

(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 7 月 29 日(29.07.2010)

PCT

(10) 国際公開番号  
**WO 2010/084741 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/JP2010/000289

(22) 国際出願日: 2010 年 1 月 20 日(20.01.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2009-010737 2009 年 1 月 21 日(21.01.2009) JP

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

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小野大輔 (ONO, Daisuke) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-2 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 3-3-1-2 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 3-3-1-2 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 2 5 番 8 号 タカセビル本館 Tokyo (JP).

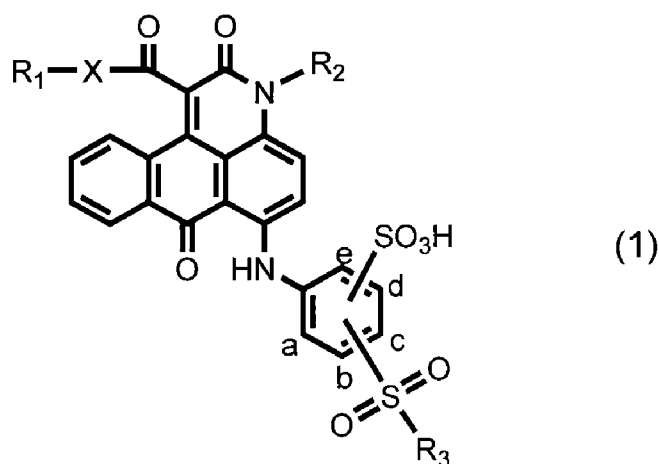
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,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

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: ANTHRAPHYRIDONE COMPOUND OR SALT THEREOF, MAGENTA INK COMPOSITION, AND COLORED MATERIAL

(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



(57) Abstract: Disclosed is a magenta dye (an anthrapyridone compound or a salt thereof) which is highly soluble in water, has a color and clarity suitable for inkjet recording, and enables the production of a recorded matter having excellent fastness including excellent light resistance and excellent gas resistance. Also disclosed is an ink composition comprising the magenta dye. The anthrapyridone compound is represented by formula (1). In the formula, X represents a hydrogen atom, or the like; R<sub>2</sub> represents an alkyl group, or the like; R<sub>3</sub> represents an unsubstituted alkyl group, or the like; and a to e independently represent a substitution position for a sulfo group or a sulfonyl group having a group R<sub>3</sub> of which the substitution position is not specified.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2010/084741 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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はピリジン環等を表し、R<sub>1</sub>は水素原子等を表し、R<sub>2</sub>はアルキル基等を表し、R<sub>3</sub>は非置換アルキル基等を表し、a乃至eは置換位置の特定されていないスルホ基又はR<sub>3</sub>を有するスルホニル基の置換位置を表す。

## 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、該化合物又はその塩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。この記録方法は、いずれもインクの小滴を発生させ、これを記録信号に応じて種々の被記録材（紙、フィルム、布帛等）に付着させ記録を行うものである。この方法は、記録ヘッドと被記録材とが接触しないため、音の発生がなく静かである。また、小型化、高速化、カラー化が容易であるという特長を有するため、近年急速に普及しつつあり、今後とも大きな伸長が期待されている。

従来、万年筆、フェルトペン等のインク及びインクジェット記録用のインクとしては、水溶性色素を水性媒体中に溶解した水性インクが使用されている。これらの水性インクにおいては、ペン先やインク吐出ノズルでのインクが目詰まりを防止すべく、一般に水溶性有機溶剤が添加されている。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良いこと、滲みが少ないこと、保存安定性に優れること等が要求される。また、形成される画像には、各種の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来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、記録画像の耐水性、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樹脂等と共に紙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、着色された画像を高湿度の雰囲気下に保存した際に、画像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。色素のしみがあると、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、このようなし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共に、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1～13参照）があるが、色相、鮮明性、耐光性、耐水性、耐ガス性、及び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  
特許文献13：国際公開第2008/018495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、インクジェット記録に適し、且つ記録画像の耐オゾンガス及び耐湿性等の各種堅牢性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

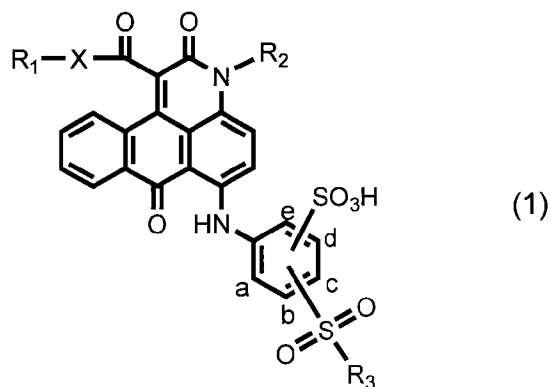
[0009] 本発明者等は上記課題を解決すべく、鋭意検討の結果、特定の下記式（１）で表されるアントラピリドン化合物が上記課題を解決するものであることを見出し、本発明を完成させた。

[0010] すなわち、本発明は、

１）

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、

[0011] [化1]



[式（１）中、

Xは複素芳香環を表し、

R<sub>1</sub>は、水素原子、カルボキシ基、スルホ基、フェニル基、非置換C<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>アルキル基、非置換C<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>アルコキシ基、又はヒドロキシ基を表し、

R<sub>2</sub>は、水素原子、非置換C<sub>1</sub>－C<sub>10</sub>アルキル基、ヒドロキシC<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>アルキル基、モノC<sub>1</sub>－C<sub>10</sub>アルキルアミノC<sub>1</sub>－C<sub>10</sub>アルキル基、ジC<sub>1</sub>－C<sub>10</sub>アルキルアミノC<sub>1</sub>－C<sub>10</sub>アルキル基、又はシアノC<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>アルキル基を表し、

R<sub>3</sub>は、非置換C 1－C 12アルキル基；アリール基、ヘテロ環基、スルホ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキシ基、フェニルアルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、及びニトロ基よりなる群から選択される基で置換されたC 1－C 12アルキル基；非置換アリール基；ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、スルホ基、非置換アルキル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルコキシ基、フェノキシ基、及びニトロ基よりなる群から選択される基で置換されたアリール基；非置換ヘテロ環基；又はハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、スルホ基、非置換アルキル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルコキシ基、フェノキシ基、及びニトロ基よりなる群から選択される基で置換されたヘテロ環基；を表し、

a乃至eは、それぞれ置換位置の特定されていないスルホ基又はR<sub>3</sub>を有するスルホニル基の置換位置を表す。]

[0012] 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)

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、

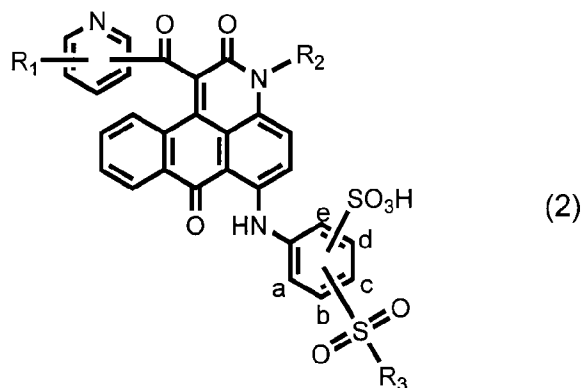
5)

R<sub>2</sub>が水素原子又は非置換C 1－C 4アルキル基である、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、

[0013] 6)

下記式（２）で表される、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、

[化2]



[式（２）中、 $R_1$ 乃至 $R_3$ 、及びa乃至eは、式（１）におけるのと同じ意味を表す。]

[0014] 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)

それぞれ置換位置の特定されていないスルホ基の置換位置がa、 $R_3$ を有するスルホニル基の置換位置がc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)

$R_3$ が、非置換C 1－C 12アルキル基；又はスルホ基若しくはカルボキシ基で置換されたフェニル基；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)

$R_3$ が、非置換C 1－C 6アルキル基；又はスルホ基若しくはカルボキシ基で置換されたフェニル基；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、

1 1)

Xがピリジン環であり、

R<sub>1</sub>が水素原子であり、

R<sub>2</sub>が非置換C 1－C 4アルキル基であり、

R<sub>3</sub>が非置換C 1－C 8アルキルアミノ基であり、

それぞれ置換位置が特定されていないスルホ基の置換位置がa、R<sub>3</sub>を有するスルホニル基の置換位置がc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、

1 2)

Xがピリジン環であり、

R<sub>1</sub>が水素原子であり、

R<sub>2</sub>がメチル基であり、

R<sub>3</sub>がn－ヘキシル基であり、

それぞれ置換位置が特定されていないスルホ基の置換位置がa、R<sub>3</sub>を有するスルホニル基の置換位置がc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、

1 3)

上記1)乃至1 2)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、

1 4)

水及び水溶性有機溶剤をさらに含有する、上記1 3)に記載のインク組成物、

1 5)

インク組成物中に色素として含有する上記1)乃至1 2)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中における無機不純物の含有量が1質量%以下である、上記1 3)に記載のインク組成物、

1 6)

インク組成物中に色素として含有する上記1)乃至1 2)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13)に記載のインク組成物、

17)

インクジェット記録用である、上記13)に記載のインク組成物、

18)

上記13)乃至17)のいずれか一項に記載のインク組成物をインクとして用い、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、

19)

上記被記録材が情報伝達用シートである、上記18)に記載のインクジェット記録方法、

20)

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19)に記載のインクジェット記録方法、

21)

上記13)乃至17)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、

22)

着色がインクジェットプリンタによりなされた、上記21)に記載の着色体、

23)

上記13)乃至17)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

[0015] 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、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、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画像は、被記録材（紙、フィルム等）を選択することなくマゼンタの色相である。さらに、本発明の該化合物又はその塩を含有するマゼンタインク組成物は、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、特に耐オゾンガス性及び耐湿性が極めて良好であり、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マゼンタ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

[0016] 本発明を詳細に説明する。以下、「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。

本発明のアントラピリドン化合物は水溶性のマゼンタ色素である。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。

[0017] 本発明の化合物は、上記式（１）で表される。

[0018] 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、窒素原子を1個含む6員環の含窒素複素芳香環がさらに好ましい。

具体的には、ピリジン、ピラジン、ピリダジン、ピリミジンが好ましく、ピリジンがより好ましい。

なお、Xは、R<sub>1</sub>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。

[0019] 上記式(1)中、R<sub>1</sub>における非置換C<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>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C<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>、好ましくはC<sub>1</sub>－C<sub>4</sub>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。

[0020] R<sub>1</sub>における非置換C<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>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C<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>、好ましくはC<sub>1</sub>－C<sub>4</sub>である。具体例としては、メトキシ、エトキシ、n－プロポキシ、n－ブトキシ、n－ペンチルオキシ、n－ヘキシロキシ等の直鎖のもの；イソプロポキシ、イソブトキシ、t－ブトキシ等の分岐鎖のもの；等が挙げられる。

[0021] 上記のうち、R<sub>1</sub>としては、水素原子、スルホ基、又は非置換C<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>アルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0022] 上記式(1)中、R<sub>2</sub>における非置換C<sub>1</sub>－C<sub>10</sub>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C<sub>1</sub>－C<sub>10</sub>、好ましくはC<sub>1</sub>－C<sub>6</sub>、より好ましくはC<sub>1</sub>－C<sub>4</sub>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、*tert*-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。

[0023]  $R_2$ におけるヒドロキシC1-C6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-1, 2-ジメチルエチル等の分岐鎖のもの；等が挙げられる。

[0024]  $R_2$ におけるモノC1-C10アルキルアミノC1-C10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。

[0025]  $R_2$ におけるジC1-C10アルキルアミノC1-C10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。

[0026]  $R_2$ におけるシアノC1-C6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。

[0027] 上記のうち、 $R_2$ としては水素原子又は非置換C1-C4アルキル基が好ま

しく、非置換C 1－C 4アルキル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0028] 上記式(1)中、R<sub>3</sub>における非置換C 1－C 12アルキル基としては、アルキル部分が直鎖、分岐鎖、又は環状のものが挙げられ、直鎖又は分岐鎖が好ましく、直鎖がより好ましい。炭素数としては、通常C 1－C 12、好ましくはC 1－C 8、より好ましくはC 1－C 6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、n－ウンデシル、n－ド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、ネオペンチル、t－ペンチル、イソヘキシル、2－エチルヘキシル等の分岐鎖のもの；シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等の環状のもの；等が挙げられる。

[0029] R<sub>3</sub>におけるアリール基、ヘテロ環基、スルホ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキシ基、フェニルアルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、及びニトロ基からなる群より選択される基で置換されたC 1－C 12アルキル基としては、上記の置換基群の中から任意のもので、通常1個乃至3個、好ましくは1個又は2個、より好ましくは1個置換されたものが挙げられる。置換基が複数の場合には、置換基の種類は同一でも異なってもよい。

また、該アルキル部分は直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖が好ましい。該アルキル部分の炭素数は、通常C 1－C 12、好ましくはC 1－C 8、より好ましくはC 1－C 6である。

[0030] R<sub>3</sub>におけるアリール基で置換されたC 1－12アルキル基としては、該アリール基がフェニル、ナフチル、アントラセニル等のC 6－C 14アリール基のものが挙げられ、フェニルのものが好ましい。具体例としては、ベンジル、3－フェニルプロピル、6－フェニルヘキシル、12－フェニルドデシル等のフェニル置換のもの；ナフチルメチル、3－ナフチルプロピル、6－ナフチルヘキシル、12－ナフチルドデシル等のナフチル置換のもの；等が

挙げられる。

- [0031]  $R_3$ におけるヘテロ環基で置換されたC1-C12アルキル基としては、通常6員複素芳香環、好ましくは含窒素6員複素芳香環、より好ましくはピリジンで置換されたものが挙げられる。置換位置について制限はなく、該C1-C12アルキル基のいずれの位置に置換してもよい。また、該ヘテロ環基上における置換位置も制限されず、例えば該ヘテロ環基がピリジンであるとき、該ピリジン上の置換位置は、窒素原子を1位として、2位、3位、4位のいずれでもよい。具体例としては、ピリジルメチル、ピリジルエチル、ピリジルプロピル、ピリジルブチル、ピリジルペンチル、ピリジルヘキシル、ピリジルデシル、ピリジルドデシル等が挙げられる。
- [0032]  $R_3$ におけるスルホ基で置換されたC1-C12アルキル基としては、2-スルホエチル、6-スルホヘキシル、12-スルホドデシル等が挙げられる。
- [0033]  $R_3$ におけるカルボキシ基で置換されたC1-C12アルキル基としては、6-カルボキシヘキシル、12-カルボキシドデシル等が挙げられる。
- [0034]  $R_3$ におけるアルコキシカルボニル基で置換されたC1-C12アルキル基としては、C1-C4アルコキシカルボニル基、好ましくは直鎖C1-C4アルコキシカルボニル基で置換されたものが挙げられる。具体例としては、6-エトキシカルボニルヘキシル、3-メトキシカルボニルプロピル、2-ブトキシカルボニルペンチル等が挙げられる。
- [0035]  $R_3$ におけるアシル基で置換されたC1-C12アルキル基としては、直鎖C1-C3アルキルカルボニル基、又はフェニルC1-C3アルキルカルボニル基で置換されたものが挙げられる。具体例としては、6-メチルカルボニルヘキシル、5-(2-フェニルエチルカルボニル)ペンチル等が挙げられる。
- [0036]  $R_3$ におけるカルバモイル基で置換されたC1-C12アルキル基としては、5-カルバモイルペンチル、6-カルバモイルヘキシル、10-カルバモイルデシル等が挙げられる。

- [0037]  $R_3$ におけるシアノ基で置換されたC1-C12アルキル基としては、3-シアノプロピル、6-シアノヘキシル、12-シアノドデシル等が挙げられる。
- [0038]  $R_3$ におけるアルコキシ基で置換されたC1-C12アルキル基としては、直鎖又は分岐鎖、好ましくは直鎖C1-C4アルコキシ基で置換されたものが挙げられる。具体例としては、5-ブトキシペンチル、6-メトキシヘキシル、10-メトキシデシル、12-メトキシドデシル等が挙げられる。
- [0039]  $R_3$ におけるフェニルアルコキシ基で置換されたC1-C12アルキル基としては、フェニルC1-C3アルコキシ基、好ましくはベンジルオキシ（フェニルメトキシ）基で置換されたものが挙げられる。具体例としては、6-ベンジルオキシヘキシル、12-ベンジルオキシドデシル等が挙げられる。
- [0040]  $R_3$ におけるフェノキシ基で置換されたC1-C12アルキル基としては、4-フェノキシブチル、6-フェノキシヘキシル、12-フェノキシドデシル等が挙げられる。
- [0041]  $R_3$ におけるヒドロキシ基で置換されたC1-C12アルキル基としては、4-ヒドロキシブチル、6-ヒドロキシヘキシル、12-ヒドロキシドデシル等が挙げられる。
- [0042]  $R_3$ におけるニトロ基で置換されたC1-C12アルキル基としては、3-ニトロプロピル、6-ニトロヘキシル、12-ニトロドデシル等が挙げられる。
- [0043]  $R_3$ における非置換アリール基としては、フェニル基又はナフチル基が挙げられ、好ましくはフェニル基である。
- [0044]  $R_3$ におけるハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、スルホ基、非置換アルキル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルコキシ基、フェノキシ基、及びニトロ基よりなる群から選択される基で置換されたアリール基としては、上記の置換基で、通常1個乃至3個、好ましくは1個又は2個、より好ましくは1個置換されたフェニル基又はナフチル基が挙げられ、フェニル基が好ましい。置換基が複数の場合には、置換基の種

類は同一でも異なってもよい。

- [0045]  $R_3$ におけるハロゲン原子で置換されたアリール基としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、又はヨウ素原子、好ましくは塩素原子で置換されたものが挙げられる。具体例としては、2-クロロフェニル、4-クロロフェニル、2-クロロナフチル、4-クロロナフチル等の塩素原子置換のもの；2-ブロモフェニル、4-ブロモフェニル、2-ブロモナフチル、4-ブロモナフチル等の臭素原子置換のもの；2-ヨードフェニル、4-ヨードフェニル、2-ヨードナフチル、4-ヨードナフチル等のヨウ素原子置換のもの；2-フルオロフェニル、4-フルオロフェニル、2-フルオロナフチル、4-フルオロナフチル等のフッ素原子置換のもの；等が挙げられる。
- [0046]  $R_3$ におけるシアノ基で置換されたアリール基としては、2-シアノフェニル、4-シアノナフチル等が挙げられる。
- [0047]  $R_3$ におけるヒドロキシ基で置換されたアリール基としては、2-ヒドロキシフェニル、2-ヒドロキシナフチル、4-ヒドロキシナフチル等が挙げられる。
- [0048]  $R_3$ におけるスルホ基で置換されたアリール基としては、2-スルホフェニル、3-スルホフェニル、4-スルホフェニル、4-スルホナフチル等が挙げられる。
- [0049]  $R_3$ における非置換アルキル基で置換されたアリール基としては、直鎖又は分岐鎖、好ましくは直鎖の非置換C1-C4アルキル基で置換されたものが挙げられる。具体例としては、2-メチルフェニル、3-エチルフェニル、4-ブチルフェニル、2-メチルナフチル、4-エチルナフチル等が挙げられる。
- [0050]  $R_3$ におけるカルボキシ基で置換されたアリール基としては、2-カルボキシフェニル、4-カルボキシフェニル、2-カルボキシナフチル、4-カルボキシナフチル等が挙げられる。
- [0051]  $R_3$ におけるアルコキシカルボニル基で置換されたアリール基としては、直鎖又は分岐鎖、好ましくは直鎖C1-C4アルコキシ基で置換されたものが

挙げられる。具体例としては、2-メトキシカルボニルフェニル、4-エトキシカルボニルフェニル、2-ブトキシカルボニルナフチル、4-メトキシカルボニルナフチル等が挙げられる。

[0052]  $R_3$ におけるカルバモイル基で置換されたアリール基としては、2-カルバモイルフェニル、4-カルバモイルフェニル、2-カルバモイルナフチル、4-カルバモイルナフチル等が挙げられる。

[0053]  $R_3$ におけるアルコキシ基で置換されたアリール基としては、直鎖又は分岐鎖、好ましくは直鎖C1-C4アルコキシ基で置換されたものが挙げられる。具体例としては、2-メトキシフェニル、3-ブトキシフェニル、4-エトキシフェニル、2-エトキシナフチル、4-メトキシナフチル等が挙げられる。

[0054]  $R_3$ におけるフェノキシ基で置換されたアリール基としては、4-フェノキシフェニル、2-フェノキシナフチル、4-フェノキシナフチル等が挙げられる。

[0055]  $R_3$ におけるニトロ基で置換されたアリール基としては、2-ニトロフェニル、4-ニトロフェニル、3-ニトロフェニル、2-ニトロナフチル、4-ニトロナフチル等が挙げられる。

[0056]  $R_3$ における非置換ヘテロ環基としては、2-、3-、及び4-ピリジル基が挙げられる。

[0057]  $R_3$ におけるハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、スルホ基、非置換アルキル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルコキシ基、フェノキシ基、及びニトロ基よりなる群から選択される基で置換されたヘテロ環基としては、上記の置換基で、通常1個乃至3個、好ましくは1個又は2個、より好ましくは1個置換されたピリジル基が挙げられる。置換基が複数の場合には、置換基の種類は同一でも異なってもよい。上記の群から選択される置換基のヘテロ環基上の置換位置、及び式(1)における硫黄原子と、該ヘテロ環基との結合位置は、いずれの位置であってもよいが、両者の位置は共に該ヘテロ環基における炭素原子に限定され、ヘテロ

原子であることは無い。また、両者の位置が同一となることは無い。

- [0058]  $R_3$ におけるハロゲン原子で置換されたヘテロ環基としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、好ましくは塩素原子で置換されたものが挙げられる。具体例としては、4-クロロ-2-ピリジル、6-クロロ-2-ピリジル、4-ブロモ-2-ピリジル、6-ブロモ-2-ピリジル、4-フルオロ-2-ピリジル、6-フルオロ-2-ピリジル、4-ヨード-2-ピリジル、6-ヨード-2-ピリジル、2-クロロ-4-ピリジル、2-ブロモ-4-ピリジル、2-ヨード-4-ピリジル、2-フルオロ-4-ピリジル等が挙げられる。
- [0059]  $R_3$ におけるシアノ基で置換されたヘテロ環基としては、4-シアノ-2-ピリジル、6-シアノ-2-ピリジル、2-シアノ-4-ピリジル等が挙げられる。
- [0060]  $R_3$ におけるヒドロキシ基で置換されたヘテロ環基としては、4-ヒドロキシ-2-ピリジル、6-ヒドロキシ-2-ピリジル、2-ヒドロキシ-4-ピリジル等が挙げられる。
- [0061]  $R_3$ におけるスルホ基で置換されたヘテロ環基としては、4-スルホ-2-ピリジル、6-スルホ-2-ピリジル、2-スルホ-4-ピリジル等が挙げられる。
- [0062]  $R_3$ における非置換アルキル基で置換されたヘテロ環基としては、4-メチル-2-ピリジル、5-エチル-3-ピリジル、6-メチル-4-ピリジル等が挙げられる。
- [0063]  $R_3$ におけるカルボキシ基で置換されたヘテロ環基としては、4-ヒドロキシ-2-ピリジル、6-カルボキシ-2-ピリジル、2-ヒドロキシ-4-ピリジル等が挙げられる。
- [0064]  $R_3$ におけるアルコキシカルボニル基で置換されたヘテロ環基としては、直鎖又は分岐鎖、好ましくは直鎖C1-C3アルコキシ基で置換されたものが挙げられる。具体例としては、4-メトキシカルボニル-2-ピリジル、6-メトキシカルボニル-3-ピリジル、6-エトキシカルボニル-2-ピリ

ジル等が挙げられる。

[0065]  $R_3$ におけるカルバモイル基で置換されたヘテロ環基としては、4-カルバモイル-2-ピリジル、6-カルバモイル-3-ピリジル、6-カルバモイル-4-ピリジル等が挙げられる。

[0066]  $R_3$ におけるアルコキシ基で置換されたヘテロ環基としては、直鎖又は分岐鎖、好ましくは直鎖C1-C4アルコキシ基で置換されたものが挙げられる。具体例としては、4-メトキシ-2-ピリジル、6-ブトキシ-3-ピリジル、6-エトキシ-4-ピリジル等が挙げられる。

[0067]  $R_3$ におけるフェノキシ基で置換されたヘテロ環基としては、4-フェノキシ-2-ピリジル、6-フェノキシ-3-ピリジル、6-フェノキシ-4-ピリジル等が挙げられる。

[0068]  $R_3$ におけるニトロ基で置換されたヘテロ環基としては、4-ニトロ-2-ピリジル、6-ニトロ-3-ピリジル、6-ニトロ-4-ピリジル等が挙げられる。

[0069] 上記のうち、 $R_3$ としては、非置換C1-C12アルキル基；又はスルホ基若しくはカルボキシ基で置換されたフェニル基が好ましい。より好ましくは、非置換C1-C6アルキル基；又はスルホ基若しくはカルボキシ基で置換されたフェニル基；である。

[0070] 上記式(1)中、a乃至eは、それぞれ置換位置の特定されていないスルホ基、又は $R_3$ を有するスルホニル基の置換位置を表す。両者のa乃至eにおける置換位置は制限されないが、両者が同一の位置に置換することは無い。好ましくは、いずれか一方がaの位置、他方がcの位置に置換したものであり、より好ましくは、スルホ基がaの位置、 $R_3$ を有するスルホニル基がcの位置に置換したものである。

[0071] 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、 $R_1$ 乃至 $R_3$ 、及び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。

[0072] 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位であり、3位又は4位が好ましく、4位がより好ましい。

一方、置換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。両者の位置は、いずれも該ピリジン環の炭素原子上であり、窒素原子であることは無い。

[0073] 上記式(1)及び式(2)における $R_1$ 乃至 $R_3$ 、及び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。

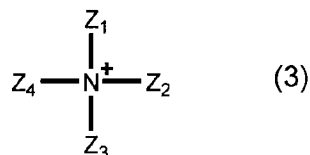
[0074] 上記式(1)における好ましい組み合わせの具体例としては、Xがピリジン環、 $R_1$ が水素原子、 $R_2$ が非置換C1-C4アルキル基、 $R_3$ が非置換C1-C8アルキルアミノ基、それぞれ置換位置が特定されていないスルホ基の置換位置がa、 $R_3$ を有するスルホニル基の置換位置がcである組み合わせが挙げられる。

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、 $R_1$ が水素原子、 $R_2$ がメチル基、 $R_3$ がn-ヘキシル基、それぞれ置換位置が特定されていないスルホ基の置換位置がa、 $R_3$ を有するスルホニル基の置換位置がcである組み合わせが挙げられる。

[0075] 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。

[0076] [化3]



[式(3)中、 $Z_1 \sim Z_4$ 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、少なくともいずれか1つは水素原子以外の基である。]

[0077] 式(3)中、 $Z_1 \sim Z_4$ 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る。また、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る。また、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。

[0078] 上記塩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。より好ましい塩は、リチウム、アンモニウム、及びナトリウムの塩である。

[0079] 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

キ又は該化合物の乾燥物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を、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共に攪拌しながら、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。

[0080] 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スルホ基、及び $R_3$ を有するスルホニル基については、スルホ基がaの位置に置換しており、 $R_3$ を有するスルホニル基がcの位置に置換しているものについて記載した。

[0081]

[表1]

| 化合物<br>No. | X          | R1   | R2  | R3            |
|------------|------------|------|-----|---------------|
| 1          | 2-ピリジン     | H    | CH3 | n-ヘキシル        |
| 2          | 3-ピリジン     | OCH3 | CH3 | n-ヘキシル        |
| 3          | 4-ピリジン     | H    | CH3 | 2-エチルヘキシル     |
| 4          | 4-ピリジン     | H    | CH3 | n-ペンチル        |
| 5          | 4-ピリジン     | H    | CH3 | o, p-ジスルホフェニル |
| 6          | 4-ピリジン     | H    | CH3 | o-カルボキシフェニル   |
| 7          | 4-ピリジン     | OCH3 | CH3 | o-カルボキシフェニル   |
| 8          | 4-ピリジン     | H    | CH3 | n-オクチル        |
| 9          | 3-ピリジン     | H    | CH3 | n-デシル         |
| 10         | 3-ピリジン     | H    | CH3 | n-ウンデシル       |
| 11         | 4-ピリジン     | H    | CH3 | n-ドデシル        |
| 12         | 3-ピリジン     | OCH3 | CH3 | t e r t-ペンチル  |
| 13         | 3-ピリジン     | OCH3 | CH3 | ネオペンチル        |
| 14         | 3-ピリジン     | H    | CH3 | イソヘキシル        |
| 15         | 3-ピリジン     | OCH3 | CH3 | n-オクチル        |
| 16         | 4-ピリジン     | H    | CH3 | イソヘキシル        |
| 17         | 3-ピリジン     | H    | CH3 | イソペンチル        |
| 18         | 3-ピリジン     | H    | CH3 | n-オクチル        |
| 19         | 3-ピリジン     | H    | CH3 | n-デシル         |
| 20         | 4-ピリジン     | OCH3 | CH3 | n-ウンデシル       |
| 21         | 2-ピラジン     | H    | CH3 | n-ドデシル        |
| 22         | 2-ピラジン     | H    | CH3 | イソペンチル        |
| 23         | 2-ピラジン     | H    | CH3 | t e r t-ペンチル  |
| 24         | 2-ピリダジン    | H    | CH3 | ネオペンチル        |
| 25         | 2-ピリダジン    | H    | CH3 | イソヘキシル        |
| 26         | 2-ピリダジン    | OCH3 | CH3 | イソヘキシル        |
| 27         | 2-ピリダジン    | H    | CH3 | イソヘキシル        |
| 28         | 2-フラン      | H    | CH3 | イソペンチル        |
| 29         | 5-ベンゾチアゾール | H    | CH3 | ネオペンチル        |
| 30         | 2-チアゾール    | H    | CH3 | t e r t-ペンチル  |

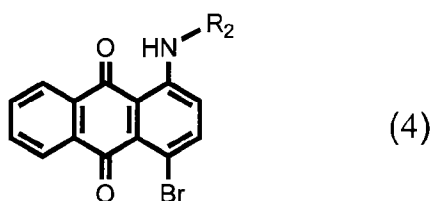
[0082] 本発明のアントラピリドン化合物は、例えば次の方法により製造される。

なお、下記式（４）～（７）中、X、R<sub>1</sub>乃至R<sub>3</sub>、及び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。

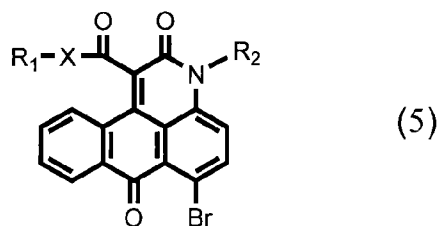
上記式（１）で表されるアントラピリドン化合物は、例えば次のようにして得られる。

すなわち、下記式（４）で表される化合物１モルと、 $R_1-X-C(O)CH_2COOR$ （ $R$ は、例えばメチル、エチル等のアルキル基でよい）で表されるβ-ケトエステル誘導体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、 $130\sim180^{\circ}C$ 、 $5\sim15$ 時間反応させることにより、下記式（５）で表される化合物を得る。

[0083] [化4]



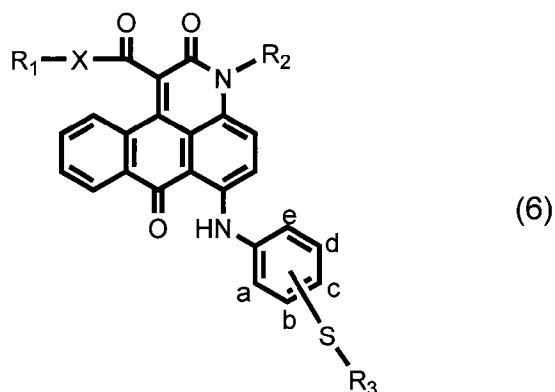
[0084] [化5]



[0085] 得られた上記式（５）で表される化合物１モルに、 $R_3-S$ 基を置換基として有するアニリン１～５モルを、 $N,N$ -ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性有機溶媒中、炭酸ナトリウムのような塩基及び酢酸銅のような銅触媒の存在下、 $110\sim150^{\circ}C$ 、 $2\sim6$ 時間ウルマン反応を行って縮合し、下記式（６）で表される化合物を得る。

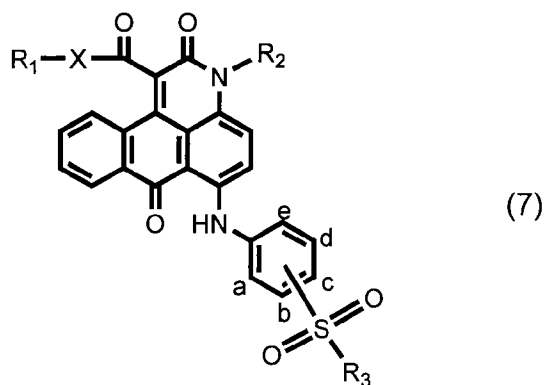
[0086]

[化6]



[0087] 得られた上記式（６）で表される化合物における硫黄原子を、酢酸中、 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ で過酸化水素を加えて酸化することにより、下記式（７）で表される化合物を得る。

[0088] [化7]



[0089] 得られた上記式（７）で表される化合物を $5 \sim 15\%$ 発煙硫酸中で常法によりスルホ化することにより、本発明の上記式（１）で表されるアントラピリドン化合物が得られる。

[0090] 本発明のアントラピリドン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（例えば塩

化ナトリウム)、硫酸塩(例えば硫酸ナトリウム)等の無機物、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物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攪拌して懸濁精製又は晶析し、析出固体を濾過分離し、乾燥する等の方法で脱塩処理してもよい。

[0091] 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)に溶解した水性インク組成物であるが、本発明の式(1)で表される化合物を含む反応液、例えば、式(1)で表される化合物の合成反応における、最終工程終了後の反応液等は、インク組成物の製造に直接使用することが出来る。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。

[0092] 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、水溶性有機溶剤やインク調製剤を、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ます、本発明のインク組成物中には含有する方が好ましい。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0~7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。

[0093] 本発明で利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C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>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C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>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C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキルエーテル； $\gamma$ -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。

[0094] 以下、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る。

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る。

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。

[0095] pH調整剤としては、調製されるインクに悪影響を及ぼさずに、インクのpHを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。

- [0096] 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。
- [0097] 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。
- [0098] 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。
- [0099] 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。
- [0100] 染料溶解剤としては、例えば、尿素、 $\epsilon$ -カプロラクタム、エチレンカーボネート等が挙げられる。
- [0101] 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。
- [0102] 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、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、N-アシルアミノ酸及びその塩、N-アシルメチルタウリン塩、アルキル硫酸塩ポリオキシアルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸塩、ロジン酸石鹼、ヒマシ油硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、アルキルフェノール型燐酸エステル、アルキル型燐酸エステル、アルキルアリールスルホン酸塩、ジエチルスルホ琥珀酸塩、ジエチルヘキシルスルホ琥珀酸塩、ジオクチルスルホ琥珀酸塩等が挙げられる。
- [0103] 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。
- [0104] 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。

[0105] ノニオン界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のエーテル系；ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレート等のエステル系；2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオール、3，6-ジメチル-4-オクチン-3，6-ジオール、3，5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール等のアセチレンアルコール系（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。

[0106] 本発明のインク組成物は、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共に溶解させることによって製造できる。

[0107] 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のち、水溶性有機溶媒、インク調製剤等を加えて溶解させてもよい。また、これと順序が異なってもよいし、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、インク調製剤を加え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の孔径は通常  $1 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.8 \sim 0.1 \mu\text{m}$  である。

[0108] 本発明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、スタンプング、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、湿度、水、日光、オゾンガス、摩擦等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。

[0109] 本発明の着色体は、上記の本発明の化合物、又はこれを含むインク組成物で着色された物質である。着色される物質としては、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。

[0110] 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共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。

[0111] 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。

[0112] 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。

[0113] 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、例えば本発明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すればよい。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。

[0114] 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。

[0115] 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。

[0116] 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という特徴を有する。また、この化合物又はその塩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。さらに、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、耐光性、耐湿性、耐オゾンガス性等の各種堅牢性、特に耐湿性及び耐オゾンガス性が極めて良好であり、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マゼンタ色素として極めて有用である。

## 実施例

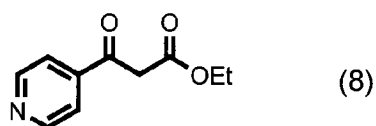
[0117] 以下に本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお、本文中「部」及び「%」とあるのは、特別に記載のない限りそれぞれ質量基準である。実施例中の反応、晶析等の各操作は、特に断りのない限り攪拌下に行った。また、実施例で得た色素の最大吸収波長（ $\lambda_{max}$ ）は水溶液中で測定し、その測定値を記載した。

[0118] [実施例 1]

(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 pH 7.0 に調整し、ジエチルエーテルで抽出後、有機層を減圧留去することにより、下記式 (8) で表される油状化合物 20.6 部を得た。

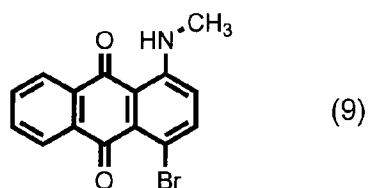
[0119] [化8]



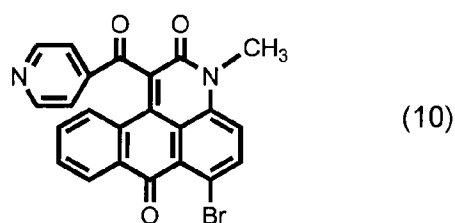
[0120] (工程 2)

キシレン 45 部中に、下記式 (9) で表される化合物 15.8 部、炭酸ナトリウム 1.1 部、上記式 (8) で表される化合物 19.3 部を順次加えて昇温し、130℃の温度で14時間反応させた。その間、反応で生成するエタノール及び水を、キシレンと共沸させながら系外へ留出させ、反応を完結させた。次いで、反応液を冷却し、30℃にてメタノール 20 部を加えて 30 分間攪拌した後、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 21.3 部を黄色針状固体として得た。

[0121] [化9]



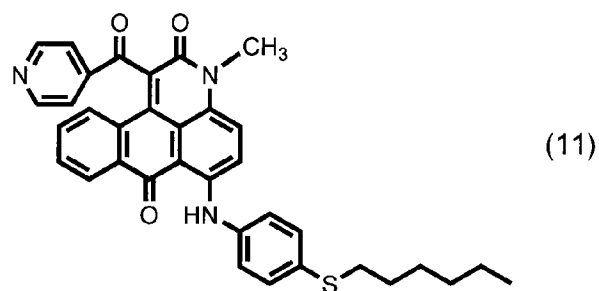
[0122] [化10]



[0123] (工程3)

N, N-ジメチルホルムアミド 14.3 部中に、上記式 (10) で表される化合物 8.9 部、パラアミノフェニル n-ヘキシルチオエーテル 8.4 部、酢酸銅 (I) 一水和物 0.03 部、及び酢酸ナトリウム 3.9 部を順次加え、125～130℃へ1時間かけて昇温した後、4時間反応させた。反応液を50℃まで放冷し、メタノール60部を加えて析出した固体を濾過分離した。得られた固体をメタノール100部、80℃の温水200部で洗浄し乾燥させることにより、下記式 (11) で表される化合物の暗赤色結晶 9.0 部を得た。

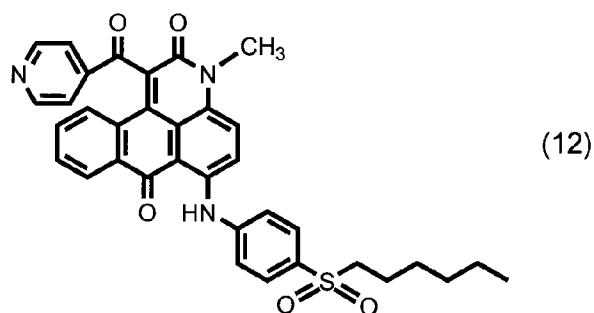
[0124] [化11]



## [0125] (工程 4)

酢酸 40 部にタングステン酸ナトリウム二水和物 0.2 部、及び上記式 (11) で表される化合物 9.0 部を 60℃以下に加え、75～80℃に昇温した。この温度にて 30%過酸化水素水 3.5 部を 10 分間で滴下し、さらに 2 時間反応させた。得られた反応液に、メタノール 23 部と水 14 部との混合溶液を 50℃にて加えた。得られた液を 30℃に冷却し、16 時間攪拌した後、析出固体を濾過分離、水洗、乾燥して、下記式 (12) で表される化合物 8.9 部を赤色結晶として得た。

## [0126] [化12]



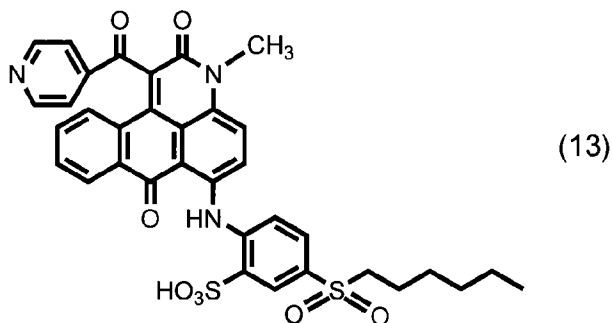
## [0127] (工程 5)

98%硫酸 48.7 部に、水冷しながら 31.9%発煙硫酸 41.3 部を加えて、12%発煙硫酸 90 部を調製した。得られた発煙硫酸に、水冷下、上記式 (12) で表される化合物 8.9 部を 10℃以下に加えた後、50～55℃へ昇温し、2 時間反応させた。氷水 150 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℃以下に保持すると固体が析出した。析出固体を濾過分離し、60℃の温水、次いでメタノールで洗浄し乾燥することにより、下記式 (13) で表される化合物の暗赤色固体 8.0 部を得た。

$\lambda_{\max}$  : 527 nm。

## [0128]

[化13]



[0129] [実施例 2]

[ (A) インクの調製]

上記実施例 1 で得られた式 (13) で表される化合物を用い、下記表 2 に示すインク組成物を調製し、 $0.45\mu\text{m}$  のメンブランフィルタで濾過することにより、評価用のインクを得た。表 2 中の「水」は、アンモニア水の希釈用途のものを含めて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て該組成物を調製した。このインクの調製を実施例 2 とする。

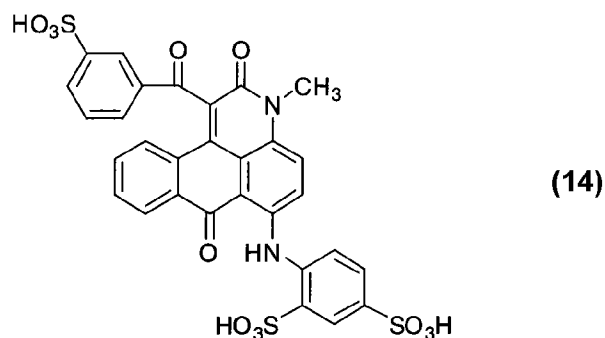
[0130] [表2]

|                            |         |
|----------------------------|---------|
| (インク組成物)                   |         |
| 実施例 1 の化合物                 | 3.5 部   |
| グリセリン                      | 5.0 部   |
| 尿素                         | 5.0 部   |
| N-メチル-2-ピロリドン              | 4.0 部   |
| イソプロピルアルコール                | 3.0 部   |
| ブチルカルビトール                  | 2.0 部   |
| サーフィノール 104 PG 50 (日信化学社製) | 0.1 部   |
| 水 + 2.8% アンモニア水            | 77.4 部  |
| 計                          | 100.0 部 |

[0131] [比較例 1]

実施例 1 で得られた化合物の代わりに、特許文献 13 の実施例 1 (3) に開示された下記式 (14) で表される化合物のアンモニウム塩を用いる以外は実施例 2 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。

[0132] [化14]



[0133] [(B) インクジェット記録]

上記実施例 2 及び比較例 1 で調製した各インクについて、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、印刷濃度が数段階の諧調で得られるように画像パターンを作り、記録物を得た。これを評価用の試験片として用い、下記する試験を行った。なお、使用した光沢紙は以下の通りである。

光沢紙 1：キヤノン社製、商品名プロフェッショナルフォトペーパー

PR-101

光沢紙 2：キヤノン社製、商品名光沢ゴールド

GL-101

光沢紙 3：エプソン社製、商品名クリスピー

光沢紙 4：HP 社製、商品名アドバンスフォトペーパー

[0134] [(C) 記録画像の評価試験]

上記 (B) にて得た各試験片を用い、下記の (D) 耐オゾンガス性試験、及び (E) 耐湿性試験を行った。

[0135] [(D) 耐オゾンガス性試験]

各試験片をオゾンウェザーメーター（スガ試験機社製）内に設置し、オゾン濃度 10 ppm、湿度 60%RH、温度 24℃の環境下に 24 時間放置した。試験前の D 値が 1.2 付近の階調部分について、試験前後の D 値を測定し、試験前後の色素の残存率を、 $(\text{試験後の D 値} / \text{試験前の D 値}) \times 100$

＝残存率（％）として算出した。残存率は大きいものほど良好であることを意味する。

結果を下記表 3 に示す。

[0136] [（E）耐湿性試験]

各試験片を恒温恒湿器（応用技研産業社製）内に設置し、30℃、80％RHの環境下に168時間放置した。試験前のD値が1.7付近の階調部分について、試験前後のブリード性を目視にて判定し、以下の3段階で評価した。

○：ブリードが認められない

△：わずかにブリードが認められる

×：大きくブリードが認められる

結果を下記表 4 に示す。

[0137] [表3]

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 2 | 88.3  | 93.8  | 100.0 | 93.2  |
| 比較例 1 | 79.3  | 82.1  | 88.9  | 85.7  |

[0138] [表4]

耐湿性試験結果

|       | 光沢紙 1 | 光沢紙 2 | 光沢紙 3 | 光沢紙 4 |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| 実施例 2 | ○     | ○     | ×     | ○     |
| 比較例 1 | ×     | △     | ×     | ×     |

[0139] 表 3 より、耐オゾンガス性試験における残存率は、全ての光沢紙において、実施例 2 は比較例 1 より極めて高い。以上の結果から、実施例 2 の耐オゾンガス性は、比較例 1 より極めて優れることが分かる。

また、表 4 より、耐湿性試験については、光沢紙 3 での結果を除き、実施例 2 は比較例 1 より滲みがなく良好である。

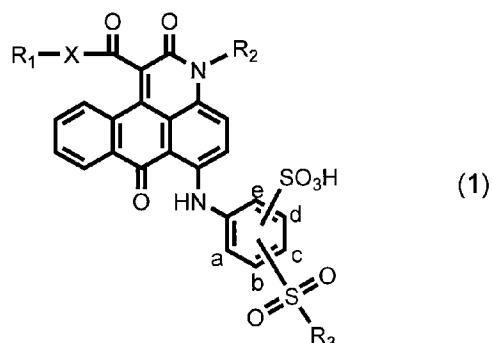
上記の結果から、本発明のアントラピリドン化合物は、公知の色素と比較して耐オゾンガス性が高く、耐湿性にも優れた堅牢性を有する画像を与える色素であることが明らかであり、インクジェット記録用マゼンタ色素として

極めて好適である。

## 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]



[式（１）中、

Xは複素芳香環を表し、

R<sub>1</sub>は、水素原子、カルボキシ基、スルホ基、フェニル基、非置換C 1－C 6アルキル基、非置換C 1－C 6アルコキシ基、又はヒドロキシ基を表し、

R<sub>2</sub>は、水素原子、非置換C 1－C 10アルキル基、ヒドロキシC 1－C 6アルキル基、モノC 1－C 10アルキルアミノC 1－C 10アルキル基、ジC 1－C 10アルキルアミノC 1－C 10アルキル基、又はシアノC 1－C 6アルキル基を表し、

R<sub>3</sub>は、非置換C 1－C 12アルキル基；アリール基、ヘテロ環基、スルホ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキシ基、フェニルアルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、及びニトロ基よりなる群から選択される基で置換されたC 1－C 12アルキル基；非置換アリール基；ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、スルホ基、非置換アルキル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルコキシ基、フェノキシ基、及びニトロ基よりなる群から選択される基で置換されたアリール基；非置換ヘテロ環基；又はハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、スルホ基、非置換アルキル基、カルボキシ基、アル

コキシカルボニル基、カルバモイル基、アルコキシ基、フェノキシ基、及びニトロ基よりなる群から選択される基で置換されたヘテロ環基；を表し、

a乃至eは、それぞれ置換位置の特定されていないスルホ基又はR<sub>3</sub>を有するスルホニル基の置換位置を表す。]

[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。

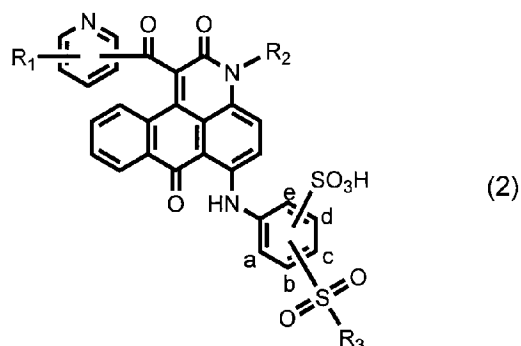
[請求項3] Xにおける複素芳香環が環構成原子として窒素原子を1個又は2個含む、5員又は6員環の含窒素複素芳香環である、請求項1又は2に記載のアントラピリドン化合物又はその塩。

[請求項4] 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] R<sub>2</sub>が水素原子又は非置換C1-C4アルキル基である、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。

[請求項6] 下記式(2)で表される、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。

[化2]



[式(2)中、R<sub>1</sub>乃至R<sub>3</sub>、及びa乃至eは、式(1)におけるのと同じ意味を表す。]

[請求項7] R<sub>1</sub>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]           それぞれ置換位置の特定されていないスルホ基の置換位置が a、 $R_3$ を有するスルホニル基の置換位置が c 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]            $R_3$ が、非置換 C 1 - C 12 アルキル基；又はスルホ基若しくはカルボキシ基で置換されたフェニル基；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]            $R_3$ が、非置換 C 1 - C 6 アルキル基；又はスルホ基若しくはカルボキシ基で置換されたフェニル基；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 がピリジン環であり、  
                       $R_1$  が水素原子であり、  
                       $R_2$  が非置換 C 1 - C 4 アルキル基であり、  
                       $R_3$  が非置換 C 1 - C 8 アルキルアミノ基であり、  
                      それぞれ置換位置が特定されていないスルホ基の置換位置が a、 $R_3$ を有するスルホニル基の置換位置が c 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 がピリジン環であり、  
                       $R_1$  が水素原子であり、  
                       $R_2$  がメチル基であり、  
                       $R_3$  が n - ヘキシル基であり、  
                      それぞれ置換位置が特定されていないスルホ基の置換位置が a、 $R_3$ を有するスルホニル基の置換位置が c 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]           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を含有するインク組成物。
- [請求項14]           水及び水溶性有機溶剤をさらに含有する、請求項 13 に記載のインク組成物。
- [請求項15]           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総質量中における無機不純物の含有量が1質量%以下である、請求項13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13に記載のインク組成物。

[請求項17]       インクジェット記録用である、請求項13に記載のインク組成物。

[請求項18]       請求項13乃至17のいずれか一項に記載のインク組成物をインクとして用い、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19]       前記被記録材が情報伝達用シートである、請求項18に記載のインクジェット記録方法。

[請求項20]       前記情報伝達用シートが多孔性白色無機物を含むインク受容層を有するシートである、請求項19に記載のインクジェット記録方法。

[請求項21]       請求項13乃至17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22]       着色がインクジェットプリンタによりなされた、請求項21に記載の着色体。

[請求項23]       請求項13乃至17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/JP2010/000289

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

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

CAPLUS/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.),<br>18 August 2005 (18.08.2005),<br>(Family: none) | 1-23                  |
| A         | WO 2008/056699 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.),<br>15 May 2008 (15.05.2008),<br>(Family: none)         | 1-23                  |

☐ 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  
02 March, 2010 (02.03.10)

Date of mailing of the international search report  
16 March, 2010 (16.03.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

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 (I P C))

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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 0 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 0 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 0 年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>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)<br>2005. 08. 18,<br>(ファミリーなし) | 1-23           |
| A               | WO 2008/056699 A1 (日本化薬株式会社)<br>2008. 05. 15,<br>(ファミリーなし)           | 1-23           |

☐ 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

0 2 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小石 真弓

4 H

4 6 7 3

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