(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 11 月 5 日(05.11.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/133668 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 11/00 (2006.01) *B41M 5/00* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01) *C09B 47/20* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/001825

(22) 国際出願日: 2009 年 4 月 22 日(22.04.2009)

(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 2008-117138 2008 年 4 月 28 日(28.04.2008) JP
特願 2008-236050 2008 年 9 月 16 日(16.09.2008) 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): 広田光司(HIROTA, Koji) [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). 藤井隆文(FUJII, Takafumi) [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: 佐伯憲生(SAEKI, Norio); 〒1030027 東京都中央区日本橋三丁目１５番８号アミノ酸会館ビル４階 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.

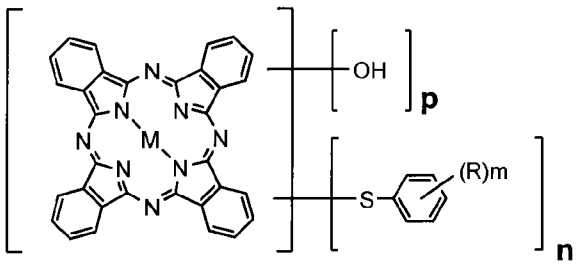
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, 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)）

(54) **Title**: WATER-SOLUBLE PHTHALOCYANINE DYE, WATER-BASED INK COMPOSITION AND NEAR INFRARED ABSORBING AGENT

(54) 発明の名称: 水溶性フタロシアニン色素、水系インク組成物及び近赤外線吸収剤



(1)

(57) **Abstract**: Disclosed are a water-soluble phthalocyanine dye represented by general formula (1), or a salt thereof (1) (in the formula, M represents a metal atom or the like, R represents a sulpho group or carboxy group, m represents an integer from 0 to 2, n represents an integer from 12 to 16, and p represents an integer from 0 to 4), and a water-based ink composition containing at least one such dye or a salt thereof. It is possible to offer simply and at low cost a phthalocyanine dye which absorbs in the near infrared region and is outstandingly water soluble, and to offer a water-based ink composition with outstanding storage stability, containing such a dye.

(57) 要約: 本発明は、下記式（１）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩（式中、Ｍは金属原子等、Ｒはスルホ基又はカルボキシ基を表し、ｍは０乃至２、ｎは１２乃至１６、ｐは０乃至４の整数を、それぞれ表す。）、及び、当該色素又はその塩の少なくとも１種を含有する水系インク組成物に関する。本発明により、簡便かつ低コストで、近赤外領域に吸収を有し、水溶性に優れたフタロシアニン色素、及び、該色素を含有し、貯蔵安定性に優れた水系インク組成物を提供することができる。

WO 2009/133668 A1

明　細　書

発明の名称 ：

水溶性フタロシアニン色素、水系インク組成物及び近赤外線吸収剤

技術分野

[0001] 本発明は近赤外領域に吸収を有する水溶性のフタロシアニン色素又はその塩、及びこれを含有する水系インク組成物及び近赤外線吸収剤に関する。

背景技術

[0002] 従来より７００～２０００ｎｍの近赤外領域に吸収を有する近赤外線吸収色素は、産業上の様々な用途での利用が検討されている。例を挙げるとＣＤ－Ｒ等の光情報記録媒体用途、サーマルＣＴＰ、フラッシュトナー定着又はレーザー感熱記録等の印刷用途、及び熱遮断フィルムにおける用途等に利用されている。さらには、選択的に特定の波長域の光を吸収するという特性を用い、ＰＤＰフィルター等に用いられる近赤外線カットフィルター、植物成長調整用フィルム等にも使用されている。また、近赤外線吸収色素を溶媒に溶解又は分散させることによりインク化し、目視では認識が困難であり、近赤外線検出器等のみで読み取りが可能な、近赤外線吸収インクとして使用することも可能である。

[0003] インクは溶媒の主成分により、水系のものと有機溶剤系のものに大別されるが、環境問題の点からも水系インクの使用が強く望まれており、水に可溶な近赤外線吸収色素の開発が望まれている。

[0004] 近赤外線吸収色素としては、インモニウム色素、ジインモニウム色素、ジチオール金属錯体色素、シアニン色素等が知られている。

[0005] 特許文献１では水溶性を付与させたシアニン色素が記載されているが、水溶液にした場合に、その貯蔵安定性が悪く実用的なものではなかった。

[0006] 特許文献２には水溶性を付与させ、さらに水溶液での貯蔵安定性がよいシアニン色素が記載されている。

[0007] 一方、特許文献３や特許文献４などにあるように、フタロシアニン色素で

も近赤外線を吸収するものは多く知られている。

特に特許文献４には、フェニルチオ又はアルキルチオ等を置換基として有するするフタロシアニン化合物が多数例示され、赤外インク等の用途も開示されているが、その合成例に示されているものは何れも有機溶剤に可溶なフタロシアニン化合物であり、水系インクについての開示は無い。。

特許文献５には、近赤外線吸収ナフタロシアニン染料及びガリウムナフタロシアニンを含む水性インクジェットインクが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：米国特許第２８９５９５５号

特許文献2：特公平５－１３１９０号

特許文献3：特開昭６３－２７０７６５号

特許文献4：特開昭６０－２０９５８３号

特許文献5：特表２００８－５０９２５７号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は前記したような状況に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、簡便かつ低コストで、近赤外領域に吸収を有し、かつ、水溶性を有するフタロシアニン色素及び、該水溶性フタロシアニン色素を含有する貯蔵安定性に優れた水系インク組成物及び近赤外線吸収剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者等は前記課題を解決すべく、鋭意検討の結果、式（１）で表される水溶性フタロシアニン色素及びそれを含有する水系インク組成物が、前記課題を解決するものであることを見出し、本発明を完成させたものである。

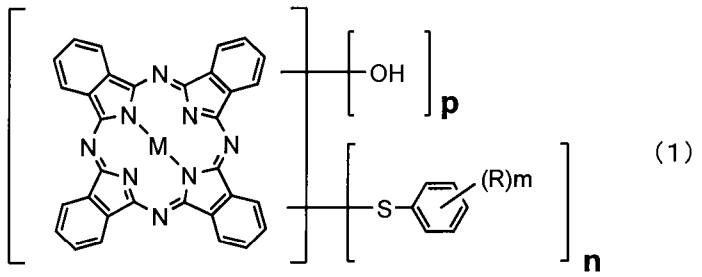
即ち、本発明は、以下に記載する発明を含むものである。

（１）

下記式（１）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩を含有する

水系インク組成物、

[0011]



（1）

[0012] ［式中、Ｍは水素原子、金属原子、金属酸化物、金属水酸化物、又は金属ハロゲン化物を表し、

Ｒはスルホ基又はカルボキシ基を表し、

ｍは０乃至２、ｎは１２乃至１６、ｐは０乃至４の整数を、それぞれ表す。］、

（２）

式（１）においてＭがＦｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ａｌ、Ｎｉ、Ｚｎ又はＶＯである上記（１）に記載の水系インク組成物、

（３）

式（１）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩を、少なくとも２種含有する上記（１）又は（２）に記載の水系インク組成物、

（４）

有機溶剤をさらに含有する上記（１）乃至（３）のいずれか１項に記載の水系インク組成物、

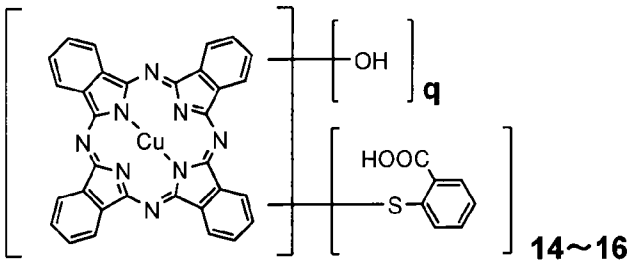
（５）

インクジェット記録用である上記（１）乃至（４）のいずれか１項に記載の水系インク組成物、

（６）

式（１）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩が、下記式（２）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩である上記（１）、（４）又は（５）に記載の水系インク組成物、

[0013]



(2)

[0014] ［式中、ｑは０乃至２の整数を表す］、

（７）

式（２）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩を、少なくとも２種含有する上記（６）に記載の水系インク組成物。

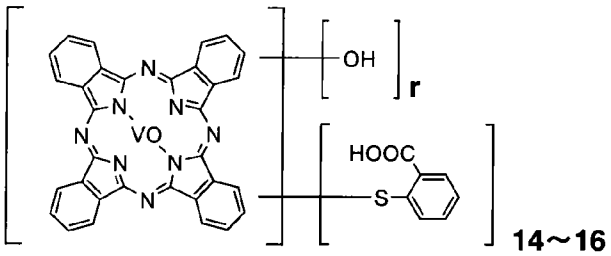
（８）

式（１）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩が水性媒体に溶解している上記（１）乃至（７）のいずれか１項に記載の水系インク組成物。

（９）

式（１）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩が下記式（１０１）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩である上記（１）、（４）又は（５）に記載の水系インク組成物、

[0015]



(101)

[0016] ［式中、ｒは０乃至２の整数を表す］、

（１０）

式（１０１）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩を、少なくとも２種含有する上記（９）に記載の水系インク組成物、

（１１）

式（１）において、ＭがＣｕ又はＶＯ、Ｒがカルボキシ基、ｍが１、ｎが１４乃至１６の整数、ｐが０乃至２の整数である上記（８）に記載の水系インク組成物、

（１２）

上記（１）乃至（１１）のいずれか１項に記載の水系インク組成物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、

（１３）

被記録材が情報伝達用シートである上記（１２）に記載のインクジェット記録方法、

（１４）

情報伝達用シートが多孔性白色無機物を含有するインク受容層を有するシートである上記（１３）に記載のインクジェット記録方法、

（１５）

上記（１）乃至（１１）のいずれか１項に記載の水系インク組成物を含む容器を装填したインクジェットプリンタ、

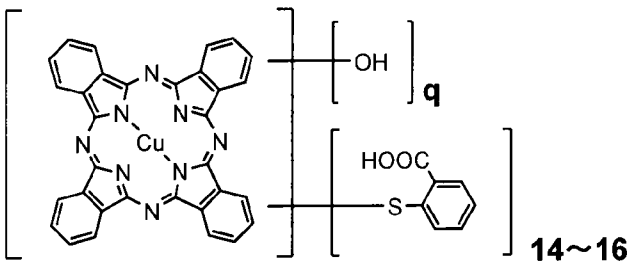
（１６）

上記（１）乃至（１１）のいずれか一項に記載の水系インク組成物によって記録された記録物、

（１７）

下記式（２）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩、

[0017]



(2)

[0018] ［式中、ｑは０乃至２の整数を表す］、

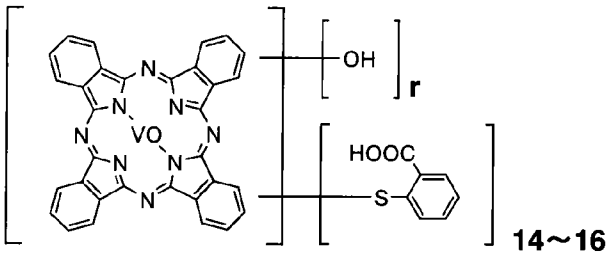
（１８）

上記（１７）に記載の式（２）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩を、少なくとも２種含有する色素混合物、

（１９）

下記式（１０１）

[0019]



（101）

[0020] ［式中、ｒは０乃至２の整数を表す］

で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩、

[0021] （２０）

上記（１９）に記載の式（１０１）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩を、少なくとも２種含有する色素混合物、

（２１）

上記（１）に記載の式（１）において、ＭがＣｕ又はＶＯ、（Ｒ）ｍ置換フェニルチオ基がｏ－カルボキシフェニルチオ基、ｎが１４乃至１６の整数、ｐが０乃至２の整数である水溶性フタロシアニン色素又はその塩、

（２２）

上記（１）に記載の式（１）において、ＭがＣｕ又はＶＯ、Ｒはカルボキシ基、ｍは１、ｎは１２乃至１６、ｐは０乃至４の整数である水溶性フタロシアニン色素又はその塩を、少なくとも２種含有する色素混合物であって、かつ、ｐが１～４である化合物を、少なくとも１種含有し、その総含有量が色素混合物の総量に対して、高速液体クロマトグラフィーの面積比で、３～７０％である水溶性フタロシアニン色素混合物又はその塩、

[0022] （２３）

式（１）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩が、式（１）に

おいて、ＭがＣｕ又はＶＯ、Ｒはカルボキシ基、ｍは１、ｎは１２乃至１６、ｐは０乃至４の整数である水溶性フタロシアニン色素又はその塩を、少なくとも２種含有する色素混合物であって、かつ、ｐが１～４である化合物を、少なくとも１種含有し、その総含有量が色素混合物の総量に対して、高速液体クロマトグラフィーの面積比で、３～７０％である水溶性フタロシアニン色素混合物又はその塩である上記（１）に記載の水系インク組成物、

（２４）

上記（１）又は（２）に記載の式（１）の色素、上記（６）に記載の式（２）の色素又は上記（９）に記載の式（１０１）に記載の色素の何れか一つを含有し、且つ、その何れか一つに付き、少なくともヒドロキシ基を有する色素１種とヒドロキシ基を有しない色素１種の少なくとも２種を含有する近赤外線吸収剤、

に関する。

発明の効果

[0023] 本発明で使用される上記式（１）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩は、近赤外線を吸収し、水や水溶性有機溶剤に対する溶解性に優れ、該色素が水系溶剤に溶解した水系溶液でのインク組成物（水系インク組成物）とすることができる。また、この色素を含有する本発明の水系インク組成物は長期間保存後の固体析出、物性変化、色相変化等もなく、貯蔵安定性が極めて良好である。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明を詳細に説明する。便宜上、「本発明の色素又はその塩」の両者を含めて、「本発明の色素」と、以下簡略して記載する。また、以下の記載において、「式（１）で表される色素」、「式（２）で表される色素」及び「式（１０１）で表される色素」等の記載も、特に断らない限り、「色素又はその塩」を意味する。また、「本発明の色素」は、特に断らない限り、上記「式（１）で表される色素」、「式（２）で表される色素」及び「式（１０１）で表される色素」の何れの場合も含むものとする。

本発明の水系インク組成物は、本発明の色素を含有することを特徴とする。

[0025] 以下、最初に、本発明の色素について説明する。また、便宜上、本発明の近赤外線吸収剤の説明も含む。

前記式（１）において、Ｍは水素原子、金属原子、金属酸化物、金属水酸化物、又は金属ハロゲン化物を表し、

Ｒはスルホ基又はカルボキシ基を表し、

ｍは０～２の整数を表し、

ｎは１２～１６の整数を表し、

ｐは０～４の整数をそれぞれ表す。

なお、前記式（１）の構造式から明らかなように、ｎとｐとの和は最大１６である。

[0026] 前記Ｍは、水素原子、金属原子、金属酸化物、金属水酸化物、又は金属ハロゲン化物を表す。

Ｍが水素原子以外の場合、該Ｍはフタロシアニン色素のいわゆる中心金属である。従って、Ｍが１価の金属カチオンの場合には、該中心金属は２分子、Ｍが２価の金属カチオンの場合には、該中心金属は１分子であるであることを意味する。

Ｍが水素原子の場合、前記式（１）で表されるフタロシアニン色素は中心金属を有しないため、該Ｍと結合する２つの窒素原子が、それぞれ１つの水素原子を有することを意味する。

金属原子の具体例としては例えば、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ｃｕ、Ａｇ、Ａｕ、Ｚｎ、Ｃｄ、Ｈｇ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｓｂ及びＢｉ等が挙げられる。

金属酸化物としてはＶＯ及びＧｅＯ等が挙げられる。

金属水酸化物としては例えば、Ｓｉ（ＯＨ）$_2$、Ｃｒ（ＯＨ）$_2$、Ｓｎ（ＯＨ）$_2$及びＡｌＯＨ等が挙げられる。

金属ハロゲン化物としては例えば、ＳｉＣｌ$_2$、ＶＣｌ、ＶＣｌ$_2$、ＶＯＣｌ、ＦｅＣｌ、ＧａＣｌ、ＺｒＣｌ及びＡｌＣｌ等が挙げられる。

前記式（１）におけるＭで表される、フタロシアニンの中心金属を代えることにより、最大吸収波長を望みの波長に調整することも可能であり、目的に応じて適宜Ｍを選択することもできる。

前記式（１）におけるＭとしては、これらの中でもＦｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｚｎ、Ａｌ、ＡｌＯＨ、Ｖ又はＶＯが好ましく、より好ましくはＦｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｚｎ、Ａｌ又はＶＯが挙げられ、さらに好ましくはＣｕ又はＶＯが挙げられる。

[0027] 前記式（１）中、Ｒはスルホ基又はカルボキシ基を表し、カルボキシ基が好ましい。スルホ基又はカルボキシ基は遊離酸又はその塩の何れであってもよい。式（１）の水溶性フタロシアニン色素が塩の場合、上記スルホ基又はカルボキシ基は塩を形成している。該塩としては、水溶性の塩であれば良く、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩；アンモニウム塩：及び、テトラメチルアンモニウム塩等の低級アルキルアンモニウム塩；等が挙げられる。水溶性等の点で、アルカリ金属塩はより好ましい。

またＲの置換位置は特に制限されないが、硫黄原子の置換位置を１位とした場合に２位が好ましい。

また、より好ましいＲとしては、２－カルボキシ基を挙げることができる。

[0028] ｍは０～２の整数を表し、１又は２が好ましく、１がより好ましい。

本発明の色素における、Ｒで表されるスルホ基及び／又はカルボキシ基の個数は、通常１分子あたり１２乃至２０程度であり、好ましくは１分子あたり１２乃至１６程度であり、より好ましくは１分子あたり１４乃至１６程度である。

[0029] ｎは１２乃至１６の整数を表す。高い水溶性を求める為には数値が大きいほうが有利である。従って、ｎは１４乃至１６が好ましい。

ｐは０乃至４の整数を表す。場合により、１乃至３が好ましく、１乃至２

がより好ましく、１がさらに好ましい。通常、ｐは０乃至２が好ましい。特に、中心金属がＶＯの場合ｐは０乃至２が好ましく、ＶＯ以外のＣｕ等の金属の場合ｐは０又は１がより好ましい。

[0030] 本発明の色素は、フタロシアニン環が有する４つのベンゼン環上に、最大で、それぞれ４つの置換基を有することができるので、上記の通り、式（１）におけるｎは１６が最大となる。本発明においてはｎが１２～１６、好ましくは１４～１６であり、ｎが１６より小さい時、１６とその数値（ｎの値）との差は、水素原子又は／及びヒドロキシ基での置換数である。従って、例えば、ｎが１５、又は１４の場合、該ベンゼン環上の残りの部位（ｎが１５の時、残りの部位は１つ、ｎが１４の時、残りの部位は２つ）は、水素原子又は／及びヒドロキシ基である。例えば、実施例１においては、ｎが１４～１６の混合物であり、ｎが１５の化合物についてみると、残りの一つが、ヒドロキシである化合物と水素原子である化合物の両者を含み、ＨＰＬＣの面積比でおおよそ、水素原子／ヒドロキシ＝５／１であった。

ヒドロキシ基の置換基数は上記の式（１）ではｐで表され、ｐは０～４、好ましくは０～２である。式（１）におけるフタロシアニン環が有する４つのベンゼン環上の、置換基を有しうる個所の合計の１６から、ヒドロキシ基及びフェニルチオ基で置換されている数を引いた数が、該ベンゼン環上に非置換で存在する水素原子の数であり、それは、式（１）においては１６－（ｐ＋ｎ）となる。式（２）及び式（１０１）では、同様に、それぞれ、非置換で存在する水素原子の数は、１６－（２－カルボキシフェニルチオ基の数＋ｑ）及び１６－（２－カルボキシフェニルチオ基の数＋ｒ）となる。

上記から判るように式（１）におけるｎ及びｐの合計は最大１６である。また、式（２）及び式（１０１）においても、２－カルボキシフェニルチオ基の数とｑ又はｒとの合計も最大で１６である。

また、ｎが１６以外の場合、式（１）で表される色素は、前記のフタロシアニン環が有する４つのベンゼン環上の置換基の置換位置についての、位置異性体の混合物である。該位置異性体の置換位置を特定することは極めて困

難であり、また位置異性体の混合物であっても本発明の効果は害しないため、本発明の色素は、上記の位置異性体をも含む。

[0031] 本発明のインク組成物は、前記式（１）で表される色素を、少なくとも１種含有する。好ましくは該色素を少なくとも２種含有する。前記式（１）で表される色素は、単一化合物としてより、混合物として合成するほうが容易である。通常は該色素は混合物であってもその使用に支障を生じない。従って、目的とする本発明の効果を害しない限り、本発明の色素は、前記式（１）で表される色素を、少なくとも２種含有する色素混合物として使用するのが好ましい。また、一般的に単一の色素よりも色素混合物の方が水溶解性が大きくなる傾向があるため、本発明の水系インク組成物用の色素としては、前記本発明の色素を、少なくとも２種含む色素混合物が好ましい。特に、２－カルボキシフェニルチオ基を有する式（２）又は式（１０１）で表される色素又はその塩は新規であり、それぞれの式で表される色素を、少なくとも２種含有する色素混合物は、本発明においてより好ましい。

[0032] 本発明の色素を、少なくとも２種含む色素混合物としては、式（１）においてはｎの異なる色素（（Ｒ）ｍ置換フェニルチオ基の置換数の異なる化合物）の混合物、又は、式（２）又は式（１０１）においては、２－カルボキシフェニルチオ基の置換数の異なる色素の混合物、例えば、好ましいものとしては、上記（Ｒ）ｍ置換又は２－カルボキシ置換フェニルチオ基の置換数が、１４，１５及び１６の３種の色素を含む色素混合物、又は、ヒドロキシ基を有する色素と有しない色素の色素混合物、及び更にその両者を含む色素混合物等を挙げることができる。

ヒドロキシ基を有する色素（式（１）においてｎが１～４、好ましくは１～２、式（２）におけるｑが１～２、又は式（１０１）におけるｒが１～２である色素）と有しない色素（上記ｎ、ｑ及びｒが０である色素）の色素混合物の場合、ヒドロキシ基を有する色素の割合は、色素混合物の全量に対して、高速クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ）による面積比で、３～７０％が好ましく、残部（９７～３０％）がヒドロキシ基を有しない色素の割合である

。

式（１）においてＭがＶＯであるとき、又は式（１０１）であるとき、ヒドロキシ基を有する色素の割合は、上記面積比で３０～６０％がより好ましい。また、式（１）においてＭがＶＯ以外のＣｕ等の金属原子であるとき、又は式（２）であるとき、ヒドロキシ基を有する色素の割合は上記面積比で、３～２０％、好ましくは４～１０％である。

[0033] 式（１）、式（２）又は式（１０１）において、ヒドロキシ基を有する色素のヒドロキシ数は１～４の範囲の何れでもよい。また、ヒドロキシ基の数の異なる混合物であっても良く、単一化合物であっても良い。ヒドロキシ基を有する色素としては、ヒドロキシ基を１又は２個有する色素が好ましい。従って、ヒドロキシ基を１又は２個有する色素とヒドロキシ基を有しない色素の色素混合物はより好ましい。該色素混合物におけるヒドロキシ基を有する色素の色素混合物全体に対する割合は前記のように、３～７０％が好ましく、残部（９７～３０％）がヒドロキシ基を有しない色素の割合である。

[0034] 該ヒドロキシ基を有する色素とヒドロキシ基を有しない色素の色素混合物を有効成分として含む近赤外線吸収剤は本発明の一つである。該近赤外線吸収剤における該色素混合物の含量は、近赤外線吸収剤としての役割を果たす量であれば特に限定されない。通常、該色素混合物の含量は近赤外線吸収剤の総量に対して、０．０１～１００％の範囲、好ましくは０．０５～１００％である。該近赤外線吸収剤は、該有効成分以外の添加剤を任意に含むことができる。該任意の添加剤としては近赤外線吸収剤に使用される添加剤であれば、何れでもよい。任意の添加剤の含量は、近赤外線吸収剤の総量に対して、０～９９．９９％の範囲であり、好ましくは０～９９．９５％である。該任意の添加剤として水又は水性溶媒を挙げることができる。本発明の近赤外線吸収剤は、上記有効成分を溶解した水を含む水系の近赤外線吸収剤とすることができる。その好ましい例は後記する本発明の水系インク組成物である。

[0035] なお本発明で使用される本発明の色素におけるフェニルチオ基の数は、通

常１２～１６個であり、より好ましくは１４～１６個である。該色素がフェニルチオ基以外の置換基として、ヒドロキシ基を有する場合は、フェニルチオ基とヒドロキシ基の数の合計は最大１６である。

本発明で使用される本発明の色素は、フェニルチオ基及びヒドロキシ基の置換基数が同一な単一の化合物であっても、該置換基数の異なる混合物であっても良く、通常、前記のように２種以上の混合物が好ましい。特にヒドロキシ基を有する色素とヒドロキシ基を有しない色素の色素混合物はより好ましい。

[0036] 本発明の前記式（１）で表される色素において、ｎが１６、１５又は１４で表される色素からなる色素混合物である場合、色素混合物の総量に対する好ましい各色素の混合比率は、ＨＰＬＣの面積比で、通常、ｎ＝１６：２０～６５%、ｎ＝１５：１０～５５%及びｎ＝１４：０～３０%、好ましくは６～３０%である。

より好ましくは、例えば、ＭがＣｕ等のＶＯ以外のとき、色素混合物の総量に対する各色素の混合比率は、ＨＰＬＣの面積比で、通常、ｎが１６：３４乃至６４%／ｎが１５：１２乃至５２%／ｎが１４：０乃至２８%であり、好ましくは、それぞれが、３９乃至５９%／２５乃至４７%／３乃至２３%であり、より好ましくは、それぞれが、４４乃至５４%／３０乃至４２%／８乃至１８%である。

[0037] 前記式（１）で表される色素の内、好ましいものの一つが前記式（２）で表される色素である。前記式（２）中、ｑは０乃至２、好ましくは０又は１、より好ましくは１の整数を表す。また前記式（２）中、「１４～１６」とは、１４乃至１６の整数のいずれかであることを示し、ｑとの合計は最大１６である。

前記式（２）で表される色素も、前記式（１）の色素の場合と同様、前記式（２）で表される色素を、少なくとも２種含有する色素混合物が好ましい。

[0038] 前記式（１）で表される色素の内、前記式（２）と同様に好ましいものの

一つが前記式（１０１）で表される色素である。前記式（１０１）中、ｒは０乃至２、好ましくは１の整数を表す。また前記式（１０１）中、「１４～１６」とは、１４乃至１６の整数のいずれかであることを示し、ｒとの合計は最大１６である。

前記式（１０１）で表される色素も、前記式（１）と同様、前記式（１０１）で表される色素から選択される少なくとも２種の色素を含有する、色素混合物であることが好ましい。

前記式（１）におけるＭがＶＯである色素におけるｎが１６、１５及び１４で表される色素の混合物である場合の各色素の混合比率等は、ＭがＶＯ以外のものとは少し異なる。この場合、本発明の色素総量に対する混合比率は、ＨＰＬＣの面積比で、ｎが１６：１２乃至４２％／ｎが１５：２９乃至５９％／ｎが１４：４乃至３４％であり、好ましくは、それぞれが、１７乃至３７％／３４乃至５４％／９乃至２９％であり、より好ましくは、それぞれが、２２乃至３２％／３９乃至４９％／１４乃至２４％である。

[0039] 前記式（１）におけるＭ、Ｒ、ｍ、ｎ及びｐについて、好ましいもの同士を組合せたものはより好ましく、より好ましいもの同士を組合せたものはさらに好ましい。さらに好ましいもの同士等についても同様である。

好ましい本発明の色素及びそれを含有する水系インクを具体的に挙げれば、下記の通りである。

（ｉ）

前記式（１）において、ＭがＦｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｚｎ、ＡｌまたはＶＯであり、ｍが１又は２を表す、水溶性フタロシアニン色素又はその塩、

（ｉｉ）

ｎが１４乃至１６の整数を、ｐが０乃至２の整数を表す、上記（ｉ）に記載の水溶性フタロシアニン色素又はその塩、

（ｉｉｉ）

ｍが１である、上記（ｉ）又は（ｉｉ）に記載の水溶性フタロシアニン色素又はその塩、

（ｉｖ）

Ｒがカルボキシ基、好ましくは２－カルボキシ基である、上記（ｉ）～（ｉｉ）の何れか一項に記載の水溶性フタロシアニン色素又はその塩、

（ｖ）

ＭがＣｕ又はＶＯである、上記（ｉ）～（ｉｖ）の何れか一項に記載の水溶性フタロシアニン色素又はその塩、

（ｖｉ）

前記式（２）で表され、ｑが０乃至２の整数、好ましくは０又は１を表す、上記（ｉ）～（ｉｉｉ）の何れか一項に記載の水溶性フタロシアニン色素又はその塩、

（ｖｉｉ）

ＭがＶＯである、上記（ｉ）～（ｉｖ）の何れか一項に記載の水溶性フタロシアニン色素又はその塩、

（ｖｉｉｉ）

前記式（１０１）で表され、ｒが０乃至２の整数を表す、上記（ｉ）～（ｉｉ）の何れか一項に記載の水溶性フタロシアニン色素又はその塩、

（ｉｘ）

上記各水溶性フタロシアニン色素が、該水溶性フタロシアニン色素を少なくとも２種含む色素混合物である上記（ｉ）～（ｖｉｉｉ）の何れか一項に記載の水溶性フタロシアニン色素又はその塩、

[0040] （ｘ）

色素混合物の（Ｒ）ｍ置換又は２－カルボキシ置換フェニルチオ基の置換数が、１４、１５及び１６の３種の化合物を含む混合物、ヒドロキシ基を有する化合物と有しない化合物の混合物、及び更にその両者を含む混合物からなる群から選ばれる何れか一つである上記（ｉｘ）に記載の水溶性フタロシアニン色素又はその塩、

（ｘｉ）

色素混合物の（Ｒ）ｍ置換又は２－カルボキシ置換フェニルチオ基の置換数

が、１４、１５及び１６の３種の化合物を含む混合物であり、色素混合物の総量に対する好ましい各色素の混合比率は、ＨＰＬＣの面積比で、通常、ｎ＝１６：２０～６５%、ｎ＝１５：１０～５５%、ｎ＝１４：０～３０%である上記（ｉｘ）に記載の水溶性フタロシアニン色素又はその塩、

（ｘｉｉ）

色素混合物がヒドロキシ基を有する化合物と有しない化合物の混合物であり、ヒドロキシ基を有する化合物の割合は、色素混合物の全量に対して、高速クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ）による面積比で、３～７０%、残部（９７～３０%）がヒドロキシ基を有しない化合物である上記（ｉｘ）に記載の水溶性フタロシアニン色素又はその塩、

（ｘｉｉｉ）

上記（ｉ）～（ｘｉｉ）の何れか１項に記載の水溶性フタロシアニン色素又はその塩及び水を含み、該色素が水に溶解している水系インク組成物、

（ｘｉｖ）

水溶性フタロシアニン色素又はその塩の含量が、水系インク組成物の総量に対して、通常０．０５～２０質量%、好ましくは０．０５～１０質量%、より好ましくは０．０５～５質量%、更に好ましくは０．０５～１質量%含有する上記（ｘｉｉｉ）記載の水系インク組成物、

を挙げることができる。

[0041] 本発明の式（１）で表される色素の製造方法について記載する。

本発明の色素は、基本的には、式（１）の（Ｒ）ｍ置換フェニルチオ基の置換数（ｎ）に対応するハロゲン原子をフタロシアニン骨格のベンゼン環上に有するハロゲノフタロシアニンに、後記式（４）で表されるチオール化合物を常法により反応させることにより、通常ハロゲン置換数に対応する（Ｒ）ｍ置換フェニルチオ基を有する色素を主成分とする色素混合物として得ることができる。

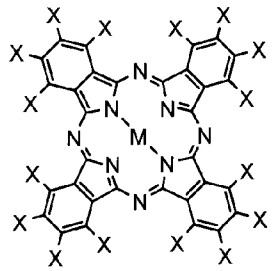
より具体的には、例えば、後記式（３）で表される化合物（ヘキサデカクロル又はヘキサデカブロムフタロシアニン）と、後記式（４）で表される化

合物（（Ｒ）ｍ置換フェニルチオール）とを反応させることにより本発明の色素を得ることができる。この場合、後記実施例に示すように、式（１）において、ｎが１４～１６である化合物が得られる。

また、Ｒがスルホ基であるものについては、下記式（３）で表される化合物と、ｍが０である下記式（４）で表される化合物とを反応させた後に、常法により、例えば発煙硫酸などを用いて、スルホ化することにより得ることもできる。

後記式（３）及び（４）で表される化合物は、いずれも公知の方法により合成することができるが、市販品として購入することも可能である。

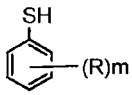
[0042]



(3)

[0043] ［式中、Ｘは塩素原子又は臭素原子を表す］

[0044]



(4)

［式中Ｒ及びｍは前記式（１）と同じ意味を表す］

[0045] 前記式（３）で表される化合物と前記式（４）で表される化合物との反応は、通常の求核置換反応と同様に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム及び／又は水素化ナトリウム等の塩基の存在下で行うことができる。

[0046] この反応は、通常は溶媒中で行うのが好ましい。その際の反応溶媒としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、Ｎ，Ｎ’－ジメチルイミダゾリジノン（ＤＭＩ）、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒；アセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系

溶媒；トルエン、キシレン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；等が挙げられる。

[0047] 好ましい本発明の色素の製造方法について以下により詳しく記載する。

前記式（３）で表される化合物に、塩基を該化合物の１６～５２倍当量、好ましくは２４～５２倍当量加え、それを、撹拌下に該化合物の２０～３０倍重量の溶媒に溶解あるいは懸濁させ、次いで、そこに、前記式（４）で表される化合物を、式（３）で表される化合物の１６～３２倍当量、好ましくは１６～２５倍当量加え、両化合物を８０～１５０℃、好ましくは１１０～１４０℃で反応させる。該反応は、常圧下、又は加圧下のいずれで行ってもよい。反応時間は反応条件によって異なるが、通常は１～５０時間の範囲内である。

[0048] 反応の進行度合は、例えば、反応液のλｍａｘ（最大吸収波長）を測定することにより確認することができる。

[0049] 反応終了後、析出固体を濾過分離し、必要に応じて水又はアルコール等で洗浄し、色素中に不純物として含有する無機塩や、未反応原料等を除去した後、乾燥することにより、目的とする前記式（１）で表される色素を得ることができる。

得られた色素は、必要に応じて、さらに酸析等を行うことにより、精製してもよい。

なお、本発明の式（２）又は式（１０１）で表される色素も、上記式（４）で表されるチオール化合物として、チオサルチル酸又はその塩を用いることにより、同様に製造することができる。

[0050] 本発明の色素は、天然及び合成繊維材料又は混紡品の染色、さらには、筆記用インク及びインクジェット記録用の水系インク組成物の製造に適している。

本発明の前記式（１）で表される色素を含む溶液、例えば該色素の合成反応における最終工程の反応液は、本発明の水系インク組成物の製造に直接使用する事も出来る。又は、反応液等の本発明の色素を含む溶液から該色素を

単離、例えば、濾過分離後乾燥又は該溶液のスプレー乾燥などの方法により該色素を単離した後、得られた色素をインク組成物に加工することもできる。　本発明のインク組成物は、本発明の色素を、水系インク組成物の総量に対して、通常０．０５～２０質量%、好ましくは０．０５～１０質量%、より好ましくは０．０５～５質量%、更に好ましくは０．０５～１質量%含有する。また、更に好ましい態様として、本発明の色素を水溶液中に通常０．１～２０質量%、より好ましくは０．１～１０質量%、更に好ましくは０．１～５質量%含有する。残部は水及び任意に添加してもよい水溶性有機溶剤等の添加剤である。水溶性有機溶剤はインク組成物のの総量に対して、通常０～６０質量%の範囲で含有する。

[0051]　本発明のインク組成物に使用する色素は、色素中における、本発明の色素又は該色素の色素混合物の含有量（本発明の色素の純度）が高い方が好ましい。例えば、ＨＰＬＣの面積比で、その好ましい含有量は、通常８０%以上、好ましくは８５%以上、より好ましくは９０%以上、さらに好ましくは９５%以上であり、実質的に前記式（１）で表される色素又は該色素の混合物のみ（純度１００%）であってもよい。

好ましい本発明の水系インク組成物は、前記式（１）で表される色素として、前記（ｉ）乃至（ｘｉｉ）の何れか１項に記載した色素を含有する場合である。

[0052]　本発明の水系インク組成物は、本発明の色素（前記式（１）で表される色素など）を水及び必要に応じて水溶性有機溶剤（水と混和が可能な有機溶剤）を加えた混合溶媒などの水性媒体（水単独又は水を主体とする溶媒）に溶解し、必要に応じインク調製剤を添加したものである。なお、本明細書において水性媒体は、水単独、又は水に水溶性有機溶剤を添加した有機溶剤水溶液を言う。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場合、インクの調製に用いる本発明の色素は、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；或いは、硫酸塩、例えば硫酸ナトリウム；等の無機物の含有量が少ないものが好ましい。この場合、例

えば本発明の色素中に含まれる不純物の大部分を占める塩化ナトリウム及び硫酸ナトリウムの総含有量は、インク中に含有する色素の総質量中に１質量%以下程度が好ましい。無機不純物の少ない色素を製造するには、例えばそれ自体公知の逆浸透膜による方法、又は、本発明の色素又はその塩の乾燥品あるいはウェットケーキを、メタノールなど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、固体を濾過分離し、乾燥するなどの方法で、前記で合成された本発明の色素を脱塩処理すればよい。

[0053] 本発明の水系インク組成物は水を媒体として調製されるものであり、必要に応じて、水溶性有機溶剤を、本発明の効果を害しない範囲内において含有しても良い。水溶性有機溶剤は、染料溶解、乾燥防止（湿潤）、粘度調整、浸透促進、表面張力調整、消泡等の機能を目的として使用される。本発明の水系インク組成物は水溶性有機溶剤を含有するのが好ましい。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、及び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組成物全体に対して０～６０質量%、好ましくは１０～５０質量%であり、その他のインク調製剤はインク組成物全体に対して０～２０質量%、好ましくは０～１５質量%用いるのが良い。上記以外の残部は水である。

[0054] 本発明で使用しう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、第二ブタノール及び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及び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、ヒドロキシエチル－２－ピロリドン、１，３－ジメチルイミダゾリジン－２－オン及び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又は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及び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及び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、オリゴ又はポリアルキレングリコール又はチオグリコール；トリメチロールプロパン、グリセリン及びヘキサン－１，２，６－トリオール等のポリオール（好ましくはトリオール）；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及び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；並びに、γ－ブチロラクトン又はジメチルスルホキシド等があげられる。

[0055] なお、上記の水溶性有機溶剤にはトリメチロールプロパン等のように、常温で固体の物質も含まれているが、これらは固体であっても水溶性を示し、水に溶解させた場合には水溶性有機溶剤と同じ目的で使用することができるため、便宜上、本明細書においては水溶性有機溶剤の範疇に記載するものとする。

[0056] 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－ピロリドンおよ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－ピロリドンおよ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、単独もしくは混合して用いられる。

[0057] 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、及び、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、及び、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酢酸ソーダ、ソルビン酸ソーダ、及び、安息香酸ナトリウム等があげられる。防腐防黴剤の具体例としては、例えば、プロクセル^{RTM}ＧＸＬ（Ｓ）およびプロクセル^{RTM}ＸＬ－２（Ｓ）（商品名、いずれもアベシア社製）等が好ましく挙げられる。なお、本明細書において、上付きの「ＲＴＭ」は登録商標を意味する。

[0058] 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及びトリエタノールアミンなどのアルカノールアミン；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムなど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、炭酸ナトリウム及び炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などが挙げられる。

本発明のインク組成物のｐＨの範囲は、通常６．０乃至１１．０、好まし

くは７．０乃至１１．０、より好ましくは８．０乃至１１．０である。ｐＨが５以下である場合、前記式（１）で表される色素の水溶解性は極めて低く、室温で、水に対して０．６質量%以下程度の溶解性しか示さない。しかし、ｐＨを８以上とした場合には、同様の条件でおよそ２１質量%と、極めて良好な溶解性を示す。従って、本発明のインク組成物のｐＨの範囲は上記の範囲が好ましい。

[0059] 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、及び、ウラシル二酢酸ナトリウムなどがあげられる。

[0060] 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、及び、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライトなどがあげられる。

[0061] 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、及び、スチルベン系化合物を用いることができる。

[0062] 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あげられ、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、及び、ポリイミン等があげられる。

[0063] 染料溶解剤としては、例えば尿素、ε－カプロラクタム、及び、エチレンカーボネート等があげられる。尿素を使用するのが好ましい。

[0064] 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、及びヘテロ環類などが挙げられ、金属錯体としてはニッケル錯体、及び亜鉛錯体などが挙げられる。

[0065] 表面張力調整剤としては、界面活性剤があげられ、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、及びノニオン界面活性剤などがあげられる。

[0066] 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－アシルアミノ酸およびその塩、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、並びに、ジオクチルスルホ琥珀酸塩などが挙げられる。

[0067] カチオン界面活性剤としては２－ビニルピリジン誘導体、及び、ポリ４－ビニルピリジン誘導体などが挙げられる。

[0068] 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、及び、その他イミダゾリン誘導体などがある。

[0069] 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及び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ート、ポリオキシエチレンモノオレエート及びポリオキシエチレンステアレートなどのエステル系；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－ジオール及び３，５－ジメチル－１－ヘキシン－３－オールなどのアセチレングリコール（アルコール）系（例えば、日信化学工業株式会社製、商品名サーフィノール^{RTM}１０４、８２もしくは４６５、又は、オルフィン^{RTM}ＳＴＧ等）、並びに、ポリグリコールエーテル系（例えばＳＩＧＭＡ－ＡＬＤＲＩＣＨ社製、商品名Ｔｅｒｇｉｔｏｌ^{RTM}１５－Ｓ－７など）等が挙げられる。

[0070] 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、及び、シリコーン系化合物が必要に応じて用いられる。

[0071] これらの水系インク調製剤は、単独もしくは混合して用いられる。なお、本発明の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。

[0072] 本発明の水系インク組成物を製造するにあたり、添加剤などの各薬剤を溶解させる順序には特に制限はない。インク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など不純物が少ない物が好ましい。さらに、調製したインク組成物は、必要に応じて、メンブランフィルターなどを用いて精密濾過を行って夾雑物を除いてもよく、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は精密濾過を行うことが好ましい。精密濾過に使用するフィルターの孔径は通常１μｍ～０．１μｍ、好ましくは０．８μｍ～０．１μｍである。

[0073] 本発明の色素を含有する水系インク組成物は、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）における使用、特にインクジェット記録における使用に適する。また本発明の水系インク組成物は、貯蔵安定性が高く長期間放置しておいても吸光度の劣化等の品質変化が少ない。

[0074] 本発明の記録物とは、本発明の色素で記録された物質のことである。記録物の材料（被記録材）には特に制限はなく、例えば紙又はフィルムなど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）等、記録され

るものであれば何でも良く、これらに限定されない。

[0075] 上記の情報伝達用シートとしては、特に制限はなく、普通紙はもちろん、表面処理されたもの、具体的には紙、合成紙、又は、フィルム等の基材にインク受容層を設けたものなども用いることができる。該インク受容層は、例えば上記基材にカチオン系ポリマーを含浸あるいは塗工する方法；または多孔質シリカ、アルミナゾル又は特殊セラミックスなどの、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及び／又は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；などにより設けられる。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、または光沢フィルム等と呼ばれる。

[0076] 本発明のインクジェット記録方法での被記録材への記録は、例えば本発明の水系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セットし、通常の方法、即ち、該インク組成物の小滴を記録信号に応じて吐出させ、それを被記録材に付着させ、被記録材に記録する方法により、行えばよい。

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；及び加熱により生ずる泡を利用したバブルジェット^{RTM}方式；等のプリンタがある。本発明のインクジェット記録方法は、いかなる方式のプリンタであっても使用が可能である。

実施例

[0077] 以下に本発明を更に実施例により具体的に説明する。尚、本文中「部」及び「%」とあるのは、特別の記載のない限り質量基準である。実施例中の反応及び晶析等の操作については、特に断りのない限りいずれも攪拌下に行った。

また、最大吸収波長（λｍａｘ）は、水溶液での測定値である。

[0078] 実施例にて合成した本発明の色素は、下記するように、前記式（１）で表される色素の混合物であった。また、合成した本発明の色素はいずれも室温

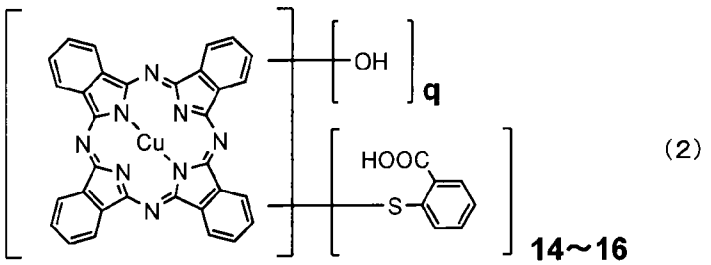
（２５℃）で、水に対して１００ｇ／Ｌ以上の溶解度を示した。なお、水溶液のｐＨは８～１０であった。

[0079] 実施例１

下記式（２）で表される色素の合成。

なお、下記式中のｑは０又は１を示す。

[0080]



(2)

[0081] Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド１５０部中に、後記式（５）で表されるピグメントグリーン７（東京化成工業株式会社製）５．６部、後記式（６）で表されるチオサリチル酸（和光純薬工業株式会社製）１８．５部、及び、炭酸カリウム３３．１部を添加し、得られた混合物を１３５℃まで昇温した。１３５～１４０℃において３３時間反応を行った後、反応液を１００℃まで冷却した。そこにＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド３０部を加え、析出した固体をろ過した。ろ過分離した固体を水４００部に溶解させた後に、３５％塩酸により酸析を行った。析出した固体をろ過、水洗、乾燥して、上記式（２）で表される本発明の色素のナトリウム塩１７．８部を得た。

この色素は分析の結果、後記式（８）乃至（１１）の各色素の混合物であり、得られた混合物のＨＰＬＣ純度は、各色素の総量で９９．１５％であった。色素総量に対する各色素の含有割合は、ＨＰＬＣの面積比で、小数点以下の数値を四捨五入して記載すると、以下の通りであった（括弧で示した番号は色素の式番号を表す）。

（８）／（９）／（１０）／（１１）＝４９％／３１％／６％／１３％

得られた色素混合物の水中におけるλｍａｘは７７７ｎｍであった。

[0082] 色素のｎ及びｑの数値は、ＬＣ－ＭＳを用いた質量分析（ＬＣ：ＨＰ－１

１００、アジレント社製／ＭＳ：ＬＣＴ質量分析計、マイクロマス社製）により決定した。

また、ＨＰＬＣの測定条件は以下の通りである。

カラム：Ｉｎｅｒｔｓｉｌ[RTM]ＯＤＳ－２（５μｍ、２．１×２５０ｍｍ）［ジーエルサイエンス株式会社製］

カラムオーブン：４０℃

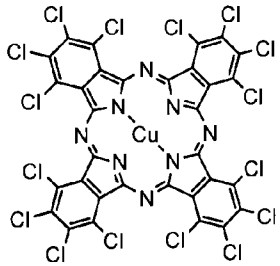
溶出溶媒：５ｍＭ酢酸アンモニウム／アセトニトリル

［９５／５（０ｍｉｎ）→５０／５０（３０ｍｉｎ）→２０／８０（１０ｍｉｎ）］

流量：０．２ｍＬ／ｍｉｎ

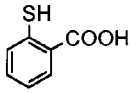
検出器：ＰＤＡ（２２０～９００ｎｍ）

[0083] 式（５）



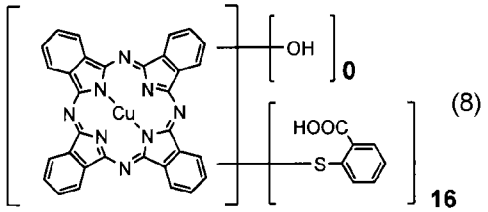
(5)

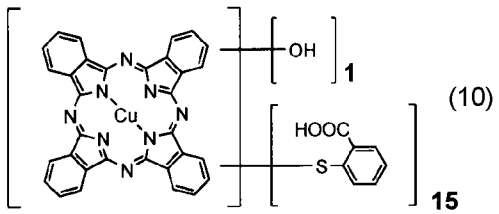
[0084] 式（６）

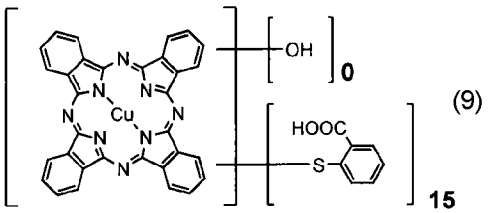


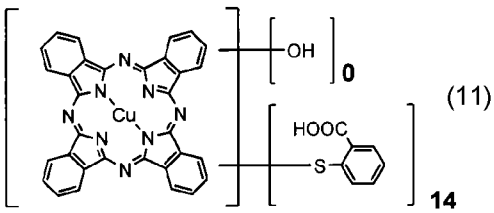
(6)

[0085] 式（８）～（１１）


(8)


(10)


(9)


(11)

[0086] 上記式（８）、（９）及び（１１）で表される色素は、上記式（１）において、ＭがＣｕ、Ｒが硫黄原子の置換位置を１位として２－カルボキシ、ｍが１、ｎがそれぞれ１６、１５及び１４、ｐがいずれも０で表される色素である。

また上記式（１０）で表される色素は、同様に、ＭがＣｕ、Ｒが２－カルボキシ、ｍが１、ｎが１５、ｐが１で表される色素である。

[0087] 実施例２（水系インク組成物の調製及び貯蔵安定性試験）

上記実施例１で得られた本発明のフタロシアニン色素０．１部を水１００部に溶解させ、本発明の水系インク組成物を調製した。尚、水はイオン交換水を使用した。

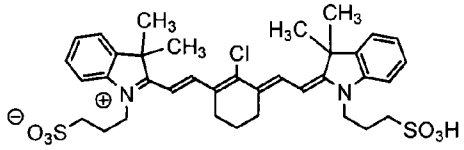
調製した水系インク組成物を５０℃のオーブン中に１３日間放置し、貯蔵安定性試験を行った。試験前後に、その水系インク組成物を分光光度計（ＵＶ－３１５０、株式会社島津製作所製）にて測定し、極大吸収波長における吸光度の変化より、貯蔵安定性の評価を行った。結果を後記表１に示す。

[0088] 比較例１

比較のために、上記色素の代わりに下記式（７）で表されるシアニン色素を用いる以外は実施例２と同様にして、水系インク組成物を調製し、貯蔵安定性を評価した。これを比較例１とする。結果を後記表１に示した。

なお、下記式（７）で表される色素は、特許文献２の実施例１に記載の方法で合成した。λｍａｘ：７７５ｎｍ（水中）

[0089]



(7)

[0090] 表１（貯蔵安定性試験）

インク組成物中の色素残存率

実施例２　　５１％

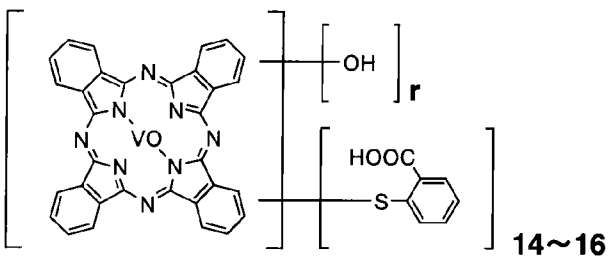
比較例１　　３４％

[0091] 表１の結果から明らかなように、本発明の色素を含有するインク組成物は、公知の色素と比較して、貯蔵安定性に極めて優れることが明らかとなった。

[0092] 実施例３

下記式（１０１）で表される色素の合成。

[0093]



(101)

[0094] スルホラン（純正化学工業株式会社製）１６部中にオキシ塩化バナジウム０．５部（和光純薬工業株式会社製）、テトラクロロフタル酸無水物（東京化成工業株式会社製）２．６部、モリブデン酸アンモニウム０．０７部、及び、尿素４．６部を加え、得られた混合物を２１０℃まで昇温した。２０５～２１０℃で７時間反応を行った後、反応液を３０℃まで冷却し、そこにＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド７．１部を加えた。析出した固体をろ過し、水洗した。水洗した固体をＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド１４２部中に加え、１００～１０５℃で２．５時間撹拌し、固体をろ過分離した。得られた固体を６％水酸化ナトリウム水溶液１７部に加え、その液を９５～１００℃で４時間撹拌した。固体をろ過、水洗、乾燥して、上記式（１０１）で表される

化合物の前駆体となるテトラアザポルフィリン誘導体（前記式（３）において、ＭがＶＯ、全てのＸがＣｌである化合物）１．９部を得た。

Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド５０部中に上記のテトラアザポルフィリン誘導体１．９部、前記式（６）で表されるチオサリチル酸（和光純薬工業株式会社製）６．４部、及び、炭酸カリウム１１．７部を添加し、得られた混合物を１３０℃まで昇温した。１２５～１３０℃において８．５時間反応を行った後、反応液を３０℃まで冷却した。そこにＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド２０部を加え、析出した固体をろ過分離した。得られた固体を水１００部に溶解させた後に、３５％塩酸により酸析を行った。析出した固体をろ過し、水洗した。得られた固体を水８０部中に懸濁させ、次いで、２５％水酸化ナトリウム水溶液により、懸濁液をｐＨ９．５に調整し、固体を溶解させた。そこに２－プロパノール２００部を加え、析出した固体をろ過分離、乾燥し、上記式（１０１）で表される本発明の色素のナトリウム塩２．８部を得た。

得られた色素について後記の条件でＨＰＬＣ分析を行った結果、得られた色素は後記式（１０２）乃至（１０５）の各色素の混合物であり、得られた色素におけるＨＰＬＣ純度は、前記各色素の総量で９０．３８％であった。

得られた色素の総量に対する各色素の含有割合は、ＨＰＬＣの面積比で、小数点以下の数値を四捨五入して記載すると、以下の通りであった（括弧で示した番号は色素の式番号を表す）。

（１０２）／（１０３）／（１０４）／（１０５）＝２７％／３３％／１１％／１９％

得られた色素混合物の水中におけるλｍａｘは８４７ｎｍであった。

[0095] 各色素のｎ及びｒの数値は、ＬＣ－ＭＳを用いた質量分析（ＬＣ：ＡＣＱＵＩＴＹ　ＵＰＬＣ^{RTM}、Ｗａｔｅｒｓ社製／ＭＳ：ＬＣＴ質量分析計、マイクロマス社製）により決定した。

また、ＨＰＬＣの測定条件は以下の通りである。

カラム：ＡＣＱＵＩＴＹ　ＵＰＬＣ^{RTM}　ＢＥＨ　Ｓｈｉｅｌｄ　ＲＰ１８

（１．７μｍ、２．１×１００ｍｍ）［Ｗａｔｅｒｓ社製］

カラムオーブン：４０℃

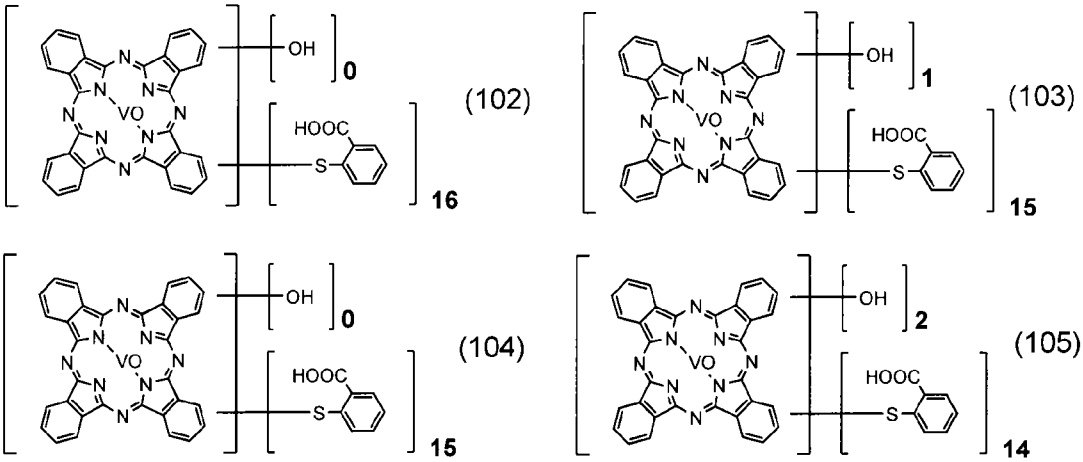
溶出溶媒：５ｍＭ酢酸アンモニウム／アセトニトリル

［９５／５（０ｍｉｎ）→５０／５０（１０ｍｉｎ）→５０／５０（１２ｍｉｎ）］

流量：０．３５ｍＬ／ｍｉｎ

検出器：ＰＤＡ（２２０～８００ｎｍ）

[0096] 式（１０２）～（１０５）



[0097] 上記式（１０２）及び（１０４）で表される色素は、上記式（１）において、ＭがＶＯ、Ｒが、硫黄原子の置換位置を１位として２－カルボキシ、ｍが１、ｎがそれぞれ１６及び１５、ｐがいずれも０で表される色素である。

また上記式（１０３）で表される色素は、同様に、ＭがＶＯ、Ｒが２－カルボキシ、ｍが１、ｎが１５、ｐが１で表される色素である。

更に上記式（１０５）で表される色素は、同様に、ＭがＶＯ、Ｒが２－カルボキシ、ｍが１、ｎが１４、ｐが２で表される色素である。

[0098] 実施例４（水系インク組成物及び貯蔵安定性試験）

実施例１で得られた色素の代わりに実施例３で得られた本発明のフタロシアニン色素を用い、さらにオーブン中の放置期間を１４日間とする以外は実施例２と同様にして、貯蔵安定性の評価を行った。その結果、インク組成物中の色素残存率は４８％であった。

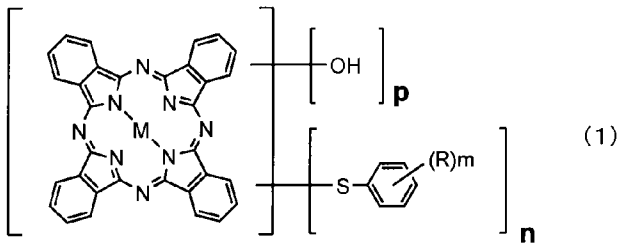
比較例１より放置期間が長いにもかかわらず、実施例３で得られた本発明のフタロシアニン色素は、比較例１の色素の残存率に比べ、色素残存率が４８％と高く、比較例１の色素に比べ、貯蔵安定性に極めて優れることがわかる。

産業上の利用可能性

[0099] 本発明の水溶性フタロシアニン色素又はその塩は、水や水溶性有機溶剤に対する溶解性に優れる。又、この色素を含有する本発明の水系インク組成物は、長期間保存後の固体析出、物性変化、色相変化等もなく、貯蔵安定性が極めて良好である。よって本発明の水系インク組成物は、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）等に好適に用いられ、特にインクジェット記録用の近赤外線吸収インクとして、極めて好適に用いられる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩を含有する水系インク組成物、



(1)

［式中、Ｍは水素原子、金属原子、金属酸化物、金属水酸化物、又は金属ハロゲン化物を表し、

Ｒはスルホ基又はカルボキシ基を表し、

ｍは０乃至２、ｎは１２乃至１６、ｐは０乃至４の整数を、それぞれ表す］。

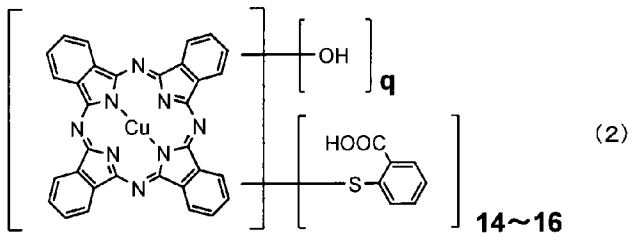
[請求項2] 式（１）においてＭがＦｅ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ａｌ、Ｎｉ、Ｚｎ又はＶＯである請求項１に記載の水系インク組成物。

[請求項3] 式（１）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩を、少なくとも２種含有する請求項１に記載の水系インク組成物。

[請求項4] 有機溶剤をさらに含有する請求項１又は３に記載の水系インク組成物。

[請求項5] インクジェット記録用である請求項４に記載の水系インク組成物。

[請求項6] 式（１）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩が、下記式（２）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩である請求項１に記載の水系インク組成物、



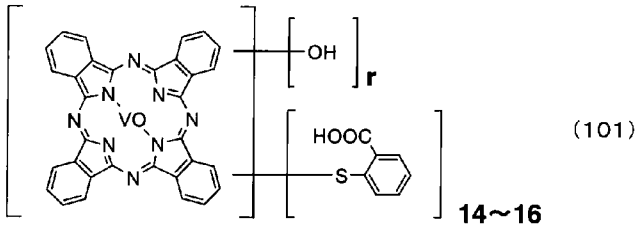
(2)

［式中、ｑは０乃至２の整数を表す］。

[請求項7] 式（２）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩を、少なくとも２種含有する請求項６に記載の水系インク組成物。

[請求項8] 式（１）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩が水性媒体に溶解している請求項１に記載の水系インク組成物。

[請求項9] 式（１）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩が下記式（１０１）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩である請求項１に記載の水系インク組成物、



(101)

［式中、ｒは０乃至２の整数を表す］。

[請求項10] 式（１０１）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩を、少なくとも２種含有する請求項９に記載の水系インク組成物。

[請求項11] 式（１）において、ＭがＣｕ又はＶＯ、Ｒがカルボキシ基、ｍが１、ｎが１４乃至１６の整数、ｐが０乃至２の整数である請求項８に記載の水系インク組成物。

[請求項12] 請求項１に記載の水系インク組成物のインク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に付着させることにより記録を行うインクジェット記録方法。

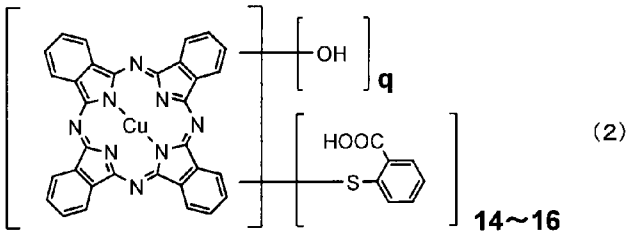
[請求項13] 被記録材が情報伝達用シートである請求項１２に記載のインクジェット記録方法。

[請求項14] 情報伝達用シートが多孔性白色無機物を含有するインク受容層を有するシートである請求項１３に記載のインクジェット記録方法。

[請求項15] 請求項１に記載の水系インク組成物を含む容器を装填したインクジェットプリンタ。

[請求項16] 請求項１に記載の水系インク組成物によって記録された記録物。

[請求項17] 下記式（２）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩、

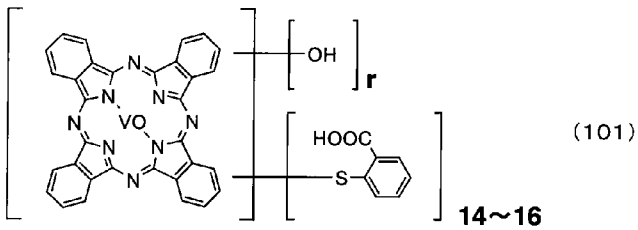


(2)

［式中、ｑは０乃至２の整数を表す］。

[請求項18] 請求項１７に記載の式（２）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩を、少なくとも２種含有する色素混合物。

[請求項19] 下記式（１０１）



(101)

［式中、ｒは０乃至２の整数を表す］

で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩。

[請求項20] 請求項１９に記載の式（１０１）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩を、少なくとも２種含有する色素混合物。

[請求項21] 請求項１に記載の式（１）において、ＭがＣｕ又はＶＯ、（Ｒ）ｍ置換フェニルチオ基がｏ－カルボキシフェニルチオ基、ｎが１４乃至１６の整数、ｐが０乃至２の整数である水溶性フタロシアニン色素又はその塩。

[請求項22] 請求項１に記載の式（１）において、ＭがＣｕ又はＶＯ、Ｒはカルボキシ基、ｍは１、ｎは１２乃至１６、ｐは０乃至４の整数である水溶性フタロシアニン色素又はその塩を、少なくとも２種含有する色素混合物であって、かつ、ｐが１～４である化合物を、少なくとも１種含有し、その総含有量が色素混合物の総量に対して、高速液体クロマ

トグラフィーの面積比で、３～７０％である水溶性フタロシアニン色素混合物又はその塩。

[請求項23] 式（１）で表される水溶性フタロシアニン色素又はその塩が、式（１）において、ＭがＣｕ又はＶＯ、Ｒはカルボキシ基、ｍは１、ｎは１２乃至１６、ｐは０乃至４の整数である水溶性フタロシアニン色素又はその塩を、少なくとも２種含有する色素混合物であって、かつ、ｐが１～４である化合物を、少なくとも１種含有し、その総含有量が色素混合物の総量に対して、高速液体クロマトグラフィーの面積比で、３～７０％である水溶性フタロシアニン色素混合物又はその塩である請求項１に記載の水系インク組成物。

[請求項24] 請求項１に記載の式（１）の色素、請求項６に記載の式（２）の色素又は請求項９に記載の式（１０１）に記載の色素の何れか一つを含有し、且つ、その何れか一つに付き、少なくともヒドロキシ基を有する色素１種とヒドロキシ基を有しない色素１種の少なくとも２種を含有する近赤外線吸収剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/001825

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09D11/00(2006.01)i, *B41J2/01*(2006.01)i, *B41M5/00*(2006.01)i, *C09B47/20*(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, C09B47/20

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	JP 2001-213884 A (Yamada Chemical Co., Ltd.), 07 August, 2001 (07.08.01), Claim 1 (Family: none)	1-5,8,11-16
A	JP 04-008771 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 13 January, 1992 (13.01.92), Claims; examples (Family: none)	1-3
A	JP 07-247454 A (BASF AG.), 26 September, 1995 (26.09.95), Examples & US 5282894 A & EP 553614 A1 & DE 4202038 A & DE 59306900 C & DE 4202038 A1	1-3

☐ 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
16 July, 2009 (16.07.09)	28 July, 2009 (28.07.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／００１８２５

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, C09B47/20(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, C09B47/20

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

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	JP 2001-213884 A（山田化学工業株式会社）2001.08.07 請求項１ （ファミリーなし）	1-5,8,11-16
A	JP 04-008771 A（日本触媒化学工業株式会社）1992.01.13 特許請求の範囲、実施例 （ファミリーなし）	1-3

☑　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	国際調査報告の発送日
１６．０７．２００９	２８．０７．２００９

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 07-247454 A (ビーエーエスエフ　アクチェンゲゼルシャフト) 1995.09.26 実施例 & US 5282894 A & EP 553614 A1 & DE 4202038 A & DE 59306900 C & DE 4202038 A1	1-3