(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2010 年 6 月 3 日(03.06.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/061587 A1

(51) 国際特許分類:
C09B 5/14 (2006.01) *C07D 401/06* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01) *C09D 11/00* (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/006342

(22) 国際出願日: 2009 年 11 月 25 日(25.11.2009)

(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 2008-303557 2008 年 11 月 28 日(28.11.2008) 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): 小野大輔(ONO, Daisuke) [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). 石井裕(ISHII, Yutaka) [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). 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).

(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).

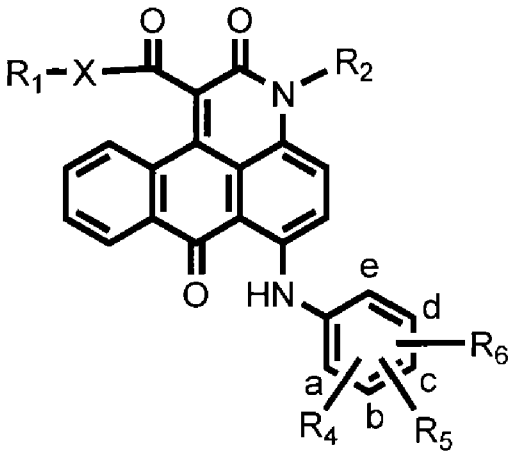
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,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

[続葉有]

(54) **Title**: ANTHRAPYRIDONE COMPOUND, SALT THEREOF, MAGENTA INK COMPOSITION AND COLORED BODY

(54) 発明の名称 : アントラピリドン化合物又はその塩、マゼンタインク組成物及び着色体



(1)

(57) **Abstract**: Disclosed is a magenta dye (an anthrapyridone compound or a salt thereof), which has high solubility in water as well as color hue and definition suitable for inkjet recording, and which can provide printed matter having excellent fastnesses such as light resistance and gas resistance. Also disclosed is an ink composition containing the magenta dye. The anthrapyridone compound is represented by formula (1). In the formula, X represents a heterocyclic aromatic ring; R_1 represents a hydrogen atom or the like; R_2 represents a hydrogen atom, an alkyl group or the like; one or two of R_4-R_6 each represents a group arbitrarily selected from a sulfo group and a carboxy group, and the other(s) each represents a hydrogen atom or the like; and a-e represent the substitution positions of R_4-R_6.

(57) 要約: 水に対する溶解性が高く、インクジェット記録に適する色相及び鮮明性を有し、且つ記録物の耐光性、耐ガス性等の堅牢性に優れたマゼンタ色素（アントラピリドン化合物又はその塩）及びそれを含有するインク組成物を提供する。該アントラピリドン化合物は、下記式（１）で表される。なお、式中、Ｘは複素芳香環を表し、R_1は水素原子等を表し、R_2は水素原子、アルキル基等を表し、R_4乃至R_6は、いずれか１つ又は２つが、スルホ基及びカルボキシ基から任意に選択される基を表すとともに、残りが水素原子等を表し、ａ乃至ｅは、R_4乃至R_6の置換位置を表す。

WO 2010/061587 A1

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

アントラピリドン化合物又はその塩、マゼンタインク組成物及び着色体

技術分野

[0001] 本発明は新規なアントラピリドン化合物又はその塩、アントラピリドン化合物を含有するマゼンタインク組成物、及びこの組成物等により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において、インクの各種吐出方式が開発されているが、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。これは、記録ヘッドと被記録材とが接触しないため、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、水溶性色素を水性媒体中に溶解した水性インクが使用されている。また、これらの水性インクにおいては、ペン先やインク吐出ノズルでのインクの目詰まりを防止すべく、一般に水溶性有機溶剤が添加されている。これらの従来のインクにおいては、十分な濃度の記録画像を与えること、ペン先やノズルの目詰まりを生じないこと、被記録材上での乾燥性がよいこと、滲みが少ないこと、保存安定性に優れること等が要求される。また、形成される画像には、耐水性、耐光性、耐湿性等の各種堅牢性が求められている。

[0003] 一方、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、一般にはイエロー（Ｙ）、マゼンタ（Ｍ）、シアン（Ｃ）、ブラック（Ｋ）の４色のインクによる減法

混色で表現される。ＣＲＴディスプレイ等のレッド（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出きるだけ忠実に再現するには、Ｙ、Ｍ、Ｃのそれぞれが、それぞれの標準に出来るだけ近い色相を有し且つ鮮明であることが望まれる。また、インク組成物は長期の保存に対し安定であり、プリントした画像の濃度が高く、しかも耐水性、耐光性、耐ガス性等の各種堅牢性に優れていることが求められている。

[0004] インクジェットプリンタの用途はＯＡ用小型プリンタから産業用の大型プリンタにまで拡大されてきており、耐水性、耐湿性、耐光性、耐ガス性等の各種堅牢性がこれまで以上に求められている。

耐水性については、多孔質シリカ、カチオン系ポリマー、アルミナゾル、特殊セラミック等のインク中の色素を吸着し得る無機微粒子をＰＶＡ樹脂等とともに被記録材の表面にコーティングすることにより、大幅に改良されてきている。

耐湿性とは、着色された被記録材を高湿度の雰囲気下に保存した際に、被記録材中の色素が滲んでくるという現象に対する耐性のことである。色素の滲みがあると、特に写真調の高精細な画質を求められる画像においては著しく画像品位が低下するため、このような滲みを出来るだけ少なくすることが重要である。

耐光性については、大幅に改良する技術は未だ確立されておらず、特にＹ、Ｍ、Ｃ、Ｋの４原色のうちマゼンタの色素はもともと耐光性が弱いものが多く、その改良が重要な課題となっている。

また、最近のデジタルカメラの浸透とともに、家庭でも写真画質でのインクジェット記録をする機会が増しており、得られた記録物の保管時における、空気中の酸化性ガスによる画像の変退色も問題視されている。この酸化性ガスは、被記録材上又は被記録材中で色素と反応し、記録された画像を変退色させる。酸化性ガスの中でも、オゾンガスはインクジェット記録画像の変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、耐オゾンガス性の向上も重要な

課題となっている。

[0005] インクジェット記録用水性インクに用いられているマゼンタ色素としては、キサンテン系色素とＨ酸を用いたアゾ系色素とが代表的である。しかし、キサンテン系色素については、色相及び鮮明性は非常に優れるが、耐光性が非常に劣る。一方、Ｈ酸を用いたアゾ系色素については、色相及び耐水性の点では良いものがあるが、耐光性、耐ガス性、及び鮮明性が劣る。このアゾ系色素としては鮮明性及び耐光性の優れたものも開発されているが、銅フタロシアニン系色素に代表されるシアン色素やイエロー色素等の他の色相の色素に比べ耐光性が依然として劣る水準である。

[0006] 鮮明性及び耐光性の優れるマゼンタ色素としてはアントラピリドン系色素（例えば、特許文献１～１２参照）があるが、色相、鮮明性、耐光性、耐水性、耐ガス性、溶液安定性の全てを満足させるものは得られていない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平１０－３０６２２１号公報（１－３頁、７－１８頁）

特許文献2：特開２０００－１０９４６４号公報（１－２頁、８－１２頁）

特許文献3：特開２０００－１６９７７６号公報（１－２頁、６－９頁）

特許文献4：特開２０００－１９１６６０号公報（１－３頁、１１－１４頁）

特許文献5：特開２０００－２５６５８７号公報（１－３頁、７－１８頁）

特許文献6：特開２００１－７２８８４号公報（１－２頁、８－１１頁）

特許文献7：特開２００１－１３９８３６号公報（１－２頁、７－１２頁）

特許文献8：国際公開第２００４／１０４１０８号パンフレット（２０－３６頁）

特許文献9：特開２００３－１９２９３０号公報（１－４頁、１５－１８頁）

特許文献10：特開２００５－８８６８号公報（１－３頁、１５－２２頁）

特許文献11：特開２００５－３１４５１４号公報（１－３頁、１５－２０頁）

特許文献12：国際公開第２００６／０７５７０６号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は水に対する溶解性が高く、インクジェット記録に適する色相及び鮮明性を有し、且つ記録物の耐光性、耐ガス性等の各種堅牢性のバランスに優れたマゼンタ色素（化合物）及びそれを含有するインク組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

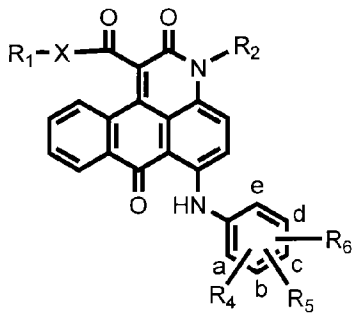
[0009] 本発明者等は上記課題を解決すべく、鋭意検討の結果、特定の下記式（１）で表されるアントラピリドン化合物が前記課題を解決するものであることを見出し、本発明を完成させた。

[0010] すなわち、本発明は、

１）

下記式（１）で表されるアントラピリドン化合物又はその塩、

[化1]



(1)

[式（１）中、

Ｘは複素芳香環を表し、

R_1は、水素原子、カルボキシ基、スルホ基、フェニル基、アルキル基、アルコキシ基、又はヒドロキシ基を表し、

R_2は、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、モノ若しくはジアルキルアミノアルキル基、又はシアノアルキル基を表し、

R_4乃至R_6は、いずれか１つ又は２つが、スルホ基及びカルボキシ基から任意に選択される基を表すとともに、残りが水素原子、ハロゲン原子、アル

キル基、及びアルコキシ基よりなる群から任意に選択される基を表し、

ａ乃至ｅは、Ｒ$_4$乃至Ｒ$_6$の置換位置を表す。]

[0011] ２）

Ｘにおける複素芳香環が５員又は６員環の複素芳香環である、上記１）に記載のアントラピリドン化合物又はその塩、

３）

Ｘにおける複素芳香環が環構成原子として窒素原子を１個又は２個含む、５員又は６員環の含窒素複素芳香環である、上記１）又は２）に記載のアントラピリドン化合物又はその塩、

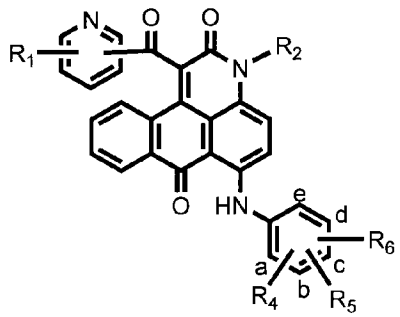
４）

Ｒ$_2$が水素原子又はＣ１－Ｃ４アルキル基である、上記１）乃至３）のいずれか一項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩、

[0012] ５）

下記式（２）で表される上記１）乃至４）のいずれか一項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩、

[化2]



(2)

[式（２）中、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ｒ$_4$乃至Ｒ$_6$、ａ乃至ｅは、式（１）におけるのと同じ意味を表す。]

[0013] ６）

Ｒ$_1$が水素原子、スルホ基、又はアルキル基である、上記１）乃至５）のいずれか一項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩、

７）

R_1が水素原子である、上記１）乃至６）のいずれか一項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩、

８）

R_4乃至R_6のいずれか１つ又は２つがスルホ基であり、残りが水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又はアルコキシ基よりなる群から任意に選択される基である、上記１）乃至７）のいずれか一項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩、

９）

R_4乃至R_6のいずれか１つ又は２つがスルホ基であり、残りが水素原子である、上記１）乃至８）のいずれか一項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩、

１０）

R_4乃至R_6のいずれか２つがａ及びｃの位置に置換したスルホ基であり、残りの１つが水素原子であるか、又はR_4乃至R_6のいずれか１つがａ若しくはｃの位置に置換したスルホ基であり、残りの２つが水素原子である、上記１）乃至９）のいずれか一項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩、

１１）

Ｘがピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、フラン環、ベンゾチアゾール環、チアゾール環、又はイミダゾール環であり、

R_1が水素原子であり、

R_2が水素原子又はＣ１－Ｃ４アルキル基であり、

R_4乃至R_6のいずれか２つがａ及びｃの位置に置換したスルホ基であり、残りの１つが水素原子であるか、又はR_4乃至R_6のいずれか１つがａ若しくはｃの位置に置換したスルホ基であり、残りの２つが水素原子である、上記１）に記載のアントラピリドン化合物又はその塩、

１２）

Ｘがピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、又はピリミジン環であり、

R_1が水素原子であり、

R_2が水素原子又はＣ１－Ｃ４アルキル基であり、

R_4乃至R_6のいずれか２つがａ及びｃの位置に置換したスルホ基であり、残りの１つが水素原子であるか、又はR_4乃至R_6のいずれか１つがａ若しくはｃの位置に置換したスルホ基であり、残りの２つが水素原子である、上記１）に記載のアントラピリドン化合物又はその塩、

１３）

Ｘがピリジン環であり、

R_1が水素原子であり、

R_2が水素原子又はＣ１－Ｃ４アルキル基であり、

R_4乃至R_6のいずれか２つがａ及びｃの位置に置換したスルホ基であり、残りの１つが水素原子であるか、又はR_4乃至R_6のいずれか１つがａ若しくはｃの位置に置換したスルホ基であり、残りの２つが水素原子である、上記１）に記載のアントラピリドン化合物又はその塩、

１４）

上記１）乃至１３）のいずれか一項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩を含有するインク組成物、

１５）

水及び水溶性有機溶剤をさらに含有する、上記１４）に記載のインク組成物、

１６）

インク組成物中に色素として含有する上記１）乃至１３）のいずれか一項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩の総質量に対して、該化合物又はその塩中の無機不純物の含有量が１質量%以下である、上記１４）又は１５）に記載のインク組成物、

１７）

インク組成物中に色素として含有する上記１）乃至１２）のいずれか一項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩の含有量が、インク組成物の総質量に対して、０．１～２０質量%である、上記１４）乃至１６）のいずれ

か一項に記載のインク組成物、

１８）

インクジェット記録用である、上記１４）乃至１７）のいずれか一項に記載のインク組成物、

１９）

上記１４）乃至１８）のいずれか一項に記載のインク組成物をインクとして使用し、該インクの小滴を記録信号に応じて吐出し、被記録材に付着させて記録を行うインクジェット記録方法、

２０）

上記被記録材が情報伝達用シートである、上記１９）に記載のインクジェット記録方法、

２１）

上記情報伝達用シートが多孔性白色無機物を含有したインク受容層を有するシートである、上記２０）に記載のインクジェット記録方法、

２２）

上記１４）乃至１８）のいずれか一項に記載のインク組成物により着色された着色体、

２３）

着色がインクジェットプリンタによりなされた、上記２２）に記載の着色体、

２４）

上記１４）乃至１８）のいずれか一項に記載のインク組成物を含む容器が装填されたインクジェットプリンタ、

に関する。

発明の効果

[0014] 本発明の上記式（１）で表されるアントラピリドン化合物又はその塩は、インクジェット記録紙上で非常に鮮明性の高い色相であり、水溶解性に優れ、インク組成物製造過程でのメンブランフィルタに対する濾過性が良好であ

るという特徴を有する。また、この化合物を含有する本発明のインク組成物は、長期間保存後の固体析出、物性変化、色変化等もなく、貯蔵安定性が良好である。そして、本発明のアントラピリドン化合物又はその塩をインクジェット記録用のマゼンタインクとして使用した記録物は、被記録材（紙、フィルム等）を選択することなく鮮明性の高いマゼンタの色相である。さらに、本発明のマゼンタインク組成物は、写真調のカラー画像の色相を紙の上に忠実に再現させることも可能である。また、写真画質用インクジェット専用紙（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、特に耐光性及び耐オゾンガス性のバランスが良好であり、写真調の記録画像の長期保存安定性に優れている。したがって、上記式（１）で表されるアントラピリドン化合物又はその塩は、インクジェット記録用のインク色素として極めて有用である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明を詳細に説明する。本発明のアントラピリドン化合物又はその塩は水溶性の色素である。本明細書においては、「本発明のアントラピリドン化合物又はその塩」の両者を含めて、便宜上、「本発明のアントラピリドン化合物」と簡略して記載する。

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についても、その塩を含めて便宜上、遊離酸の形で表す。

[0016] 本発明の化合物は、上記式（１）で表される。

上記式（１）中、Ｘは複素芳香環を表す。該複素芳香環としては、５員又は６員環の複素芳香環が挙げられる。

また、該複素芳香環は、ベンゼン環が１つ縮環して２環の構造であってもよいが、縮環していない単環のものが好ましい。

複素芳香環の具体例としては、ピロール等の窒素原子を１個含む５員含窒素複素芳香環；ピラゾール、イミダゾール等の窒素原子を２個含む５員含窒素複素芳香環；ピリジン等の窒素原子を１個含む６員含窒素複素芳香環；ピラジン、ピリダジン、ピリミジン等の窒素原子を２個含む６員含窒素複素芳

香環；フラン等の酸素原子を１個含む含酸素複素芳香環；チアゾール等の２種以上の複素原子を２個含む複素芳香環；ベンゾチアゾール等の、上記の単環の複素芳香環にベンゼン環が１つ縮環したもの；等が挙げられる。

上記の複素芳香環の中でも、環構成原子として窒素原子を１個又は２個含む、５員又は６員環の含窒素複素芳香環が好ましく、窒素原子を１個又は２個含む６員環の含窒素複素芳香環がより好ましく、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、ピリミジンがさらに好ましく、ピリジンが特に好ましい。

なお、Ｘは、R_1及び隣接するカルボニルとの結合手を１つずつ有するが、これらの結合手はＸにおける炭素原子が有し、複素原子が有することはない。

[0017] 上記式（１）中、R_1におけるアルキル基としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖が好ましい。炭素数としては、通常Ｃ１－Ｃ６、好ましくはＣ１－Ｃ４である。具体例としては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｎ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル等の直鎖のもの；イソプロピル、イソブチル、２－メチルブチル、ｔ－ブチル等の分岐鎖のもの；等が挙げられる。

[0018] R_1におけるアルコキシ基としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖が好ましい。炭素数としては、通常Ｃ１－Ｃ６、好ましくはＣ１－Ｃ４である。具体例としては、メトキシ、エトキシ、ｎ－プロポキシ、ｎ－ブトキシ等の直鎖のもの；イソプロポキシ、イソブトキシ、ｔ－ブトキシ等の分岐鎖のもの；等が挙げられる。

[0019] R_1としては、水素原子、スルホ基、又はアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0020] 上記式（１）中、R_2におけるアルキル基としては、直鎖、分岐鎖、又は環状のものが挙げられ、好ましくは直鎖又は分岐鎖であり、より好ましくは直鎖である。炭素数としては、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、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、ｎ－ヘプチル、ｎ－オ

クチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル等の直鎖のもの；イソプロピル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔ－ブチル、イソペンチル等の分岐鎖のもの；シクロプロピル、シクロヘキシル等の環状のもの；等が挙げられる。

[0021] R_2におけるヒドロキシアルキル基としては、アルキル部分が直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖が好ましい。炭素数としては、通常Ｃ１－Ｃ６、好ましくはＣ２－Ｃ４である。具体例としては、２－ヒドロキシエチル、３－ヒドロキシプロピル、４－ヒドロキシブチル等の直鎖のもの；２－ヒドロキシー１，２－ジメチルエチル等の分岐鎖のもの；等が挙げられる。

[0022] R_2におけるモノアルキルアミノアルキル基としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖が好ましい。炭素数としては、通常モノＣ１－Ｃ１０アルキルアミノＣ１－Ｃ１０アルキル基、好ましくはモノＣ１－Ｃ６アルキルアミノＣ１－Ｃ６アルキル基、より好ましくはモノＣ１－Ｃ４アルキルアミノＣ１－Ｃ４アルキル基である。具体例としては、メチルアミノプロピル、エチルアミノプロピル等が挙げられる。

[0023] R_2におけるジアルキルアミノアルキル基としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖が好ましい。炭素数としては、通常ジＣ１－Ｃ１０アルキルアミノＣ１－Ｃ１０アルキル基、好ましくはジＣ１－Ｃ６アルキルアミノＣ１－Ｃ６アルキル基、より好ましくはジＣ１－Ｃ４アルキルアミノＣ１－Ｃ４アルキル基である。具体例としては、ジメチルアミノプロピル、ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

[0024] R_2におけるシアノアルキル基としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖が好ましい。炭素数としては、通常Ｃ１－Ｃ６、好ましくはＣ１－Ｃ４である。具体例としては、シアノエチル、シアノプロピル、シアノブチル、シアノペンチル、シアノヘキシル等が挙げられる。

[0025] 上記のうち、R_2としては水素原子又はアルキル基が好ましく、水素原子又はＣ１－Ｃ４アルキル基がより好ましく、水素原子又はメチル基がさらに好ましい。特に好ましくはメチル基である。

[0026] 上記式（１）中、R_4乃至R_6は、いずれか１つ又は２つが、スルホ基及び

カルボキシ基から任意に選択される基であり、残りが水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、及びアルコキシ基よりなる群から任意に選択される基を表す。

[0027] R_4乃至R_6におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等が挙げられ、塩素原子が好ましい。

[0028] R_4乃至R_6におけるアルキル基としては、直鎖、分岐鎖、又は環状のものが挙げられ、好ましくは直鎖又は分岐鎖であり、より好ましくは直鎖である。炭素数としては、通常Ｃ１－Ｃ６、好ましくはＣ１－Ｃ４である。

具体例としては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｎ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル等の直鎖のもの；イソプロピル、ｔ－ブチル、２－エチルヘキシル等の分岐鎖のもの；シクロヘキシル等の環状のもの；等が挙げられる。

[0029] R_4乃至R_6におけるアルコキシ基としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、好ましくは直鎖である。炭素数としては、通常Ｃ１－Ｃ６、好ましくはＣ１－Ｃ４である。具体例としては、メトキシ、エトキシ、ｎ－プロポキシ、ｎ－ブトキシ等の直鎖のもの；イソプロポキシ、イソブトキシ、ｔ－ブトキシ等の分岐鎖のもの；等が挙げられる。

[0030] R_4乃至R_6としては、いずれか１つ又は２つがスルホ基及びカルボキシ基から任意に選択される基であり、スルホ基であるのが好ましく、残りは水素原子であるのが好ましい。

[0031] 上記式（１）中、R_4乃至R_6の置換位置は、ａ乃至ｅのいずれでもよい。

R_4乃至R_6のいずれか１つがスルホ基又はカルボキシ基である場合、これらの基の置換位置は、ａ若しくはｃが好ましく、ｃがより好ましい。

R_4乃至R_6のいずれか２つがスルホ基及びカルボキシ基より選択される任意の基である場合、これらの基の置換位置は、ａ及びｃが好ましい。

[0032] 上記式（１）で表される本発明のアントラピリドン化合物のうち、好ましいものが上記式（２）で表される化合物である。

上記式（２）中、R_1、R_2、R_4乃至R_6、ａ乃至ｅは、上記式（１）にお

けるのと、好ましいもの等を含めて同じ意味を表す。

[0033] 上記式（２）中、結合位置が特定されていないピリジン環と隣接するカルボニル基との結合位置は、ピリジン環の窒素原子を１位として、２位、３位、及び４位のいずれでもよいが、３位又は４位が好ましく、４位がより好ましい。

一方、結合位置が特定されていないR_1の置換位置は特に制限されない。

[0034] 上記式（１）及び式（２）におけるR_1、R_2、R_4乃至R_6、ａ乃至ｅについて、好ましいもの同士を組み合わせた化合物はより好ましく、より好ましいもの同士を組み合わせた化合物はさらに好ましい。さらに好ましいもの同士、特に好ましいもの同士等についても同様である。

[0035] 上記式（１）における好ましい組み合わせの具体例としては、Ｘがピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、フラン環、ベンゾチアゾール環、チアゾール環、又はイミダゾール環であり、R_1が水素原子であり、R_2が水素原子又はＣ１－Ｃ４アルキル基であり、R_4乃至R_6のいずれか２つがａ及びｃの位置に置換したスルホ基であり、残りの１つが水素原子であるか、又はR_4乃至R_6のいずれか１つがａ若しくはｃの位置に置換したスルホ基であり、残りの２つが水素原子である組み合わせである。

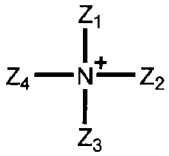
また、より好ましい組み合わせの具体例としては、Ｘがピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、又はピリミジン環であり、R_1が水素原子であり、R_2が水素原子又はＣ１－Ｃ４アルキル基であり、R_4乃至R_6のいずれか２つがａ及びｃの位置に置換したスルホ基であり、残りの１つが水素原子であるか、又はR_4乃至R_6のいずれか１つがａ若しくはｃの位置に置換したスルホ基であり、残りの２つが水素原子である組み合わせである。

また、さらに好ましい組み合わせの具体例としては、Ｘがピリジン環であり、R_1が水素原子であり、R_2が水素原子又はＣ１－Ｃ４アルキル基であり、R_4乃至R_6のいずれか２つがａ及びｃの位置に置換したスルホ基であり、残りの１つが水素原子であるか、又は、R_4乃至R_6のいずれか１つがａ若しくはｃの位置に置換したスルホ基であり、残りの２つが水素原子である組み

合わせである。この組み合わせにおいて、R_2がＣ１－Ｃ４アルキル基のときが最も好ましい。

[0036] 上記式（１）で表される化合物の塩は、無機又は有機の陽イオンとの塩である。そのうち無機塩の具体例としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、及びアンモニウム塩が挙げられ、好ましい無機塩は、リチウム、ナトリウム、カリウムの塩、及びアンモニウム塩である。また、有機の陽イオンの塩としては、例えば下記式（３）で表される４級アンモニウム化合物との塩が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、遊離酸、及びそれらの各種の塩が混合物であってもよい。例えば、ナトリウム塩とアンモニウム塩との混合物、遊離酸とナトリウム塩との混合物、リチウム塩、ナトリウム塩、及びアンモニウム塩の混合物など、いずれの組み合わせを用いてもよい。塩の種類によって溶解性等の物性値が異なる場合もあり、必要に応じて適宜塩の種類を選択すること、複数の塩等を含む場合にはその比率を変化させることにより目的に適う物性を有する混合物を得ることもできる。

[0037] [化3]



(3)

［式（３）中、Z_1～Z_4はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、又はヒドロキシアルコキシアルキル基を表し、少なくとも１つは水素原子以外の基である。］

[0038] 式（３）のZ_1～Z_4におけるアルキル基の例としては、メチル、エチル等が挙げられ、ヒドロキシアルキル基の例としては、ヒドロキシメチル、２－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、ヒドロキシアルコキシアルキル基の例としては、ヒドロキシエトキシメチル、２－ヒドロキシエトキシエチル、３－ヒドロキシエトキシプロピ

ル、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。

[0039] これらのうち好ましいものとしては、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各塩、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、アンモニウム、及びナトリウムの塩である。

[0040] 当業者においては明らかなように、上記式（１）で表される化合物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、式（１）で表される化合物を含む反応液、あるいはウェットケーキ又は乾燥状態の色素等を溶解した水溶液に塩化ナトリウムを加えて塩析し、析出固体を濾過することにより、上記式（１）で表される化合物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分離することにより、上記式（１）で表される化合物の遊離酸、あるいは式（１）で表される化合物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、式（１）で表される化合物の遊離酸のウェットケーキを水とともに撹拌しながら、例えば、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア水、又は上記式（３）で表される化合物の水酸化物等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、例えばリチウム塩とナトリウム塩との混塩、さらにはリチウム塩、ナトリウム塩、及びアンモニウム塩の混塩等も調製することが可能である。上記式（１）で表される化合物の塩は、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。

[0041] 本発明の式（１）で表されるアントラピリドン化合物の具体例を下記表１に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、式（１）中の置換位置が特定されていないR_4乃至R_6については、その具体例とともに、ａ乃至ｅで表される置換位置を併せて記載した。

[0042] [表1]

化合物 No.	X	R1	R2	R4-R6及び置換位置		
				a	c	e
1	2－ピリジン	H	メチル	SO_3H	SO_3H	H
2	3－ピリジン	H	メチル	SO_3H	SO_3H	H
3	4－ピリジン	H	メチル	SO_3H	SO_3H	H
4	4－ピリジン	H	H	SO_3H	SO_3H	H
5	4－ピリジン	H	H	SO_3H	SO_3H	H
6	4－ピリジン	H	H	H	SO_3H	H
7	4－ピリジン	H	H	SO_3H	SO_3H	H
8	4－ピリジン	H	H	H	SO_3H	H
9	3－ピリジン	H	メチル	SO_3H	SO_3H	H
10	3－ピリジン	H	メチル	SO_3H	SO_3H	H
11	4－ピリジン	H	メチル	SO_3H	SO_3H	H
12	3－ピリジン	H	メチル	SO_3H	SO_3H	H
13	3－ピリジン	H	メチル	SO_3H	SO_3H	H
14	3－ピリジン	H	メチル	H	COOH	H
15	4－ピリジン	H	メチル	SO_3H	COOH	H
16	2－ピラジン	H	メチル	SO_3H	SO_3H	H
17	2－ピラジン	H	メチル	H	SO_3H	H
18	2－ピラジン	H	H	SO_3H	SO_3H	H
19	2－ピリダジン	H	メチル	H	SO_3H	H
20	2－ピリダジン	H	メチル	SO_3H	SO_3H	H
21	2－ピリミジン	H	メチル	H	SO_3H	H
22	2－ピリミジン	H	メチル	SO_3H	SO_3H	H
23	2－フラン	H	メチル	SO_3H	SO_3H	H
24	5－ベンゾチアゾール	H	メチル	SO_3H	SO_3H	H
25	2－チアゾール	H	メチル	SO_3H	SO_3H	H
26	2－イミダゾール	H	メチル	SO_3H	SO_3H	H

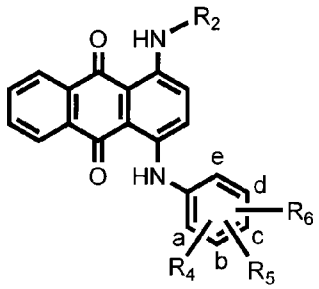
[0043] 本発明のアントラピリドン化合物は、例えば次の方法により製造される。なお、下記式（４）中、Ｘ、R_1、R_2、R_4乃至R_6、ａ乃至ｅは、いずれも上記式（１）におけるのと同じ意味を表す。

上記式（１）で表されるアントラピリドン化合物は、例えば次のようにし

て得られる。

すなわち、特公平７－４５６２９号公報等に記載の公知の方法に準じて得られる、あらかじめR_4乃至R_6が導入された下記式（４）で表されるアントラキノン化合物１モルと、R_1－Ｘ－Ｃ（Ｏ）CH_2ＣＯＯＲで表されるβ－ケトエステル誘導体（式中、Ｒは直鎖Ｃ１－Ｃ４アルキル基、好ましくはメチル又はエチルを表す。）１．１～３モルとを、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時間反応させることにより、目的とする上記式（１）で表される化合物を得ることができる。

[0044] [化4]



(4)

[0045] 一方、R_4乃至R_6のいずれか１又は２つがスルホ基である上記式（１）で表される化合物については、上記式（４）におけるR_4乃至R_6のうち、１つ又は３つが水素原子である化合物を合成し、上記と同様にしてR_1－Ｘ－Ｃ（Ｏ）CH_2ＣＯＯＲで表されるβ－ケトエステル誘導体と反応させた後、得られた化合物を８～１５％発煙硫酸中で、５０～１２０℃でスルホ化することにより、目的とするスルホ化された上記式（１）で表される化合物を得ることもできる。

[0046] 本発明の化合物はマゼンタ色素として、天然及び合成繊維材料又は混紡品の染色に用いることが可能であり、さらにこれらの化合物は、筆記用インク及び、特にインクジェット記録用インク組成物の製造に適している。

上記式（１）で表される化合物は、インク組成物に含有させる色素として使用する場合、色素の総量中に含有される金属陽イオンの塩化物、硫酸塩等

の無機物、すなわち「無機不純物」の含有量の少ないものを用いるのが好ましい。その含有量の目安は例えば１質量%以下程度であり、下限は分析機器の検出限界以下、すなわち０%でよい。無機不純物の少ない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で脱塩処理すればよい。また、本発明の化合物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Ｃ１－Ｃ４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、乾燥する等の方法で脱塩処理することもできる。

本発明のインク組成物は、上記式（１）で表される化合物を水又は水性溶媒（後記する水溶性有機溶剤を含有する水）に溶解したものであるが、本発明の式（１）で表される化合物を含む反応液は、インク組成物の製造に直接使用することができる。また、反応液から該化合物を例えば晶析、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、得られた該化合物を使用してインク組成物を調製することもできる。本発明のインク組成物は、本発明の化合物を該インク組成物の総質量中に、色素として通常０．１～２０質量%、好ましくは１～１５質量%、より好ましくは２～１０質量%含有する。

[0047] 本発明のインク組成物は水を媒体として調製され、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、消泡剤等としての機能を有する場合があり、本発明の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、水溶性紫外線吸収剤、水溶性高分子化合物、染料溶解剤、界面活性剤等の公知の添加剤が挙げられる。本発明のインク組成物は、その総質量に対して、水溶性有機溶剤を０～３０質量%、好ましくは５～３０質量%、インク調製剤を０～５質量%それぞれ含有してもよい。上記以外の残部は水である。

[0048] 本発明で使用できる水溶性有機溶剤の具体例としては、例えばメタノール、エタノール、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アルコール；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド；２－ピロリドン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン等のラクタム；１，３－ジメチルイミダゾリジン－２－オン、１，３－ジメチルヘキサヒドロピリミド－２－オン等の環式尿素類；アセトン、メチルエチルケトン、２－メチル－２－ヒドロキシペンタン－４－オン等のケトン又はケトアルコール；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル；エチレングリコール、１，２－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、チオジグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のＣ２－Ｃ６アルキレン単位を有するモノ、オリゴ、若しくはポリアルキレングリコール又はチオグリコール；グリセリン、ヘキサン－１，２，６－トリオール等のポリオール（トリオール）；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルカルビトール）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールのＣ１－Ｃ４アルキルエーテル；γ－ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤は、単独又は混合して用いられる。

これらのうち好ましいものは２－ピロリドン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、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であり、より好ましくは２－ピロリドン、Ｎ－メチル２－ピロリドン、ジエチレングリコール、イソプロパノール、及びブチルカルビトールである。

[0049] 以下、本発明のインク組成物を調製するにあたり使用できるインク調製剤について説明する。

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、無機塩系等の化合物が挙げられる。

有機ハロゲン系化合物としては、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、無水酢酸ソーダ、ソルビン酸ソーダ、安息香酸ナトリウム等が挙げられる。

[0050] ｐＨ調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさずに、インクのｐＨを８．０～１１．０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。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] 水溶性紫外線吸収剤としては、例えば、スルホ化されたベンゾフェノン、スルホ化されたベンゾトリアゾール等が挙げられる。

[0054] 水溶性高分子化合物としては、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。

[0055] 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。

[0056] 界面活性剤としては、例えば、アニオン系、カチオン系、ノニオン系等の公知の界面活性剤が挙げられる。

[0057] アニオン界面活性剤の具体例としては、アルキルスルホン酸塩、アルキルカルボン酸塩、α－オレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、Ｎ－アシルアミノ酸及びその塩、Ｎ－アシルメチルタウリン塩、アルキル硫酸塩ポリオキシアルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸塩、ロジン酸石鹸、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。

[0058] カチオン界面活性剤の具体例としては、２－ビニルピリジン誘導体、ポリ４－ビニルピリジン誘導体等が挙げられる。

[0059] 両性界面活性剤の具体例としては、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、２－アルキル－Ｎ－カルボキシメチル－Ｎ－ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシン、イミダゾリン誘導体等が挙げら

れる。

[0060] ノニオン界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のエーテル系；ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレート等のエステル系；２，４，７，９－テトラメチル－５－デシン－４，７－ジオール、３，６－ジメチル－４－オクチン－３，６－ジオール、３，５－ジメチル－１－ヘキシン－３－オール等のアセチレングリコール（アルコール）系（例えば、日信化学社製、商品名サーフィノール１０４、１０５、８２、４６５、オルフィンＳＴＧ等）；ポリグリコールエーテル系（例えば、ＳＩＧＭＡ－ＡＬＤＲＩＣＨ社製のＴｅｒｇｉｔｏｌ　１５－Ｓ－７等）；等が挙げられる。これらのインク調製剤は、単独又は混合して用いられる。

[0061] 本発明の水性インク組成物は、式（１）で表される化合物を水又は上記水性溶媒（水溶性有機溶剤を含有する水）に、上記インク調製剤等とともに溶解させることによって製造できる。

[0062] 上記製造方法において、各成分を溶解させる順序には特に制限はない。あらかじめ水又は上記水性溶媒に色素を溶解させ、インク調製剤を添加して溶解させてもよいし、色素を水に溶解させた後、水性溶媒、インク調製剤を添加して溶解させてもよい。また、これと順序が異なっていてもよいし、色素の反応液又は逆浸透膜による脱塩処理を行った液に、水性溶媒、インク調製剤を添加してインク組成物を製造してもよい。インク組成物を調製するにあたり、用いられる水はイオン交換水、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って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ーの孔径は通常１～０．１μｍ、好ましくは、０．８～０．１μｍである。

[0063] 本発明の水溶性のアントラピリドン化合物を色素として含有するマゼンタインク組成物は、印捺、複写、マーキング、筆記、製図、スタンピング、又は記録方法、特にインクジェット記録における使用に適する。この場合、水、日光、オゾン、及び摩擦に対する良好な耐性を有する高品質のマゼンタの記録画像が得られる。また、本発明の化合物に、さらに公知公用のイエロー、マゼンタ等の色素を配合することによって、オレンジ又は赤の色調を微調整し、より好みの色調へと調色することもできる。また、他色、特にブラックを表現する場合の調色に用いることもできる。

[0064] 本発明の着色体は、本発明の化合物、又はこれを含有するインク組成物で着色されたものである。着色されるべきものとしては、特に制限はなく、例えば紙、繊維や布（セルロース、ナイロン、羊毛等）、皮革、カラーフィルター用基材等が挙げられるが、これらに限定されない。着色法としては、例えば浸染法、捺染法、スクリーン印刷等の印刷法、インクジェットプリンタによる方法等が挙げられるが、インクジェットプリンタによる方法が好ましい。

[0065] 本発明のインクジェット記録方法を適用し得る被記録材（メディア）としては、例えば紙、フィルム等の情報伝達用シート、繊維、皮革等が挙げられ、情報伝達用シートが好ましい。情報伝達用シートについては、表面処理されたもの、具体的にはこれらの基材にインク受容層を設けたものが好ましい。インク受容層は、例えば上記基材にカチオン系ポリマーを含浸あるいは塗工すること；多孔質シリカ、アルミナゾル、特殊セラミックス等のインク中の色素を吸収し得る多孔性白色無機物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ともに上記基材表面に塗工すること；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（フィルム）あるいは光沢紙（フィルム）等と呼ばれ、例えば株式会社ピクトリコ製、商品名ピクトリコ；キャノン（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、マットフォトペーパー；セイコーエプソン（株）製、写真用紙（光沢）、フォトマット紙、スーパーファイン専用光沢フィルム；日本ヒューレットパッカード（株）製、プレミアムプラスフォト用紙、プレミアム光沢フィルム、フォト用紙；コニカミノルタホールディングス（株）製、フォトライクＱＰ；等がある。なお、普通紙も当然利用できる。

[0066] これらのうち、多孔性白色無機物を表面に塗工した被記録材に記録した画像は、オゾンガスによる変退色が特に大きくなることが知られているが、本発明の水性マゼンタインク組成物はオゾンガス耐性が優れているため、このような被記録材へ記録した際にも変退色が極めて少ないという優れた効果を発揮する。

[0067] このような目的で使用される多孔性白色無機物としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等が挙げられる。

[0068] 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を含有する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では、公知公用のイエロー、シアンに加えて、グリーン、オレンジ、ブルー（又はバイオレット）等のそれぞれのインク組成物及び本発明のマゼンタインク組成物、必要に応じてブラックインク組成物等と併用し得る。各色のインク組成物は、それぞれの容器に注入され、これらの容器を、本発明の水性マゼンタインク組成物を含有する容器と同様に、インクジェットプリンタの所定位置に装填して使用される。インクジェットプリンタとしては、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；等が挙げられる。

[0069] 本発明の水性マゼンタインク組成物は、鮮明なマゼンタ色であり、特にイ

ンクジェット光沢紙において高い鮮明な色相を有し、記録画像の各種堅牢性、すなわち、耐光性、耐オゾンガス性、耐湿性、耐水性等も高い。また、人に対する安全性も高い。

[0070] 本発明のインク組成物は貯蔵中に沈澱、分離することがない。また、本発明のインク組成物をインクジェット記録に使用した場合、噴射器（インクヘッド）を閉塞することもない。本発明のインク組成物は、連続式インクジェットプリンタによる比較的長い時間における一定の再循環下；又はオンデマンド式インクジェットプリンタによる断続的な使用；等のいずれにおいても、物理的性質の変化を起こさない。

実施例

[0071] 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。実施例中の反応、晶析等の各操作は、特に断りのない限り撹拌下に行った。また、実施例で得た色素の最大吸収波長（λｍａｘ）は水溶液中で測定し、その測定値を記載した。

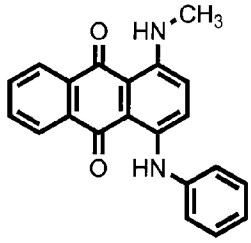
[0072] ［実施例１］

（工程１）

キシレン３０部中に、下記式（６）で表される化合物４２．９部、炭酸ナトリウム４．７部、ピコリノイル酢酸エチルエステル６．１部を順次加えて昇温し、１３０℃の温度で１０時間反応させた。その間、反応で生成するエタノールと水と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、反応液を冷却し、３０℃にてメタノール５０部を加えて３０分間撹拌した後、析出固体を濾過分離した。得られた固体をメタノール１００部、次いで温水２００部で洗浄した後、乾燥して、下記式（７）で表される化合物５．４部を暗赤色針状固体として得た。

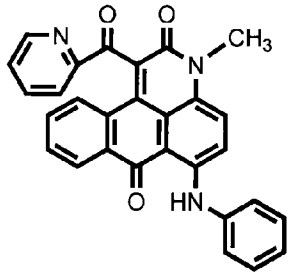
[0073]

[化5]



(6)

[0074] [化6]



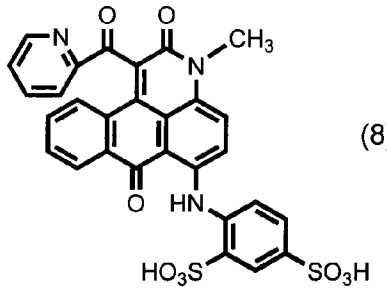
(7)

[0075] （工程２）

９８%硫酸５９．８部に、水冷しながら３１%発煙硫酸５０．２部を加えて、１２%発煙硫酸１１０部を調製した。水冷下、上記式（７）で表される化合物５．０部を１０℃以下で加えた後、２０℃へ昇温し、２時間反応させた。氷水２５０部中に反応液を加え、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６００部とした後、濾過して、不溶解物を除去した。得られた母液より３００部を抜き出し、液温を６０～６５℃に保ちながら、塩化アンモニウム７２部を加えて２時間撹拌し、析出した固体を濾過分離した。２４%塩化アンモニウム水溶液２００部で洗浄し、乾燥することにより、下記式（８）で表される化合物の暗赤色固体２．１部を得た。λｍａｘ：５３０ｎｍ。

[0076]

[化7]



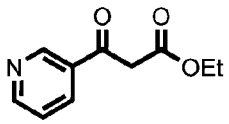
(8)

[0077] [実施例２]

（工程１）

酢酸エチル２６．４部中にニコチン酸エチル３０．２部、ナトリウムエトキサイド２０．４部を順次加え、７５～８０℃で８時間反応させた。水１１０部を加え、３５%塩酸を用いてｐＨ７．０に調整し、ジエチルエーテルで抽出した後、溶媒を減圧留去することにより、下記式（９）で表されるオイル状化合物１９．６部を得た。なお、下記式（９）中、「Ｅｔ」は、エチル基を意味する。

[0078] [化8]



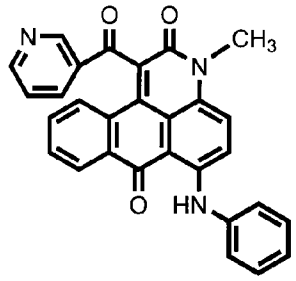
(9)

[0079] （工程２）

キシレン４０部中に、上記式（６）で表される化合物３．３部、上記式（９）で表される化合物５．８部、炭酸ナトリウム０．６部を順次加えて昇温し、１３０℃の温度で１０時間反応させた。その間、反応で生成するエタノールと水と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、反応液を冷却し、３０℃にてメタノール４０部を加えて３０分間撹拌した後、析出固体を濾過分離した。得られた固体をメタノール１００部、次いで温水２００部で洗浄した後、乾燥して、下記式（１０）で表される

化合物３．５部を暗赤色針状固体として得た。

[0080] [化9]

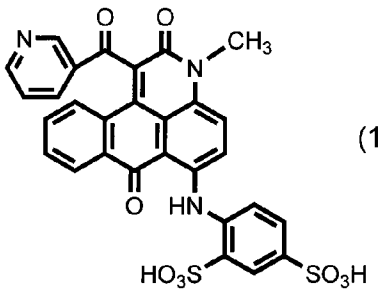


(10)

[0081] （工程３）

９８%硫酸２０．３部に、水冷しながら３２．３%発煙硫酸２９．７部を加えて、１２%発煙硫酸６２部を調製した。水冷下、上記式（１０）で表される化合物２．７部を１０℃以下で加えた後、３０℃へ昇温し、４時間反応させた。氷水１１０部中に反応液を加え、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。析出した固体を濾過分離し、再度水８０部に溶解後、液濾過により不溶解物を取り除いた。得られた母液を水を用いて１００部に調整し、液温を６０～６５℃に保ちながら、塩化アンモニウム２０部を加えて２時間撹拌し、析出した固体を濾過分離した。２４%塩化アンモニウム水溶液１００部で洗浄し、乾燥することにより、下記式（１１）で表される化合物の暗赤色固体２．２部を得た。λｍａｘ：５３６ｎｍ。

[0082] [化10]



(11)

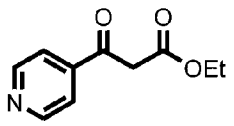
[0083] [実施例３]

（工程１）

酢酸エチル２６．４部中にイソニコチン酸エチル３０．２部、ナトリウム

エトキサイド２０．４部を順次加え、４０℃で９時間反応させた。水１１０部を加え、３５%塩酸を用いてｐＨ７．０に調整し、ジエチルエーテルで抽出した後、溶媒を減圧留去することにより、下記式（１２）で表されるオイル状化合物２０．６部を得た。なお、下記式（１２）中、「Ｅｔ」は、エチル基を意味する。

[0084] [化11]

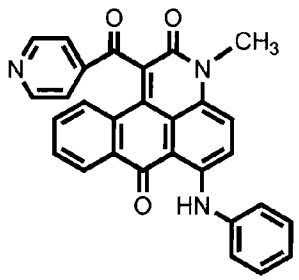


(12)

[0085] （工程２）

キシレン６０部中に、上記式（６）で表される化合物６．６部、上記式（１２）で表される化合物９．７部、炭酸ナトリウム１．２部を順次加えて昇温し、１３０℃の温度で６時間反応させた。その間、反応で生成するエタノールと水と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、反応液を冷却し、３０℃にてメタノール６０部を加えて３０分間撹拌した後、析出固体を濾過分離した。得られた固体をメタノール１００部、次いで温水２００部で洗浄した後、乾燥して、下記式（１３）で表される化合物６．０部を暗赤色針状固体として得た。

[0086] [化12]



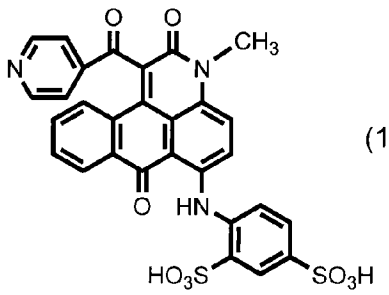
(13)

[0087] （工程３）

９８%硫酸３２．４部に、水冷しながら３２．３%発煙硫酸４７．６部を加えて、１２%発煙硫酸８０部を調製した。水冷下、上記式（１３）で表さ

れる化合物４．６部を１０℃以下で加えた後、３０℃へ昇温し、４時間反応させた。氷水１１０部中に反応液を加え、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。析出した固体を濾過分離し、再度水８０部に溶解後、液濾過により不溶解物を取り除いた。得られた母液を水を用いて２５０部に調整し、液温を５５℃に保ちながら、塩化アンモニウム５５部を加えて２時間撹拌し、析出した固体を濾過分離した。２４％塩化アンモニウム水溶液１００部で洗浄し、乾燥することにより、下記式（１４）で表される化合物の暗赤色固体４．５部を得た。λｍａｘ：５３６ｎｍ。

[0088] [化13]



(14)

[0089] [実施例４乃至５]

[（Ａ）インクの調製]

上記実施例２で得られた化合物を色素として用い、下記表２に示した組成で水溶性有機溶媒、インク調製剤等を混合し、本発明のインク組成物を調製した。得られたインク組成物を０．４５μｍのメンブランフィルタで濾過することにより、評価用のインクジェット記録用水性インクを得た。このインクの調製を実施例４とする。水はイオン交換水を使用した。なお、インク組成物のｐＨが８～１０、総量１００部になるように水、２．８％アンモニア水溶液を加えた。実施例２で得られた化合物を用いた試験を実施例４とする。同様に、実施例２で得られた化合物の代わりに実施例３で得られた化合物を用いる以外は実施例４と同様にして、評価用のインクを調製した。このインクの調製を実施例５とする。

[0090]

[表2]

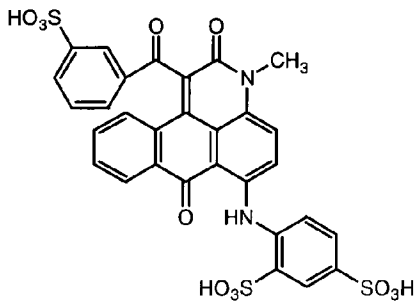
表２（インク組成物の組成）

実施例２の化合物	６．０部
グリセリン	５．０部
尿素	５．０部
Ｎ－メチル－２－ピロリドン	４．０部
イソプロピルアルコール	３．０部
ブチルカルビトール	２．０部
サーフィノール１０４ＰＧ５０（日信化学社製）	０．１部
水＋２．８％アンモニア水	７４．９部
計	１００．０部

[0091] ［比較例１］

比較対象として、特許文献１の実施例７（化合物Ｎｏ．３６）に開示された下記式（１５）の化合物を用い、実施例４と同様にして比較用のインクを調製した。このインクの調製を比較例１とする。

[0092] [化14]



(15)

[0093] ［（Ｂ）インクジェット記録］

インクジェットプリンタ（キヤノン社製　Ｐｉｘｕｓ　ｉＰ４１００）を用いて、多孔性白色無機物を含有するインク受容層を有する４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、印字濃度が数段階の階調が得られるように画像パターンを作り記録物を作成し、これを試験片として下記する記録画像の評価を行った。なお、使用した光沢紙は以下のとおりである。

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：キヤノン社製　商品名キヤノン写真用紙　光沢ゴールド

ＧＬ－１０１

光沢紙３：エプソン社製　商品名クリスピア

光沢紙４：ＨＰ社製　商品名アドバンスフォトペーパー

[0094] ［（Ｃ）記録画像の評価］

１．色相評価

１－１．光沢紙での色相評価

記録画像の色相、鮮明性の測定方法：

上記のようにして作成した各試験片の画像中、印字濃度（Ｄ値）が１．７に最も近い階調部分を測色システム（ＧＲＥＴＡＧ　ＳＰＭ５０：ＧＲＥＴＡＧ社製）を用いて測色し、Ｌ*、ａ*、及びｂ*値を算出した。また、鮮明性Ｃ*は色度（ａ*、ｂ*）から、以下の計算式により算出した。

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

各実施例及び比較例１の色相評価の結果を下記表３に示す。なお、ジャパンカラー標準マゼンタとしてはＪａｐａｎ　Ｃｏｌｏｒ　Ｓｔａｎｄａｒｄ　Ｐａｐｅｒを用いた。

[0095]

[表3]

	色　相			鮮明性
	L＊	a＊	b＊	C＊
光沢紙１				
実施例４	４４．６	８２．１	－２６．５	８６．２
実施例５	４５．３	８１．３	－２７．７	８５．８
比較例１	４９．０	８１．７	－２１．８	８４．６
光沢紙２				
実施例４	４３．８	８３．９	－３０．２	８９．２
実施例５	４３．１	８２．３	－３３．２	８８．８
比較例１	４７．７	８２．７	－２６．１	８６．８
光沢紙３				
実施例４	４４．９	８１．６	－２４．０	８５．１
実施例５	４４．４	８０．５	－２７．４	８５．０
比較例１	４９．０	８０．９	－２０．５	８３．５
光沢紙４				
実施例４	４５．０	８１．３	－２８．７	８６．２
実施例５	４４．６	８０．０	－３１．０	８５．８
比較例１	４９．３	８０．２	－２３．２	８３．５

[0096] 表３より、各実施例のＣ*値は、いずれの光沢紙においても比較例１よりも高く、鮮明性が高いことが分かる。したがって、本発明のアントラピリドン化合物は、鮮明性の高い記録画像を与えるため、インクジェット記録用マゼンタ色素として好適であると言える。

[0097] [（Ｄ）記録画像のキセノン耐光性試験]

上記のようにして作成した各試験片を、低温キセノンウエザーメータ（型番ＸＬ７５、スガ試験機（株）製）に設置し、１０万Ｌｕｘの照度で、湿度６０％ＲＨ、温度２４℃の条件下に１６８時間照射した。各試験片の画像中、Ｄ値が１．２に最も近い階調部分の試験前後のＤ値を測定し、以下の計算式で色素の残存率を算出し、評価した。

残存率（%）＝（試験後のＤ値／試験前のＤ値）×１００

結果を下記表４に示す。

[0098] [（Ｅ）記録画像の耐オゾンガス性試験]

上記の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（株）製）に設置し、オゾン濃度１０ｐｐｍ、湿度６０%ＲＨ、温度２４℃の環境下に２４時間放置した。各試験片の画像中、Ｄ値が１．２に最も近い階調部分の試験前後のＤ値を測定し、以下の計算式で色素の残存率を算出し、評価を行った。

残存率（%）＝（試験後のＤ値／試験前のＤ値）×１００

結果を下記表４に示す。

[0099] [表4]

表４

耐光性試験結果

	光沢紙１	光沢紙２	光沢紙３	光沢紙４
実施例４	７２．５	７６．９	８０．８	８７．０
実施例５	７３．７	７９．０	８１．０	８９．７
比較例１	７０．３	７４．７	８０．０	７７．８

耐オゾンガス性試験結果

	光沢紙１	光沢紙２	光沢紙３	光沢紙４
実施例４	８６．３	８５．０	８７．５	８９．０
実施例５	８５．９	８３．７	８９．０	８９．７
比較例１	８１．３	８０．２	８６．８	８６．７

[0100] 表４より明らかなように、耐光性試験における残存率は、光沢紙３を用いた場合のみ、各実施例と比較例１との結果が同等であるものの、光沢紙１，２，４を用いた場合には、各実施例は比較例１よりも色素の残存率が高く、各実施例の耐光性が比較例１よりも優れていることが分かる。また、耐オゾン性試験における残存率は、いずれの光沢紙においても、各実施例の方が、比較例１よりも色素の残存率が高く、各実施例の耐オゾン性が比較例１よりも優れていることが分かる。

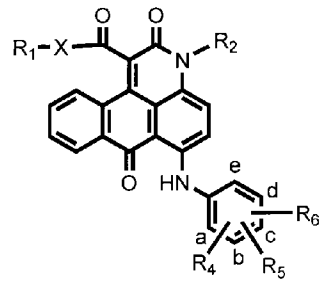
[0101] 以上の結果より、本発明のアントラピリドン化合物は鮮明性の高い色相を有し、また、高い堅牢性をも有する画像を与える色素であることが明らかで

あり、インクジェット用マゼンタ色素として極めて優れたものであると言える。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表されるアントラピリドン化合物又はその塩。

[化1]



(1)

[式（１）中、

Ｘは複素芳香環を表し、

R_1は、水素原子、カルボキシ基、スルホ基、フェニル基、アルキル基、アルコキシ基又はヒドロキシ基を表し、

R_2は、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、モノ若しくはジアルキルアミノアルキル基、又はシアノアルキル基を表し、

R_4乃至R_6は、いずれか１つ又は２つが、スルホ基及びカルボキシ基から任意に選択される基を表すとともに、残りが水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、及びアルコキシ基よりなる群から任意に選択される基を表し、

ａ乃至ｅは、R_4乃至R_6の置換位置を表す。]

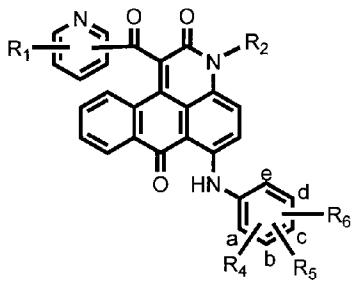
[請求項2] Ｘにおける複素芳香環が５員又は６員環の複素芳香環である、請求項１に記載のアントラピリドン化合物又はその塩。

[請求項3] Ｘにおける複素芳香環が環構成原子として窒素原子を１個又は２個含む、５員又は６員環の含窒素複素芳香環である、請求項１又は２に記載のアントラピリドン化合物又はその塩。

[請求項4] R_2が水素原子又はＣ１－Ｃ４アルキル基である、請求項１乃至３のいずれか一項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩。

[請求項5] 下記式（２）で表される請求項１乃至４のいずれか一項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩。

[化2]



(2)

[式（２）中、R_1、R_2、R_4乃至R_6、ａ乃至ｅは、式（１）におけるのと同じ意味を表す。]

[請求項6] R_1が水素原子、スルホ基、又はアルキル基である、請求項１乃至５のいずれか一項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩。

[請求項7] R_1が水素原子である、請求項１乃至６のいずれか一項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩。

[請求項8] R_4乃至R_6のいずれか１つ又は２つがスルホ基であり、残りが水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、又はアルコキシ基よりなる群から任意に選択される基である、請求項１乃至７のいずれか一項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩。

[請求項9] R_4乃至R_6のいずれか１つ又は２つがスルホ基であり、残りが水素原子である、請求項１乃至８のいずれか一項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩。

[請求項10] R_4乃至R_6のいずれか２つがａ及びｃの位置に置換したスルホ基であり、残りの１つが水素原子であるか、又はR_4乃至R_6のいずれか１つがａ若しくはｃの位置に置換したスルホ基であり、残りの２つが水素原子である、

請求項１乃至９のいずれか一項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩。

[請求項11] Ｘがピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、フラン環、ベンゾチアゾール環、チアゾール環、又はイミダゾール環であり、

R_1が水素原子であり、

R_2が水素原子又はＣ１－Ｃ４アルキル基であり、

R_4乃至R_6のいずれか２つがａ及びｃの位置に置換したスルホ基であり、残りの１つが水素原子であるか、又はR_4乃至R_6のいずれか１つがａ若しくはｃの位置に置換したスルホ基であり、残りの２つが水素原子である、請求項１に記載のアントラピリドン化合物又はその塩。

[請求項12] Ｘがピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、又はピリミジン環であり、

R_1が水素原子であり、

R_2が水素原子又はＣ１－Ｃ４アルキル基であり、

R_4乃至R_6のいずれか２つがａ及びｃの位置に置換したスルホ基であり、残りの１つが水素原子であるか、又はR_4乃至R_6のいずれか１つがａ若しくはｃの位置に置換したスルホ基であり、残りの２つが水素原子である、請求項１に記載のアントラピリドン化合物又はその塩。

[請求項13] Ｘがピリジン環であり、

R_1が水素原子であり、

R_2が水素原子又はＣ１－Ｃ４アルキル基であり、

R_4乃至R_6のいずれか２つがａ及びｃの位置に置換したスルホ基であり、残りの１つが水素原子であるか、又はR_4乃至R_6のいずれか１つがａ若しくはｃの位置に置換したスルホ基であり、残りの２つが水素原子である、請求項１に記載のアントラピリドン化合物又はその塩。

[請求項14] 請求項１乃至１３のいずれか一項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩を含有するインク組成物。

[請求項15] 水及び水溶性有機溶剤をさらに含有する、請求項１４に記載のインク組成物。

[請求項16] インク組成物中に色素として含有する請求項１乃至１３のいずれか一項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩の総質量に対して、該化合物又はその塩中の無機不純物の含有量が１質量%以下である、請求項１４又は１５に記載のインク組成物。

[請求項17] インク組成物中に色素として含有する請求項１乃至１２のいずれか一項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩の含有量が、インク組成物の総質量に対して、０．１～２０質量%である、請求項１４乃至１６のいずれか一項に記載のインク組成物。

[請求項18] インクジェット記録用である、請求項１４乃至１７のいずれか一項に記載のインク組成物。

[請求項19] 請求項１４乃至１８のいずれか一項に記載のインク組成物をインクとして使用し、該インクの小滴を記録信号に応じて吐出し、被記録材に付着させて記録を行うインクジェット記録方法。

[請求項20] 前記被記録材が情報伝達用シートである、請求項１９に記載のインクジェット記録方法。

[請求項21] 前記情報伝達用シートが多孔性白色無機物を含有したインク受容層を有するシートである、請求項２０に記載のインクジェット記録方法。

[請求項22] 請求項１４乃至１８のいずれか一項に記載のインク組成物により着色された着色体。

[請求項23] 着色がインクジェットプリンタによりなされた、請求項２２に記載の着色体。

[請求項24] 請求項１４乃至１８のいずれか一項に記載のインク組成物を含む容器が装填されたインクジェットプリンタ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/006342

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09B5/14(2006.01)i, *B41J2/01*(2006.01)i, *B41M5/00*(2006.01)i, *C07D401/06*(2006.01)i, *C09D11/00*(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)
C09B5/14, B41J2/01, B41M5/00, C07D401/06, C09D11/00

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-220186 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 18 August 2005 (18.08.2005), page 4, general formula(3-4); page 40, general formula(4-11); page 41, general formulae (4-13), (4-14); page 43, general formula (4-25); page 44, general formula (4-26) (Family: none)	1-24
A	WO 2008/66024 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 05 June 2008 (05.06.2008), claims 1, 6, 7 (Family: none)	1-24

☐ 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
15 December, 2009 (15.12.09)	28 December, 2009 (28.12.09)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japanese Patent Office	
Facsimile No.	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／００６３４２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09B5/14(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C07D401/06(2006.01)i, C09D11/00(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.　C09B5/14, B41J2/01, B41M5/00, C07D401/06, C09D11/00

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)

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 2005-220186 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2005.08.18, 第4頁の一般式(3-4), 第40頁の一般式(4-11), 第41頁の一般式(4-13), (4-14), 第43頁の一般式(4-25), 第44頁の一般式(4-26) (ファミリーなし)	1-24
A	WO 2008/66024 A1 (日本化薬株式会社) 2008.06.05, 請求項1, 6, 7 (ファミリーなし)	1-24

☐　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 １５．１２．２００９	国際調査報告の発送日 ２８．１２．２００９
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）　４Ｈ　２９３５ 山本　英一 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３