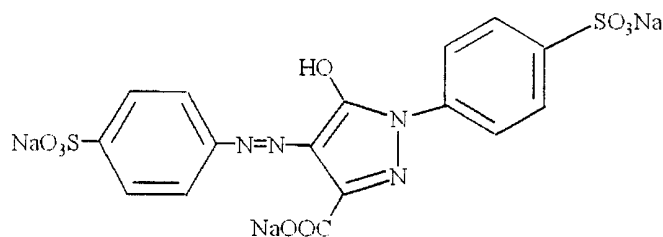
であり、良好であった。結果を第1表に示す。

実施例23～44

10 第1表に記載の本発明の各種水溶性キノフタロン化合物を用いて、実施例20～22に準じてインクを調製し、耐光性及び保存安定性を評価した。その結果、第1表に示した様に、本発明の水溶性キノフタロン化合物を用いて得られた全てのインクは、長期に渡る保存安定性、および優れた耐光性を示すことが判った。

比較例

15 実施例1において色素をイエロー色アゾ系染料（C.I. Acid Yellow 23）に代えた以外は、実施例1のインクの調製方法に従い、インクを調製し、同様に特性評価を行った。



C.I. Acid Yellow 23

その結果、

(A) 耐光性評価 : ×

20 (B) インクの保存安定性評価 : ○

であり、本発明のキノフタロン化合物に比べて耐光性が悪かった。

第1表

実施例 No.	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	耐光性	保存 安定性
1	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ Na	H	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ Na	H	H	H	H	H	H	◎	○
2	-S(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H	-S(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H	H	H	H	H	H	◎	○
3*	H	Cl	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ Na	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ Na	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ Na	H	H	H	H	◎	○
4	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ Na	H	H	H	H	H	H	H	H	◎	○
5	-S(CH ₂) ₃ SO ₃ NH ₄	H	-S(CH ₂) ₃ SO ₃ NH ₄	H	H	H	H	H	H	◎	○
6*	H	Cl	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ NH ₄	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ NH ₄	Cl	H	H	H	H	◎	○
7	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ Na	H	-COOH	H	H	H	H	H	H	◎	○
8*	H	Cl	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ Na	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ Na	Cl	H	H	H	H	◎	○
9	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ NH ₄	H	H	H	H	H	H	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ NH ₄	H	◎	○
10*	H	Cl	-S(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	-S(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	Cl	H	H	H	H	◎	○

*X₂~X₅が順不同

第1表 (つづき)

実施例 No.	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	耐水性	保存安定性
11	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ NH ₄	H	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ NH ₄	H	H	H	H	H	H	◎	○
12	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ Na	H	H	H	H	-CONH ₂	H	H	H	◎	○
13*	H	F	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ NH ₄	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ NH ₄	F	H	H	H	H	◎	○
14	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ NH ₄	H	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ NH ₄	H	H	H	H	-CONH ₂	H	◎	○
15	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ K	H	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ K	H	H	H	H	-CONEt ₂	H	◎	○
16	-O(CH ₂) ₂ SO ₃ Na	H	H	H	H	H	H	H	H	◎	○
17	H	H	-O(CH ₂) ₄ SO ₃ Na	H	H	H	H	-O(CH ₂) ₄ SO ₃ Na	H	◎	○
18	H	H	-O(CH ₂) ₃ SO ₃ NH ₄	H	H	H	H	-O(CH ₂) ₃ SO ₃ NH ₄	H	◎	○
19	H	H	-O(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H	H	H	H	-O(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H	◎	○
20	H	H	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ Na	H	H	-SO ₃ K	H	H	H	◎	○

*)X₂~X₅が順不同。

第1表 (つづき)

実施例 No.	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	耐光性	保存 安定性
21	H	H	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ NH ₄	H	H	-SO ₃ NH ₄	H	H	H	◎	○
22	H	H	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ Na	H	H	-SO ₃ K	H	-SO ₃ K	H	◎	○
23	Br	H	-S(CH ₂) ₃ SO ₃ NH ₄	H	H	-SO ₃ NH ₄	H	H	H	◎	○
24	H	H	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ Ca0.5	H	H	-SO ₃ Ca0.5	H	H	H	◎	○
25	H	H	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ NHIEt ₃	H	H	-SO ₃ NHIEt ₃	H	H	H	◎	○
26	H	H	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ NH ₃ C ₈ H ₁₇	H	H	-SO ₃ NH ₃ C ₈ H ₁₇	H	H	H	◎	○
27	H	H	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ K	H	H	H	H	-SO ₃ Na	H	◎	○
28	H	H	-S(CH ₂) ₃ SO ₃ NBu ₄	H	H	-SO ₃ NBu ₄	H	H	H	◎	○
29**	H	H	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ NMe ₃ CH ₂ Ph	H	H	-SO ₃ NMe ₃ CH ₂ Ph	H	H	H	◎	○
30**	H	H	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ NH ₄	H	H	-SO ₃ NH ₄	H	-SO ₃ NH ₄	H	◎	○

**):X6~X9 が別不同。

第1表 (つづき)

実施例 No.	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	耐光性	保存 安定性
31	H	H	-S(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H	H	-SO ₃ Li	H	H	H	◎	○
32	H	H	-S(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H	H	H	H	-SO ₃ NBu ₄	H	◎	○
33**	H	H	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ Na	H	H	-SO ₃ K	H	H	H	◎	○
34**	H	H	-S(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H	H	-SO ₃ NBu ₄	H	H	H	◎	○
35**	H	H	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ NH ₄	H	H	-SO ₃ NH ₄	H	-SO ₃ NH ₄	H	◎	○
36**	H	H	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ NHEt ₃	H	H	-SO ₃ NHEt ₃	H	H	H	◎	○
37**	Br	H	-S(CH ₂) ₃ SO ₃ NH ₂ Bu ₂	H	H	-SO ₃ NH ₂ Bu ₂	H	H	H	◎	○
38**	Cl	H	-S(CH ₂) ₃ SO ₃ C _{60.5}	H	H	-SO ₃ C _{60.5}	H	H	H	◎	○
39	H	H	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ NH(C ₂ H ₄ OH) ₃	H	H	-SO ₃ NH(C ₂ H ₄ OH) ₃	H	H	H	◎	○
40	H	H	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ NHBu ₃	H	H	-SO ₃ NHBu ₃	H	H	H	◎	○

**X₆~X₉が順不同。

第1表 (つづき)

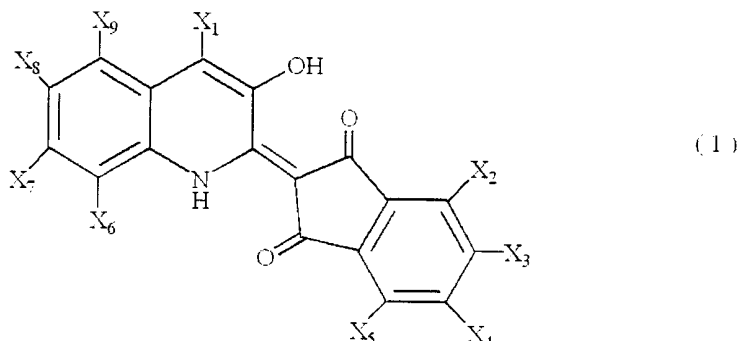
実施例 No.	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	耐光性	保存 安定性
41	H	H	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ NH ₃ CH ₂ -ph	H	H	-SO ₃ NH ₃ CH ₂ -ph	H	H	H	◎	○
42	H	H	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ NH(CH ₂ -ph)Et ₂	H	H	-SO ₃ NH(CH ₂ -ph)Et ₂	H	H	H	◎	○
43	H	H	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ NH(cyclo-C ₆ H ₁₁) ₂ CH ₃	H	H	-SO ₃ NH(cyclo-C ₆ H ₁₁) ₂ CH ₃	H	H	H	◎	○
44	H	H	-S(CH ₂) ₂ SO ₃ NH(cyclo-C ₆ H ₁₁)(CH ₃) ₂	H	H	-SO ₃ NH(cyclo-C ₆ H ₁₁)(CH ₃) ₂	H	H	H	◎	○

産業上の利用可能性

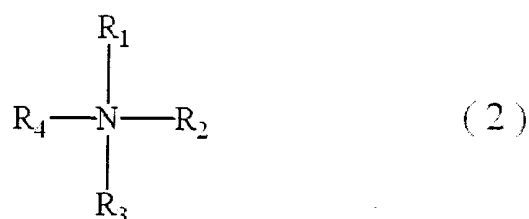
- 本発明のキノフタロン化合物は、水溶性が高く、耐光性に優れたものであり、該キノフタロン化合物を用いて調製した本発明の水溶性インクも耐光性、保存安定性に優れた性能を示す。特に、本発明の水溶性インクをインクジェット記録方式の
- 5 記録液として使用する場合、高品位で高耐光性の優れた記録液を提供することができる。

請求の範囲

1. 一般式(1):



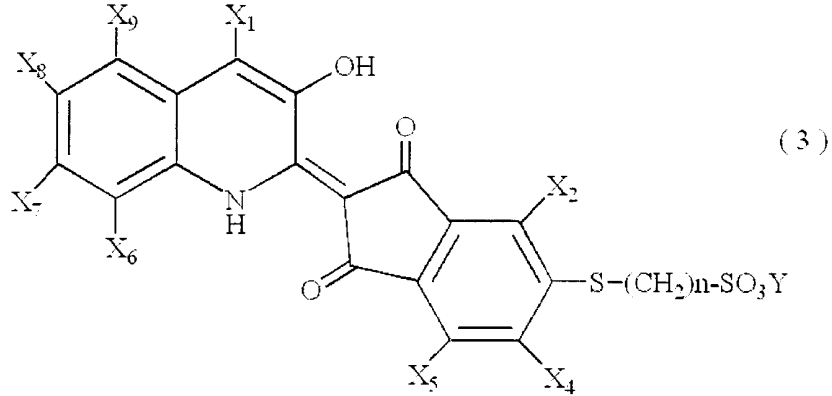
- {式中、 $X_1 \sim X_9$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、
5 $-\text{SO}_3\text{Y}$ 基〔ここで、Yは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属または下記一般式(2)で示されるアンモニウム塩残基を表す〕、または $-\text{Z}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{Y}$ 基〔ここで、nは1~4の整数を表し、Yは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属または下記一般式(2)で示されるアンモニウム塩残基を表し、Zは酸素原子または硫黄原子を表す〕を表す。但し、 $X_1 \sim X_9$ の少なくとも一つは、 $-\text{Z}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{Y}$ 基である。}で表されるキノフタロン化合物。
10



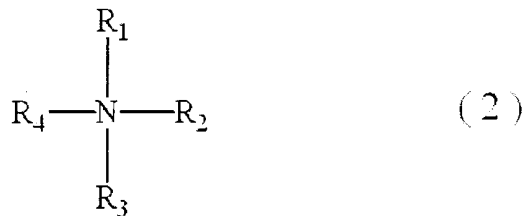
(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は各々独立に、水素原子、または置換基を有してもよい炭素数1~8のアルキル基を示す。)

2. 一般式(1) 式中の $-\text{Z}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{Y}$ 基において、Zが硫黄原子であり、かつ、nが2または3である請求の範囲1記載のキノフタロン化合物。
15
3. 一般式(1) 中の $X_6 \sim X_9$ の少なくとも一つが、 $-\text{SO}_3\text{Y}$ 基である請求の範囲1記載のキノフタロン化合物。
4. 一般式(1) の式中の X_3 が、 $-\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{Y}$ 基(ここで、nは1

～4の整数を表し、Yは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属または下記一般式(2)で示されるアンモニウム塩残基を表す)である一般式(3)

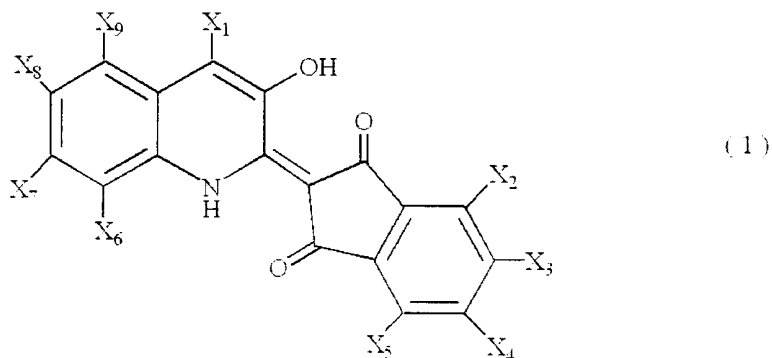


{式中、 X_1 は、水素原子またはハロゲン原子、 $X_2 \sim X_4$ は水素原子、 $X_6 \sim X_9$ は水素原子または $-SO_3Y$ 基〔ここで、Yは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属または下記一般式(2)で示されるアンモニウム塩残基を表す〕を表わし、nは1～4の整数を表す。但し、 $X_6 \sim X_9$ の少なくとも一つは、 $-SO_3Y$ 基である。}で表わされる請求の範囲1記載のキノフタロン化合物。

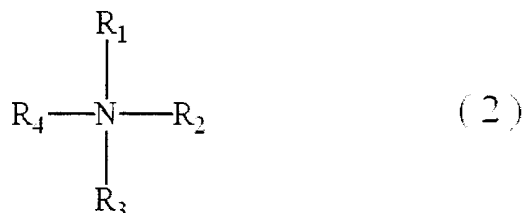


(式中、 $R_1 \sim R_4$ は各々独立に、水素原子、または置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基を示す。)

10 5. 一般式(1)

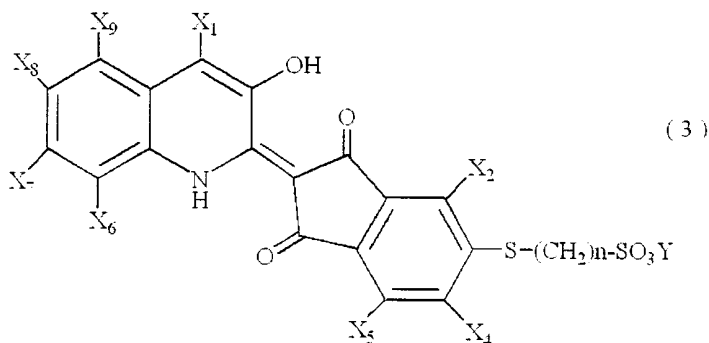


- {式中、 $X_1 \sim X_9$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、 $-SO_3Y$ 基 [ここで、 Y は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属または下記式(2)で示されるアンモニウム塩残基を表す]、または $-Z(CH_2)_nSO_3Y$ 基 [ここで、 n は1~4の整数を表し、 Y は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属または下記一般式(2)で示されるアンモニウム塩残基を表し、 Z は酸素原子または硫黄原子を表す]を表す。但し、 $X_1 \sim X_9$ の少なくとも一つは、 $-Z(CH_2)_nSO_3Y$ 基である。}で表される水溶性キノフタロン染料。



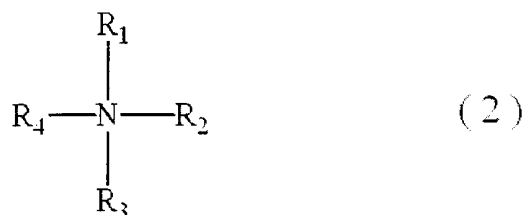
- (式中、 $R_1 \sim R_4$ は各々独立に、水素原子、または置換基を有してもよい炭素数1~8のアルキル基を示す。)

6. 一般式(1)式中の $-Z(CH_2)_nSO_3Y$ 基において、 Z が硫黄原子であり、かつ、 n が2または3である請求の範囲5記載の水溶性キノフタロン染料。
7. 一般式(1)中の $X_6 \sim X_9$ の少なくとも一つが、 $-SO_3Y$ 基である請求の範囲5記載の水溶性キノフタロン染料。
- 15 8. 一般式(1)の式中の X_3 が、 $-S(CH_2)_nSO_3Y$ 基(ここで、 n は1~4の整数を表し、 Y は水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属または下記一般式(2)で示されるアンモニウム塩残基を表す)である一般式(3)



- {式中、 X_1 は、水素原子またはハロゲン原子、 $X_2 \sim X_4$ は水素原子、 $X_6 \sim X_9$

は水素原子または $-\text{SO}_3\text{Y}$ 基〔ここで、Yは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属または下記一般式(2)で示されるアンモニウム塩残基を表す〕を表わし、nは1~4の整数を表す。但し、 $\text{X}_6\sim\text{X}_9$ の少なくとも一つは、 $-\text{SO}_3\text{Y}$ 基である。〕で表わされる請求の範囲5記載の水溶性キノフタロン染料。



- 5 (式中、 $\text{R}_1\sim\text{R}_4$ は各々独立に、水素原子、または置換基を有してもよい炭素数1~8のアルキル基を示す。)
9. 請求の範囲5乃至8記載の水溶性キノフタロン染料を含む水性インク。
10. 請求の範囲5乃至8記載の水溶性キノフタロン染料を含むインクジェット記録用インク。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09B25/00, C09D11/00

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)
Int.Cl⁷ C09B25/00, C09D11/00-11/20

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN) , 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	JP, 11-131000, A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 18 May, 1999 (18.05.99), (Family: none)	1-10
A	GB, 1324389, A (SANDZ LTD.), 25 July, 1973 (25.07.73) & DE, 2055919, A1 & FR, 2073520, A1 & CH 569761, A	1-10
A	US, 3932419, A (Bayer Aktiengesellschaft), 13 January, 1976 (13.01.76) & DE, 22215960, A1 & NL, 7307273, A & JP, 49-42727, A & FR, 2189469, A1 & IT, 987934, A1	1-10
A	US, 3972904, A (Hoechst Aktiengesellschaft), 03 August, 2007 (03.08.07) & DE, 2032237, A1 & NL, 7108811, A & IT, 940119, A & FR, 2100077, A1	1-10
A	JP, 52-9029, A (Bayer Aktiengesellschaft), 24 January, 1977 (24.01.77)	1-10

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
09 November, 2000 (09.11.00)

Date of mailing of the international search report
28 November, 2000 (28.11.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06946

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& DE, 2530124, A1 & ES, 449541, A1 & FR, 2317337, A1	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C09B25/00, C09D11/00		
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 ⁷ C09B25/00, C09D11/00-11/20		
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		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CAPLUS (STN), 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 請求の範囲の番号
A	JP, 11-131000. A (三井化学株式会社), 18. 5月. 1999 (18. 05. 99) (ファミリーなし)	1-10
A	GB, 1324389, A (SANDZ LTD.), 25. 7月. 1973 (25. 07. 73) & DE, 2055919, A1 & FR, 2073520, A1 & CH 569761, A	1-10
A	US, 3932419, A (Bayer Aktiengesellschaft), 13. 1月. 1976 (13. 01. 76) & DE, 22215960, A1 & NL, 7307273, A & JP, 49-42727, A & FR, 2189469, A1 & IT, 987934, A1	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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	09. 11. 00	国際調査報告の発送日
		28.11.00
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4H 8413
日本国特許庁 (ISA/JP)	穴吹智子	
郵便番号100-8915		
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101	内線 3443

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 請求の範囲の番号
A	US, 3972904, A (Hoechst Aktiengesellschaft), 3. 8月. 1976 (03. 08. 76) & DE, 2032237, A1 & NL, 7108811, A & IT, 940119, A & FR, 2100077, A1	1-10
A	JP, 52-9029, A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト), 24. 1. 1977 (24. 01. 77) & DE, 2530124, A1 & ES, 449541, A1 & FR 2317337, A1	1-10