

(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
2012 年 9 月 27 日(27.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/127758 A1

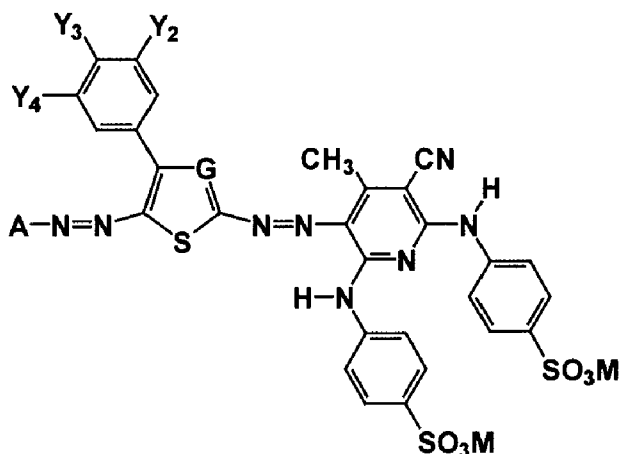
- (51) 国際特許分類:
C09D 11/00 (2006.01) *C09B 31/153* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01) *C09B 31/20* (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01) *C09B 31/28* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/079555
- (22) 国際出願日: 2011 年 12 月 20 日(20.12.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-061444 2011 年 3 月 18 日(18.03.2011) JP
特願 2011-145035 2011 年 6 月 29 日(29.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士
フィルム株式会社 (FUJIFILM Corporation) [JP/JP];
〒1060031 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0
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): 永田 美彰
(NAGATA Yoshiaki). 立石 桂一 (TATEISHI Kei-
chi). 田中 俊春 (TANAKA Toshiharu).
- (74) 代理人: 高松 猛, 外(TAKAMATSU Takeshi et al.);
〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号
虎ノ門イーストビルディング 9 階 航栄特許事
務所 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,
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, QA,
RO, RS, RU, RW, 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, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, 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 (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: INK COMPOSITION, INKJET PRINTING INK, AND INKJET PRINTING METHOD

(54) 発明の名称: インク組成物、インクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法

(1)



(57) Abstract: Provided are an ink composition with superlative fastness and excellent gray balance from high density regions to low density regions, an inkjet printing ink using said ink composition, and an inkjet printing method using said inkjet printing ink. An ink composition comprising at least two kinds of water-soluble long wavelength dyes for which the maximum wavelength for the absorption spectrum in an aqueous solvent is 550 - 700 nm, wherein at least one of the water-soluble long wavelength dyes is a first water-soluble long wavelength dye that is an azo compound represented by formula (1), and at least one of said water-soluble long wavelength dyes is a second water-soluble long wavelength dye that differs from the first water-soluble long wavelength dye and the second water-soluble long wavelength dye is a compound having two - four azo groups in a single molecule that are conjugated with each other; an inkjet printing ink using said ink composition; and an inkjet printing method using said inkjet printing ink. (In formula (1), A represents a substituted or unsubstituted aryl group, or substituted or unsubstituted nitrogen-containing 5-membered heterocyclic group. G represents a nitrogen atom or -C(R₂)=, R₂ represents a hydrogen atom, sulfo group, carboxyl groups, substituted or unsubstituted carbamoyl group, or cyano group. Y₂, Y₃ and Y₄ each independently represent a hydrogen atom or monovalent substituent. Y₂, Y₃ and Y₄ can be bonded to each other to form a ring. Y₂, Y₃ and Y₄ never all represent hydrogen atoms at the same time. The Ms each independently represent a hydrogen atom or a monovalent counteraction.

tuted nitrogen-containing 5-membered heterocyclic group. G represents a nitrogen atom or -C(R₂)=, R₂ represents a hydrogen atom, sulfo group, carboxyl groups, substituted or unsubstituted carbamoyl group, or cyano group. Y₂, Y₃ and Y₄ each independently represent a hydrogen atom or monovalent substituent. Y₂, Y₃ and Y₄ can be bonded to each other to form a ring. Y₂, Y₃ and Y₄ never all represent hydrogen atoms at the same time. The Ms each independently represent a hydrogen atom or a monovalent counteraction.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/127758 A1



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))

高いレベルの堅牢性を有し、かつ、高濃度領域から低濃度領域におけるグレーバランスに優れたインク組成物、該インク組成物を用いたインクジェット記録用インク、及び該インクジェット記録用インクを用いたインクジェット記録方法の提供。水溶媒における吸収スペクトルの極大波長が550～700nmである水溶性長波染料を少なくとも2種含有するインク組成物であって、該水溶性長波染料の少なくとも1種が下記一般式(1)で表されるアゾ化合物の第1の水溶性長波染料であり、かつ、該水溶性長波染料の少なくとも1種が前記第1の水溶性長波染料とは異なる第2の水溶性長波染料であり、該第2の水溶性長波染料が1分子中に2～4個の互いに共役するアゾ基を有する化合物であるインク組成物、該インク組成物を用いたインクジェット記録用インク、及び該インクジェット記録用インクを用いたインクジェット記録方法。一般式(1)：(一般式(1)中、Aは置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換の含窒素5員ヘテロ環基を表す。Gは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。R₂は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。Y₂、Y₃及びY₄はそれぞれ独立に、水素原子、又は1価の置換基を表す。Y₂、Y₃及びY₄は、互いに結合して環を形成しても良い。Y₂、Y₃及びY₄の全てが同時に水素原子を表すことはない。Mはそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

明 細 書

発明の名称：

インク組成物、インクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法 技術分野

[0001] 本発明は、インク組成物、特に、耐光性及び耐オゾン性に優れた画像を形成することができ、着色バランスが良好なインク組成物に関するものである。更に、該インク組成物を用いたインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展している。

インクジェット記録方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニユアス方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式が有り、その吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。

また、インクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶融型）インクが用いられる。

[0003] このようなインクジェット記録用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性あるいは分散性が良好なこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス（ NO_x 、オゾン等の酸化性ガスの他 SO_x など）に対して堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、更には、安価に入手できることが要求されている。

既にインクジェット用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用さ

れているが、未だに全ての要求を満足する着色剤は、発見されていないのが現状である。カラーインデックス（C. I.）番号が付与されているような、従来からよく知られている染料や顔料では、インクジェット記録用インクに要求される色相と堅牢性とを両立させることは難しい。

[0004] 近年、黒インク用の染料としてジスアゾ色素、トリスアゾ色素やテトラキスアゾ色素が検討されているが、特に光及びオゾンガスに対する堅牢性について、市場の要求を十分に満足するまでには至っていない。

更に、インクジェット用インクでは、得られる記録物の画像品質向上の観点から、上記点に加え、高濃度領域から低濃度領域におけるグレーバランスの向上が望まれている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：日本国特開2003-306623号公報
特許文献2：日本国特開2005-139427号公報
特許文献3：日本国特開2005-220338号公報
特許文献4：日本国特開2008-001881号公報
特許文献5：日本国特許第4518302号明細書
特許文献6：国際公開第10/041065号
特許文献7：日本国特開2010-155936号公報
特許文献8：日本国特許第4502274号明細書
特許文献9：日本国特表2007-517082号公報
特許文献10：日本国特許第4473135号明細書
特許文献11：日本国特許第4533136号明細書
特許文献12：日本国特開2007-302801号公報
特許文献13：日本国特許第4517174号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] これまでの研究により、インクジェット記録用インクの性能の改善が行われてきている。特許文献1～13には、黒インク用の染料としてジスアゾ色素、トリスアゾ色素やテトラキスアゾ色素が開示されている。そして、特許文献1～13の実施例には、特定のトリスアゾ色素又はテトラキスアゾ色素について、光及びオゾンガスに対する堅牢性の評価がされている。

近年、ブラックインクの使用環境が多様化していることに鑑みると、光及びオゾンガスに対する更に高いレベルの堅牢性を有し、かつ、高濃度領域から低濃度領域におけるグレーバランスに優れたインクが求められる。

特に、インクジェット用インクでは、得られる記録物の画像品質向上の観点から、光及びオゾンガスに対する堅牢性に加え、高濃度領域から低濃度領域におけるグレーバランスの向上が望まれている。

[0007] 本発明は、上記課題を解決すべくなされたものであり、光及びオゾンガスに対する堅牢性に優れた画像を形成することができ、かつ、高濃度領域から低濃度領域におけるグレーバランスに優れたインク組成物、該インク組成物を用いたインクジェット記録用インク、及び該インクジェット記録用インクを用いたインクジェット記録方法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

[0008] 本発明者らは、耐光性及び耐オゾン性に優れた画像を形成することができ、着色バランスが良好なインク組成物を詳細に検討したところ、特定の水性長波長染料を組み合わせることにより、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。前記課題を解決するための手段は、以下のとおりである。

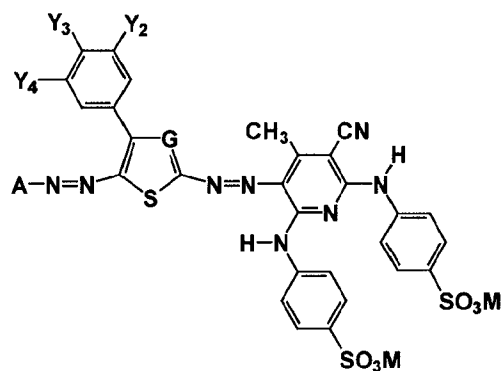
[0009] [1]

水溶媒における吸収スペクトルの極大波長が550～700nmである水性長波長染料を少なくとも2種含有するインク組成物であって、該水性長波長染料の少なくとも1種が下記一般式(1)で表されるアゾ化合物の第1の水溶性長波長染料であり、かつ、該水性長波長染料の少なくとも1種が前記第1の水溶性長波長染料とは異なる第2の水溶性長波長染料であり、該第2の水溶

性長波染料が1分子中に2～4個の互いに共役するアゾ基を有する化合物であるインク組成物。

[化1]

一般式(1)



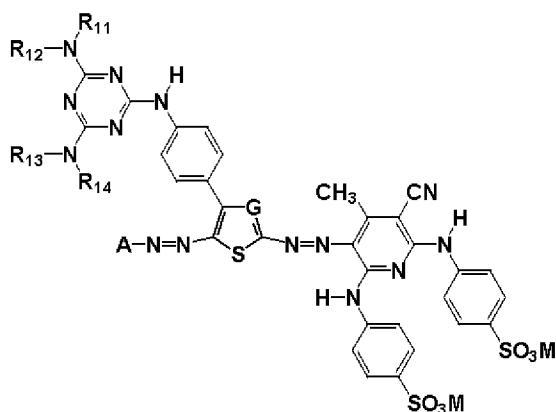
(一般式(1)中、Aは置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換の含窒素5員ヘテロ環基を表す。Gは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。R₂は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。Y₂、Y₃及びY₄はそれぞれ独立に、水素原子、又は1価の置換基を表す。Y₂、Y₃及びY₄は、互いに結合して環を形成しても良い。Y₂、Y₃及びY₄の全てが同時に水素原子を表すことは無い。Mはそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[2]

前記一般式(1)で表されるアゾ化合物が、下記一般式(2-1)で表されるアゾ化合物であることを特徴とする上記[1]に記載のインク組成物。

[化2]

一般式 (2-1)



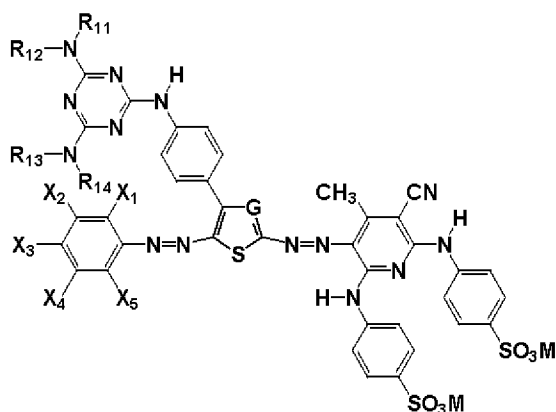
(一般式 (2-1) 中、Gは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。R₂は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。R₁₁、R₁₂、R₁₃、及びR₁₄は、それぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。Aは置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換の含窒素5員ヘテロ環基を表す。Mはそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[3]

前記一般式 (1) 又は (2-1) で表されるアゾ化合物が、下記一般式 (3-1) で表されるアゾ化合物であることを特徴とする上記 [1] 又は [2] に記載のインク組成物。

[化3]

一般式 (3-1)



(一般式 (3-1) 中、Gは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。R₂は、

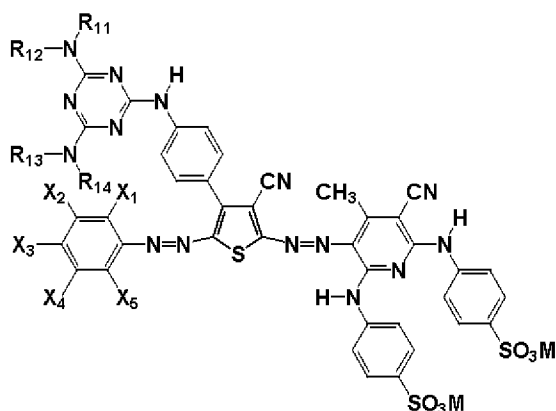
水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、及び R_{14} は、それぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、及び X_5 はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。）

〔4〕

前記一般式（1）、（2-1）又は（3-1）で表されるアゾ化合物が、下記一般式（4-1）で表されるアゾ化合物であることを特徴とする上記〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載のインク組成物。

〔化4〕

一般式（4-1）



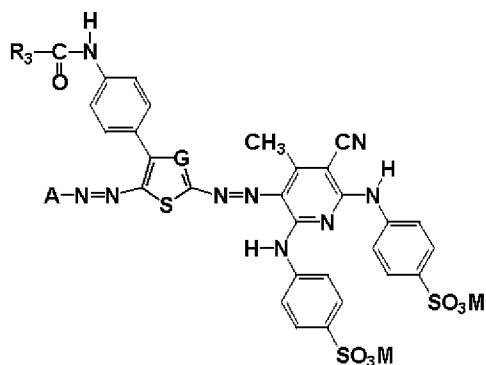
（一般式（4-1）中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、及び R_{14} は、それぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、及び X_5 はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。）

〔5〕

前記一般式（1）で表されるアゾ化合物が、下記一般式（2-2）で表されるアゾ化合物であることを特徴とする上記〔1〕に記載のインク組成物。

[化5]

一般式 (2-2)



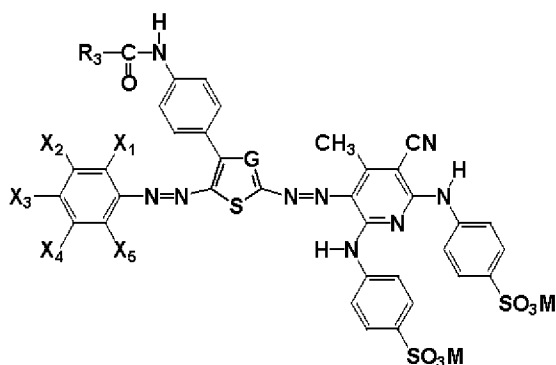
(一般式 (2-2) 中、Gは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。R₂は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。R₃は、1価の置換基を表す。Aは置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換の含窒素5員ヘテロ環基を表す。Mはそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[6]

前記一般式 (1) 又は (2-2) で表されるアゾ化合物が、下記一般式 (3-2) で表されるアゾ化合物であることを特徴とする上記 [1] 又は [5] に記載のインク組成物。

[化6]

一般式 (3-2)



(一般式 (3-2) 中、Gは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。R₂は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。R₃は1価の置換基を表す。X₁、X₂、X₃、X₄、及

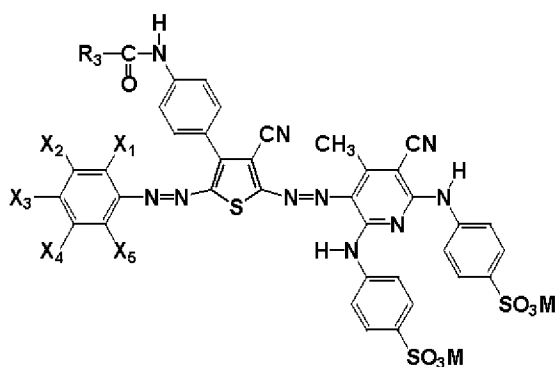
び X_5 はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。Mはそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[7]

前記一般式(1)、(2-2)又は(3-2)で表されるアゾ化合物が、下記一般式(4-2)で表されるアゾ化合物であることを特徴とする上記[1]、[5]、[6]のいずれか1項に記載のインク組成物。

[化7]

一般式(4-2)



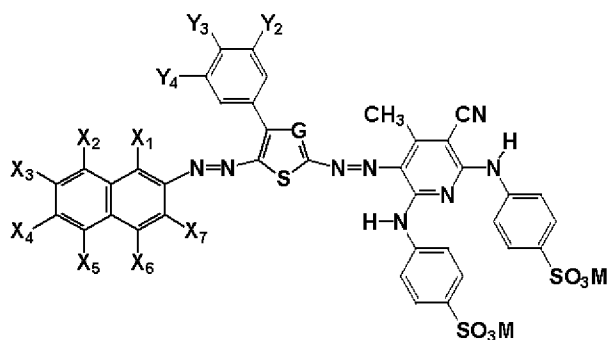
(一般式(4-2)中、 R_3 は1価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、及び X_5 はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。Mはそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[8]

前記一般式(1)で表されるアゾ化合物が、下記一般式(1-3)で表されるアゾ化合物であることを特徴とする上記[1]に記載のインク組成物。

[化8]

一般式(1-3)



(一般式(1-3)中、Gは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。 R_2 は、

水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 は、互いに結合して環を形成しても良い。 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 の全てが同時に水素原子を表すことはない。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。

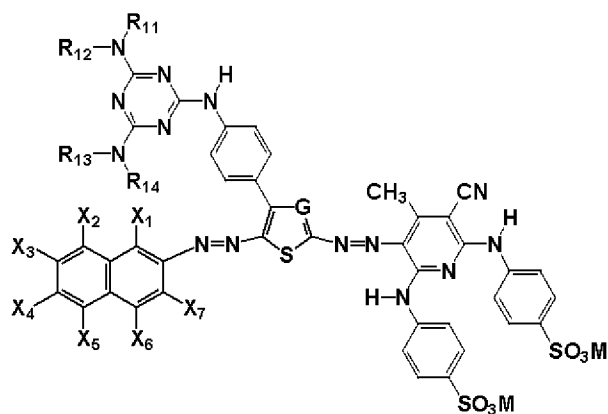
)

[9]

前記一般式 (1) 又は (1 - 3) で表されるアゾ化合物が、下記一般式 (2 - 3) で表されるアゾ化合物であることを特徴とする上記 [1] 又は [8] に記載のインク組成物。

[化 9]

化合物 (2 - 3)



(一般式 (2 - 3) 中、 G は窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。 R_2 は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、及び R_{14} は、それぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

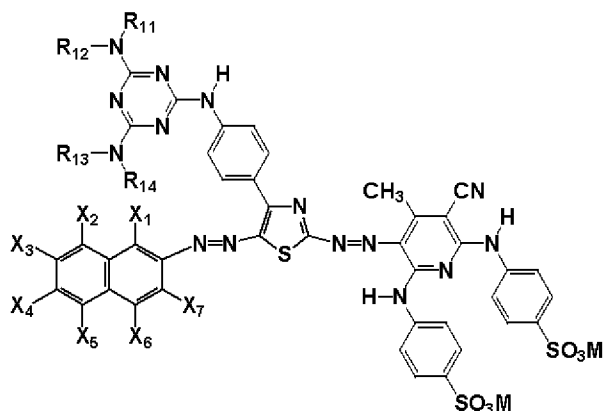
[1 0]

前記一般式 (1) 、 (1 - 3) 又は (2 - 3) で表されるアゾ化合物が、

下記一般式（３－３）で表されるアゾ化合物であることを特徴とする上記〔１〕、〔８〕、〔９〕のいずれか一項に記載のインク組成物。

[化10]

一般式（３－３）



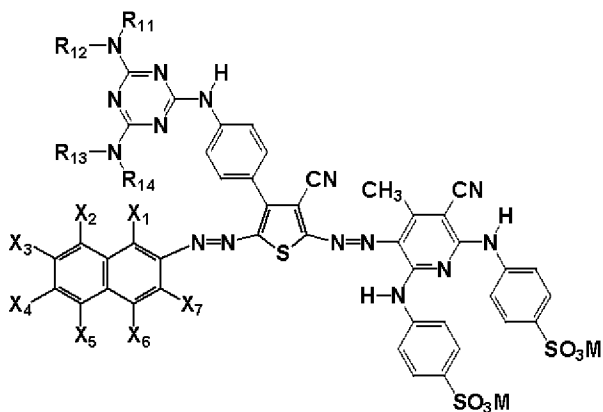
（一般式（３－３）中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、及び R_{14} は、それぞれ独立に水素原子、又は１価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 はそれぞれ独立に水素原子、又は１価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。）

〔１１〕

前記一般式（１）、（１－３）又は（２－３）で表されるアゾ化合物が、下記一般式（４－３）で表されるアゾ化合物であることを特徴とする上記〔１〕、〔８〕、〔９〕のいずれか一項に記載のインク組成物。

[化11]

（一般式４－３）



（一般式（４－３）中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、及び R_{14} は、それぞれ独立に

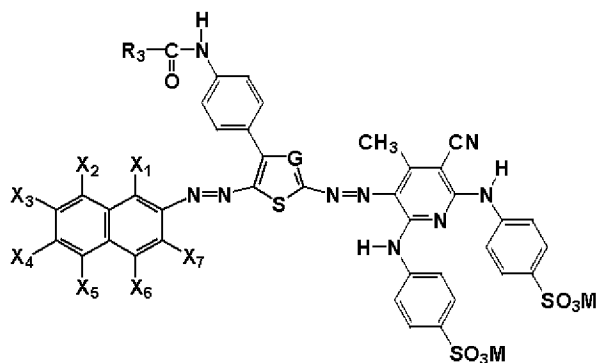
水素原子、又は 1 価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 はそれぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[1 2]

前記一般式 (1) 又は (1 - 3) で表されるアゾ化合物が、下記一般式 (2 - 4) で表されるアゾ化合物であることを特徴とする上記 [1] 又は [8] に記載のインク組成物。

[化12]

一般式 (2 - 4)



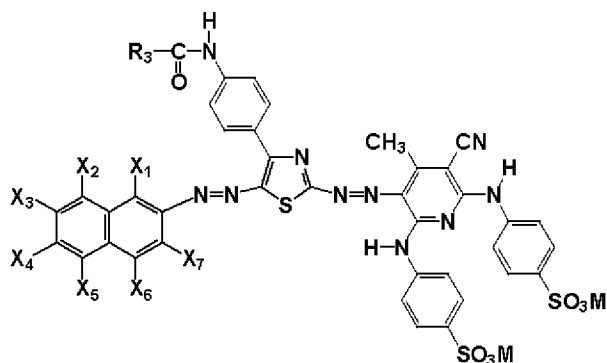
(一般式 (2 - 4) 中、 G は窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。 R_2 は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 はそれぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。 R_3 は、1 価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[1 3]

前記一般式 (1)、(1 - 3) 又は (2 - 4) で表されるアゾ化合物が、下記一般式 (3 - 4) で表されるアゾ化合物であることを特徴とする上記 [1]、[8]、[1 2] のいずれか一項に記載のインク組成物。

[化13]

一般式 (3-4)



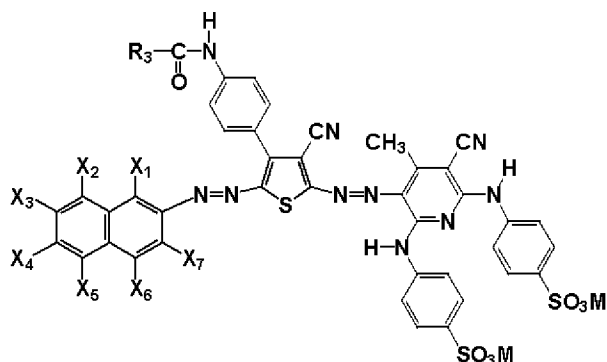
(一般式 (3-4) 中、 R_3 は 1 価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 はそれぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[14]

前記一般式 (1)、(1-3) 又は (2-4) で表されるアゾ化合物が、下記一般式 (4-4) で表されるアゾ化合物であることを特徴とする上記 [1]、[8]、[12] のいずれか一項に記載のインク組成物。

[化14]

一般式 (4-4)



(一般式 (4-4) 中、 R_3 は、1 価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 は、それぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[15]

前記一般式 (1)、(2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4)、(3-1)、(3-2)、(3-3)、(3-4)、(4-1)、(4-2

）、（４－３）、（４－４）で表されるアゾ化合物が、スルホ基、カルボキシル基若しくはこれらの塩から選択されるイオン性親水性基を少なくとも３つ以上有することを特徴とする上記〔１〕～〔１４〕のいずれか１項に記載のインク組成物。

〔１６〕

前記一般式（１）、（２－１）、（２－２）、（２－３）、（２－４）、（３－１）、（３－２）、（３－３）、（３－４）、（４－１）、（４－２）、（４－３）、（４－４）で表されるアゾ化合物において、少なくとも１つのＭがリチウムイオンであることを特徴とする上記〔１〕～〔１５〕のいずれか１項に記載のインク組成物。

〔１７〕

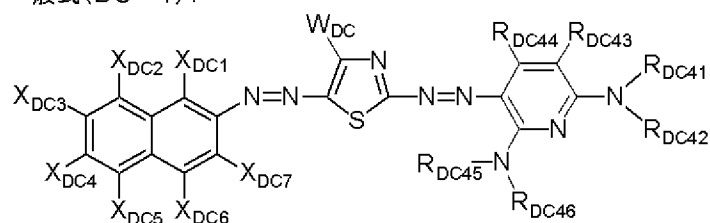
前記一般式（１）で表される染料において、全てのＭがリチウムイオンである、上記〔１〕～〔１６〕のいずれか１項に記載のインク組成物。

〔１８〕

前記第２の水溶性長波染料が、下記一般式（ＤＣ－１）、（ＤＦ－１）、（ＤＧ－１）、（ＴＡ－４）、（ＴＡ－６）、（ＴＢ－１）、（ＴＣ－２）、（ＴＤ－１）及び（ＱＡ－１）のいずれかで表される化合物又はその塩である、上記〔１〕～〔１７〕のいずれか１項に記載のインク組成物。

[化15]

一般式（ＤＣ－１）：

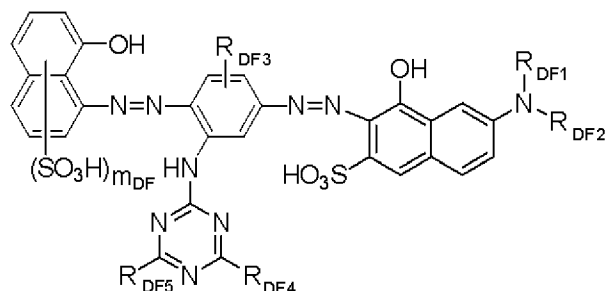


（一般式（ＤＣ－１）中、 W_{DC} 、 R_{DC43} 及び R_{DC44} は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基

、ヘテロ環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、及びヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、ヘテロ環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ヘテロ環スルフィニル基、スルファモイル基、又はスルホ基を表し、各基は更に置換されていても良い。 R_{DC41} 、 R_{DC42} 、 R_{DC45} 及び R_{DC46} は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。但し、 R_{DC41} 、 R_{DC42} が同時に水素原子であることはない。また、 R_{DC43} と R_{DC41} 、 R_{DC41} と R_{DC42} あるいは R_{DC45} と R_{DC46} が結合して5又は6員環を形成しても良い。 X_{DC1} 、 X_{DC2} 、 X_{DC3} 、 X_{DC4} 、 X_{DC5} 、 X_{DC6} 及び X_{DC7} は、一価の基を表す。ただし、一般式(DC-1)は、カルボキシル基、スルホ基若しくはこれらの塩から選択される少なくともひとつのイオン性親水性基を含む。)

[化16]

一般式(DF-1):

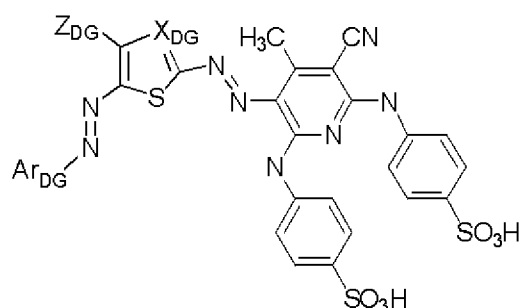


(一般式(DF-1)中、 R_{DF1} 、 R_{DF2} はそれぞれ独立に水素原子、アル

キル基、アルカノイル基、ヒドロキシアシル基、置換されていてもよいフェニル基、ベンゾイル基又はベンジル基を、 R_{DF3} は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアシル基、カルボキシル基、又はスルホン酸基を、 R_{DF4} 、 R_{DF5} はそれぞれ独立に置換若しくは非置換のアミノ基、置換若しくは非置換の水酸基又は塩素原子をそれぞれ表し、 m_{DF} は1又は2を表す。)

[化17]

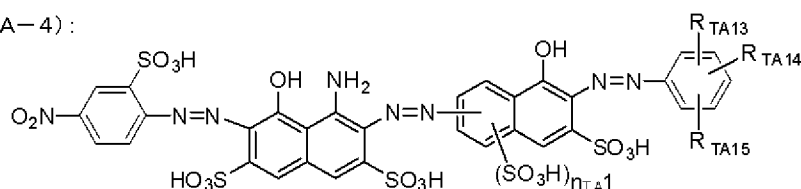
一般式(DG-1):



(一般式(DG-1)中、 X_{DG} はN又はC(CN)を表す。 Z_{DG} は置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、又は置換されていてもよいヘテロ環基を表す。 Ar_{DG} は少なくとも一つのニトロ基で置換されたアリール基であり、更に置換基を有していてもよい。)

[化18]

(TA-4):

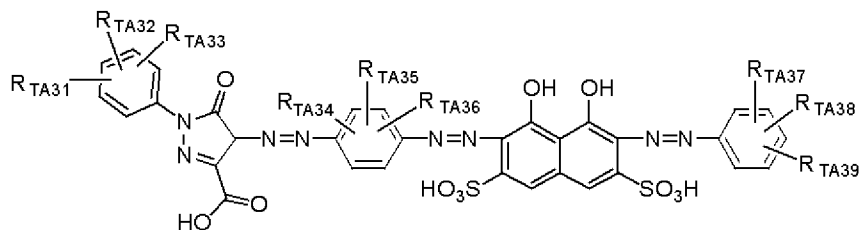


(一般式(TA-4)中、 R_{TA13} 、 R_{TA14} 及び R_{TA15} は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基、炭素数1～4のアルキル基若しくはフェニル基で置換されてもよいスルファモイル基、リン酸基、ニトロ基、アシル基、ウレイド基、ヒドロキシル基若しくは炭素数1～4のアルコキシ基で置換されてもよい炭素数1～4のアルキル基、ヒドロキシル基、炭素数1～4のアルコキシ基、スルホ基若しくはカルボキシル基で置換されてもよい炭素数1～4のアルコキシ基又はアシルアミ

ノ基であり、 R_{TA13} 、 R_{TA14} 及び R_{TA15} のうち少なくとも一つはスルホ基又はカルボキシル基である。 n_{TA1} は0又は1である。)

[化19]

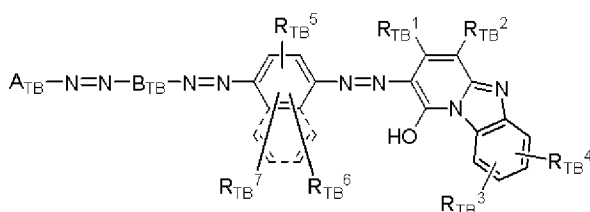
(TA-6):



(一般式 (TA-6) 中、 $R_{TA31} \sim R_{TA39}$ は独立して、H、OH、 SO_3 、 H 、 PO_3H_2 、 CO_2H 、 NO_2 、及び NH_2 からなる群から選ばれる基を表す。)

[化20]

一般式 (TB-1)

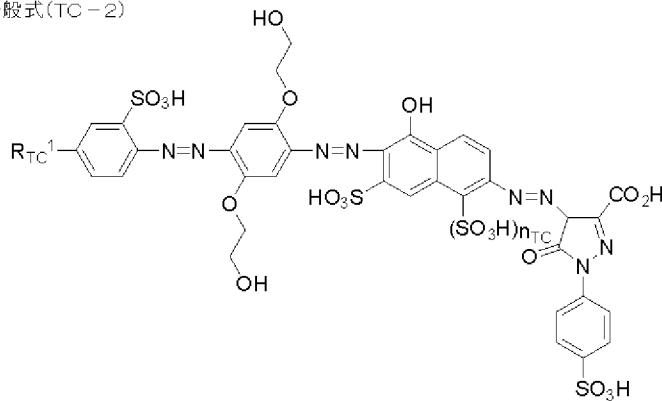


(一般式 (TB-1) 中、 R_{TB1} は、炭素数1～4の非置換アルキル基；炭素数2～5のカルボキシ置換アルキル基；非置換フェニル基；スルホ置換フェニル基；又はカルボキシ基；を表し、 R_{TB2} はシアノ基；カルバモイル基；又はカルボキシ基を表し、 R_{TB3} 及び R_{TB4} はそれぞれ独立して水素原子；メチル基；塩素原子；又はスルホ基；を表し、 R_{TB5} 、 R_{TB6} 及び R_{TB7} が置換している環は、破線で表される環が存在しない場合にはベンゼン環；又は破線で表される環が存在する場合にはナフタレン環；を表し、 R_{TB5} 、 R_{TB6} 及び R_{TB7} はそれぞれ独立して水素原子；カルボキシ基；スルホ基；ヒドロキシ基；炭素数1～4の非置換アルキル基；炭素数1～4の非置換アルコキシ基；ヒドロキシ基、炭素数1～4の非置換アルコキシ基、炭素数1～4のヒドロキシアルコキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数1～4のアルコキシ基；アセチルアミノ基；を表し、基 A_{TB} は置換フェニル基又は

置換ナフチル基であり、該基 A_{TB} の置換基は、カルボキシ基；スルホ基；ヒドロキシ基；非置換ベンゼンスルホニルオキシ基；ベンゼン環がメチル基、ニトロ基又は塩素原子で置換されたベンゼンスルホニルオキシ基；塩素原子；シアノ基；ニトロ基；スルファモイル基；炭素数 1～4 の非置換アルキル基；炭素数 1～4 の非置換アルコキシ基；ヒドロキシ基、炭素数 1～4 の非置換アルコキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数 1～4 のアルコキシ基；炭素数 1～4 の非置換アルキルスルホニル基；ヒドロキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数 1～4 のアルキルスルホニル基；炭素数 1～8 の非置換アルキルアミノスルホニル基；ヒドロキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数 1～8 のアルキルアミノスルホニル基；炭素数 1～8 の非置換アルキルカルボニルアミノ基；炭素数 2～9 のカルボキシ置換アルキルカルボニルアミノ基；非置換ベンゾイルアミノ基；ベンゼン環がスルホ基、カルボキシ基、塩素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基で置換されたベンゾイルアミノ基；非置換ベンゼンスルホニルアミノ基；ベンゼン環がメチル基、ニトロ基又は塩素原子で置換されたベンゼンスルホニルアミノ基；トリフルオロメチル基；アセチル基；及び、ベンゾイル基；よりなる群から選択される基であり、基 B_{TB} は、置換フェニレン基、又は、2 位及び 5 位でアゾ基と結合している 2 価の置換チオフェン基若しくは 2 価の置換チアゾール基であり、該基 B_{TB} の置換基は、シアノ基；カルバモイル基；炭素数 1～4 の非置換アルキル基；非置換フェニル基；ベンゼン環がメチル基、メトキシ基、アセチルアミノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシ基、シアノ基、カルバモイル基、フッ素原子、塩素原子又は臭素原子で置換されたフェニル基；非置換ナフチル基；及び、ナフタレン環がメチル基、臭素原子、カルボキシ基、スルホ基、炭素数 1～4 の非置換アルコキシ基、又は炭素数 1～4 のスルホ置換アルコキシ基で置換されたナフチル基；よりなる群から選択される基を表す。）

[化21]

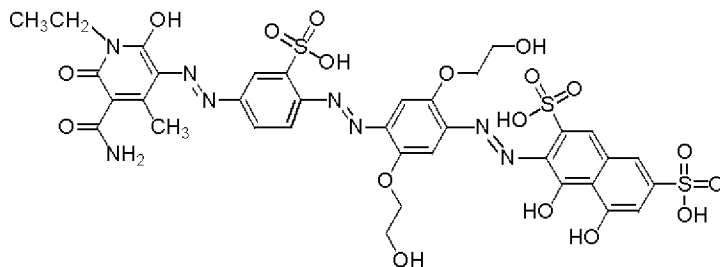
一般式(TC-2)



(一般式(TC-2)中、 R_{TC}^1 は、炭素数1~4のアルキル又は炭素数1~4のアルコキシを表し、 n_{TC} は0又は1である。)

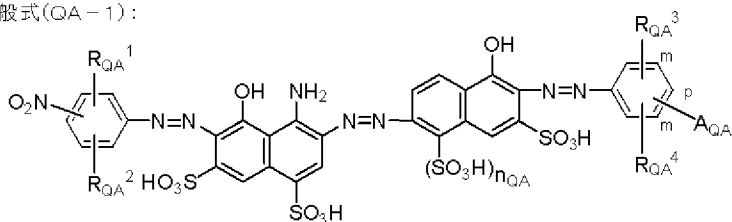
[化22]

一般式(TD-1):



[化23]

一般式(QA-1):

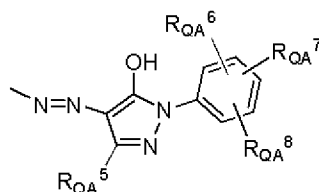


(一般式(QA-1)中、 A_{QA}' は下記式(QA-1a-1)を表し、 A_{QA}' の置換位置はアゾ基に対してm-位又はp-位であり、 R_{QA}^1 及び R_{QA}^2 は、それぞれ独立して水素原子；ハロゲン原子；シアノ基；カルボキシル基；スルホ基；スルファモイル基；N-アルキルアミノスルホニル基；N-フェニルアミノスルホニル基；ホスホ基；ニトロ基；アシル基；ウレイド基；ヒドロキシル基若しくは炭素数1~4のアルコキシ基で置換されても良い炭素数1~4のアルキル基；ヒドロキシル基、炭素数1~4のアルコキシ基、

スルホ基若しくはカルボキシル基で置換されても良い炭素数 1～4 のアルコキシ基；炭素数 1～4 のアルコキシ基、スルホ基若しくはカルボキシル基で置換されても良いアシルアミノ基を表し、 R_{QA}^3 及び R_{QA}^4 は、それぞれ独立して水素原子；ハロゲン原子；シアノ基；カルボキシル基；スルホ基；ニトロ基；炭素数 1～4 のアルキル基；ヒドロキシル基；炭素数 1～4 のアルコキシ基若しくはスルホ基で置換されても良い炭素数 1～4 のアルコキシ基を表し、 n_{QA} は 0 又は 1 である。）

[化24]

一般式 (QA-1a-1) :



(一般式 (QA-1a-1) 中、 R_{QA}^5 はシアノ基；カルボキシル基；炭素数 1～4 のアルキル基；炭素数 1～4 のアルコキシカルボニル基又はフェニル基を表し、 R_{QA}^6 、 R_{QA}^7 及び R_{QA}^8 は、それぞれ独立して水素原子；ハロゲン原子；シアノ基；カルボキシル基；スルホ基；ニトロ基、炭素数 1～4 のアルキル基；ヒドロキシル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基若しくはスルホ基で置換されても良い炭素数 1～4 のアルコキシ基；ヒドロキシル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基若しくはスルホ基で置換されても良いアシルアミノ基を表す。)

[19]

前記一般式 (1) で表される第 1 の水溶性長波染料の含有量が、インク組成物全質量に対して、0.1～10 質量%である上記 [1]～[18] のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

[20]

前記第 2 の水溶性長波染料の含有量が、インク組成物全質量に対して、0.1～10 質量%である上記 [1]～[19] のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

〔 2 1 〕

前記インク組成物中における前記第 1 の水溶性長波染料の含有量（質量％）が、前記第 2 の水溶性長波染料の含有量（質量％）に対して、質量比で 0.5 倍以上 5.0 倍以下である上記〔 1 〕～〔 2 0 〕のいずれか 1 項に記載のインク組成物。

〔 2 2 〕

上記〔 1 〕～〔 2 1 〕のいずれか 1 項に記載のインク組成物を含有するインクジェット記録用インク。

〔 2 3 〕

上記〔 2 2 〕に記載のインクジェット記録用インクを用いる、インクジェット記録方法。

〔 2 4 〕

支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料にインク滴を記録信号に応じて吐出させ、受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法であって、インク滴が上記〔 2 2 〕に記載のインクジェット記録用インクからなる、インクジェット記録方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、耐光性及び耐オゾン性に優れた画像を形成することができ、かつ、高濃度領域から低濃度領域におけるグレーバランスに優れたインク組成物、該インク組成物を用いたインクジェット記録用インク、及び該インクジェット記録用インクを用いたインクジェット記録方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に本発明について詳細に説明する。

まず、本発明において、置換基群 A'、置換基群 J、イオン性親水性基、ハメットの置換基定数 σ_p 値について定義する。

[0012] （置換基群 A'）

炭素数 1 ～ 12 の直鎖又は分岐鎖アルキル基、炭素数 7 ～ 18 の直鎖又は

分岐鎖アラルキル基、炭素数 2 ～ 12 の直鎖又は分岐鎖アルケニル基、炭素数 2 ～ 12 の直鎖又は分岐鎖アルキニル基、炭素数 3 ～ 12 のシクロアルキル基、炭素数 3 ～ 12 のシクロアルケニル基（例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、2-エチルヘキシル、2-メチルスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチル）、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、アリール基（例えば、フェニル、4-*tert*-ブチルフェニル、2, 4-ジ-*tert*-アミルフェニル）、ヘテロ環基（例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メチルスルホニルエトキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*tert*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-*tert*-ブチルオキシカルボニルフェノキシ、3-メトキシカルボニルフェニルオキシ、アシルアミノ基（例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-（3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ）ブタンアミド）、アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ）、アリールアミノ基（例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ）、ウレイド基（例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、*N*, *N*-ジブチルウレイド）、スルファモイルアミノ基（例えば、*N*, *N*-ジプロピルスルファモイルアミノ）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ、2-ブトキシー-5-*tert*-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ）、アルキルオキシカルボニルアミノ基（例えば、メトキシカルボニルアミノ）、アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基（例えば、メチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、*p*-トルエンスルホニルアミノ）、カルバモイル基（例えば、*N*-エチルカルバモイル、*N*, *N*-ジブチルカルバ

モイル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N, N-ジプロピルスルファモイル、N, N-ジエチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)、スルホニル基(例えば、メチルスルホニル、オクチルスルホニル、フェニルスルホニル、p-トルエンスルホニル)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド、オクタデカン)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル)、ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジ-フェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ)、スルフィニル基(例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル)、イオン性親水性基(カルボキシル基、スルホ基、4級アンモニウム基など)が挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよく、更なる置換基としては、以上に説明した置換基群A'から選択される基を挙げることができる。

[0013] (置換基群J)

例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基

、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル又はアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、アルキル又はアリールスルフィニル基、アルキル又はアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール又はヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基、イオン性親水性基が例として挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよく、更なる置換基としては、以上に説明した置換基群Jから選択される基を挙げることができる。

[0014] 更に詳しくは、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子が挙げられる。

[0015] アルキル基としては、直鎖、分岐、環状の置換若しくは無置換のアルキル基が挙げられ、シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、更に環構造が多いトリシクロ構造なども包含するものである。以下に説明する置換基の中のアルキル基（例えば、アルコキシ基、アルキルチオ基のアルキル基）もこのような概念のアルキル基を表す。詳細には、アルキル基としては、好ましくは、炭素数1から30のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、t-ブチル基、n-オクチル基、エイコシル基、2-クロロエチル基、2-シアノエチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられ、シクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数3から30の置換又は無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、4-n-ドデシルシクロヘキシル基等が挙げられ、ビスシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数5から30の置換若しくは無置換のビスシクロアルキル基、つまり、炭素数5から30のビスシクロアルカンから水素原子を

一個取り去った一価の基、例えば、ビシクロ [1, 2, 2] ヘプタン-2-イル基、ビシクロ [2, 2, 2] オクタン-3-イル基等が挙げられる。

[0016] アラルキル基としては、置換若しくは無置換のアラルキル基が挙げられ、置換若しくは無置換のアラルキル基としては、炭素原子数が7～30のアラルキル基が好ましい。例えばベンジル基及び2-フェネチル基を挙げられる。

[0017] アルケニル基としては、直鎖、分岐、環状の置換若しくは無置換のアルケニル基が挙げられ、シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を包含する。詳細には、アルケニル基としては、好ましくは、炭素数2から30の置換又は無置換のアルケニル基、例えば、ビニル基、アリル基、プレニル基、ゲラニル基、オレイル基等が挙げられ、シクロアルケニル基としては、好ましくは、炭素数3から30の置換若しくは無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数3から30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基、例えば、2-シクロペンテン-1-イル基、2-シクロヘキセン-1-イル基等が挙げられ、ビシクロアルケニル基としては、置換若しくは無置換のビシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30の置換若しくは無置換のビシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基、例えば、ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エン-1-イル基、ビシクロ [2, 2, 2] オクト-2-エン-4-イル基等が挙げられる。

[0018] アルキニル基としては、好ましくは、炭素数2から30の置換又は無置換のアルキニル基、例えば、エチニル基、プロパルギル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。

[0019] アリール基としては、好ましくは、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリール基、例えば、フェニル基、p-トリル基、ナフチル基、m-クロロフェニル基、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル基等が挙げられる。

[0020] ヘテロ環基としては、好ましくは、5又は6員の置換若しくは無置換の芳香族若しくは非芳香族のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一

価の基であり、更に好ましくは、炭素数3から30の5又は6員の芳香族のヘテロ環基、例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基等が挙げられる。

[0021] アルコキシ基としては、好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-メトキシエトキシ基等が挙げられる。

[0022] アリールオキシ基としては、好ましくは、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基、3-ニトロフェノキシ基、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ基等が挙げられる。

[0023] シリルオキシ基としては、好ましくは、炭素数0から20の置換若しくは無置換のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ基、ジフェニルメチルシリルオキシ基等が挙げられる。

[0024] ヘテロ環オキシ基としては、好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換のヘテロ環オキシ基、例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基等が挙げられる。

[0025] アシルオキシ基としては、好ましくは、ホルミルオキシ基、炭素数2から30の置換若しくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、アセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、*p*-メトキシフェニルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

[0026] カルバモイルオキシ基としては、好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、*N,N*-ジメチルカルバモイルオキシ基、*N,N*-ジエチルカルバモイルオキシ基、モルホリノカルボニルオキシ基、*N,N*-ジー-*n*-オクチルアミノカルボニルオキシ基、*N*-*n*-オクチルカルバモイルオキシ基等が挙げられる。

[0027] アルコキシカルボニルオキシ基としては、好ましくは、炭素数2から30

の置換若しくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、*t*-ブトキシカルボニルオキシ基、*n*-オクチルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

[0028] アリールオキシカルボニルオキシ基としては、好ましくは、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えば、フェノキシカルボニルオキシ基、*p*-メトキシフェノキシカルボニルオキシ基、*p*-*n*-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ基等が挙げられる。

[0029] アミノ基としては、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含み、好ましくは、アミノ基、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアニリノ基、例えば、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、*N*-メチルアニリノ基、ジフェニルアミノ基、トリアジニルアミノ基等が挙げられる。

[0030] アシルアミノ基としては、好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、アセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ラウロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、3, 4, 5-トリ-*n*-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ基等が挙げられる。

[0031] アミノカルボニルアミノ基としては、好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアミノカルボニルアミノ基、例えば、カルバモイルアミノ基、*N*, *N*-ジメチルアミノカルボニルアミノ基、*N*, *N*-ジエチルアミノカルボニルアミノ基、モルホリノカルボニルアミノ基等が挙げられる。

[0032] アルコキシカルボニルアミノ基としては、好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、*t*-ブトキシカルボニルアミノ基、*n*-オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、*N*-メチル-*N*-メト

キシカルボニルアミノ基等が挙げられる。

[0033] アリールオキシカルボニルアミノ基としては、好ましくは、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ基、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。

[0034] スルファモイルアミノ基としては、好ましくは、炭素数0から30の置換若しくは無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、スルファモイルアミノ基、N,N-ジメチルアミノスルホニルアミノ基、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ基等が挙げられる。

[0035] アルキル又はアリールスルホニルアミノ基としては、好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキルスルホニルアミノ基、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールスルホニルアミノ基、例えば、メチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、2,3,5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ基、p-メチルフェニルスルホニルアミノ基等が挙げられる。

アルキルチオ基としては、好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、n-ヘキサデシルチオ基等が挙げられる。

[0036] アリールチオ基としては、好ましくは、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ基、p-クロロフェニルチオ基、m-メトキシフェニルチオ基等が挙げられる。

[0037] ヘテロ環チオ基としては、好ましくは、炭素数2から30の置換又は無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ基等が挙げられる。

[0038] スルファモイル基としては、好ましくは、炭素数0から30の置換若しくは無置換のスルファモイル基、例えば、N-エチルスルファモイル基、N-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、N-アセチルスルファモイル基、N-ベンゾイルスルファモ

イル基、N－（N－フェニルカルバモイル）スルファモイル基等が挙げられる。

[0039] アルキル又はアリールスルフィニル基としては、好ましくは、炭素数1から30の置換又は無置換のアルキルスルフィニル基、6から30の置換又は無置換のアリールスルフィニル基、例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、p－メチルフェニルスルフィニル基等が挙げられる。

[0040] アルキル又はアリールスルホニル基としては、好ましくは、炭素数1から30の置換又は無置換のアルキルスルホニル基、6から30の置換又は無置換のアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、p－メチルフェニルスルホニル基等が挙げられる。

[0041] アシル基としては、好ましくは、ホルミル基、炭素数2から30の置換又は無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数2から30の置換若しくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基、例えば、アセチル基、ピバロイル基、2－クロロアセチル基、ステアロイル基、ベンゾイル基、p－n－オクチルオキシフェニルカルボニル基、2－ピリジルカルボニル基、2－フリルカルボニル基等が挙げられる。

[0042] アリールオキシカルボニル基としては、好ましくは、炭素数7から30の置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル基、o－クロロフェノキシカルボニル基、m－ニトロフェノキシカルボニル基、p－t－ブチルフェノキシカルボニル基等が挙げられる。

[0043] アルコキシカルボニル基としては、好ましくは、炭素数2から30の置換若しくは無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t－ブトキシカルボニル基、n－オクタデシルオキシカルボニル基等が挙げられる。

[0044] カルバモイル基としては、好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは

無置換のカルバモイル基、例えば、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、N, N-ジー n-オクチルカルバモイル基、N-(メチルスルホニル)カルバモイル基等が挙げられる。

[0045] アリール又はヘテロ環アゾ基としては、好ましくは炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3から30の置換若しくは無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ、p-クロロフェニルアゾ、5-エチルチオ-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルアゾ等が挙げられる。

[0046] イミド基としては、好ましくは、N-スクシンイミド基、N-フタルイミド基等が挙げられる。

[0047] ホスフィノ基としては、好ましくは、炭素数0から30の置換若しくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、メチルフェノキシホスフィノ基等が挙げられる。

[0048] ホスフィニル基としては、好ましくは、炭素数0から30の置換若しくは無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル基、ジオクチルオキシホスフィニル基、ジエトキシホスフィニル基等が挙げられる。

[0049] ホスフィニルオキシ基としては、好ましくは、炭素数0から30の置換若しくは無置換のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ基、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ基等が挙げられる。

[0050] ホスフィニルアミノ基としては、好ましくは、炭素数0から30の置換若しくは無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ基、ジメチルアミノホスフィニルアミノ基が挙げられる。

[0051] シリル基としては、好ましくは、炭素数0から30の置換若しくは無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基等が挙げられる。

[0052] (イオン性親水性基)

スルホ基、カルボキシル基、チオカルボキシル基、スルフィノ基、ホスホノ基、ジヒドロキシホスフィノ基、4級アンモニウム基などが挙げられる。

特に好ましくはスルホ基、カルボキシル基である。またカルボキシル基、ホスホノ基及びスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対カチオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）及び有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれ、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が好ましく、リチウム塩又はリチウム塩を主成分とする混合塩が更に好ましく、リチウム塩が最も好ましい。

[0053] 本発明の一般式（１）で表される化合物が含有するイオン性親水性基の対カチオン（一価のカウンターカチオン）は主成分としてリチウムイオンを含むことが好ましい。対カチオンはすべてリチウムイオンでなくてもよいが、上記各インク組成物中のリチウムイオン濃度は、各インク組成物中の対カチオン全体に対して、５０質量％以上とすることが好ましく、より好ましくは７５質量％以上、更に好ましくは８０質量％であり、特に好ましくは９５質量％以上である。

このような存在比率の条件下において、インク組成物中には、水素イオン、アルカリ金属イオン（例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン）、アルカリ土類金属イオン（例えば、マグネシウムイオン、カルシウムイオンなど）、４級アンモニウムイオン、４級ホスホニウムイオン、スルホニウムイオンなどを対カチオンとして含むことができる。

[0054] 上記着色剤の対カチオンの種類及び比率については、日本化学会編“新実験化学講座９ 分析化学”（１９７７年 丸善）及び日本化学会編“第４版 実験化学講座１５ 分析”（１９９１年 丸善）に、分析方法や元素についての各論が記載されているので、これを参考にして分析方法を選び、分析及び定量することができる。中でもイオンクロマトグラフィー、原子吸光法、誘導結合プラズマ発光分析法（ＩＣＰ）などの分析法によって決定することが容易である。

対カチオンがリチウムイオンを含む本発明の着色剤を得る方法としては、

いずれの方法を使用してもよい。例えば、（１）イオン交換樹脂を用いて対カチオンを別のカチオンからリチウムイオンに変換する方法、（２）リチウムイオンを含む系から酸析又は塩析する方法、（３）対カチオンがリチウムイオンである原料及び合成中間体を用いて着色剤を形成させる方法、（４）対カチオンがリチウムイオンである反応剤を用いて、各色着色剤の官能基変換によってイオン性親水性基を導入する方法、（５）着色剤中のイオン性親水性基の対カチオンが銀イオンである化合物を合成し、これをリチウムハロゲン化物溶液と反応させ析出したハロゲン化銀を除去することで対カチオンをリチウムイオンにする方法、などが挙げられる。

[0055] 各色着色剤中のイオン性親水性基としては、イオン性解離基である限りいかなるものであってもよい。好ましいイオン性親水性基としては、スルホ基（塩でもよい）、カルボキシ基（塩でもよい）、水酸基（塩でもよい）、ホスホノ基（塩でもよい）及び４級アンモニウム基、アシルスルファモイル基（塩でもよい）、スルホニルカルバモイル基（塩でもよい）、スルホニルスルファモイル基（塩でもよい）等が含まれる。

好ましくはスルホ基、カルボキシ基、又は水酸基（それらの塩を含む）である。イオン性親水性基が塩の場合、好ましいカウンターカチオンはリチウム又はリチウムを主成分とするアルカリ金属（例えば、ナトリウム、カリウム）、アンモニウム、及び有機のカチオン（例えばピリジニウム、テトラメチルアンモニウム、グアニジニウム）混合塩を挙げることができ、その中でもリチウム又はリチウムを主成分とするアルカリ金属混合塩が好ましく、特にスルホ基のリチウム塩、カルボキシ基のリチウム塩が、水酸基のリチウム塩が好ましい。

[0056] （ハメットの置換基定数 σ_p 値）

本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 σ_p 値について説明する。

ハメット則はベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために 1935 年 L. P. Hammett により提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求めら

れた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(Mc Graw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年(南光堂)に詳しい。なお、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 σ_p により限定したり説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に含まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。本発明にかかる化合物はベンゼン誘導体ではないが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく σ_p 値を使用する。本発明においては今後、 σ_p 値をこのような意味で使用する。

[0057] なお、本発明においては、化合物が塩である場合は、インク中では塩はイオンに解離して存在しているが、便宜上、「塩を含有する」と表現する。

[0058] 次に、本願における基や置換基について説明する。

[0059] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子が挙げられる。

[0060] 本明細書において、脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基及び置換アラルキル基を意味する。脂肪族基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は1～20であることが好ましく、1～16であることが更に好ましい。アラルキル基及び置換アラルキル基のアリール部分はフェニル又はナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。脂肪族基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、及びアリル基を挙げることができる。

- [0061] 本明細書において、1価の芳香族基はアリール基及び置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニル又はナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。1価の芳香族基の炭素原子数は6～20であることが好ましく、6から16が更に好ましい。1価の芳香族基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニル及びm-（3-スルホプロピルアミノ）フェニルが含まれる。2価の芳香族基は、これらの1価の芳香族基を2価にしたものであり、その例にはとしてフェニレン、p-トリレン、p-メトキシフェニレン、o-クロロフェニレン及びm-（3-スルホプロピルアミノ）フェニレン、ナフチレンなどが含まれる。
- [0062] 複素環基には、置換基を有する複素環基及び無置換の複素環基が含まれる。複素環に脂肪族環、芳香族環又は他の複素環が縮合していてもよい。複素環基としては、5員又は6員環の複素環基が好ましく、複素環のヘテロ原子としてはN、O、及びSをあげることができる。上記置換基の例には、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水性基などが含まれる。複素環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基及び2-フリル基が含まれる。2価の複素環基は前記の1価の複素環中の水素原子を取り除いて、結合手になった基である。
- [0063] カルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基及び無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基及びジメチルカルバモイル基が含まれる。
- [0064] アルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基及び無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基及びエトキシカルボニル基が含まれる。

[0065] アリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基及び無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

[0066] 複素環オキシカルボニル基には、置換基を有する複素環オキシカルボニル基及び無置換の複素環オキシカルボニル基が含まれる。複素環オキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20の複素環オキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環オキシカルボニル基の例には、2-ピリジルオキシカルボニル基が含まれる。アシル基には、置換基を有するアシル基及び無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1～20のアシル基が好ましい。上記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。上記アシル基の例には、アセチル基及びベンゾイル基が含まれる。

[0067] アルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基及び無置換のアルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、炭素原子数が1～20のアルコキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシ基、及びイオン性親水性基が含まれる。上記アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基及び3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

[0068] アリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基及び無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～20のアリールオキシ基が好ましい。上記置換基の例には、アルコキシ基及びイオン性親水性基が含まれる。上記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基及びo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

[0069] 複素環オキシ基には、置換基を有する複素環オキシ基及び無置換の複素環

オキシ基が含まれる。上記複素環オキシ基としては、炭素原子数が2～20の複素環オキシ基が好ましい。上記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、及びイオン性親水性基が含まれる。上記複素環オキシ基の例には、3-ピリジルオキシ基、3-チエニルオキシ基が含まれる。

[0070] シリルオキシ基としては、炭素原子数が1～20の脂肪族基、芳香族基が置換したシリルオキシ基が好ましい。シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシが含まれる。

[0071] アシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基及び無置換のアシルオキシ基が含まれる。アシルオキシ基としては、炭素原子数1～20のアシルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルオキシ基の例には、アセトキシ基及びベンゾイルオキシ基が含まれる。

[0072] カルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基及び無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

[0073] アルコキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルオキシ基及び無置換のアルコキシカルボニルオキシ基が含まれる。アルコキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルオキシ基が好ましい。アルコキシカルボニルオキシ基の例には、メトキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基が含まれる。

[0074] アリールオキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルオキシ基及び無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基が含まれる。アリールオキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルオキシ基が好ましい。アリールオキシカルボニルオキシ基の例には、フェノキシカルボニルオキシ基が含まれる。

[0075] アミノ基には、アルキル基、アリール基又は複素環基で置換されたアミノ基が含まれ、アルキル基、アリール基及び複素環基は更に置換基を有してい

てもよい。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～20のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基及びジエチルアミノ基が含まれる。アリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基及び無置換のアリールアミノ基、更にはアニリノ基が含まれる。アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～20のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子、及びイオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、フェニルアミノ基及び2-クロロフェニルアミノ基が含まれる。

複素環アミノ基には、置換基を有する複素環アミノ基及び無置換の複素環アミノ基が含まれる。複素環アミノ基としては、炭素数2～20個の複素環アミノ基が好ましい。置換基の例としては、アルキル基、ハロゲン原子、及びイオン性親水性基が含まれる。

[0076] アシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基及び無置換基のアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアシルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノ及び3, 5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

[0077] ウレイド基には、置換基を有するウレイド基及び無置換のウレイド基が含まれる。ウレイド基としては、炭素原子数が1～20のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基及びアリール基が含まれる。ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基及び3-フェニルウレイド基が含まれる。

[0078] スルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基及び無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイルアミノ基の例には、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

[0079] アルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニ

ルアミノ基及び無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

[0080] アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基及び無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

[0081] アルキル及びアリールスルホニルアミノ基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニルアミノ基、及び無置換のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が含まれる。スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～20のスルホニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。これらスルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ基、N-フェニルメチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、及び3-カルボキシフェニルスルホニルアミノ基が含まれる。

[0082] 複素環スルホニルアミノ基には、置換基を有する複素環スルホニルアミノ基及び無置換の複素環スルホニルアミノ基が含まれる。複素環スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～12の複素環スルホニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環スルホニルアミノ基の例には、2-チオフエンスルホニルアミノ基、3-ピリジンスルホニルアミノ基が含まれる。

[0083] 複素環スルホニル基には、置換基を有する複素環スルホニル基及び無置換の複素環スルホニル基が含まれる。複素環スルホニル基としては、炭素原子数が1～20の複素環スルホニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環スルホニル基の例には、2-チオフエンスルホ

ニル基、3-ピリジンスルホニル基が含まれる。

[0084] 複素環スルフィニル基には、置換基を有する複素環スルフィニル基及び無置換の複素環スルフィニル基が含まれる。複素環スルフィニル基としては、炭素原子数が1～20の複素環スルフィニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環スルフィニル基の例には、4-ピリジンスルフィニル基が含まれる。

[0085] アルキル、アリール及び複素環チオ基には、置換基を有するアルキル、アリール及び複素環チオ基と無置換のアルキル、アリール及び複素環チオ基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基としては、炭素原子数が1から20のものが好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基の例には、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

[0086] アルキル及びアリールスルホニル基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニル基、無置換のアルキル及びアリールスルホニル基が含まれる。アルキル及びアリールスルホニル基の例としては、それぞれメチルスルホニル基及びフェニルスルホニル基を挙げることができる。

[0087] アルキル及びアリールスルフィニル基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルフィニル基、無置換のアルキル及びアリールスルフィニル基が含まれる。アルキル及びアリールスルフィニル基の例としては、それぞれメチルスルフィニル基及びフェニルスルフィニル基を挙げることができる。

[0088] スルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基及び無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基及びジー（2-ヒドロキシエチル）スルファモイル基が含まれる。

[0089] また、本発明における置換基とは、置換可能な基であればよく、例えば脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、脂肪族オキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、脂肪族オキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル

基、カルバモイル基、脂肪族スルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、脂肪族スルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、ヘテロ環スルホニルオキシ基、スルファモイル基、脂肪族スルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、ヘテロ環スルホンアミド基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、脂肪族オキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ヘテロ環オキシカルボニルアミノ基、脂肪族スルフィニル基、アリールスルフィニル基、脂肪族チオ基、アリールチオ基、ヒドロキシ基、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、脂肪族オキシアミノ基、アリールオキシアミノ基、カルバモイルアミノ基、スルファモイルアミノ基、ハロゲン原子、スルファモイルカルバモイル基、カルバモイルスルファモイル基、ジ脂肪族オキシホスフィニル基、ジアリールオキシホスフィニル基、イオン性親水性基（例えば、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基及び4級アンモニウム基）等を挙げることができる。これらの置換基は更に置換されてもよく、更なる置換基としては、以上に説明した置換基から選択される基を挙げることができる。

[0090] 以下に、本発明のインク組成物について説明する。

本発明のインク組成物は、水溶媒における吸収スペクトルの極大波長が550～700nmである水溶性長波染料を少なくとも2種含有するインク組成物であって、該水溶性長波染料の少なくとも1種が下記一般式（1）で表される第1の水溶性長波染料（以下一般式（1）で表される染料を「アゾ染料」と表記する場合がある）であり、かつ、該水溶性長波染料の少なくとも1種が前記第1の水溶性長波染料とは異なる第2の水溶性長波染料であり、該第2の水溶性長波染料が1分子中に2～4個の互いに共役するアゾ基を有する化合物である

[0091] 本発明に係る第1の水溶性長波染料及び第2の水溶性長波染料は、水溶性で、水溶媒における吸収スペクトルの極大波長（吸収極大）を550～700nmに有するものである。本発明に係る第1の水溶性長波染料及び第2の水溶性長波染料は、水溶媒における吸収スペクトルの半値幅が100nm以

上であることが好ましく、より好ましくは120～500 nm、更に好ましくは120～350 nmである。

上記第1及び第2の水溶性長波染料の吸収スペクトルは、単一化合物を用いて測定されたものである。即ち、上記第1及び第2の水溶性長波染料は、水溶媒における吸収スペクトルを測定する場合、複数の化合物を組み合わせることにより所望の吸収極大及び半値幅といった物性を示すものではなく、1つの化合物によりかかる物性を示すことを意味する。ここで、水溶媒とは水のみからなる溶媒であって、染料を溶解又は分散させる媒体を意味する。また、吸収スペクトルは、通常使用する1 cmのセルを用いた分光光度計で測定されるものを意味する。これらは、以下の水溶性短波染料Sについても同様である。

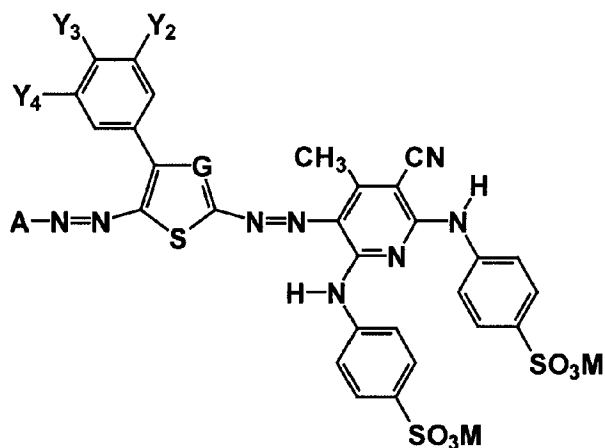
なお、本願の実施例で使用される水溶性短波染料Sは、水溶媒における吸収スペクトルの極大波長（吸収極大： λ_{max} ）を440～540 nm、かつ、半値幅を90 nm～200 nmに有する染料である。上記水溶性短波染料Sの吸収スペクトルは、単一化合物を用いて測定されたものである。即ち、水溶性短波染料Sは、水溶媒における吸収スペクトルを測定する場合、複数の化合物を組み合わせることにより所望の吸収極大及び半値幅といった物性を示すものではなく、1つの化合物によりかかる物性を示すことを意味する。

[0092] インク組成物が、一般式（1）で表される第1の水溶性長波染料を含有し、更に少なくとも1種の第2の水溶性長波染料を含有することにより、高濃度領域から低濃度領域におけるグレーバランスに優れたインク組成物が提供される。この理由は定かではないが、一般式（1）で表される第1の水溶性長波染料と少なくとも1種の第2の水溶性長波染料がインク組成物に含有されることにより、これら第1及び第2の水溶性長波染料が相互に作用しあって、低濃度領域においても受像層への浸透性に極端な差異が生じにくくなるためと推定される。

[0093]

[化25]

一般式(1)



[0094] (一般式(1)中、Aは置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換の含窒素5員ヘテロ環基を表す。Gは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。R₂は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。Y₂、Y₃及びY₄はそれぞれ独立に、水素原子、又は1価の置換基を表す。Y₂、Y₃及びY₄は、互いに結合して環を形成しても良い。Y₂、Y₃及びY₄の全てが同時に水素原子を表すことは無い。Mはそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[0095] [一般式(1)で表される染料]

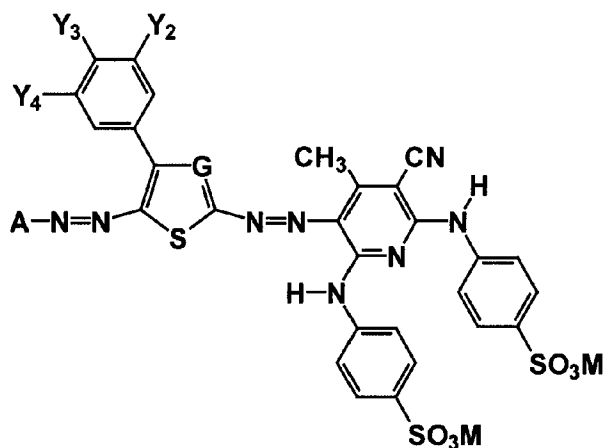
本発明のインク組成物において使用するアゾ染料は、一般式(1)で表される。以下に、一般式(1)で表されるアゾ染料(ブラック染料)(以下「一般式(1)で表されるアゾ化合物」と称する場合がある)について説明する。

一般式(1)：

[0096]

[化26]

一般式(1)



[0097] (一般式(1)中、Aは置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換の含窒素5員ヘテロ環基を表す。Gは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。R₂は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。Y₂、Y₃及びY₄はそれぞれ独立に、水素原子、又は1価の置換基を表す。Y₂、Y₃及びY₄は、互いに結合して環を形成しても良い。Y₂、Y₃及びY₄の全てが同時に水素原子を表すことはない。Mはそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[0098] 一般式(1)におけるGは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。R₂は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表し、カルバモイル基が置換基を有する場合の置換基としてはアルキル基(メチル基、エチル基)、アリール基(フェニル基)を挙げることができる。

[0099] Y₂、Y₃、及びY₄はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。Y₂、Y₃、及びY₄はいずれか少なくとも1つが置換基を表す。Y₂、Y₃、及びY₄が置換基を表す場合の置換基としては、それぞれ独立に前記置換基群Jを挙げることができる。

一般式(1)において、Y₂、Y₃、及びY₄はそれぞれ独立に、水素原子、イオン性親水性基、置換若しくは無置換のアミノ基、置換若しくは無置換の

カルバモイル基、置換若しくは無置換のスルファモイル基、置換若しくは無置換のアルキルスルホニルアミノ基、置換若しくは無置換のアリールスルホニルアミノ基、置換若しくは無置換のアシルアミノ基のいずれかであることが好ましい。置換若しくは無置換のアミノ基である場合、ヘテロ環アミノ基であることが好ましい。

Y_2 、 Y_3 、及び Y_4 はそれぞれ独立に、水素原子、イオン性親水性基、置換若しくは無置換のヘテロ環アミノ基、置換若しくは無置換のアルキルスルホニルアミノ基、置換若しくは無置換のアリールスルホニルアミノ基、置換若しくは無置換のアシルアミノ基のいずれかであることがより好ましく、水素原子、置換若しくは無置換のヘテロ環アミノ基、置換若しくは無置換のアリールスルホニルアミノ基、置換若しくは無置換のアシルアミノ基のいずれかであることが特に好ましい。

[0100] Y_2 、 Y_3 、及び Y_4 が表すヘテロ環アミノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アシルアミノ基が置換基を有する場合の置換基としては、それぞれ独立に、イオン性親水性基（例えば、 $-CO_2M$ 、 $-SO_3M$ ：Mは一価のカウンターカチオン）であることがより好ましい。

Y_2 、 Y_3 、及び Y_4 は更に置換基を有していてもよく、更なる置換基としては、水酸基、置換若しくは無置換のアミノ基又はイオン性親水性基を有していてもよいアリール基、イオン性親水性基を有していてもよいヘテロ環基を挙げることができ、置換若しくは無置換のアミノ基であることが好ましい。該置換アミノ基の置換基としては、例えば、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基であることが好ましく、イオン性親水性基で置換されたアルキル基、又はイオン性親水性基で置換されたアリール基であることがより好ましい。

[0101] ヘテロ環アミノ基としては、置換若しくは無置換のトリアジニルアミノ基が好ましく、置換基を有するトリアジニルアミノ基がより好ましい。

トリアジニルアミノ基が有する置換基としては、置換若しくは無置換のア

ミノ基が好ましく、置換若しくは無置換のアミノ基であることが特に好ましい。

該置換アミノ基の置換基としては、上述の例が好適に用いられる。ここで、イオン性親水性基で置換されたアルキル基におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、又はn-プロピル基が好ましく、エチル基がより好ましい。イオン性親水性基で置換されたアリール基におけるアリール基としてはフェニル基が好ましい。

[0102] アシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、イオン性親水性基を置換基として有するアルキルカルボニルアミノ基、イオン性親水性基を置換基として有するアリールカルボニルアミノ基が好ましい。該アルキルカルボニルアミノ基におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、又はn-プロピル基が好ましく、エチル基がより好ましい。該アリールカルボニルアシル基におけるアリール基としてはフェニル基が好ましい。

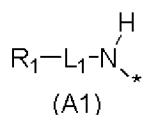
[0103] Y_2 、 Y_3 及び Y_4 の全てが同時に水素原子を表すことはない。 Y_2 、 Y_3 、及び Y_4 は、互いに結合して環を形成しても良く、 Y_2 、 Y_3 、及び Y_4 が互いに結合して形成する環としては、例えばベンゼン環、ナフタレン環が挙げられ、ベンゼン環であることが好ましい。

Y_2 、 Y_3 及び Y_4 のなかでも、 Y_3 が置換基を表すことが好ましく、 Y_2 、及び Y_4 が水素原子を表し、 Y_3 が置換基を表すことがより好ましい。

特に、 Y_2 、及び Y_4 は水素原子を表し、 Y_3 は置換若しくは無置換のアミノ基を置換として有するヘテロ環アミノ基、イオン性親水性基を置換基として有するアリールスルホニルアミノ基、又はイオン性親水性基を置換基として有するアシルアミノ基であることが最も好ましい。

[0104] Y_2 、 Y_3 及び Y_4 が表す置換基としてより具体的には、下記の置換基（A1）を挙げることができる。

[0105] [化27]

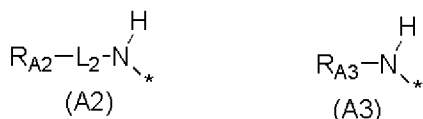


[0106] (置換基 (A 1) 中、*は $Y_2 \sim Y_4$ としての結合手を表す。 L_1 は単結合、カルボニル基、スルホニル基を表す。 R_1 は置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。)

[0107] R_1 は置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環基であることが好ましく、置換基を有する場合の置換基は、イオン性親水性基、アリールアミノ基、アルキルアミノ基が挙げられる。

[0108] 前記置換基 (A 1) は、下記置換基 (A 2) 又は (A 3) であることが好ましい。

[0109] [化28]



[0110] (置換基 (A 2) 及び (A 3) 中、*は $Y_2 \sim Y_4$ としての結合手を表す。 L_2 はカルボニル基、又はスルホニル基を表す。 R_{A2} は置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。 R_{A3} は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。)

[0111] R_{A2} は置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表し、アルキル基であることが好ましい。置換基を有する場合の置換基は、イオン性親水性基であることが好ましい。

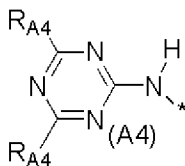
L_2 はカルボニル基であることが好ましい。

R_{A3} は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表し、置換基を有する場合の置換基は、アルキルアミノ基、アリールアミノ基であることが好ましく、アルキルアミノ基又はアリールアミノ基であることがより好ましく、これらは更に置換基を有していてもよくイオン性親水性基により置換されていることが好ましい。

[0112] 前記置換基 (A 3) は、下記置換基 (A 4) であることが好ましい。

[0113]

[化29]



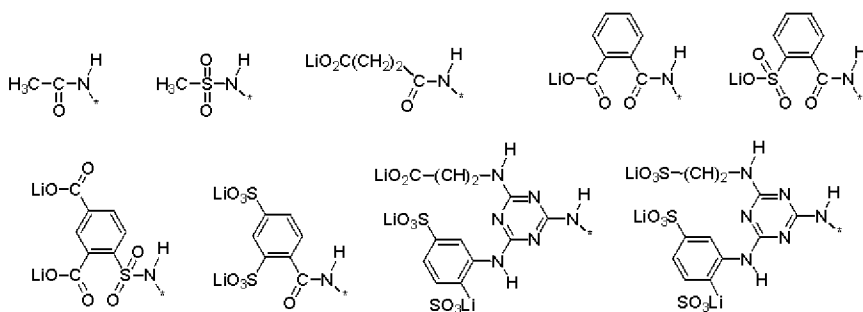
[0114] (置換基(A4)中、*は $Y_2 \sim Y_4$ としての結合手を表す。 R_{A4} はそれぞれ独立に置換若しくは無置換のアルキルアミノ基、又は置換若しくは無置換のアリールアミノ基を表す。)

[0115] R_{A4} はそれぞれ独立に置換若しくは無置換のアルキルアミノ基、又は置換若しくは無置換のアリールアミノ基を表し、置換基を有する場合の置換基は、イオン性親水性基であることが好ましい。

[0116] 前記置換基(A1)～(A4)におけるアルキル基、アリール基、ヘテロ環基アルキルアミノ基、アリールアミノ基、及びイオン性親水性基の具体例は Y_2 、 Y_3 及び Y_4 におけるものと同様である。

[0117] 前記置換基(A1)～(A4)の具体例を以下に示すが、下記の例に限定されるものではない。*は $Y_2 \sim Y_4$ としての結合手を表す。

[0118] [化30]



[0119] Aは置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換の含窒素5員ヘテロ環基を表す。アリール基としては、置換若しくは無置換のアリール基が含まれる。更に詳しくは、置換基群Jを有するアリール基が挙げられる。

Aが表すアリール基は、炭素数6～30の置換若しくは無置換のアリール基が好ましく、置換若しくは無置換のフェニル基又は置換若しくは無置換のフェニル基がより好ましい。置換基の例としては、前述の置換基群Jの項で述

べた基が挙げられ、前記イオン性親水性基又は前記ハメットの σp 値が0.3以上の電子求引性基が好ましい。

[0120] Aが表す含窒素ヘテロ環基は、置換若しくは無置換の含窒素ヘテロ環基が含まれる。Aが表すヘテロ環基としては、5員の、置換若しくは無置換の芳香族若しくは非芳香族のヘテロ環化合物から1個の水素原子を取り除いた1価の基が好ましく、炭素数2～4の5員の芳香族ヘテロ環基がより好ましい。置換基の例としては、前述の置換基群Jの項で述べた基が挙げられる。前記含窒素5員ヘテロ環基としては、置換位置を限定しないで表すと、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環が挙げられる。

[0121] Aは置換基を有するアリール基であることが好ましく、イオン性親水性基又はハメットの σp 値が0.3以上の電子求引性基を有するアリール基であることがより好ましく、イオン性親水性基又はハメットの σp 値が0.3以上の電子求引性基を有するフェニル基であることが更に好ましい。

[0122] 一般式(1)におけるイオン性親水性基としては、 $-\text{SO}_3\text{M}_1$ 又は $-\text{CO}_2\text{M}_1$ が好ましく、 $-\text{SO}_3\text{M}_1$ がより好ましく、 $-\text{SO}_3\text{Li}$ が特に好ましい。

[0123] 前記 M_1 及びMはそれぞれ独立に、水素原子又は一価のカウンターカチオンを表し、一価のカウンターカチオンとしては、例えばアンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)及び有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が挙げられる。リチウムイオン以外の対カチオンとしては、カリウムイオン、ナトリウムイオンが好ましく、ナトリウムイオンがより好ましい。

[0124] 形成される塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が好ましく、リチウム塩又はリチウム塩を主成分とする混合塩が更に好ましく、リチウム塩が最も好ましい。

一般式(1)で表されるアゾ化合物が混合塩である場合、水に対する溶解性、水溶液の粘度、表面張力、高濃度水溶液の貯蔵安定性の観点から、リチ

ウム塩とナトリウム塩の混合塩であることが好ましく、複数のMの一部がリチウムイオンを表し残りのMがナトリウムイオンを表す態様であっても、一般式(1)中の全てのMがリチウムイオンを表す染料と、一般式(1)中の全てのMがナトリウムイオンを表す染料とを混合した態様であってもよい。

Mがリチウム塩とナトリウム塩の混合塩である場合、リチウム塩とナトリウム塩のモル比(Li:Na)は99:1~25:75であることが好ましく、特に99:1~50:50が好ましく、更に99:1~55:45が好ましくその中でも特に99:1~65:35であることが最も好ましい。この範囲であれば、水に対する溶解度・溶解速度が良好で、高濃度水溶液の粘度、表面張力の調整が容易となり、更に高濃度水溶液の貯蔵安定性に優れる傾向となるため、例えば水溶性インク組成物特にインクジェット用水溶性インクのインク組成物の構成要件の処方設計が容易となり、インクジェット用水溶性インクの要求性能を高いレベルで満たす優れた原料(高濃度水溶液、インク組成物)を提供できるという効果を奏する。

該混合塩のカチオンの比は、イオンクロマト分析により測定することができる。

- [0125] 一般式(1)で表される化合物として特に好ましい組み合わせは、以下の(イ)~(ホ)を含むものである。
- [0126] (イ) Gは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表し、 $-C(R_2)=$ であることが好ましい。R₂は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換又は無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表し、カルバモイル基($-CONH_2$ 基)又はシアノ基であることが好ましく、シアノ基であることがより好ましい。
- [0127] (ロ) Aは置換基を有するアリール基であることが好ましく、イオン性親水性基又はハメットの σ_p 値が0.3以上の電子求引性基を有するアリール基であることがより好ましく、イオン性親水性基を2個有するフェニル基であることが更に好ましい。
- [0128] (ハ) Y₂、Y₃、及びY₄はそれぞれ独立に、水素原子、置換又は無置換のヘテロ環アミノ基、イオン性親水性基、置換又は無置換のカルバモイル基、

置換又は無置換のスルファモイル基、置換又は無置換のアルキルスルホニルアミノ基、置換又は無置換のアリールスルホニルアミノ基、置換若しくは無置換のアシルアミノ基のいずれかであることが好ましく、水素原子、置換又は無置換のアミノ基を置換として有するヘテロ環アミノ基、イオン性親水性基、置換又は無置換のアルキルスルホニルアミノ基、置換又は無置換のアリールスルホニルアミノ基、置換若しくは無置換のアシルアミノ基のいずれかであることがより好ましく、水素原子、置換又は無置換のアミノ基を置換として有するヘテロ環アミノ基、イオン性親水性基を置換基として有するアリールスルホニルアミノ基、イオン性親水性基を置換基として有するアシルアミノ基のいずれかであることが特に好ましい。アシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアシル基、イオン性親水性基を置換基として有するアルキルカルボニルアシル基、イオン性親水性基を置換基として有するアリールカルボニルアシル基が好ましい。該アルキルカルボニルアシル基におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、又はn-プロピル基が好ましく、エチル基がより好ましい。該アリールカルボニルアシル基におけるアリール基としてはフェニル基が好ましい。

Y_2 、及び Y_4 は水素原子を表し、 Y_3 は置換又は無置換のアミノ基を置換として有するヘテロ環アミノ基、イオン性親水性基を置換基として有するアリールスルホニルアミノ基、又はイオン性親水性基を置換基として有するアシルアミノ基であることが最も好ましい。

[0129] (二) イオン性親水性基としては、 $-SO_3M_1$ 又は $-CO_2M_1$ が好ましく、 $-SO_3M_1$ がより好ましく、 $-SO_3Li$ が特に好ましい。

[0130] (ホ) 前記 M_1 及び M はそれぞれ独立に、水素原子又は一価のカウンターカチオンを表し、一価のカウンターカチオンとしては、例えばアンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）及び有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が挙げられ、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が好ましく、リチ

ウム塩又はリチウム塩を主成分とする混合塩が更に好ましく、リチウム塩が最も好ましい。

[0131] この構造が好ましい要因としては、一般式（１）のアゾ化合物の水溶性が向上し、良好な色相と着色力及び高い保存安定性を両立することができるアゾ色素構造を電子的・立体的に付与することができることが挙げられる。

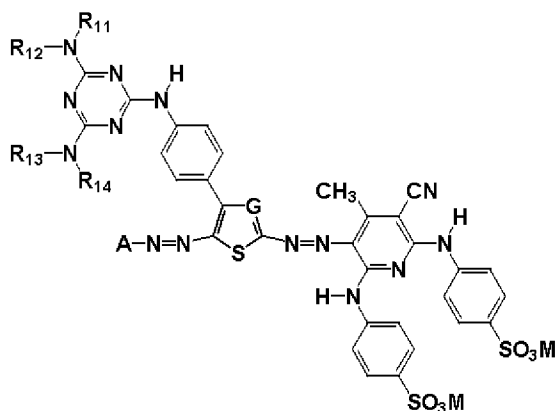
その結果、インク組成物としての貯蔵安定性が向上し、インクの要求性能である、光堅牢性、熱安定性、湿熱安定性、耐水性、耐ガス性及び又は耐溶剤性が大幅に向上するため、好ましい例となる。

[0132] 上記一般式（１）で表される化合物は、下記一般式（２－１）で表される化合物であることも好ましい。

[0133] 以下、一般式（２－１）により表される化合物、又はその塩について詳細に説明する。

[0134] [化31]

一般式（２－１）



[0135] （一般式（２－１）中、Gは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。R₂は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。R₁₁、R₁₂、R₁₃、及びR₁₄は、それぞれ独立に水素原子、又は１価の置換基を表す。Aは置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換の含窒素５員ヘテロ環基を表す。Mはそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。）

[0136] 一般式（２－１）中のG、A、R₂及びMの例は、それぞれ独立に上記一般

式(1)中のG、A、 R_2 及びMの例と同義であり、好ましい例も同じである。

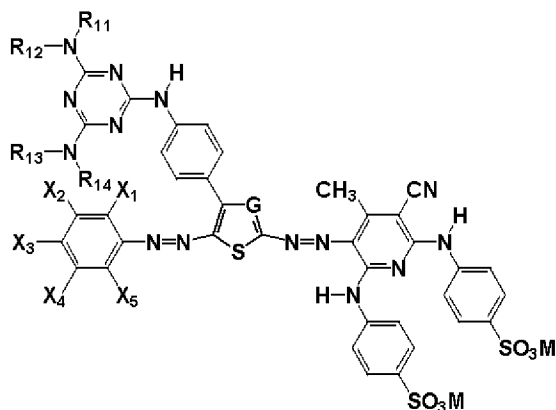
[0137] 一般式(2-1)中の R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、及び R_{14} が表す1価の置換基としては、それぞれ独立に、置換基群A'を挙げることができ、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換のヘテロ環基であることが好ましく、イオン性親水性基で置換されたアルキル基(炭素数1~10のアルキル基が挙げられ、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、又は*t*-ブチル基が好ましく、メチル基、エチル基、又は*n*-プロピル基がより好ましく、*n*-プロピル基が更に好ましい。)、又はイオン性親水性基で置換されたアリール基(炭素数6~20のアリール基が挙げられ、フェニル基、ナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。)であることがより好ましい。

[0138] 上記一般式(1)、(2-1)で表される化合物は、下記一般式(3-1)で表される化合物であることも好ましい。

以下、一般式(3-1)により表される化合物、又はその塩について詳細に説明する。

[0139] [化32]

一般式(3-1)



[0140] (一般式(3-1)中、Gは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。 R_2 は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基

、又はシアノ基を表す。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、及び R_{14} は、それぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、及び X_5 はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[0141] 一般式(3-1)中の G 、 R_2 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、及び M の例は、それぞれ独立に上記一般式(2-1)中の G 、 R_2 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、及び M の例と同義であり、好ましい例も同じである。

[0142] 一般式(3-1)において、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、及び X_5 はそれぞれ独立に、水素原子、又は1価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、及び X_5 が置換基を表す場合の置換基としては、前記の置換基群 J を挙げることができる。

X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、及び X_5 はそれぞれ独立に水素原子、イオン性親水性基、シアノ基、置換又は無置換のアルキルスルホニル基、置換又は無置換のアリールスルホニル基、ニトロ基、置換又は無置換のアルコキシカルボニル基、置換又は無置換のカルバモイル基、置換又は無置換のスルファモイル基であることが好ましく、水素原子、イオン性親水性基、シアノ基、メタンスルホニル基、フェニルスルホニル基、ニトロ基、メトキシカルボニル基、カルバモイル基であることがより好ましく、水素原子、イオン性親水性基、又はシアノ基であることが特に好ましい。

[0143] 一般式(3-1)において、 X_2 及び X_4 はそれぞれ独立に、水素原子又はイオン性親水性基であることが好ましい。 X_1 、 X_3 、及び X_5 はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基群 J のいずれかであることが好ましく、更に、 X_1 、 X_3 及び X_5 の少なくとも一つはハメットの σ_p 値が0.3以上の電子求引性基を表すことが好ましい。ハメットの置換基定数 σ_p 値の上限としては1.0以下の電子求引性基である。

X_1 、 X_3 、及び X_5 の少なくとも一つが、 σ_p 値がこの範囲の電子求引性基であれば、アゾ化合物の色相調整と光堅牢性及びオゾンガス堅牢性向上が可能であり、インクジェット記録黒インク用水溶性染料として使用する点で効果を得ることができる。

- [0144] σp 値が 0.3 以上の電子求引性基の具体例としては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、アシルチオ基、スルファモイル基、チオシアネート基、チオカルボニル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アリールオキシ基、ハロゲン化アルキルアミノ基、ハロゲン化アルキルチオ基、 σp 値が 0.3 以上の他の電子求引性基で置換されたアリール基、ニトロ基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アゾ基、又はセレノシアネート基が挙げられる。好ましくはシアノ基、メチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、メトキシカルボニル基、カルバモイル基、ニトロ基であり、より好ましくはシアノ基、メチルスルホニル基、ニトロ基である。
- [0145] 色相、着色力、水溶性の貯蔵安定性の観点から、上記の中でも、 X_2 、及び X_4 の少なくとも一つはイオン性親水性基であることが好ましく、 X_1 、 X_3 及び X_5 が水素原子又はハメットの σp 値が 0.3 以上の電子求引性基であることが好ましく、 X_1 、 X_3 、及び X_5 が水素原子であって、 X_2 、及び X_4 がイオン性親水性基であることがより好ましい。イオン性親水性基としては、 $-SO_3M_1$ 又は $-CO_2M_1$ (M_1 は水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。) が好ましく、 $-CO_2M_1$ がより好ましく、 $-CO_2Li$ が特に好ましい。
- [0146] 一般式 (3-1) で表される化合物として特に好ましい組み合わせは、以下の (イ) ~ (ホ) を含むものである。
- [0147] (イ) X_2 及び X_4 はそれぞれ独立に、水素原子又はイオン性親水性基であることが好ましく、 X_1 、 X_3 及び X_5 の少なくとも一つはハメットの σp 値が 0.3 以上の電子求引性基を表すことが好ましく、シアノ基、メチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、メトキシカルボニル基、カルバモイル基、ニトロ基であり、より好ましくはシアノ基、メチルスルホニル基、ニトロ基であり、更に好ましくはシアノ基であり、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 が、水素原

子であって X_5 がシアノ基であることが特に好ましい。

[0148] (ロ) G は窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表し、 $-C(R_2)=$ であることが好ましい。 R_2 は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換又は無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表し、カルバモイル基($-CONH_2$ 基)又はシアノ基であることが好ましく、シアノ基であることがより好ましい。

[0149] (ハ) R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、及び R_{14} が表す1価の置換基としては、置換基群 A' を挙げることができ、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換のヘテロ環基であることが好ましく、イオン性親水性基で置換されたアルキル基、又はイオン性親水性基で置換されたアリール基であることがより好ましい。

[0150] (ニ) イオン性親水性基としては、 $-SO_3M_1$ 又は $-CO_2M_1$ が好ましく、 $-SO_3M_1$ がより好ましく、 $-SO_3Li$ が特に好ましい。

[0151] (ホ) 前記 M_1 及び M はそれぞれ独立に、水素原子又は一価のカウンターカチオンを表し、一価のカウンターカチオンとしては、例えばアンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)及び有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が挙げられ、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が好ましく、リチウム塩又はリチウム塩を主成分とする混合塩が更に好ましく、リチウム塩が最も好ましい。

[0152] この構造が好ましい要因としては、一般式(3-1)のアゾ化合物の水溶性とインク組成物中のアゾ色素の会合性が著しく向上し、特にインク組成物中の高い貯蔵安定性向上することが挙げられる。

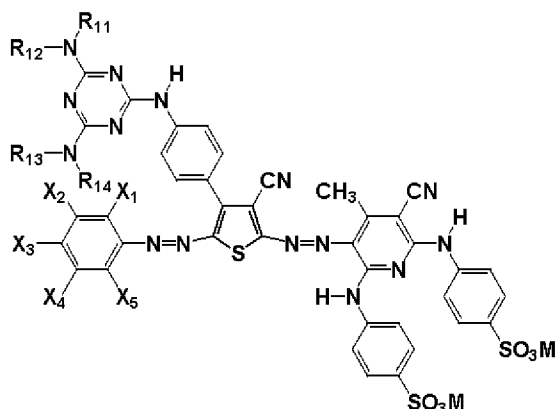
その結果、長期保存安定性が可能となり、インクの要求性能である、光堅牢性、熱安定性、湿熱安定性、耐水性、耐ガス性及び又は耐溶剤性が大幅に向上するため、好ましい例となる。

[0153] 上記一般式(1)、(2-1)又は(3-1)で表される化合物は、下記一般式(4-1)で表される化合物であることが好ましい。

[0154] 以下、一般式（４－１）により表される化合物、又はその塩について詳細に説明する。

[0155] [化33]

一般式（４－１）



[0156] （一般式（４－１）中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、及び R_{14} は、それぞれ独立に水素原子、又は１価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、及び X_5 はそれぞれ独立に水素原子、又は１価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。）

[0157] 一般式（４－１）中の R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、及び M の例は、それぞれ独立に上記一般式（２－１）中の R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、及び M の例と同義であり、好ましい例も同じである。

[0158] 一般式（４－１）中の X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、及び X_5 の例は、それぞれ独立に上記一般式（３－１）中の X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、及び X_5 の例と同義であり、好ましい例も同じである。

[0159] この構造が好ましい要因としては、一般式（１）における G を含む環が含窒素５員ヘテロ環ではなくチオフェン環となることで本発明のインク組成物を用いた印画物の画像堅牢性の保存性（例えば、オゾンガス堅牢性、光堅牢性）、変色（色変化）、褪色（消色）をより高いレベルで改良でき、変褪色の変化が小さいことを要求される、グレイ～ブラックインクとしての適性が向上する。

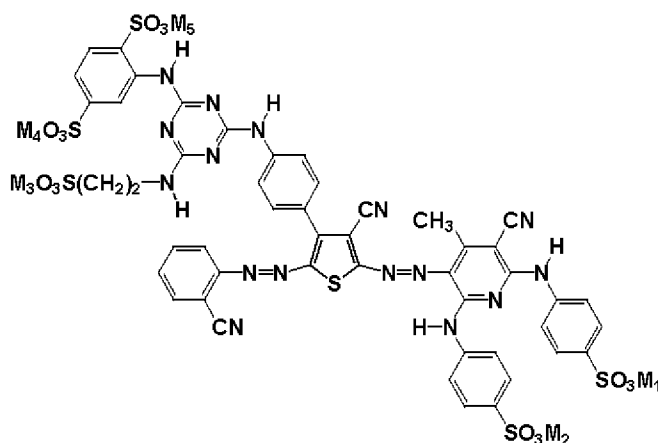
[0160] 上記一般式（１）、（２－１）、（３－１）又は（４－１）で表される化

化合物は、下記一般式（５）で表される化合物であることが好ましい。

以下、一般式（５）により表される化合物、又はその塩について詳細に説明する。

[0161] [化34]

一般式（５）



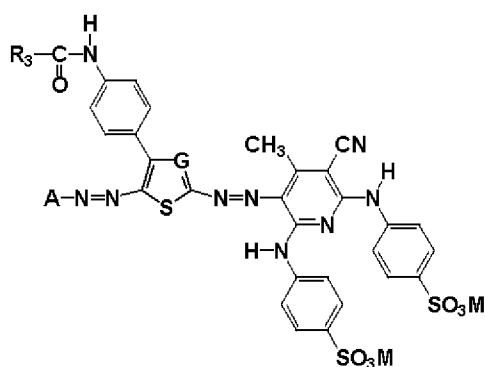
[0162] （一般式（５）中、M₁、M₂、M₃、M₄、及びM₅はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表し、M₁、M₂、M₃、M₄、及びM₅が一価のカウンターカチオンを表す場合は、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、又はアンモニウムイオンを表す。）

[0163] 上記一般式（１）で表される化合物は、下記一般式（２－２）で表される化合物であることも好ましい。

[0164] 以下、一般式（２－２）により表される化合物、又はその塩について詳細に説明する。

[0165] [化35]

一般式（２－２）



[0166] (一般式(2-2)中、Gは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。R₂は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。R₃は、1価の置換基を表す。Aは置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換の含窒素5員ヘテロ環基を表す。Mはそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[0167] 一般式(2-2)中のA、G、R₂及びMの例は、それぞれ独立に上記一般式(1)中のA、G、R₂及びMの例と同義であり、好ましい例も同じである。

[0168] 一般式(2-2)中のR₃が表す1価の置換基としては、置換基群A'を挙げることができ、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換のヘテロ環基であることが好ましく、イオン性親水性基で置換されたアルキル基、又はアリール基であることがより好ましく、特に好ましくは、イオン性親水性基で置換されたアルキル基である。

上記イオン性親水性基で置換されたアルキル基において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、又はn-プロピル基、が好ましく、エチル基が特に好ましい。イオン性親水性基としては、 $-SO_3M_1$ 又は $-CO_2M_1$ (M₁は水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)が好ましく、 $-CO_2M_1$ がより好ましく、 $-CO_2Li$ が特に好ましい。

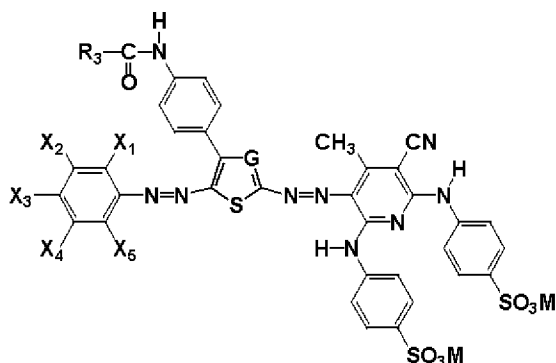
[0169] 上記一般式(1)、(2-2)で表される化合物は、下記一般式(3-2)で表される化合物であることが好ましい。

[0170] 以下、一般式(3-2)により表される化合物、又はその塩について詳細に説明する。

[0171]

[化36]

一般式 (3-2)



[0172] (一般式 (3-2) 中、Gは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。R₂は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。R₃は1価の置換基を表す。X₁、X₂、X₃、X₄、及びX₅はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。Mはそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[0173] 一般式 (3-2) 中のG、R₂、R₃及びMの例は、それぞれ独立に上記一般式 (2-2) 中のG、R₂、R₃及びMの例と同義であり、好ましい例も同じである。

[0174] 一般式 (3-2) において、X₁、X₂、X₃、X₄、及びX₅はそれぞれ独立に、水素原子、又は1価の置換基を表す。X₁、X₂、X₃、X₄、及びX₅が置換基を表す場合の置換基としては、前記の置換基群Jを挙げることができる。

X₁、X₂、X₃、X₄、及びX₅はそれぞれ独立に水素原子、イオン性親水性基、シアノ基、置換又は無置換のアルキルスルホニル基、置換又は無置換のアリールスルホニル基、ニトロ基、置換又は無置換のアルコキシカルボニル基、置換又は無置換のカルバモイル基、置換又は無置換のスルファモイル基であることが好ましく、水素原子、イオン性親水性基、シアノ基、メタンスルホニル基、フェニルスルホニル基、ニトロ基、メトキシカルボニル基、カルバモイル基であることがより好ましく、水素原子、イオン性親水性基 ($-SO_3M_1$ 又は $-CO_2M_1$ が好ましく、 $-CO_2M_1$ がより好ましく、 $-CO_2Li$ が特に好ましい。)、又はシアノ基であることが特に好ましい。

[0175] 一般式 (3-2) において、 X_2 及び X_4 はそれぞれ独立に、水素原子又はイオン性親水性基であることが好ましい。 X_1 、 X_3 、及び X_5 はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基群 J のいずれかであることが好ましく、更に、 X_1 、 X_3 及び X_5 の少なくとも一つはハメットの σ_p 値が 0.3 以上の電子求引性基を表すことが好ましい。ハメットの置換基定数 σ_p 値の上限としては 1.0 以下の電子求引性基である。

X_1 、 X_3 、及び X_5 の少なくとも一つが、 σ_p 値がこの範囲の電子求引性基であれば、アゾ化合物の色相調整と光堅牢性及びオゾンガス堅牢性向上が可能であり、インクジェット記録黒インク用水溶性染料として使用する点で効果を得ることができる。

[0176] σ_p 値が 0.3 以上の電子求引性基の具体例としては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、アシルチオ基、スルファモイル基、チオシアネート基、チオカルボニル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アリールオキシ基、ハロゲン化アルキルアミノ基、ハロゲン化アルキルチオ基、 σ_p 値が 0.3 以上の他の電子求引性基で置換されたアリール基、ニトロ基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アゾ基、又はセレノシアネート基が挙げられる。好ましくはシアノ基、メチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、メトキシカルボニル基、カルバモイル基、ニトロ基であり、より好ましくはシアノ基、メチルスルホニル基、ニトロ基である。

[0177] 色相、着色力、水溶性の貯蔵安定性の観点から、上記の中でも、 X_2 、及び X_4 の少なくとも一つはイオン性親水性基であることが好ましく、 X_1 、 X_3 、及び X_5 が水素原子又はハメットの σ_p 値が 0.3 以上の電子求引性基であることが好ましく、 X_1 、 X_3 、及び X_5 が水素原子であって、 X_2 、及び X_4 がイオン性親水性基であることがより好ましい。イオン性親水性基としては、一

SO_3M_1 又は $-\text{CO}_2\text{M}_1$ (M_1 は水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。) が好ましく、 $-\text{CO}_2\text{M}_1$ がより好ましく、 $-\text{CO}_2\text{Li}$ が特に好ましい。

[0178] 一般式 (3-2) で表される化合物として特に好ましい組み合わせは、以下の (イ) ~ (ニ) を含むものである。

[0179] (イ) X_2 、及び X_4 の少なくとも一つはイオン性親水性基であることが好ましく、 X_1 、 X_3 及び X_5 が水素原子又はハメットの σ_p 値が 0.3 以上の電子求引性基であることが好ましく、 X_1 、 X_3 、及び X_5 が水素原子であって、 X_2 、及び X_4 がイオン性親水性基であることがより好ましい。

[0180] (ロ) R_3 が表す 1 価の置換基としては、置換基群 A' を挙げることができ、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基、ヘテロ環基であることが好ましく、イオン性親水性基で置換されたアルキル基、アリール基であることがより好ましい。

[0181] (ハ) イオン性親水性基としては、 $-\text{SO}_3\text{M}_1$ 又は $-\text{CO}_2\text{M}_1$ が好ましく、 $-\text{CO}_2\text{M}_1$ がより好ましく、 $-\text{CO}_2\text{Li}$ が特に好ましい。

[0182] (ニ) 前記 M_1 及び M はそれぞれ独立に、水素原子又は一価のカウンターカチオンを表し、一価のカウンターカチオンとしては、例えばアンモニウムイオン、アルカリ金属イオン (例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン) 及び有機カチオン (例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム) が挙げられ、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が好ましく、リチウム塩又はリチウム塩を主成分とする混合塩が更に好ましく、リチウム塩が最も好ましい。

[0183] この構造が好ましい要因としては、一般式 (3-2) のアゾ化合物の水溶性とインク組成物中のアゾ色素の会合性が著しく向上し、特にインク組成物中の高い貯蔵安定性向上することが挙げられる。

その結果、長期保存安定性が可能となり、インクの要求性能である、光堅牢性、熱安定性、湿熱安定性、耐水性、耐ガス性及び又は耐溶剤性が大幅に

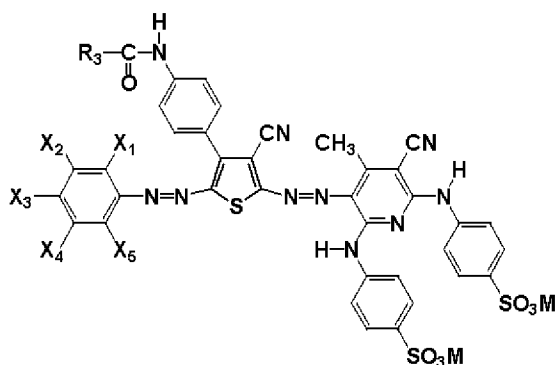
向上するため、好ましい例となる。

[0184] 上記一般式(1)、(2-2)又は(3-2)で表される化合物は、下記一般式(4-2)で表される化合物であることが好ましい。

[0185] 以下、一般式(4-2)により表される化合物、又はその塩について詳細に説明する。

[0186] [化37]

一般式(4-2)



[0187] (一般式(4-2)中、 R_3 は1価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、及び X_5 はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[0188] 一般式(4-2)中の R_3 、及び M の例は、それぞれ独立に上記一般式(2-2)中の R_3 、及び M の例と同義であり、好ましい例も同じである。

[0189] 一般式(4-2)において、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、及び X_5 は上記一般式(3-2)中の X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、及び X_5 の例と同義であり、好ましい例も同じである。

[0190] 一般式(4)で表される化合物として特に好ましい組み合わせは、以下の(イ)～(ニ)を含むものである。

[0191] (イ) 一般式(1)におけるAが置換基を有するアリール基であり、イオン性親水性基又はハメットの σ_p 値が0.3以上の電子求引性基を有するアリール基であることがより好ましく、イオン性親水性基を2個有するフェニル基であることが更に好ましい。

[0192] (ロ) R_3 が表す1価の置換基としては、置換基群A'を挙げることができ

、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基、ヘテロ環基であることが好ましく、イオン性親水性基で置換されたアルキル基、アリール基であることがより好ましく、特に好ましくは、イオン性親水性基で置換されたアルキル基（メチル基、エチル基、又はn-プロピル基、が好ましく、n-プロピル基が特に好ましい）である。

[0193] （ハ）イオン性親水性基としては、 $-SO_3M_1$ 又は $-CO_2M_1$ が好ましく、 $-CO_2M_1$ がより好ましく、 $-CO_2Li$ が特に好ましい。

[0194] （ニ）前記 M_1 及び M はそれぞれ独立に、水素原子又は一価のカウンターカチオンを表し、一価のカウンターカチオンとしては、例えばアンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）及び有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が挙げられる。形成される塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が好ましく、リチウム塩又はリチウム塩を主成分とする混合塩が更に好ましく、リチウム塩が最も好ましい。

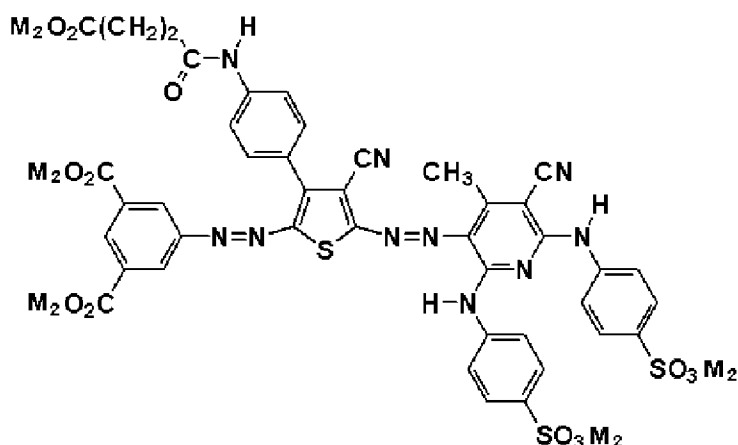
[0195] この構造が好ましい要因としては、一般式（1）におけるGを含む環が含窒素5員ヘテロ環ではなくチオフェン環となることで本発明のインク組成物を用いた印画物の画像堅牢性の保存性（例えば、オゾンガス堅牢性、光堅牢性）、変色（色変化）褪色（消色）をより高いレベルで改良でき、変褪色の変化が小さいことを要求される、グレイ～ブラックインクとしての適性が向上する。

[0196] 上記一般式（1）、（2-2）、（3-2）又は（4-2）で表される化合物は、下記一般式（5-2）で表される化合物であることが好ましい。

[0197]

[化38]

一般式 (5-2)



[0198] (M_2 はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表し、 M_2 が一価のカウンターカチオンを表す場合は、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、又はアンモニウムイオンを表す。)

[0199] 一般式 (5-2) 中の M_2 の例は、それぞれ独立に上記一般式 (2-2) 中の M の例と同義であり、好ましい例も同じである。

[0200] また、本発明は一般式 (1) で表されるアゾ化合物にも関し、本発明のアゾ化合物を色素 (着色剤) として用いた水溶液及び水溶性インク組成物は、染料や顔料などの色材とそれの分散剤 (溶媒など) を含有する組成物を意味し、特に画像形成に好適に使用できる。

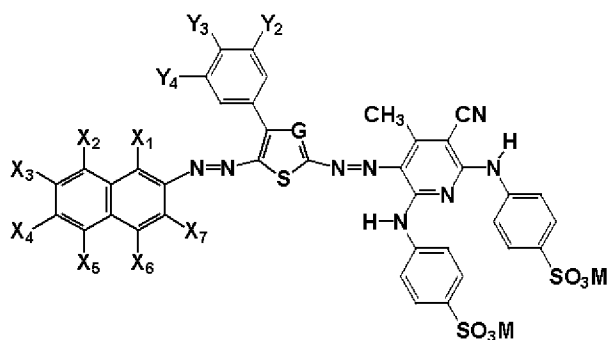
上記一般式 (1) で表される化合物は、下記一般式 (1-3) で表される化合物であることも好ましい。

[0201] 以下、一般式 (1-3) により表される化合物、又はその塩について詳細に説明する。

[0202]

[化39]

一般式 (1-3)



[0203] (一般式 (1-3) 中、Gは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。R₂は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆及びX₇はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。Y₂、Y₃、及びY₄はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。Y₂、Y₃、及びY₄は、互いに結合して環を形成しても良い。Y₂、Y₃及びY₄の全てが同時に水素原子を表すことはない。Mはそれぞれ独立に、水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[0204] 一般式 (1-3) 中のG、R₂、Y₂、Y₃、Y₄及びMの例は、それぞれ独立に上記一般式 (1) 中のG、R₂、Y₂、Y₃、Y₄及びMの例と同義であり、好ましい例も同じである。

[0205] 一般式 (1-3) において、X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆、及びX₇はそれぞれ独立に、水素原子、又は1価の置換基を表す。X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆、及びX₇が置換基を表す場合の置換基としては、前記の置換基Jを挙げることができる。

X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆、及びX₇はそれぞれ独立に水素原子、イオン性親水性基、シアノ基、置換又は無置換のアルキルスルホニル基、置換又は無置換のアリールスルホニル基、ニトロ基、置換又は無置換のアルコキシカルボニル基、置換又は無置換のカルバモイル基、置換又は無置換のスルファモイル基であることが好ましく、水素原子、イオン性親水性基、シアノ基、メタンスルホニル基、フェニルスルホニル基、ニトロ基、メトキシカル

ボニル基、カルバモイル基であることがより好ましく、水素原子、イオン性親水性基、又はシアノ基であることが特に好ましい。

一般式(1-3)において、 X_1 、 X_3 、 X_5 及び X_7 はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基群Jのいずれかであることが好ましく、更に、 X_2 、 X_4 、及び X_6 の少なくとも一つはハメットの σ_p 値が0.3以上の電子求引性基を表すことが好ましい。

X_2 、 X_4 、及び X_6 の少なくとも一つが、 σ_p 値がこの範囲の電子求引性基であれば、アゾ化合物の色相調整と光堅牢性及びオゾンガス堅牢性向上が可能であり、インクジェット記録黒インク用水溶性染料として使用する点で効果を得ることができる。

[0206] X_2 、 X_4 、及び X_6 はそれぞれ独立に水素原子、イオン性親水性基、シアノ基、置換又は無置換のアルキルスルホニル基、置換又は無置換のアリールスルホニル基、ニトロ基、置換又は無置換のアルコキシカルボニル基、置換又は無置換のカルバモイル基、置換又は無置換のスルファモイル基であることが好ましく、水素原子、イオン性親水性基、シアノ基、メタンスルホニル基、フェニルスルホニル基、ニトロ基、メトキシカルボニル基、カルバモイル基であることがより好ましく、水素原子、イオン性親水性基、又はシアノ基であることが特に好ましい。

[0207] 更に、 X_2 、 X_4 、及び X_6 の少なくとも一つはハメットの σ_p 値が0.3以上の電子求引性基を表すことが好ましく、ハメットの置換基定数 σ_p 値の上限としては1.0以下の電子求引性基であり、 X_2 、及び X_6 がイオン性水酸基であって、 X_4 がハメットの σ_p 値が0.3以上の電子求引性基を表すことがより好ましい。

[0208] σ_p 値が0.3以上の電子求引性基の具体例としては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニ

ルオキシ基、アシルチオ基、スルファモイル基、チオシアネート基、チオカルボニル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アリールオキシ基、ハロゲン化アルキルアミノ基、ハロゲン化アルキルチオ基、 σ_p 値が0.3以上の他の電子求引性基で置換されたアリール基、ニトロ基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アゾ基、又はセレノシアネート基が挙げられる。好ましくはシアノ基、メチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、メトキシカルボニル基、カルバモイル基、ニトロ基であり、より好ましくはシアノ基、メチルスルホニル基、ニトロ基である。

[0209] 色相、着色力、水溶性の貯蔵安定性の観点から、上記の中でも、 X_2 、 X_4 、及び X_6 の少なくとも一つはイオン性親水性基であることが好ましく、 X_2 、 X_4 、及び X_6 の少なくとも一つはハメットの σ_p 値が0.3以上の電子求引性基であることが好ましく、 X_3 がハメットの σ_p 値が0.3以上の電子求引性基であって、 X_2 、及び X_6 がイオン性親水性基であることがより好ましい。イオン性親水性基としては、 $-SO_3M_1$ 又は $-CO_2M_1$ (M_1 は水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)が好ましく、 $-SO_3M_1$ がより好ましく、 $-SO_3Li$ が特に好ましい。

[0210] 一般式(1-3)で表される化合物として特に好ましい組み合わせは、以下の(イ)～(ホ)を含むものである。

[0211] (イ) Gは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表し、 $-C(R_2)=$ であることが好ましい。 R_2 は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表し、カルバモイル基($-CONH_2$ 基)又はシアノ基であることが好ましく、シアノ基であることがより好ましい。

[0212] (ロ) Y_2 、 Y_3 、及び Y_4 はそれぞれ独立に、水素原子、置換又は無置換のヘテロ環アミノ基、イオン性親水性基、置換又は無置換のカルバモイル基、置換又は無置換のスルファモイル基、置換又は無置換のアルキルスルホニルアミノ基、置換又は無置換のアリールスルホニルアミノ基、置換若しくは無置換のアシルアミノ基のいずれかであることが好ましく、水素原子、置換又は無置換のアミノ基を置換基として有するヘテロ環アミノ基、イオン性親水性

基、置換又は無置換のアルキルスルホニルアミノ基、置換又は無置換のアリールスルホニルアミノ基、置換若しくは無置換のアシルアミノ基のいずれかであることがより好ましく、水素原子、置換又は無置換のアミノ基を置換基として有するヘテロ環アミノ基、イオン性親水性基を置換基として有するアリールスルホニルアミノ基、イオン性親水性基を置換基として有するアシルアミノ基のいずれかであることが特に好ましい。アシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、イオン性親水性基を置換基として有するアルキルカルボニルアミノ基、イオン性親水性基を置換基として有するアリールカルボニルアミノ基が好ましい。該アルキルカルボニルアミノ基におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、又はn-プロピル基が好ましく、エチル基がより好ましい。該アリールカルボニルアミノ基におけるアリール基としてはフェニル基が好ましい。

Y_2 、及び Y_4 は水素原子を表し、 Y_3 は置換又は無置換のアミノ基を置換として有するヘテロ環アミノ基、イオン性親水性基を置換基として有するアリールスルホニルアミノ基、又はイオン性親水性基を置換基として有するアシルアミノ基であることが最も好ましい。

[0213] (ハ) イオン性親水性基としては、 $-SO_3M_1$ 又は $-CO_2M_1$ (M_1 は水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。) が好ましく、 $-SO_3M_1$ がより好ましく、 $-SO_3Li$ が特に好ましい。

[0214] (ニ) 前記 M_1 及び M はそれぞれ独立に、水素原子又は一価のカウンターカチオンを表し、一価のカウンターカチオンとしては、例えばアンモニウムイオン、アルカリ金属イオン (例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン) 及び有機カチオン (例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム) が挙げられ、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が好ましく、リチウム塩又はリチウム塩を主成分とする混合塩が更に好ましく、リチウム塩が最も好ましい。

[0215] (ホ) X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 、及び X_7 はそれぞれ独立に、水素原

子又は置換基群Jのいずれかであることが好ましく、水素原子、イオン性親水性基、シアノ基、メタンスルホニル基、フェニルスルホニル基、ニトロ基、メトキシカルボニル基、カルバモイル基であることがより好ましく、水素原子、イオン性親水性基、又はシアノ基であることが特に好ましい。 X_1 、 X_3 、 X_5 及び X_7 はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基群Jのいずれかであることが好ましく、更に、 X_2 、 X_4 、及び X_6 の少なくとも一つはハメットの σ p値が0.3以上の電子求引性基を表すことが好ましく、 X_4 がハメットの σ p値が0.3以上の電子求引性基であって、 X_2 、及び X_6 がイオン性親水性基であることがより好ましい。イオン性親水性基としては、 $-SO_3M_1$ 又は $-CO_2M_1$ (M_1 は水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)が好ましく、 $-SO_3M_1$ がより好ましく、 $-SO_3Li$ が特に好ましい。

[0216] この構造が好ましい要因としては、一般式(1-3)のアゾ化合物の水溶性が向上し、良好な色相と着色力及び高い保存安定性を両立することができるアゾ色素構造を電子的・立体的に付与することができることが挙げられる。

その結果、インク組成物としての貯蔵安定性が向上し、インクの要求性能である、光堅牢性、熱安定性、湿熱安定性、耐水性、耐ガス性及び又は耐溶剤性が大幅に向上するため、好ましい例となる。

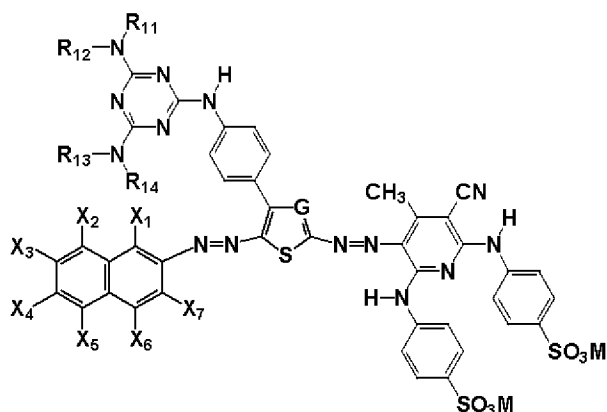
[0217] 上記一般式(1-3)で表される化合物は、下記一般式(2-3)で表される化合物であることも好ましい。

[0218] 以下、一般式(2-3)により表される化合物、又はその塩について詳細に説明する。

[0219]

[化40]

化合物 (2-3)



[0220] (一般式 (2-3) 中、Gは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。R₂は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆及びX₇はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。R₁₁、R₁₂、R₁₃、及びR₁₄は、それぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。Mはそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[0221] 一般式 (2-3) 中のG、R₂、X₁~X₇、及びMの例は、それぞれ独立に上記一般式 (1-3) 中のG、R₂、X₁~X₇、及びMの例と同義であり、好ましい例も同じである。

[0222] 一般式 (2-3) 中のR₁₁、R₁₂、R₁₃、及びR₁₄が表す1価の置換基としては、置換基群A'を挙げることができ、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換のヘテロ環基であることが好ましく、イオン性親水性基で置換されたアルキル基、又はイオン性親水性基で置換されたアリール基であることがより好ましい。

R₁₁、R₁₂において、一方が水素原子、他方が水素原子又はイオン性親水性基を有するアルキル基、アリール基が好ましい。R₁₃、R₁₄においても、一方が水素原子、他方が水素原子又はイオン性親水性基を有するアルキル基、アリール基が好ましい。

[0223] 特に、s-トリアジン環上のアミノ基の置換基 (R₁₁とR₁₂) の一方が水素

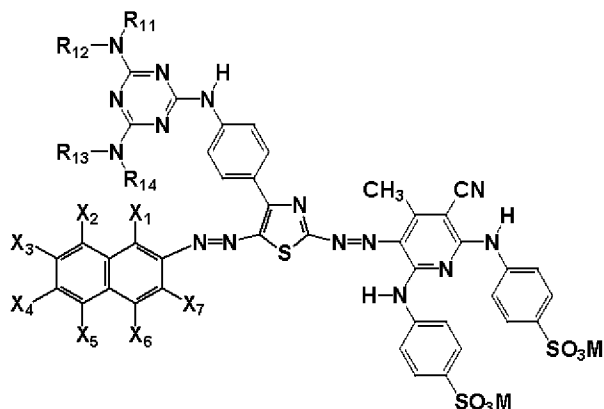
原子、他方がイオン性親水性基を有するアルキル基、又はアリール基で、（ R_{13} と R_{14} ）の一方が水素原子、他方がイオン性親水性基を有するアルキル基、又はアリール基の組み合わせとなることで、染料の水溶性と水溶性中での染料の会合性向上（染料分子の相互作用が向上）することで、着色組成物及びインクジェット用水溶性インクに要求される、水溶性インクの貯蔵安定性（色素の析出防止・色素の分解抑制）を大幅に向上させることができる点から好ましい。

[0224] 上記一般式（１）、（２－３）で表される化合物は、下記一般式（３－３）で表される化合物であることが好ましい。

以下、一般式（３－３）により表される化合物、又はその塩について詳細に説明する。

[0225] [化41]

一般式（３－３）



[0226] （一般式（３－３）中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、及び R_{14} は、それぞれ独立に水素原子、又は１価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 はそれぞれ独立に水素原子、又は１価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。）

[0227] 一般式（３－３）中の $X_1 \sim X_7$ 、 $R_{11} \sim R_{14}$ 、及び M の例は、それぞれ独立に上記一般式（２－３）中の $X_1 \sim X_7$ 、 $R_{11} \sim R_{14}$ 、及び M の例と同義であり、好ましい例も同じである。

[0228] 上記一般式（１）、（２－３）で表される化合物は、下記一般式（４－３

[0235] (ハ) 前記 M_1 及び M はそれぞれ独立に、水素原子又は一価のカウンターカチオンを表し、一価のカウンターカチオンとしては、例えばアンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）及び有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が挙げられ、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が好ましく、リチウム塩又はリチウム塩を主成分とする混合塩が更に好ましく、リチウム塩が最も好ましい。

(ニ) X_2 、 X_4 、及び X_6 の少なくとも一つはイオン性親水性基であることが好ましく、 X_2 、 X_4 、及び X_6 の少なくとも一つはハメットの σ_p 値が0.3以上の電子求引性基であることが好ましく、 X_4 がハメットの σ_p 値が0.3以上の電子求引性基であって、 X_2 、及び X_6 がイオン性親水性基であることがより好ましい。

[0236] この構造が好ましい要因としては、一般式(2-3)、(3-3)、(4-3)のアゾ化合物の水溶性とインク組成物中のアゾ色素の会合性が著しく向上し、特にインク組成物中の高い貯蔵安定性向上することが挙げられる。

その結果、長期保存安定性が可能となり、インクの要求性能である、光堅牢性、熱安定性、湿熱安定性、耐水性、耐ガス性及び又は耐溶剤性が大幅に向上するため、好ましい例となる。

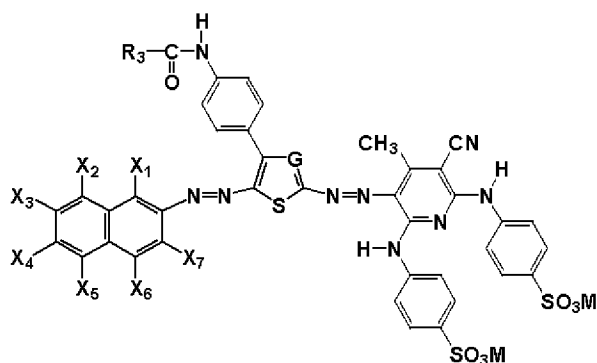
[0237] 上記一般式(1-3)で表される化合物は、下記一般式(2-4)で表される化合物であることも好ましい。

[0238] 以下、一般式(2-4)により表される化合物、又はその塩について詳細に説明する。

[0239]

[化43]

一般式 (2-4)



[0240] (一般式 (2-4) 中、Gは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。R₂は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆及びX₇はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。R₃は、1価の置換基を表す。Mはそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[0241] 一般式 (2-4) 中のG、X₁~X₇、R₂及びMの例は、それぞれ独立に上記一般式 (1-3) 中のG、X₁~X₇、R₂及びMの例と同義であり、好ましい例も同じである。

[0242] 一般式 (2-4) 中のR₃が表す1価の置換基としては、置換基群A'を挙げることができ、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基、ヘテロ環基であることが好ましく、イオン性親水性基で置換されたアルキル基、アリール基であることがより好ましい。

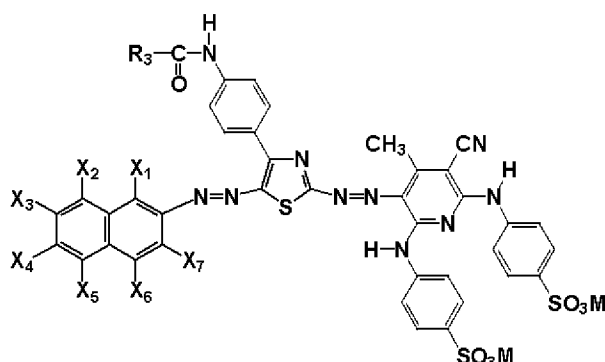
[0243] 上記一般式 (1-3)、(2-4) で表される化合物は、下記一般式 (3-4) で表される化合物であることが好ましい。

[0244] 以下、一般式 (3-4) により表される化合物、又はその塩について詳細に説明する。

[0245]

[化44]

一般式 (3-4)



- [0246] (一般式 (3-4) 中、 R_3 は 1 価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 はそれぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)
- [0247] 一般式 (3-4) 中の M 、 R_3 、及び $X_1 \sim X_7$ の例は、それぞれ独立に上記一般式 (2-4) 中の M 、 R_3 、及び $X_1 \sim X_7$ の例と同義であり、好ましい例も同じである。
- [0248] 一般式 (2-4) 及び (3-4) で表される化合物として特に好ましい組み合わせは、以下の (イ) ~ (ニ) を含むものである。
- [0249] (イ) R_3 が表す 1 価の置換基としては、置換基群 A' を挙げることができ、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基、ヘテロ環基であることが好ましく、イオン性親水性基で置換されたアルキル基、アリール基であることがより好ましい。
- [0250] (ロ) イオン性親水性基としては、 $-SO_3M_1$ 又は $-CO_2M_1$ が好ましく、 $-SO_3M_1$ がより好ましく、 $-SO_3Li$ が特に好ましい。
- [0251] (ハ) 前記 M_1 及び M はそれぞれ独立に、水素原子又は一価のカウンターカチオンを表し、一価のカウンターカチオンとしては、例えばアンモニウムイオン、アルカリ金属イオン (例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン) 及び有機カチオン (例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム) が挙げられ、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が好ましく、リチウ

ム塩又はリチウム塩を主成分とする混合塩が更に好ましく、リチウム塩が最も好ましい。

(二) X_2 、 X_4 、及び X_6 の少なくとも一つはイオン性親水性基であることが好ましく、 X_2 、 X_4 、及び X_6 の少なくとも一つはハメットの σ_p 値が0.3以上の電子求引性基であることが好ましく、 X_4 がハメットの σ_p 値が0.3以上の電子求引性基であって、 X_2 、及び X_6 がイオン性親水性基であることがより好ましい。

[0252] この構造が好ましい要因としては、一般式(2-4)及び(3-4)のアゾ化合物の水溶性とインク組成物中のアゾ色素の会合性が著しく向上し、特にインク組成物中の高い貯蔵安定性向上することが挙げられる。

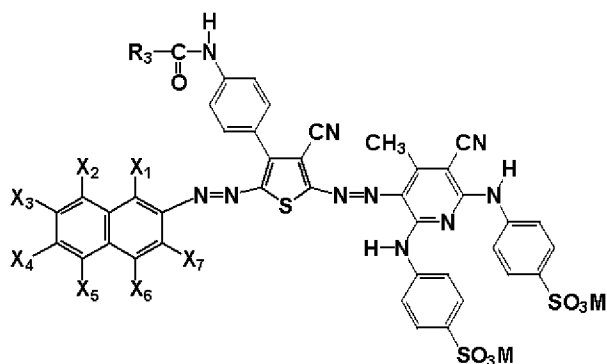
その結果、長期保存安定性が可能となり、インクの要求性能である、光堅牢性、熱安定性、湿熱安定性、耐水性、耐ガス性及び又は耐溶剤性が大幅に向上するため、好ましい例となる。

[0253] 上記一般式(1-3)又は(2-4)で表される化合物は、下記一般式(4-4)で表される化合物であることが好ましい。

[0254] 以下、一般式(4-4)により表される化合物、又はその塩について詳細に説明する。

[0255] [化45]

一般式(4-4)



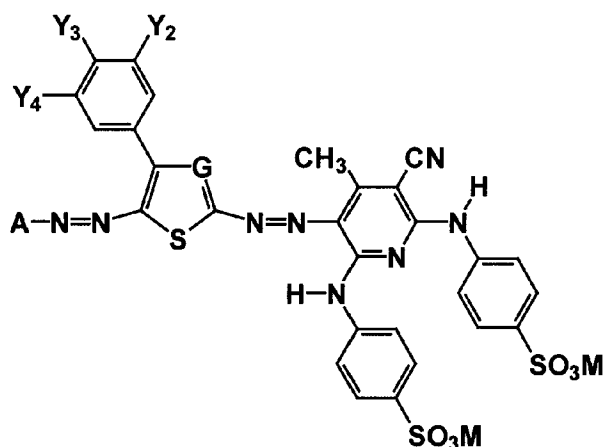
[0256] (一般式(4-4)中、 R_3 は、1価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 は、それぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[0257] 一般式(4-4)中の R_3 、 $X_1 \sim X_7$ 及びMの例は、それぞれ独立に上記一般式(2-4)中の R_3 、 $X_1 \sim X_7$ 及びMの例と同義であり、好ましい例も同じである。

[0258] また、本発明は一般式(1)で表されるアゾ化合物にも関し、本発明のアゾ化合物を色素(着色剤)として用いたインク組成物は、染料や顔料などの色材とそれの分散剤(溶媒など)を含有する組成物を意味し、特に画像形成に好適に使用できる。

[0259] [化46]

一般式(1)



[0260] (一般式(1)中、Aは置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換の窒素5員ヘテロ環基を表す。Gは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。 R_2 は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 はそれぞれ独立に、水素原子、又は1価の置換基を表す。 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 は、互いに結合して環を形成しても良い。 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 の全てが同時に水素原子を表すことは無い。Mはそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

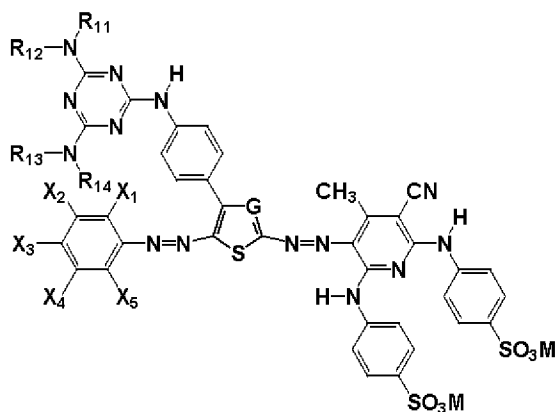
[0261] 一般式(1)中のG、A、 R_2 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 及びMの例は、それぞれ独立に上述の一般式(1)中のG、A、 R_2 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 及びMの例と同義であり、好ましい例も同じである。

[0262] 前記一般式(1)で表されるアゾ化合物が、下記一般式(3-1)で表さ

れるアゾ化合物であることも好ましい。

[0263] [化47]

一般式 (3-1)



[0264] (一般式 (3-1) 中、Gは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。R₂は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。R₁₁、R₁₂、R₁₃、及びR₁₄は、それぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。X₁、X₂、X₃、X₄、及びX₅はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。Mはそれぞれ独立に水素原子又は1価のカウンターカチオンを表す。)

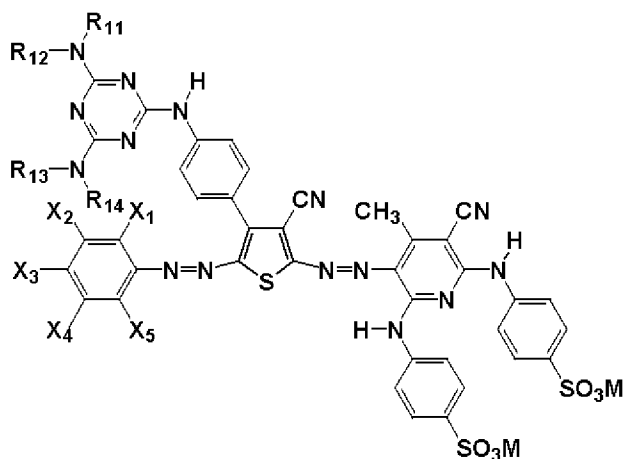
[0265] 一般式 (3-1) 中のG、R₂、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、X₁、X₂、X₃、X₄、X₅及びMの例は、それぞれ独立に上述の一般式 (3-1) 中のG、R₂、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、X₁、X₂、X₃、X₄、X₅及びMの例と同義であり、好ましい例も同じである。

[0266] 前記一般式 (3-1) で表されるアゾ化合物が、下記一般式 (4-1) で表されるアゾ化合物であることが好ましい。

[0267]

[化48]

(4-1)



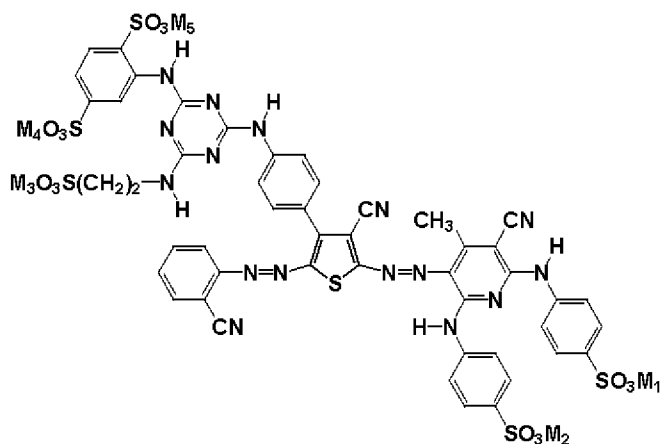
[0268] (一般式(4-1)中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、及び R_{14} は、それぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、及び X_5 はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[0269] 一般式(4-1)中の R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 及び M の例は、それぞれ独立に上述の一般式(4-1)中の R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 及び M の例と同義であり、好ましい例も同じである。

[0270] 前記一般式(4-1)で表されるアゾ化合物が、下記一般式(5)で表されるアゾ化合物であることが好ましい。

[0271] [化49]

一般式(5)

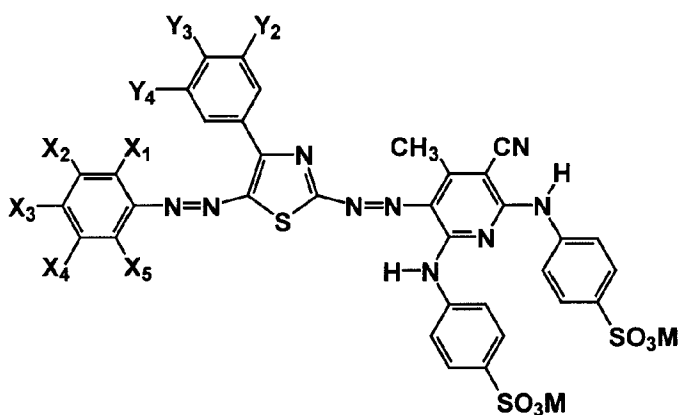


[0272] (一般式(5)中、 M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 、及び M_5 はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表し、 M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 、及び M_5 が一価のカウンターカチオンを表す場合は、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、又はアンモニウムイオンを表す。)

[0273] 前記一般式(1)で表されるアゾ化合物が、下記一般式(6)で表されるアゾ化合物であることも好ましい。

[0274] [化50]

一般式(6)



[0275] (一般式(6)中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、及び X_5 はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 Y_2 、 Y_3 、及び Y_4 は、それぞれ独立に水素原子又は1価の置換基を表す。 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 の全てが同時に水素原子を表すことはない。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[0276] 一般式(6)中の X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 及び M の例は、それぞれ独立に上記一般式(3-1)中の X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 及び M の例と同義であり、好ましい例も同じである。

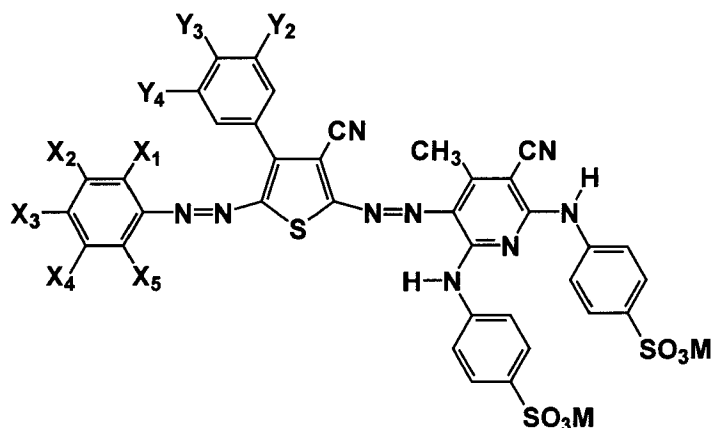
一般式(6)中の Y_2 、 Y_3 、及び Y_4 の例は、それぞれ独立に上記一般式(1)中の Y_2 、 Y_3 、及び Y_4 の例と同義であり、好ましい例も同じである。

[0277] 前記一般式(1)で表されるアゾ化合物が、下記一般式(7)で表されるアゾ化合物であることも好ましい。

[0278]

[化51]

一般式 (7)



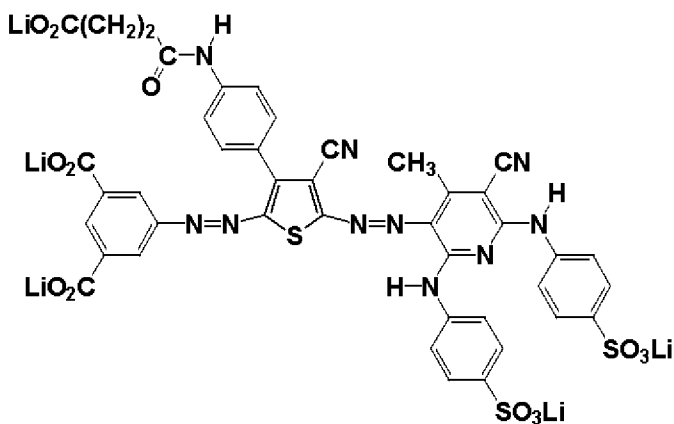
[0279] (一般式 (7) 中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、及び X_5 はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 は、それぞれ独立に水素原子又は1価の置換基を表す。 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 の全てが同時に水素原子を表すことはない。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[0280] 一般式 (7) 中の Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 $X_1 \sim X_5$ 及び M の例は、それぞれ独立に上述の一般式 (6) 中の Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 $X_1 \sim X_5$ 及び M の例と同義であり、好ましい例も同じである。

[0281] 前記一般式 (1) 及び (7) で表されるアゾ化合物は、下記式 (8) で表されるアゾ化合物であることも好ましい。

[0282] [化52]

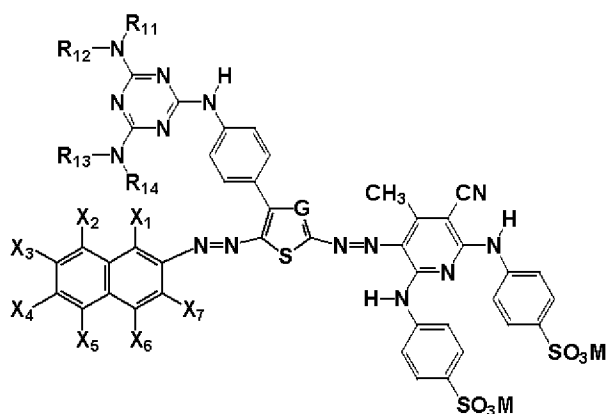
式 (8)



[0283] また、本発明は一般式（２－３）で表されるアゾ化合物にも関し、本発明のアゾ化合物を色素（着色剤）として用いたインク組成物は、染料や顔料などの色材とそれの分散剤（溶媒など）を含有する組成物を意味し、特に画像形成に好適に使用できる。

[0284] [化53]

一般式（２－３）



[0285] （一般式（２－３）中、Gは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。R₂は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆及びX₇はそれぞれ独立に水素原子、又は１価の置換基を表す。R₁₁、R₁₂、R₁₃、及びR₁₄は、それぞれ独立に水素原子、又は１価の置換基を表す。Mはそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。）

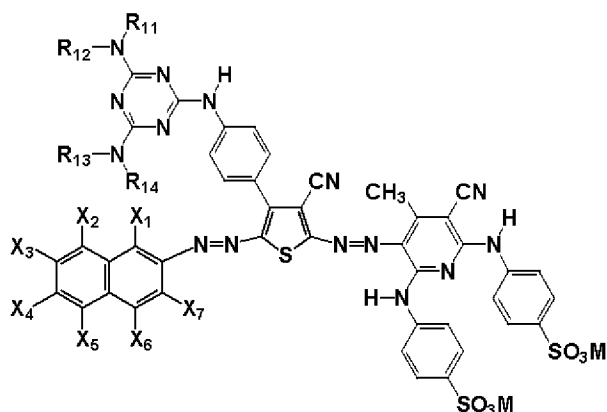
[0286] 一般式（２－３）中のG、R₂、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、X₁～X₇及びMの例は、それぞれ独立に上述の一般式（２－３）中のG、R₂、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、X₁～X₇及びMの例と同義であり、好ましい例も同じである。

[0287] 前記一般式（２－３）で表されるアゾ化合物が、下記一般式（４－３）で表されるアゾ化合物であることが好ましい。

[0288]

[化54]

一般式 (4-3)



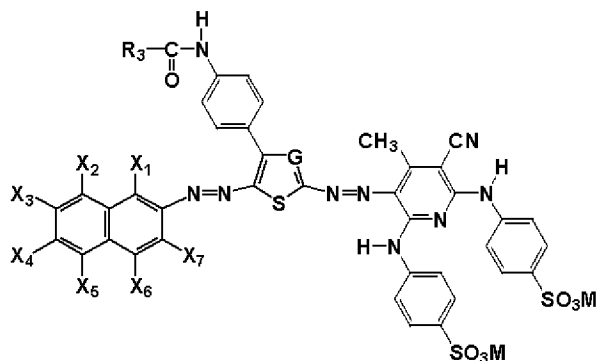
[0289] (一般式 (4-3) 中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、及び R_{14} は、それぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[0290] 一般式 (4-3) 中の R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 $X_1 \sim X_7$ 及び M の例は、それぞれ独立に上述の一般式 (4-3) 中の R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 $X_1 \sim X_7$ 及び M の例と同義であり、好ましい例も同じである。

[0291] また、本発明は一般式 (2-4) で表されるアゾ化合物にも関し、本発明のアゾ化合物を色素 (着色剤) として用いたインク組成物は、染料や顔料などの色材とその分散剤 (溶媒など) を含有する組成物を意味し、特に画像形成に好適に使用できる。

[0292] [化55]

一般式 (2-4)



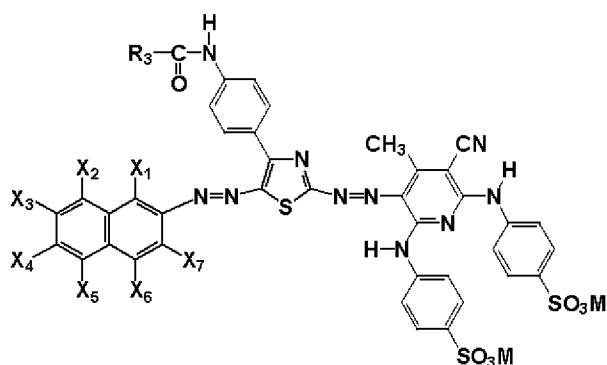
[0293] (一般式 (2-4) 中、 G は窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。 R_2 は、

水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 R_3 は、1価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[0294] 前記一般式(2-4)で表されるアゾ化合物が、下記一般式(3-4)で表されるアゾ化合物であることが好ましい。

[0295] [化56]

一般式(3-4)

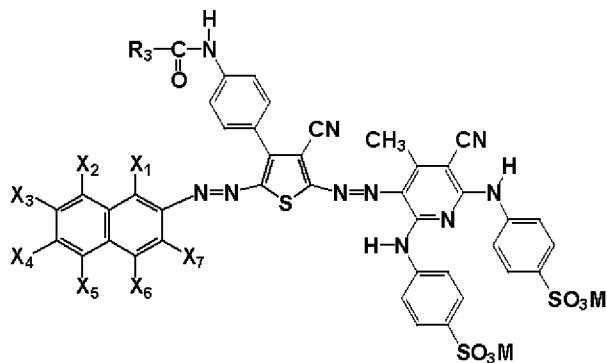


[0296] (一般式(3-4)中、 R_3 は1価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[0297] 前記一般式(2-4)で表されるアゾ化合物が、下記一般式(4-4)で表されるアゾ化合物であることも好ましい。

[0298] [化57]

一般式(4-4)



[0299] (一般式(4-4)中、 R_3 は、1価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 は、それぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。

Mはそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[0300] 一般式(1)、(2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4)、(3-1)、(3-2)、(3-3)、(3-4)、(4-1)、(4-2)、(4-3)、(4-4)、(5)~(7)、式(8)で表される化合物は、水を溶媒として測定した吸収スペクトルの最大吸収波長($\lambda_{\max}$)が550nm以上700nm以下であることが好ましく、更に580nm~650nmであることが特に好ましい。

また、本発明では、一般式(1)、(2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4)、(3-1)、(3-2)、(3-3)、(3-4)、(4-1)、(4-2)、(4-3)、(4-4)、(5)~(7)、式(8)で表される化合物は少なくとも3つ以上のイオン性親水性基を有することが好ましい。より好ましくはイオン性親水性基を3~6個有し、更に好ましくはイオン性親水性基を4~5個有する。これにより本発明のアゾ化合物の水溶性、水溶液貯蔵安定性が向上し、インクジェット記録黒インク用水溶性染料としての要求性能を高いレベルで満足し更にインクジェット記録用インクとして使用した際のインクジェット印画物の画質を更に向上できる点という効果を奏する。

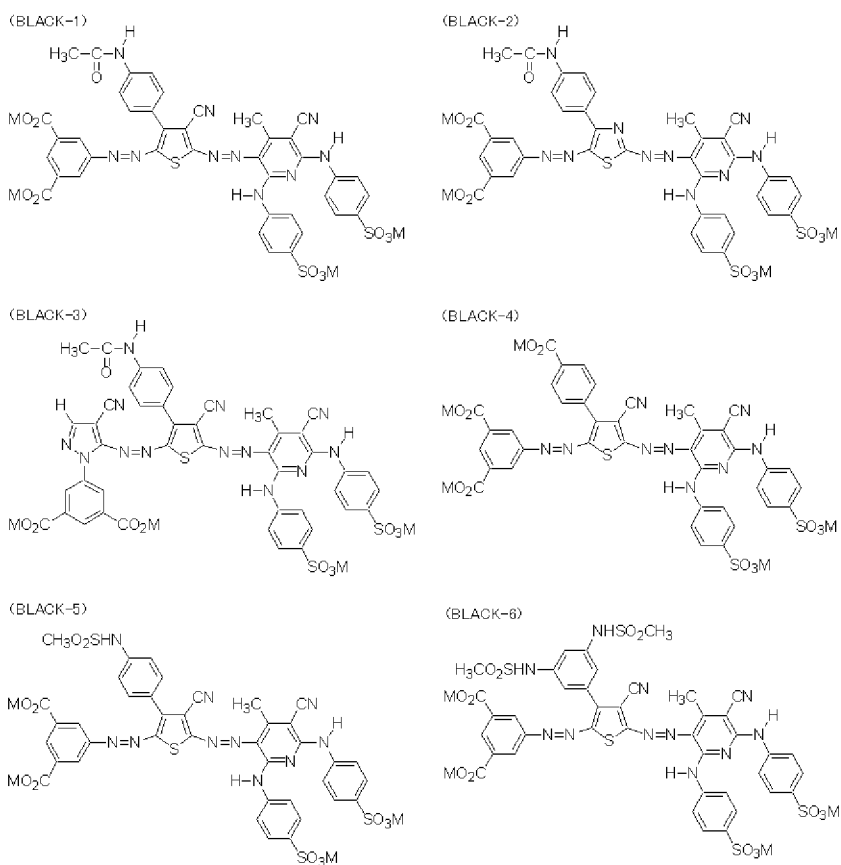
一般式(1)、(2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4)、(3-1)、(3-2)、(3-3)、(3-4)、(4-1)、(4-2)、(4-3)、(4-4)、(5)~(7)、式(8)で表されるアゾ化合物において、少なくとも1つのMがリチウムイオンであることが好ましい。

また、本発明では、一般式(1)、(2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4)、(3-1)、(3-2)、(3-3)、(3-4)、(4-1)、(4-2)、(4-3)、(4-4)、(5)~(7)、式(8)で表される化合物中に同位元素(例えば、 ^2H 、 ^3H 、 ^{13}C 、 ^{15}N)を含有していても適用できる。

[0301] 以下に前記一般式(1)、(2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4)、(3-1)、(3-2)、(3-3)、(3-4)、(4-1)、(

4-2)、(4-3)、(4-4)、(5)～(7)で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明に用いられる化合物は、下記の例に限定されるものではない。Mは水素原子又は一価のカウンターカチオン（リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、又はアンモニウムイオン）を表す。

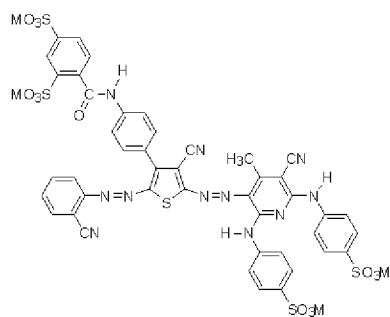
[0302] [化58]



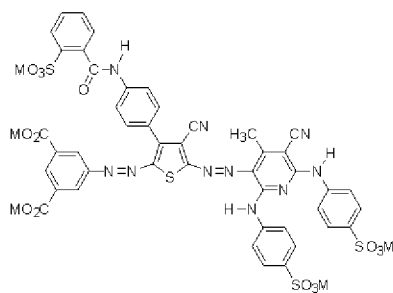
[0303]

[化59]

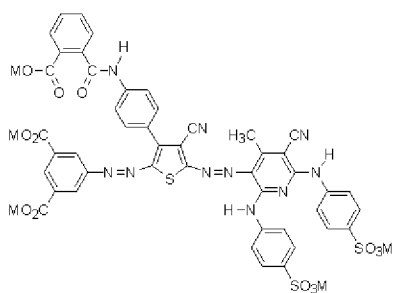
(BLACK-7)



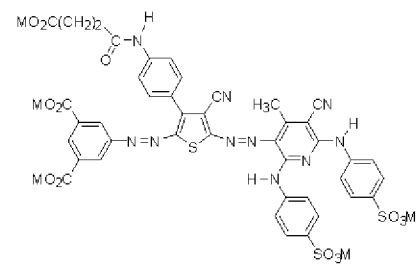
(BLACK-8)



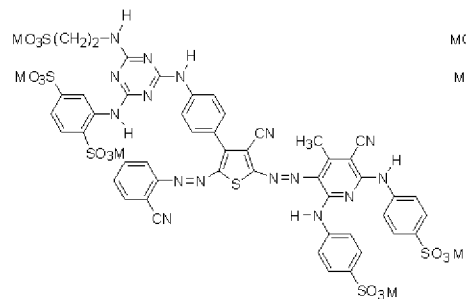
(BLACK-9)



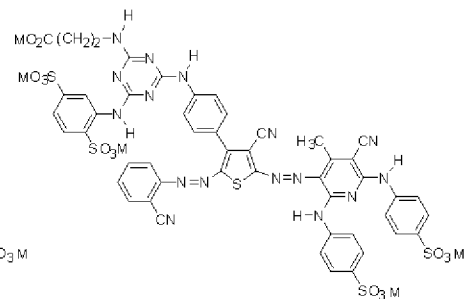
(BLACK-10)



(BLACK-11)



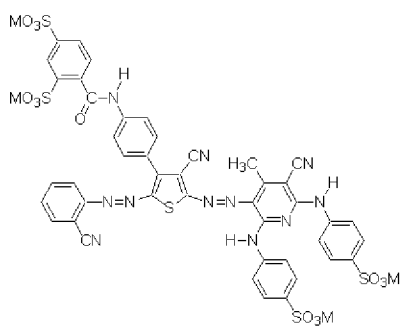
(BLACK-12)



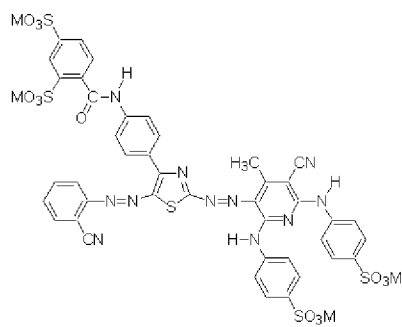
[0304]

[化60]

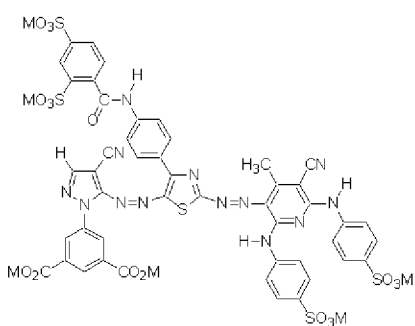
(BLACK-20)



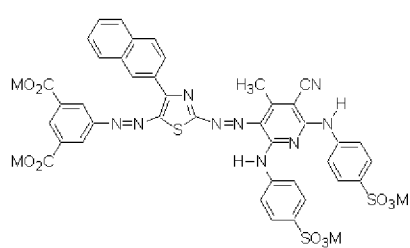
(BLACK-21)



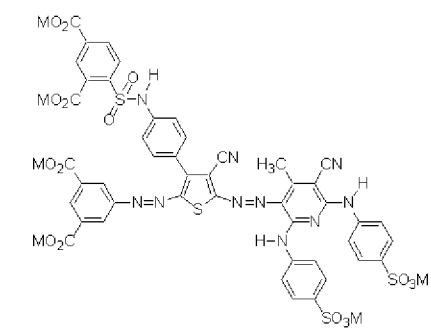
(BLACK-22)



(BLACK-23)



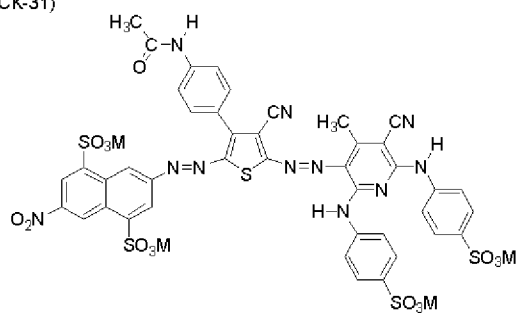
(BLACK-24)



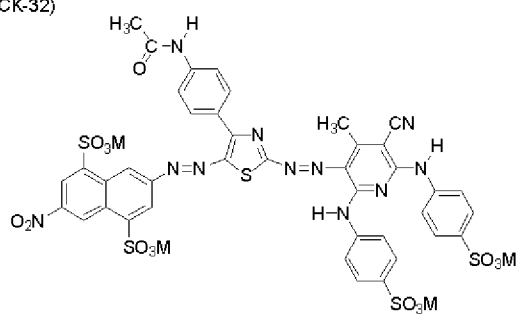
[0305]

[化61]

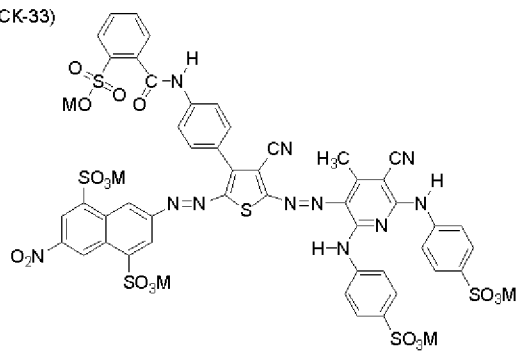
(BLACK-31)



(BLACK-32)



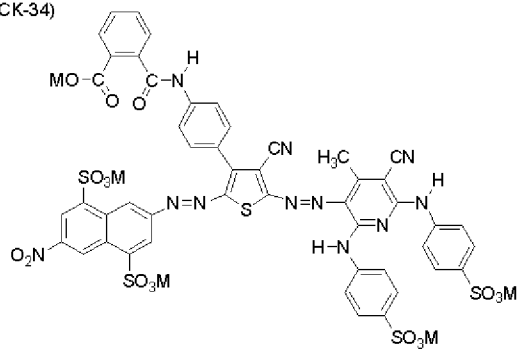
(BLACK-33)



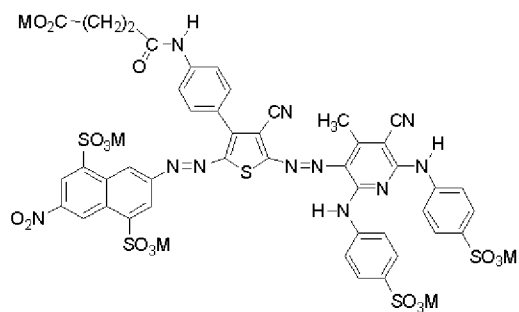
[0306]

[化62]

(BLACK-34)

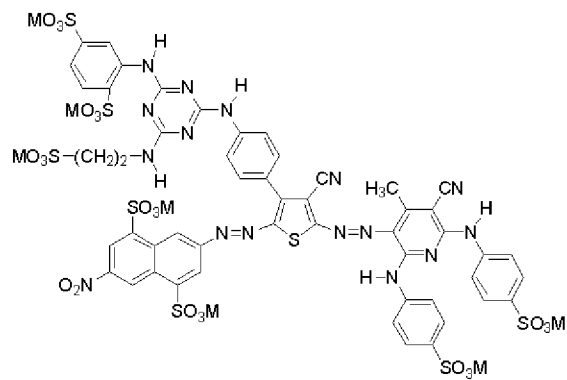


(BLACK-35)

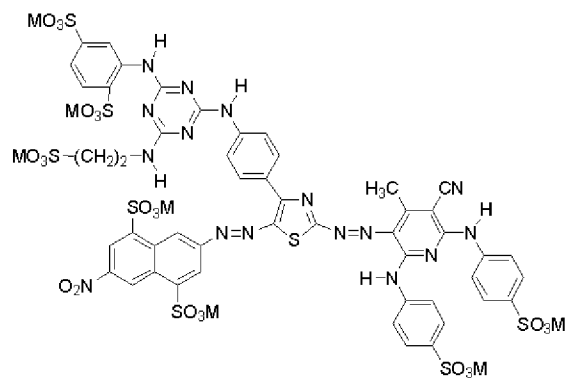


[0307] [化63]

(BLACK-36)



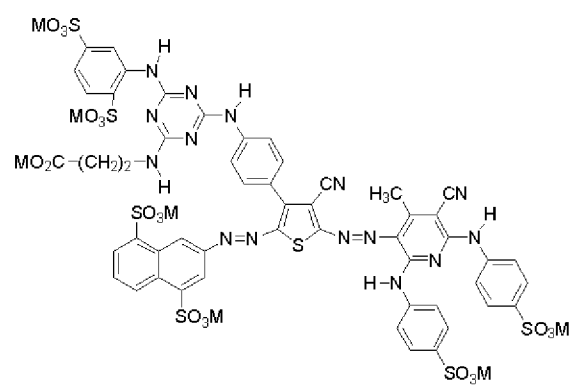
(BLACK-37)



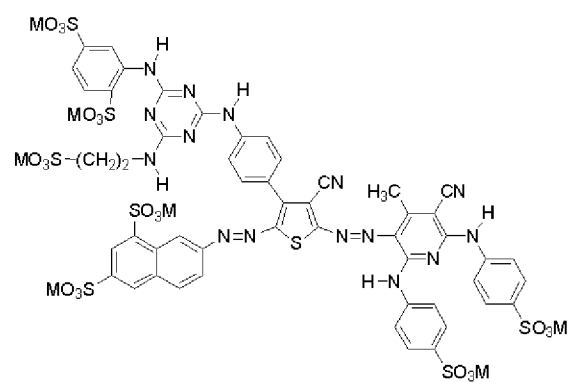
[0308]

[化64]

(BLACK-38)



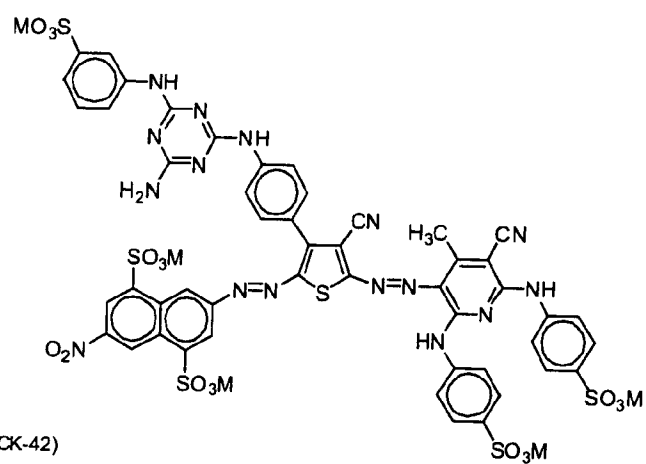
(BLACK-39)



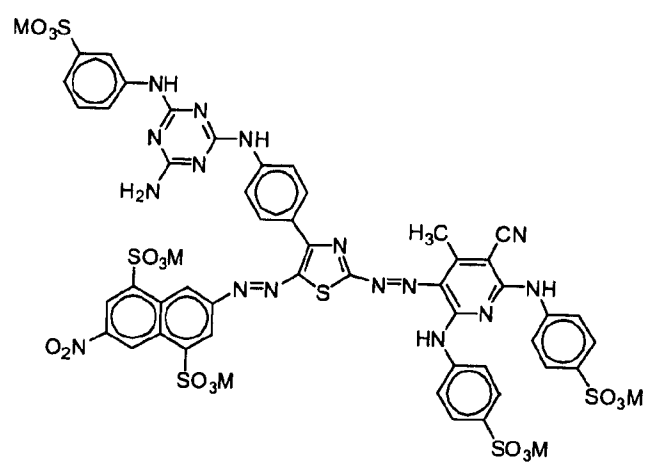
[0309]

[化65]

(BLACK-41)



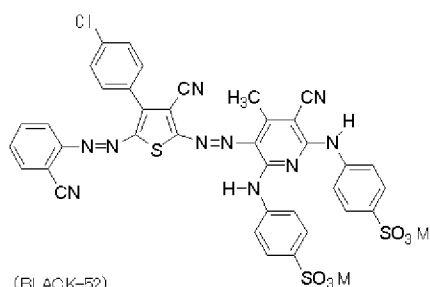
(BLACK-42)



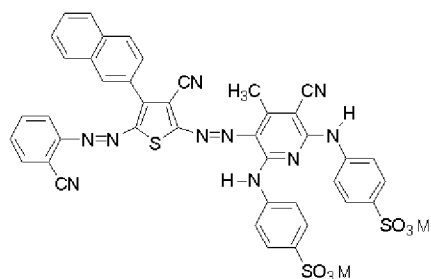
[0310]

[化66]

(BLACK-51)



(BLACK-52)



[0311] 一般式（１）で表される染料は複数種類のMが存在する混合塩の状態であってもよい。混合塩である場合、インク中に含まれる一般式（１）で表される染料が有するMのうち、モル分率で好ましくは50～100%、より好ましくは80～100%、その中でも特に90～100%のMがLi⁺イオンであることが好ましい。Li⁺イオン以外のMとしては、Na⁺イオン、NH₄⁺イオンが好ましく、Na⁺イオンがより好ましい。

[0312] また、混合塩ではなく、インク中に含まれる一般式（１）で表される染料の全てのMがLiであることも好ましい。全てのMがLiであることにより、水溶液又はインク溶液中に溶解した分子分散状態において、イオン性親水性基であるカルボキシ基又はその塩（-CO₂M）が解離して-CO₂⁻とM⁺にイオン化した状態でカチオン種が交換することにより、より水溶液又はインク溶液に対して溶解性の低い塩の状態を形成して着色剤の塩の状態を析出することを抑制し易いといった効果が得られるためである。

一般式（１）で表される染料は、一般的な合成法で合成することが可能であり、例えば、ジアゾ成分とカプラーとのカップリング反応によって合成することができる。具体的には、特開2003-306623号公報や特開2005-139427号公報に記載の方法により合成することができる。

[0313] (インク組成物)

本発明のインク組成物（本発明のインクともいう）は、少なくとも前記一般式（１）で表される１種以上の第１の水溶性長波染料と、１種以上の第２の水溶性長波染料とを、水性媒体中に含有するものであり、好ましくは水性媒体中に溶解してなる。

一般式（１）で表される第１の水溶性長波染料のインク組成物中での含有量は、インク組成物全質量に対し、好ましくは、０．１～１０質量％であり、より好ましくは、２．０～６．０質量％である。当該染料を使用することで、得られる画像のにじみや色移りを抑制することができ、また良好な色相や色濃度を有する品質とすることができる。更に、一般的なアゾ染料に比して、光、熱、空気、水、薬品等に対する堅牢性に優れるため、インク及び記録画像の保存安定性に寄与する。

また本発明のインク組成物は、インクジェット記録用インクとして用いられることが好ましい。すなわち、本発明は、本発明のインク組成物を含有するインクジェット記録用インクにも関する。インクジェット記録用インクにおける一般式（１）で表される第１の水溶性長波染料及び後述の第２の水溶性長波染料の含有量は、インク組成物中における含有量と同様である。

[0314] 第２の水溶性長波染料のインク組成物中での含有量は、インク組成物全質量に対し、好ましくは、０．１～１０質量％であり、より好ましくは、０．５～４．０質量％である。当該第２の水溶性長波染料を一般式（１）で表される第１の水溶性長波染料と組み合わせて使用することで、高濃度領域から低濃度領域におけるグレーバランスに優れたインク組成物とすることができる。

[0315] また、インク組成物中の第１の水溶性長波染料と、第２の水溶性長波染料との含有量の合計（質量％）が、インク組成物全質量を基準として、１．０質量％以上１０．０質量％以下であることが好ましい。更には、これらの含有量の合計（質量％）が、１．５質量％以上６．０質量％以下であることが特に好ましい。この範囲とすることで、形成する画像の耐光性、対オゾン性

、耐水性がより良好となり、色調にもより優れ、より良好なインクジェット特性を得ることができる傾向にある。

なお、インク組成物中における一般式（１）で表される第１の水溶性長波染料の含有量（質量％）は、第２の水溶性長波染料の含有量（質量％）に対して、質量比で、（第１の水溶性長波染料／第２の水溶性長波染料）＝０．５倍以上５．０倍以下であることが好ましく、１．０倍以上４．０倍以下であることがより好ましい。含有量比率を上記範囲とすることで、より高いレベルの耐光性、耐オゾン性を得ることができ、高濃度領域から低濃度領域におけるグレーバランスについてもより優れた効果を得ることができる。

[0316] 前記した第１の水溶性長波染料と第２の水溶性長波染料とを特定の質量比で用いることで、相乗効果が発揮され、予測を上回る耐光性、耐オゾン性、高濃度領域から低濃度領域におけるグレーバランスの改良が得られる理由は明確には明らかではないが、本発明者らは以下のように推測している。

[0317] 一般式（１）で表される化合物は、もともと溶解性が低いため、これらの化合物を含有するインクを記録媒体に付与すると、その直後から速やかに水溶性長波染料の会合や凝集が起こる。会合や凝集は、画像を形成している記録媒体上の水溶性長波染料の堅牢性を向上させる傾向がある。しかし、その一方で、過度の会合や凝集は、分子構造が本来有する耐光性、耐オゾン性の能力を低下させる場合がある。これに対して、１分子中に２～４個の互いに共役するアゾ基を有する化合物を共存させることで、記録媒体上で、一般式（１）で表される化合物が耐光性、耐オゾン性に関して最適な会合や凝集の状態を形成し、これにより耐光性、耐オゾン性が向上したものと考えられる。

[0318] 本発明に用いられる上記ブラック染料は、優れたオゾンガスに対する強制褪色速度定数を有する。オゾンガスに対する強制褪色速度定数の測定は、当該インクのみを反射型受像媒体に印画して得られた画像の該インクの主分光吸収領域の色であってステータスＡのフィルターを通して測定した反射濃度が０．９０～１．１０の濃度の着色領域を初期濃度点として選択し、この初

期濃度を開始濃度（＝１００％）とする。この画像を５ｍｇ／Ｌのオゾン濃度を常時維持するオゾン褪色試験機を用いて褪色させ、その濃度が初期濃度の８０％となるまでの時間を測定し、この時間の逆数〔 hour^{-1} 〕を求め、褪色濃度と時間関係が一次反応の速度式に従うとの仮定のもとに、褪色反応速度定数とする。したがって、求められる褪色速度定数は当該インクによって印画された着色領域の褪色速度定数であるが、本明細書では、この値をインクの褪色速度定数として用いる。

[0319] 試験用の印画パッチは、ＪＩＳコード２２２３の黒四角記号を印字したパッチ、マクベスチャートの階段状カラーパッチ、そのほか測定面積が得られる任意の階段濃度パッチを用いることができる。

[0320] 測定用に印画される反射画像（階段状カラーパッチ）の反射濃度は、国際規格ＩＳＯ５－４（反射濃度の幾何条件）を満たした濃度計によりステータスＡフィルターを透過した測定光で求められた濃度である。

[0321] オゾンガスに対する強制褪色速度定数測定用の試験チャンバーには、内部のオゾンガス濃度を定常的に５ｍｇ／Ｌに維持可能のオゾン発生装置（例えば乾燥空気に交流電圧を印可する高圧放電方式）が設けられ、曝気温度は２５℃に調節される。

[0322] なお、この強制褪色速度定数は、光化学スモッグ、自動車排気、家具の塗装面や絨毯などからの有機蒸気、明室の額縁内の発生ガスなどの環境中の酸化性雰囲気による酸化の受け易さの指標であって、オゾンガスによってこれらの酸化性雰囲気を代表させた指標である。

[0323] （第２の水溶性長波染料）

本発明のインクは、１分子中に２～４個の互いに共役するアゾ基を有する化合物を、第２の水溶性長波染料として含有する。これらの化合物は１種のみを使用してもよいし、２種以上を組み合わせてもよいが、着色バランスの観点からは、２種以上を組み合わせることが好ましい。更に、これらの化合物は塩の状態であることもでき、好ましい塩は、アルカリ金属塩（特に、リチウム、ナトリウム、カリウム）、アンモニウム及び置換アンモニウム塩（

(CH_3)₄N⁺のような4級アミンを含む)、並びにこれらの混合物である。特に好ましい塩は、ナトリウム、リチウム、アンモニア及び揮発性アミンであり、更に好ましくはリチウムである。

第2の水溶性長波染料としては、後述の一般式(DC-1)、(DF-1)、(DG-1)、(TA-4)、(TA-6)、(TB-1)、(TC-1)、(TC-2)、(TD-1)及び(QA-1)のいずれかで表される化合物であることが好ましく、一般式(DC-1)、(DF-1)、(DG-1)、(TA-4)、(TA-6)、(TB-1)、(TC-2)、(TD-1)及び(QA-1)のいずれかで表される化合物であることがより好ましく、一般式(DC-1)、(TA-4)、(TA-6)、(TB-1)、(TD-1)及び(QA-1)のいずれかで表される化合物であることがもっとも好ましい。

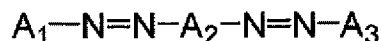
以下に、1分子中に2個の互いに共役するアゾ基を有する化合物(ジスアゾ化合物)、1分子中に3個の互いに共役するアゾ基を有する化合物(トリスアゾ化合物)、及び1分子中に4個の互いに共役するアゾ基を有する化合物(テトラキスアゾ化合物)についてそれぞれ説明する。

[0324] [1分子中に2個の互いに共役するアゾ基を有する化合物(ジスアゾ化合物)]

本発明に係る第2の水溶性長波染料として使用される、1分子中に2個の互いに共役するアゾ基を有する化合物は、一般的に下記一般式(A)で表される。

[0325] [化67]

一般式(A) :



[0326] 一般式(A)中、A₁、A₂及びA₃は、各々独立に、置換されていてもよい芳香族基又は置換されていてもよい複素環基を表す(A₁及びA₃は一価の基であり、A₂は二価の基である)。

[0327] 一般式(A)において、A₁、A₂、A₃は、それぞれ独立して、置換されて

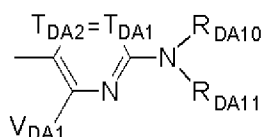
いてもよい芳香族基、又は置換されていてもよい複素環基を表す。芳香族環の例としてはベンゼン環やナフタレン環をあげることができ、複素環のヘテロ原子としてはN、O、及びSをあげることができる。複素環に脂肪族環、芳香族環又は他の複素環が縮合していてもよい。 A_1 、 A_2 、 A_3 で表される芳香族基及び複素環基は置換基を有していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であればいずれのものでよい。

また、 A_1 、及び A_2 の少なくとも一つは、好ましくは芳香族複素環基である。

[0328] A_3 は好ましくは芳香族複素環基であり、より好ましくは芳香族含窒素複素環基であり、更に好ましくはピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジンからなる基であり、特に好ましくは下記一般式(DA-1)で表される芳香族含窒素6員複素環基である。 A_3 が、下記一般式(DA-1)で表される芳香族含窒素6員複素環基である場合は、一般式(A)は後述の一般式(DA-2)に相当する。

[0329] [化68]

一般式(DA-1):



[0330] 一般式(DA-1)において、 T_{DA1} 及び T_{DA2} は、各々 $=CR_{DA12}-$ 及び $-CR_{DA13}=$ を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が $=CR_{DA12}-$ 又は $-CR_{DA13}=$ を表すが、各々 $=CR_{DA12}-$ 、 $-CR_{DA13}=$ を表すものがより好ましい。

R_{DA10} 、 R_{DA11} は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキル又はアリールスルホニル基、スルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。 R_{DA10} 、 R_{DA11} で表される好ましい置換基は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アル

キル又はアリールスルホニル基を挙げることができる。更に好ましくは水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキル又はアリールスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。各基は更に置換基を有していても良い。但し、 R_{DA10} 、 R_{DA11} が同時に水素原子であることはない。

[0331] V_{DA1} 、 R_{DA12} 、 R_{DA13} は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基、複素環アミノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキル若しくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキル及びアリールチオ基、複素環チオ基、アルキル及びアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、又はスルホ基を表し、各基は更に置換されていても良い。

[0332] V_{DA1} で表される置換基としては、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、複素環オキシ基、アミノ基（アニリノ基、複素環アミノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキル及びアリールチオ基、又は複素環チオ基が好ましく、更に好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基（アニリノ基、複素環アミノ基を含む）又はアシルアミノ基であり、中でも水素原子、アニリノ基、アシルアミノ基が最も好ましい。各基は更に置換基を有していても良い。

[0333] R_{DA12} 、 R_{DA13} で表される好ましい置換基は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基を挙げることができる。各基は更に置換基を有していても良い。

R_{DA12} と R_{DA10} 、あるいは R_{DA10} と R_{DA11} が結合して5又は6員環を形成しても良い。

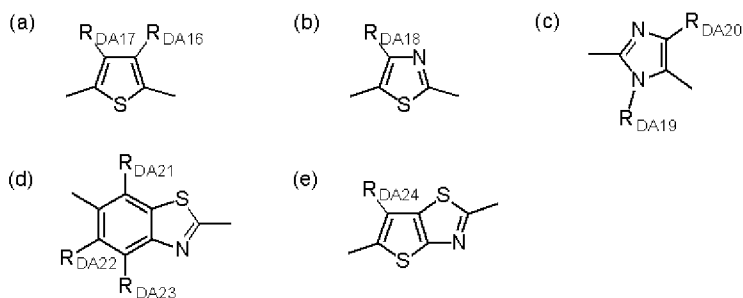
A_1 、 R_{DA12} 、 R_{DA13} 、 R_{DA10} 、 R_{DA11} 、 V_{DA1} で表される各置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、上記 V_{DA1} 、 R_{DA10} 、 R_{DA11} で挙げた置換基を挙げることができる。また、 A_1 、 R_{DA8} 、 R_{DA9} 、 R_{DA10} 、 R_{DA11} 、 V_{DA1} 上のいずれかの位置に置換基として更にイオン性親水性基を有することが好ましい。

置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基及び4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、及びスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基及びスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）及び有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジニウムイオン、テトラメチルホスホニウムイオン）が含まれる。

[0334] 一般式(A)又は一般式(DA-2)において、 A_2 が環構造であるときの好ましい複素環としてはチオフェン環、チアゾール環、イミダゾール環、ベンゾチアゾール環、チエノチアゾール環を挙げることができる。各複素環基は更に置換基を有していても良い。中でも下記一般式(a)から(e)で表されるチオフェン環、チアゾール環、イミダゾール環、ベンゾチアゾール環、チエノチアゾール環が好ましく、 A_2 が(a)で表されるチオフェン環又は(b)で表されるチアゾール環が最も好ましい。なお、 A_2 が(a)で表されるチオフェン環であり、 A_3 が前記一般式(DA-1)で表される構造である

ときは、一般式 (A) は後述の一般式 (DA-3) に相当することになる。

[0335] [化69]



[0336] 上記一般式 (a) から (e) において、 R_{DA16} から R_{DA24} は、一般式 (DA-1) における V_{DA1} 、 R_{DA12} 、 R_{DA13} と同義の置換基を表す。

A_2 は更に置換基を有していても良く、置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基 (シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基を含む)、アルケニル基 (シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む)、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ、アミノ基 (アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールアゾ基、ヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスホノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が例として挙げられる。

[0337] 上記の官能基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に上記の基で置換されていても良い。そのような置換基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、ア

ルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基などが挙げられる。

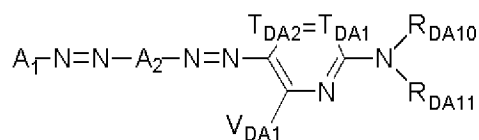
[0338] 上記一般式 (a) から (e) において、これらのヘテロ環上の置換基同士が結合することで、炭化水素環又はヘテロ環との縮合環を形成しても良く、更に縮合環上に置換基を有していてもよい。含窒素ヘテロ環の場合には、窒素原子は4級化されていてもよい。また、互変異性となり得るヘテロ環については、互変異性体の1つのみを記載している場合でも、他の互変異性体も合わせて含まれる。

[0339] また、Het は、芳香族複素環基を表すが、芳香族含窒素複素環基であることが好ましく、ピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジンからなる基であることが好ましく、更に一般式(DA-1)であることが更に好ましい。一般式(DA-1)における T_{DA1} 、 T_{DA2} 、 R_{DA10} 、 R_{DA11} 、 V_{DA1} はA₃の好ましい複素環基の項で記載した定義、例、及び好ましいものがそのまま適用される。

[0340] 本発明において、前記一般式（A）で表される染料が、下記一般式（DA-2）で表される染料であることが好ましい。

〔0341〕 〔化70〕

一般式(DA-2):



「0342」 上記一般式 (DA-2) 中、

A_1 及び A_2 は、前記一般式 (A) におけるものと同義であり、好ましい範囲も同様である。

T_{DA1} 及び T_{DA2} は、各々 $=CR_{DA12}-$ 及び $-CR_{DA13}=$ を表すか、あるいは
 いはいずれか一方が窒素原子、他方が $=CR_{DA12}-$ 又は $-CR_{DA13}=$ を表す
 。

V_{DA1} 、 R_{DA12} 及び R_{DA13} は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基

、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基、複素環アミノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキル若しくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキル及びアリールチオ基、複素環チオ基、アルキル及びアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、又はスルホ基を表し、各基は更に置換されていても良い。

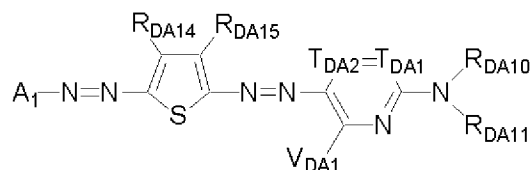
R_{DA10} 、 R_{DA11} は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキル又はアリールスルホニル基、スルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。但し、 R_{DA10} 、 R_{DA11} が同時に水素原子であることはない。

また、 R_{DA12} と R_{DA10} 、あるいは R_{DA10} と R_{DA11} が結合して5又は6員環を形成しても良い。

[0343] 更に、前記一般式（DA-2）で表される染料が、下記一般式（DA-3）又は（DA-3-2）で表される染料であることが好ましい。

[0344] [化71]

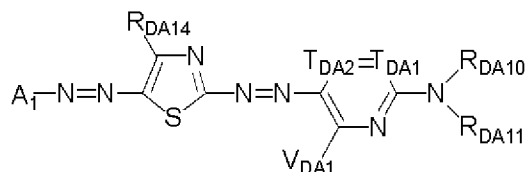
一般式(DA-3):



[0345]

[化72]

一般式(DA-3-2):



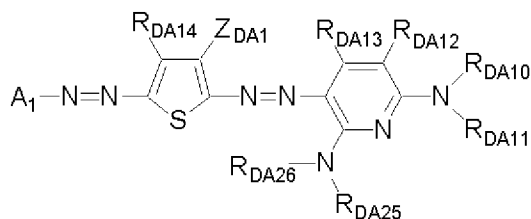
[0346] 上記一般式(DA-3)及び(DA-3-2)中、

R_{DA14} 及び R_{DA15} は、一般式(DA-2)の R_{DA12} と同義である。 A_1 、 R_{DA10} 、 R_{DA11} 、 T_{DA1} 、 T_{DA2} 、及び V_{DA1} は一般式(DA-2)におけるものと同義である。

[0347] 本発明において、特に好ましい構造は、下記一般式(DA-4)又は一般式(DA-4-2)で表されるものである。

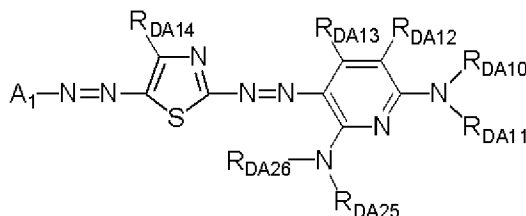
[0348] [化73]

一般式(DA-4):



[0349] [化74]

一般式(DA-4-2):



[0350] 式中、 A_1 は一般式(DA-2)におけるものと同義である。 Z_{DA1} はハメットの置換基定数 σ_p が0.20以上の電子求引性基を表す。 Z_{DA1} は、 σ_p が0.30以上の電子求引性基であるのが好ましく、0.45以上の電子求引性基が更に好ましく、0.60以上の電子求引性基が特に好ましいが、1.0を超えないことが望ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子求引性置換基を挙げることができるが、中でも、炭素数2~20のア

シル基、炭素数 2 ～ 20 のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1 ～ 20 のアルキルスルホニル基、炭素数 6 ～ 20 のアリースルホニル基、炭素数 1 ～ 20 のカルバモイル基及び炭素数 1 ～ 20 のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数 1 ～ 20 のアルキルスルホニル基、炭素数 6 ～ 20 のアリースルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

[0351] R_{DA10} 、 R_{DA11} 、 R_{DA12} 、 R_{DA13} は、一般式 (DA-2) と同義である。 R_{DA25} 、 R_{DA26} は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキル及びアリースルホニル基、又はスルファモイル基を表す。中でも、水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキル若しくはアリースルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環基が特に好ましい。

一般式 (DA-4)、(DA-4-2) 中、 R_{DA14} は一般式 (DA-3) における R_{DA14} (一般式 (DA-2) の R_{DA12}) と同義であり、芳香族基、複素環基、アルキル基が好ましく、芳香族基が更に好ましく、置換基を有しても良いフェニル基、置換基を有しても良いナフチル基が更に好ましい。

[0352] 一般式 (DA-4)、(DA-4-2) で説明した各基は更に置換基を有していても良い。これらの各基が更に置換基を有する場合、該置換基としては、一般式 (DA-2) で説明した置換基、 V_{DA1} 、 R_{DA10} 、 R_{DA11} で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

[0353] ハメット置換基定数 σ_p 値が 0.60 以上の電子求引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基 (例えばメチルスルホニル基、アリースルホニル基 (例えばフェニルスルホニル基)) を例として挙げるができる。

ハメット σ_p 値が 0.45 以上の電子求引性基としては、上記に加えアシル基 (例えばアセチル基)、アルコキシカルボニル基 (例えばドデシルオキシカルボニル基)、アリアルオキシカルボニル基 (例えば、*m*-クロロフェ

ノキシカルボニル)、アルキルスルフィニル基(例えば、*n*-プロピルスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例えばフェニルスルフィニル)、スルファモイル基(例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N,N*-ジメチルスルファモイル)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメチル)を挙げることができる。

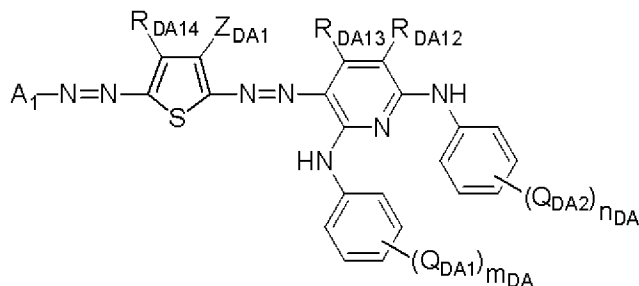
ハメット置換基定数 σ_p 値が0.30以上の電子求引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイル基(例えば、*N*-エチルカルバモイル、*N,N*-ジブチルカルバモイル)、ハロゲン化アルコキシ基(例えば、トリフロロメチルオキシ)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、ペンタフロロフェニルオキシ)、スルホニルオキシ基(例えばメチルスルホニルオキシ基)、ハロゲン化アルキルチオ基(例えば、ジフロロメチルチオ)、2つ以上の σ_p 値が0.15以上の電子求引性基で置換されたアリール基(例えば、2,4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル)、及びヘテロ環(例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル)を挙げることができる。

σ_p 値が0.20以上の電子求引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

[0354] 本発明において、前記一般式(DA-4)又は一般式(DA-4-2)で表される染料は、下記一般式(DA-4')又は一般式(DA-4'-2)で表されるものであることも好ましい。

[0355] [化75]

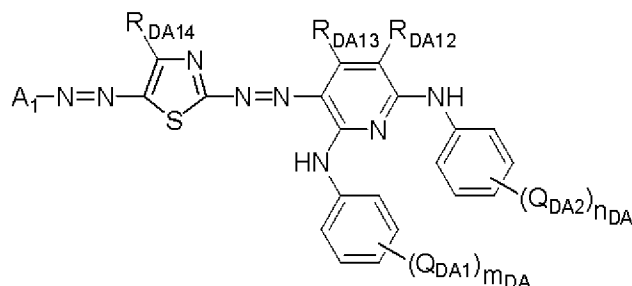
一般式(DA-4'):



[0356]

[化76]

一般式(DA-4'-2):



[0357] 一般式(DA-4')及び(DA-4'-2)中、 A_1 、 Z_{DA1} 、 R_{DA12} 、 R_{DA13} 、 R_{DA14} は、前記一般式(DA-4)及び(DA-4-2)におけるものと同義であり、好ましい範囲も同様である。

Q_{DA1} 、 Q_{DA2} はイオン性親水性基を表し、特に好ましくは、スルホ基又はカルボキシル基であり、 m_{DA} 及び n_{DA} はそれぞれ独立に、1～3の整数を表す。好ましくは、 A_1 は、1価の芳香族環を表し、特に好ましくはベンゼン環又はナフタレン環である。

[0358] 前記一般式(DA-2)で表されるアゾ色素として特に好ましい置換基の組み合わせは、 R_{DA10} 及び R_{DA11} として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、更に好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、 R_{DA10} 及び R_{DA11} が共に水素原子であることは無い。

V_{DA1} として、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アミノ基、アシルアミノ基であり、更に好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アシルアミノ基であり、もっとも好ましくは水素原子、アミノ基、アシルアミノ基である。

A_1 のうち、好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、イミダゾール環、ピラゾール環であり、最も好ましくはベンゼン環、ナフタレン環である。

T_{DA1} 及び T_{DA2} が、それぞれ $=CR_{DA12}-$ 、 $-CR_{DA13}=$ であり、 R_{DA1}

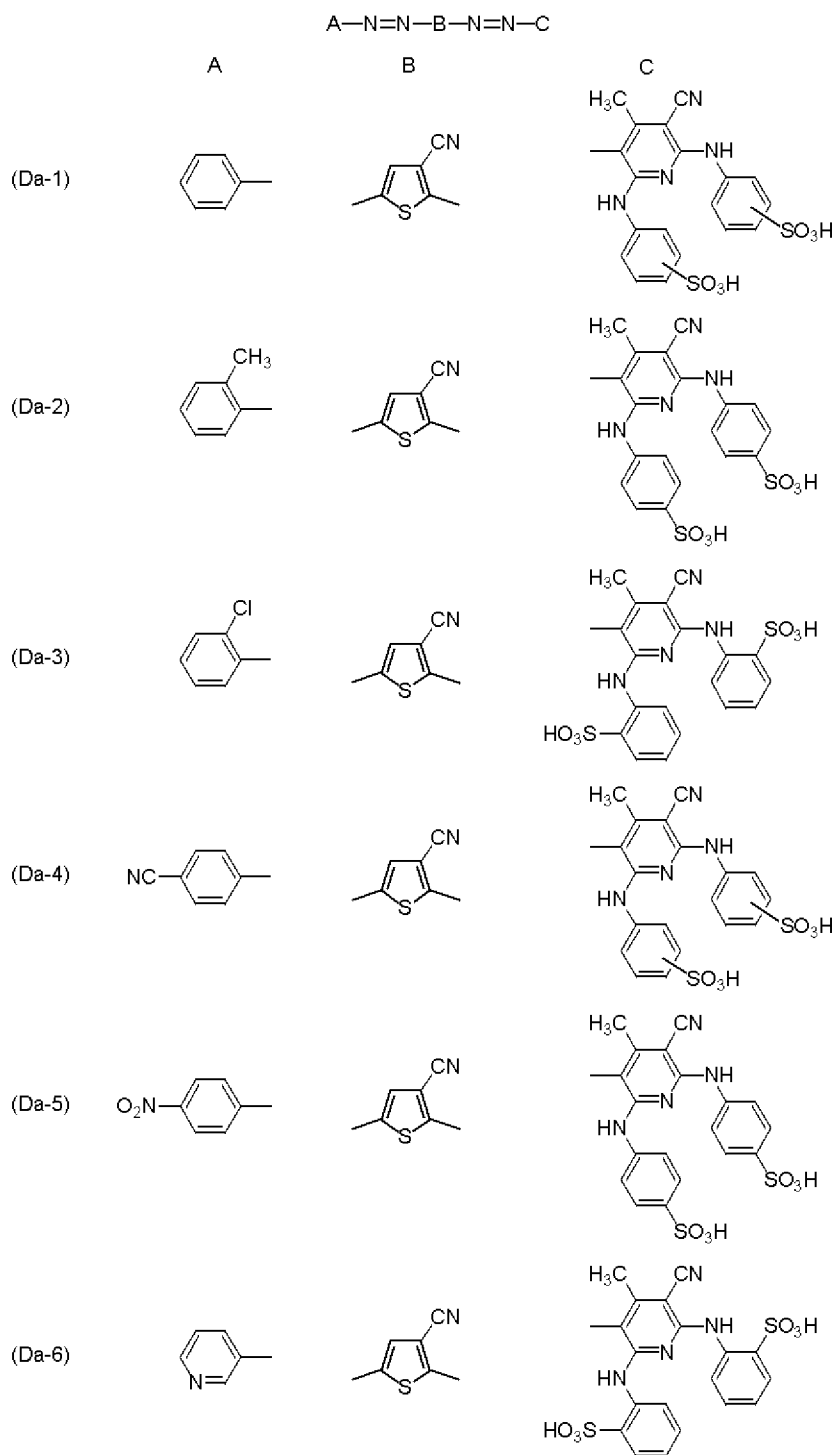
2、 R_{DA13} は、各々好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基であり、更に好ましくは水素原子、アルキル基、カルボキシ基、シアノ基、カルバモイル基である。

[0359] なお、前記一般式(DA-2)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

[0360] 前記一般式(A)又は(DA-2)で表されるアゾ色素の具体例を以下に示すが、本発明に用いられるアゾ色素は、下記の例に限定されるものではなく、またカルボキシ基、ホスホ基及びスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)及び有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジニウムイオン、テトラメチルホスホニウムイオン)が含まれる。これらの中でもアンモニウムイオン、有機カチオン、リチウムイオンの場合が好ましく、リチウムイオンが最も好ましい。

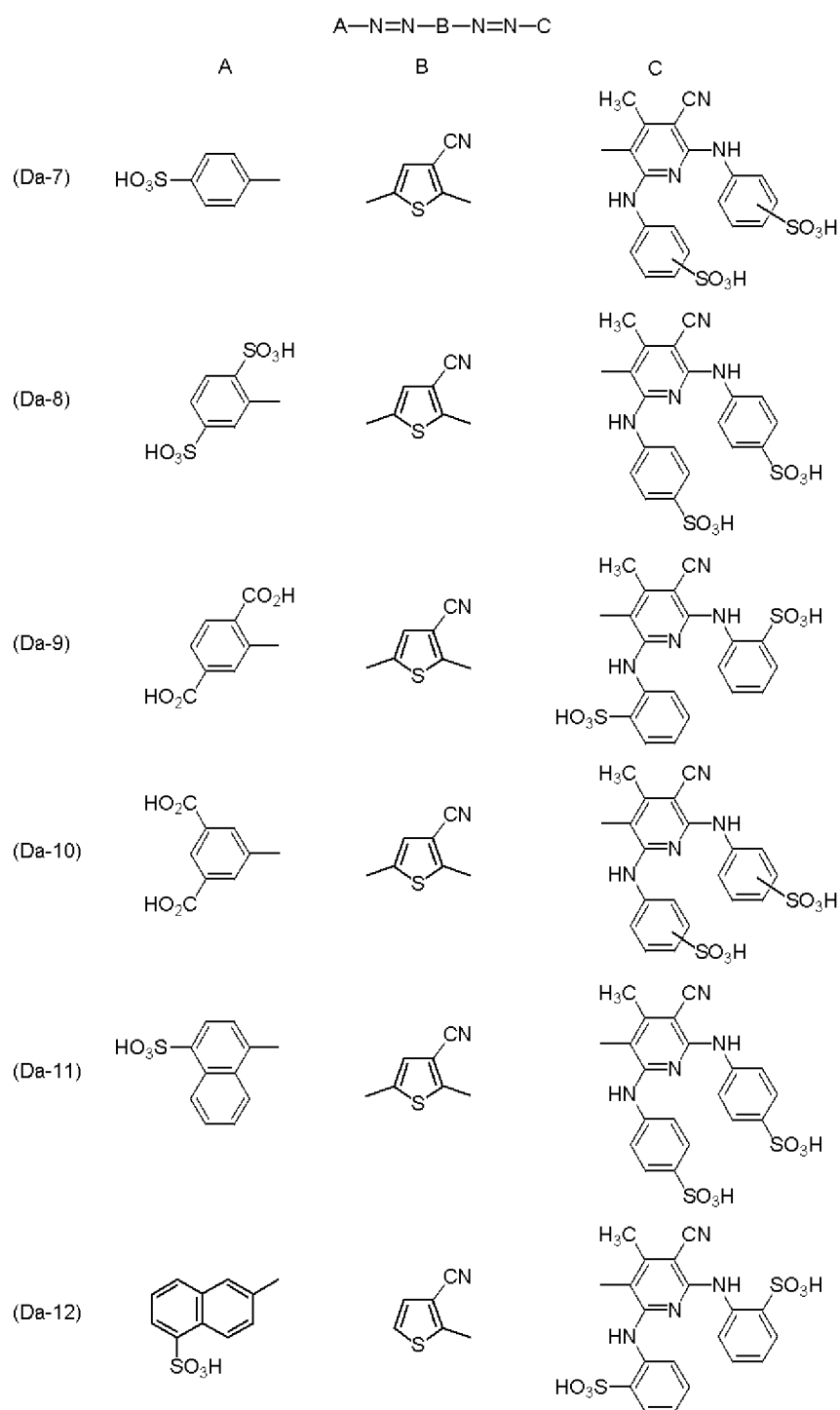
[0361]

[化77]



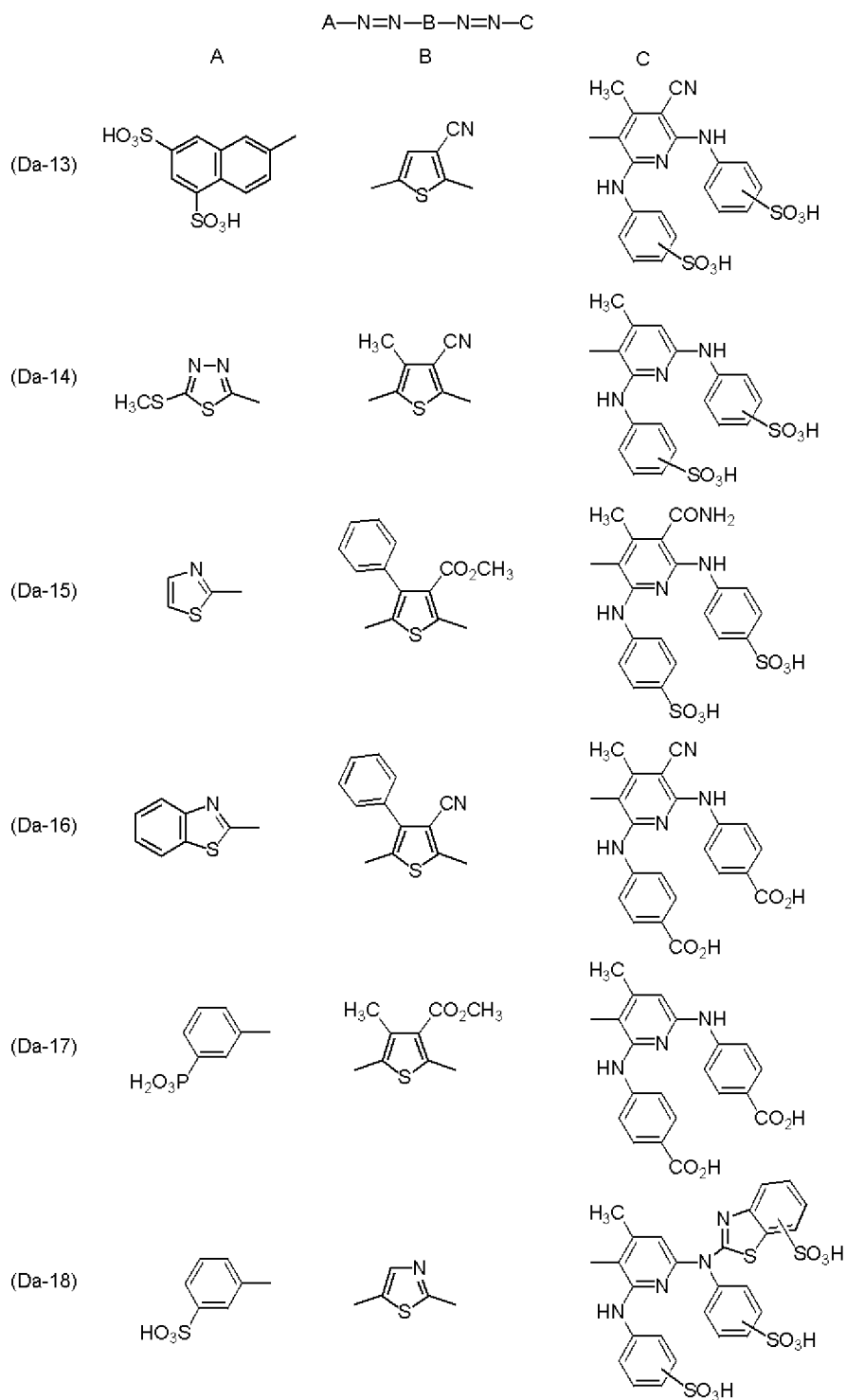
[0362]

[化78]



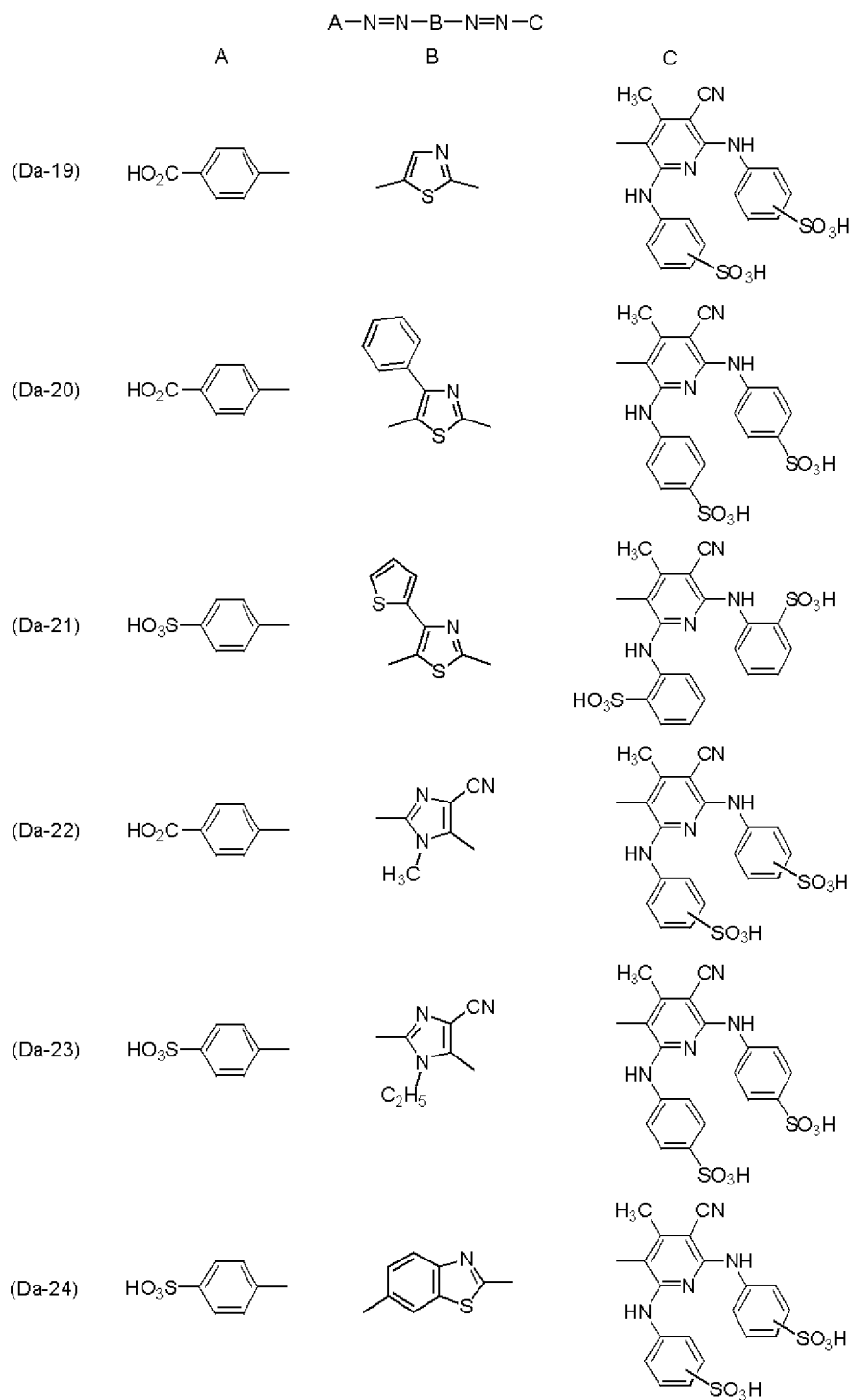
[0363]

[化79]



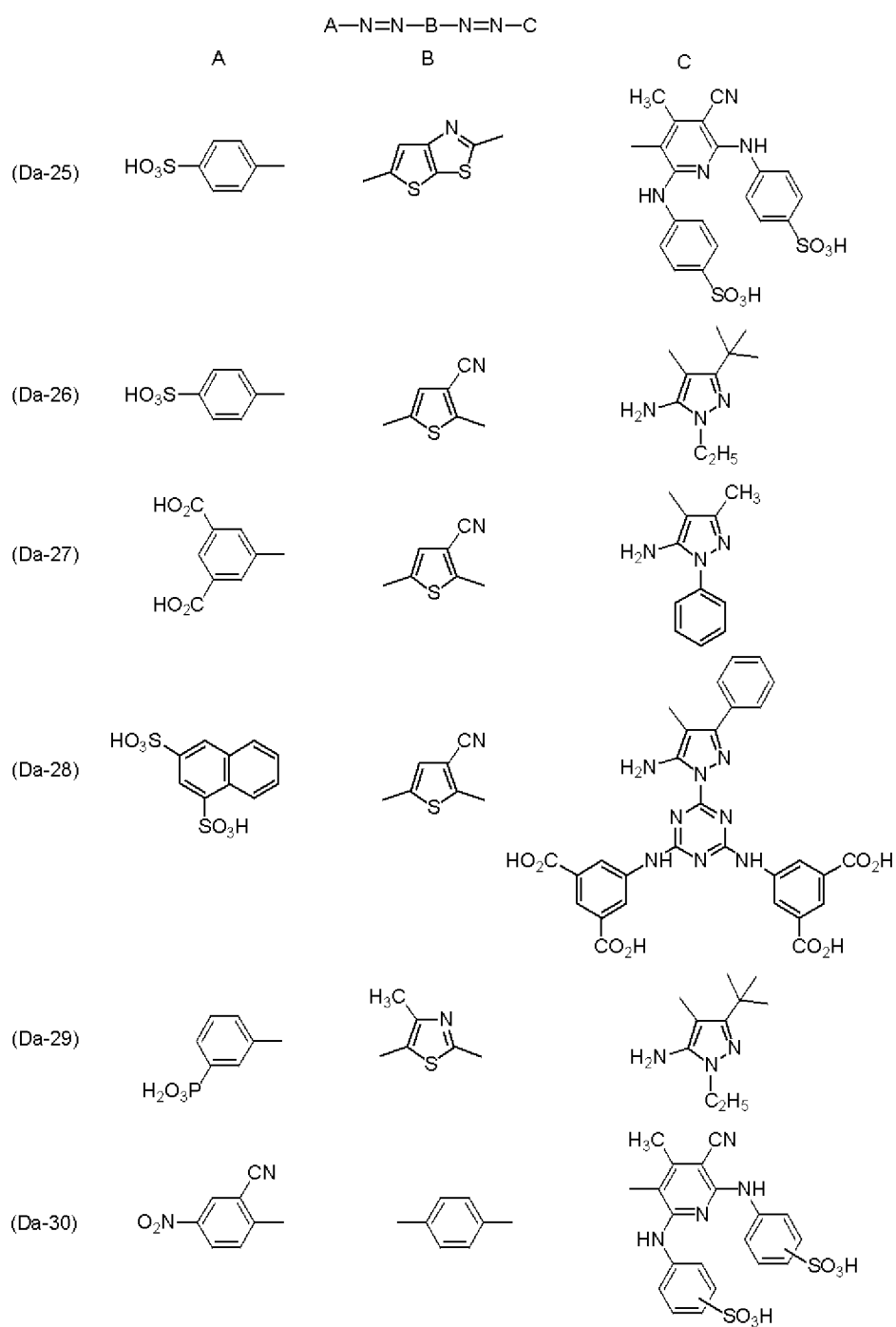
[0364]

[化80]



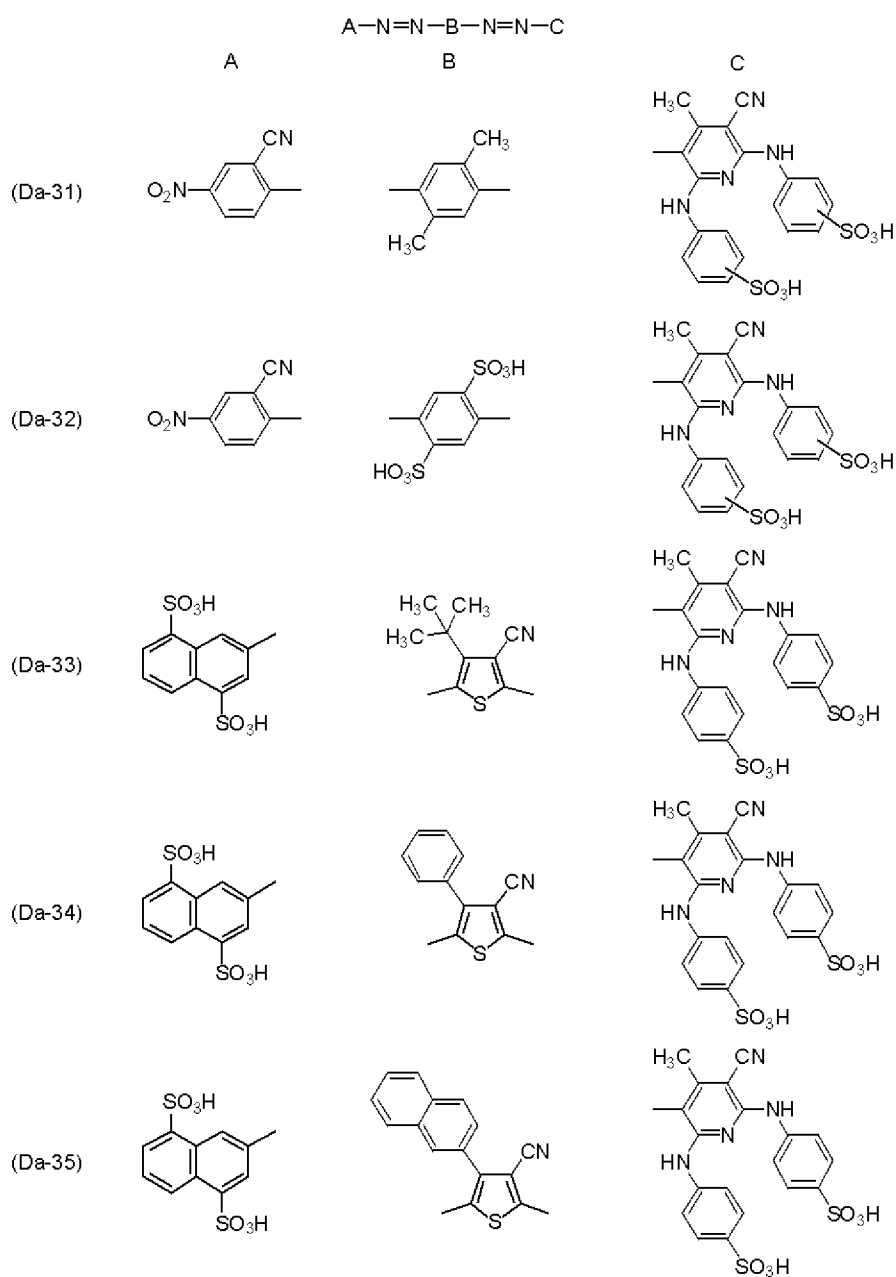
[0365]

[化81]



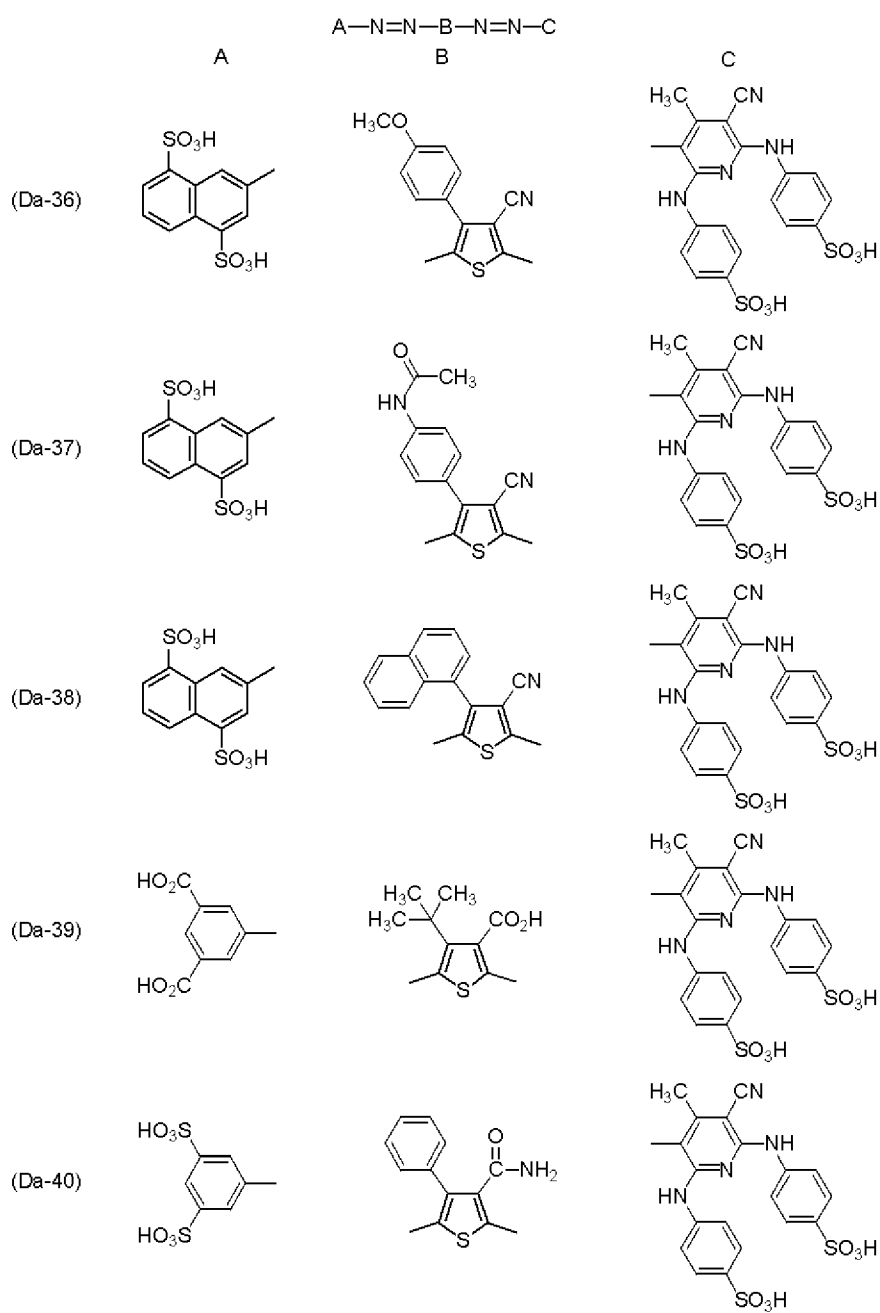
[0366]

[化82]



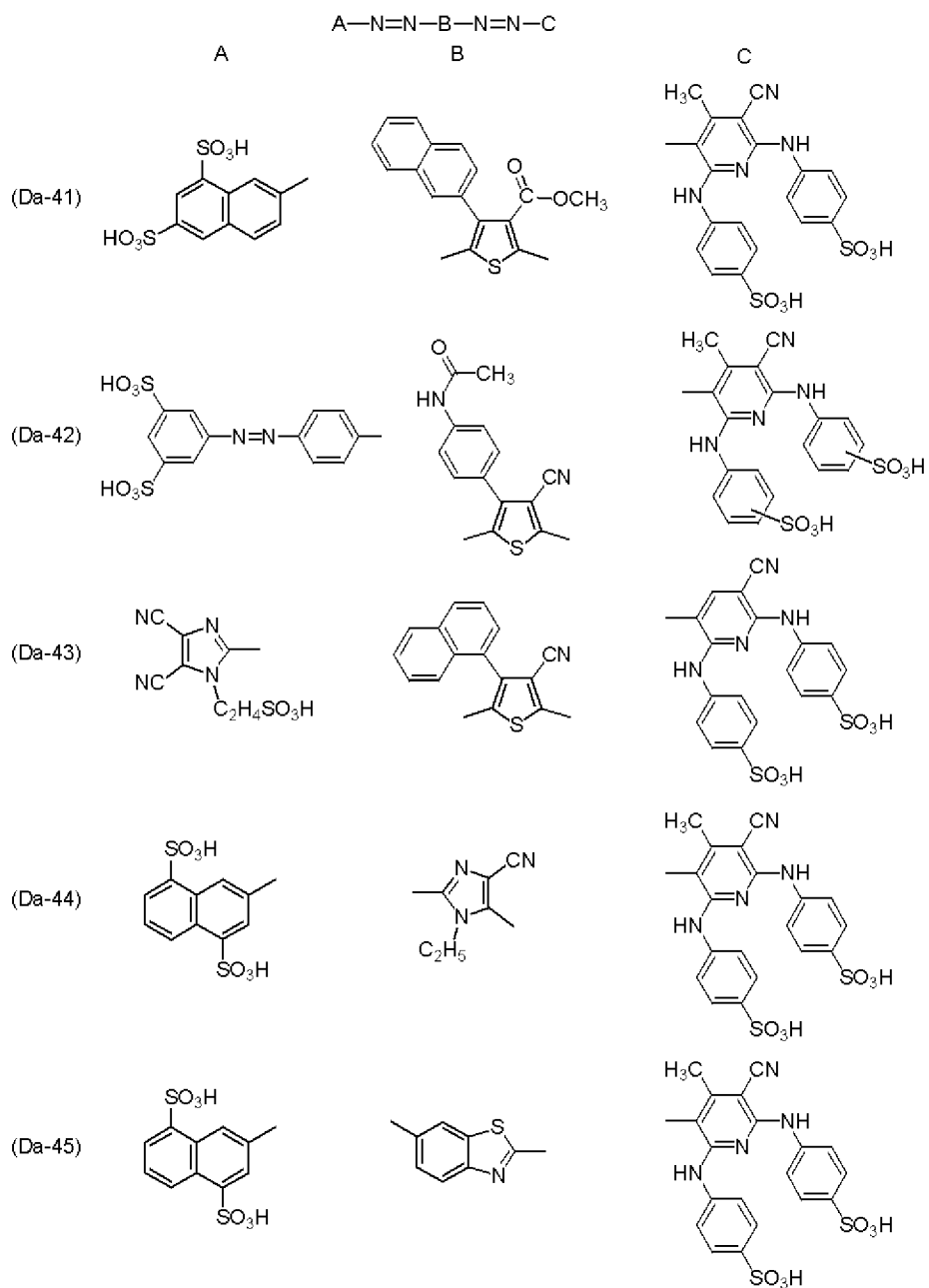
[0367]

[化83]



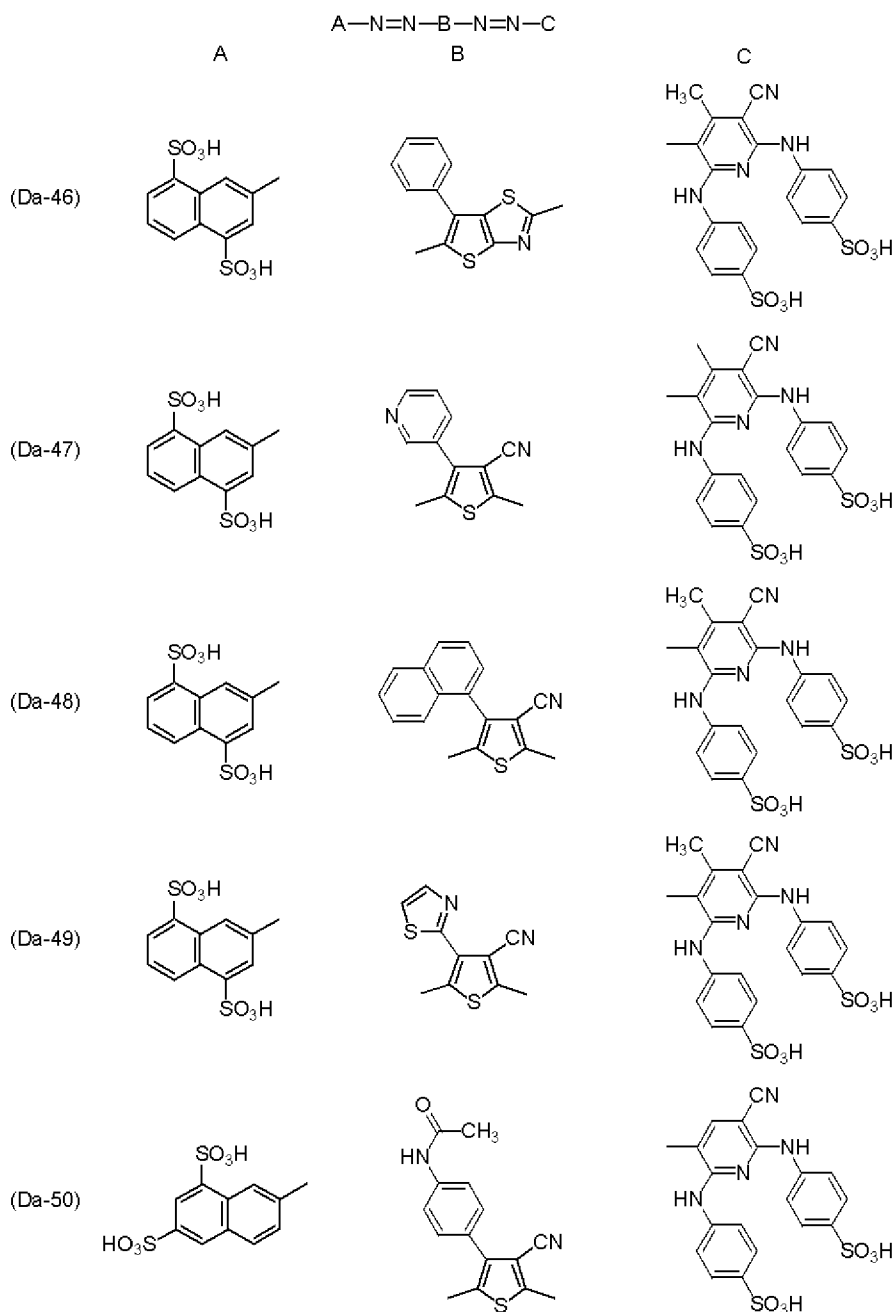
[0368]

[化84]



[0369]

[化85]



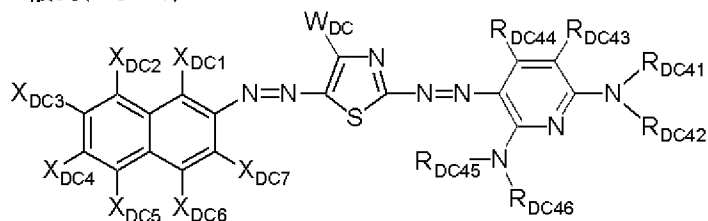
[0370] 本発明において、前記一般式（A）で表される染料が、下記一般式（D C-1）で表される染料であることも好ましい。

下記一般式では染料を遊離の酸の構造で示すが、実際の使用にあたっては塩の形で用いても良いことは言うまでもない。

[0371]

[化86]

一般式(DC-1):



[0372] 上記一般式(DC-1)中、 W_{DC} 、 R_{DC43} 及び R_{DC44} は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、及びヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、ヘテロ環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ヘテロ環スルフィニル基、スルファモイル基、又はスルホ基を表し、各基は更に置換されていても良い。 R_{DC41} 、 R_{DC42} 、 R_{DC45} 及び R_{DC46} は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。但し、 R_{DC41} 、 R_{DC42} が同時に水素原子であることはない。また、 R_{DC43} と R_{DC41} 、 R_{DC41} と R_{DC42} あるいは R_{DC45} と R_{DC46} が結合して5又は6員環を形成しても良い。 X_{DC1} 、 X_{DC2} 、 X_{DC3} 、 X_{DC4} 、 X_{DC5} 、 X_{DC6} 及び X_{DC7} は、一価の基を表す。ただし

、一般式 (DC-1) は少なくともひとつのイオン性親水性基を含む。

[0373] 本発明の一般式 (DC-1) について詳細に説明する。

[0374] 一般式 (DC-1) において、好ましい X_{DC1} 、 X_{DC2} 、 X_{DC3} 、 X_{DC4} 、 X_{DC5} 、 X_{DC6} 及び X_{DC7} は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～4 のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキル及びアリールチオ基、ヘテロ環チオ基を表し、各基は更に置換されていても良い。

[0375] 好ましい X_{DC1} 、 X_{DC2} 、 X_{DC3} 、 X_{DC4} 、 X_{DC5} 、 X_{DC6} 及び X_{DC7} は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～4 のアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基を表し、その中でも水素原子、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基が好ましく、特に置換基を有するアミノ基が好ましく、イオン性親水性基を置換基として有するアリール基で置換したアミノ基（置換アニリノ基等）が最も好ましい。

[0376] 一般式 (DC-1) において好ましい W_{DC} は、置換フェニル基、置換又は無置換のナフチル基、置換又は無置換のヘテロ環基（例えばピロール環、チオフェン環、イミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ピリジン環又はピリダジン環）であり、特に好ましくは、置換フェニル基（特にパラ位置換のフェニル基）、置換又は無置換の β -ナフチル基、ピリジン環又はチアゾール環である。 W_{DC} が更に有することができる置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルアミド基、ハロゲン基、スルホ基（それらの塩を含む）又はカルボキシ基（それらの塩を含む）が好ましい。

[0377] 一般式 (DC-1) において、 R_{DC41} 、 R_{DC42} は、各々独立に、水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキル又はアリールスルホニル基、スルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良いが、その中でも水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキル又はアリールスルホニル基が好ましく、更に水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましく、特に水素原子、置換基を有するアリール基、置換基を有するヘテロ環基が好ましく、水素原子、置換基を有するアリール基が最も好ましい。但し、 R_{DC41} 、 R_{DC42} が同時に水素原子であることはない。また、 R_{DC43} と R_{DC41} 、 R_{DC41} と R_{DC42} あるいは R_{DC45} と R_{DC46} が結合して 5 又は 6 員環を形成しても良い。

[0378] 一般式 (DC-1) において、 R_{DC45} 、 R_{DC46} は R_{DC41} 、 R_{DC42} と同義であり、好ましい例も同じである。

[0379] 一般式 (DC-1) におけるイオン性親水性基としては、スルホ基、カルボキシ基、ホスホノ基、及び 4 級アンモニウム基等が含まれる。イオン性親水性基としてはカルボキシ基、ホスホノ基、及びスルホ基が好ましく、中でもカルボキシ基、スルホ基が好ましく、水溶媒への溶解性を高める観点からスルホ基がもっとも好ましい。カルボキシ基、ホスホノ基、及びスルホ基は塩の状態であっても良く、前記水溶性基と反対の電荷を持ち、塩（イオン対）を形成するイオン（以下、対塩若しくは対イオンと記す）の例には、アンモニウム、アルカリ金属（例、リチウム、ナトリウム、カリウム）及び有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウム、テトラメチルグアニジニウム、テトラメチルホスホニウム）などが含まれる。対イオンとしてはアンモニウム、リチウム、ナトリウム、及びカリウムの各々のイオンが好ましく、中でもナトリウムイオン及びリチウムイオンとすることがより好ましく、リチウムイオンであることが最も好ましい。

[0380] 本発明の一般式 (DC-1) で表される化合物として特に好ましい組み合

わせは、以下の (a) ~ (e) を含むものである。

[0381] (a) X_{DC1} 、 X_{DC2} 、 X_{DC3} 、 X_{DC4} 、 X_{DC5} 、 X_{DC6} 及び X_{DC7} は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基（それらの塩を含む）、カルボキシル基（それらの塩を含む）、水酸基（塩でもよい）、ホスホノ基（塩でもよい）又は 4 級アンモニウムであり、その中でも水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、スルホ基（それらの塩を含む）、カルボキシル基（それらの塩を含む）、水酸基（塩でもよい）（それらの塩を含む）が好ましく、更に水素原子、スルホ基（それらの塩を含む）、カルボキシル基（それらの塩を含む）が好ましく、特に X_{DC1} 、 X_{DC2} 、 X_{DC3} 、 X_{DC4} 、 X_{DC5} 、 X_{DC6} 及び X_{DC7} のうち少なくとも 1 つがスルホ基（それらの塩を含む）又はカルボキシル基（それらの塩を含む）であることが好ましい。

[0382] (b) 好ましい W_{DC} は、置換フェニル基、置換又は無置換のナフチル基、置換又は無置換のヘテロ環基（例えばピロール環、チオフェン環、イミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ピリジン環又はピリダジン環）であり、特に好ましくは、置換フェニル基（特にパラ位置換のフェニル基）、置換又は無置換の β -ナフチル基、ピリジン環又はチアゾール環である。

[0383] (c) R_{DC41} 、 R_{DC42} は、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキル又はアリールスルホニル基が好ましく、更に水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましく、特に水素原子、置換基を有するアリール基、置換基を有するヘテロ環基が好ましく、水素原子、置換基を有するアリール基が最も好ましい。但し、 R_{DC41} 、 R_{DC42} が同時に水素原子であることはない。また、 R_{DC43} と R_{DC41} 、あるいは R_{DC41} と R_{DC42} が結合して 5 又は 6 員環を形成しても

良い。

[0384] (d) R_{DC43} 及び R_{DC44} の好ましい例は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、及びヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキル若しくはアリールスルホニルアミノ基、ヘテロ環スルホニルアミノ基を表し、各基は更に置換されていても良い。

[0385] 更に好ましい R_{DC43} は、水素原子、ハロゲン原子、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基を表し、その中でもシアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基が好ましく、特にシアノ基が最も好ましい。

[0386] 更に好ましい R_{DC44} は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～4 のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、及びヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキル若しくはアリールスルホニルアミノ基、ヘテロ環スルホニルアミノ基を表し、その中でも水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～4 のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基が好ましく、特に、メチル基が最も好ましい。

[0387] (e) R_{DC45} 、 R_{DC46} は、水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキル又はアリールスルホニル基が好ましく、更に水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましく、特に水素原子、置換基を有するアリール基、置換基を有するヘテ

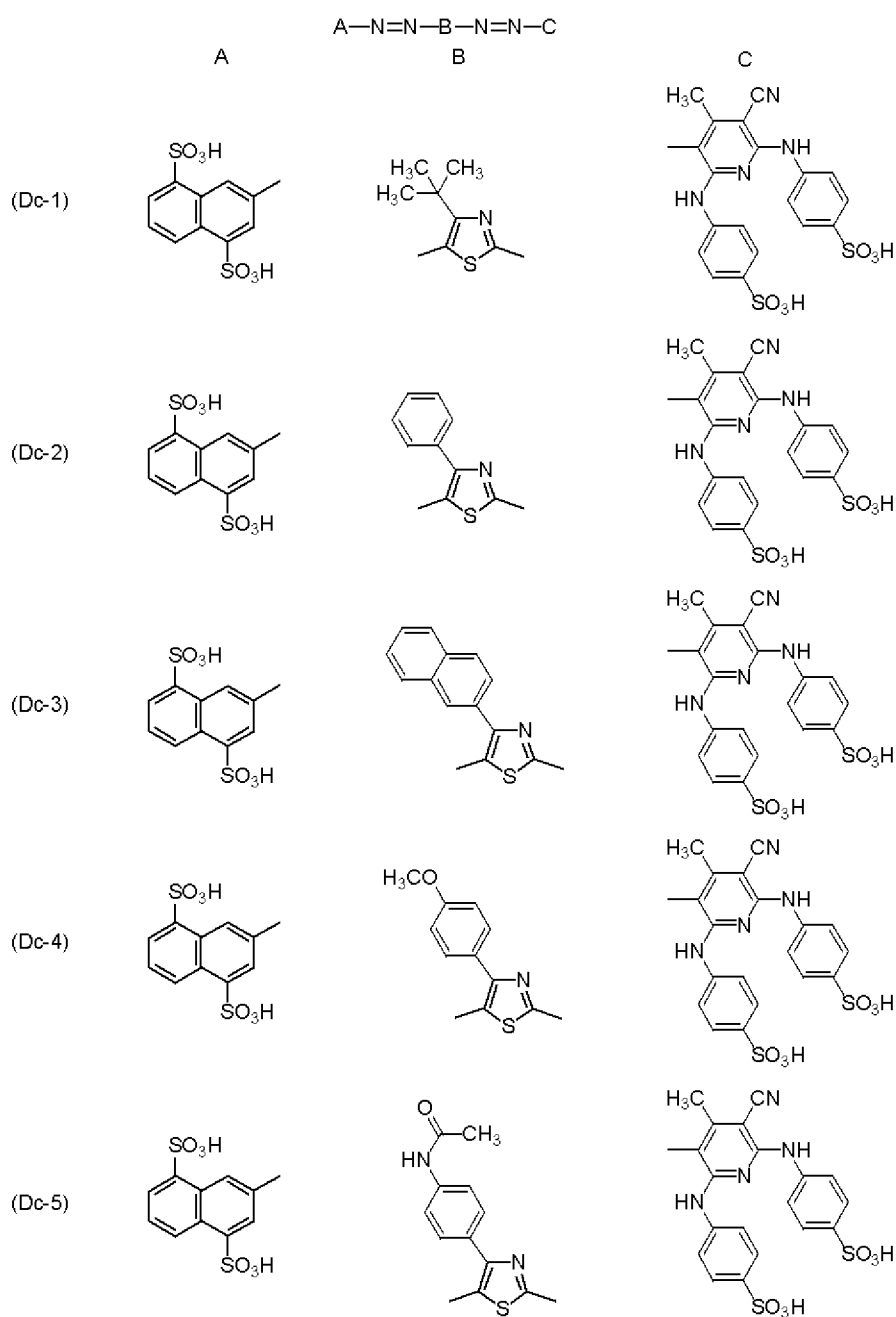
口環基が好ましく、水素原子、置換基を有するアリール基が最も好ましい。
但し、 R_{DC45} 、 R_{DC46} が同時に水素原子であることはない。また、 R_{DC45}
と R_{DC46} が結合して5又は6員環を形成しても良い。

[0388] 本発明の一般式(DC-1)で表される色素の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

[0389] 一般式(DC-1)で表されるアゾ染料の具体例を以下に示すが、本発明は、下記の例に限定されるものではなく、また下記の具体例中でカルボキシル基、ホスホノ基及びスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)及び有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジニウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。これらの中でもアンモニウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンの場合が好ましく、リチウムイオンが最も好ましい。

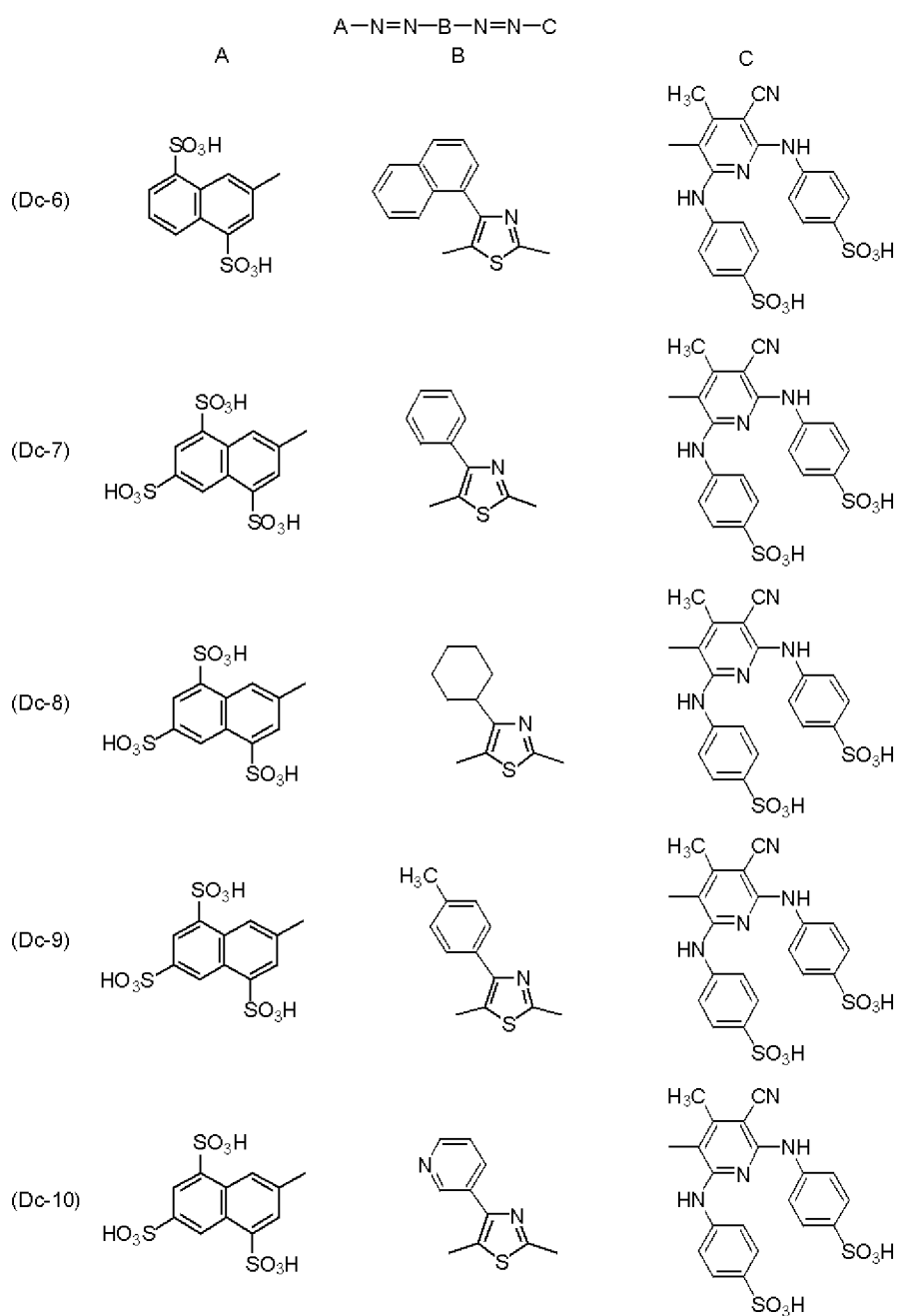
[0390]

[化87]



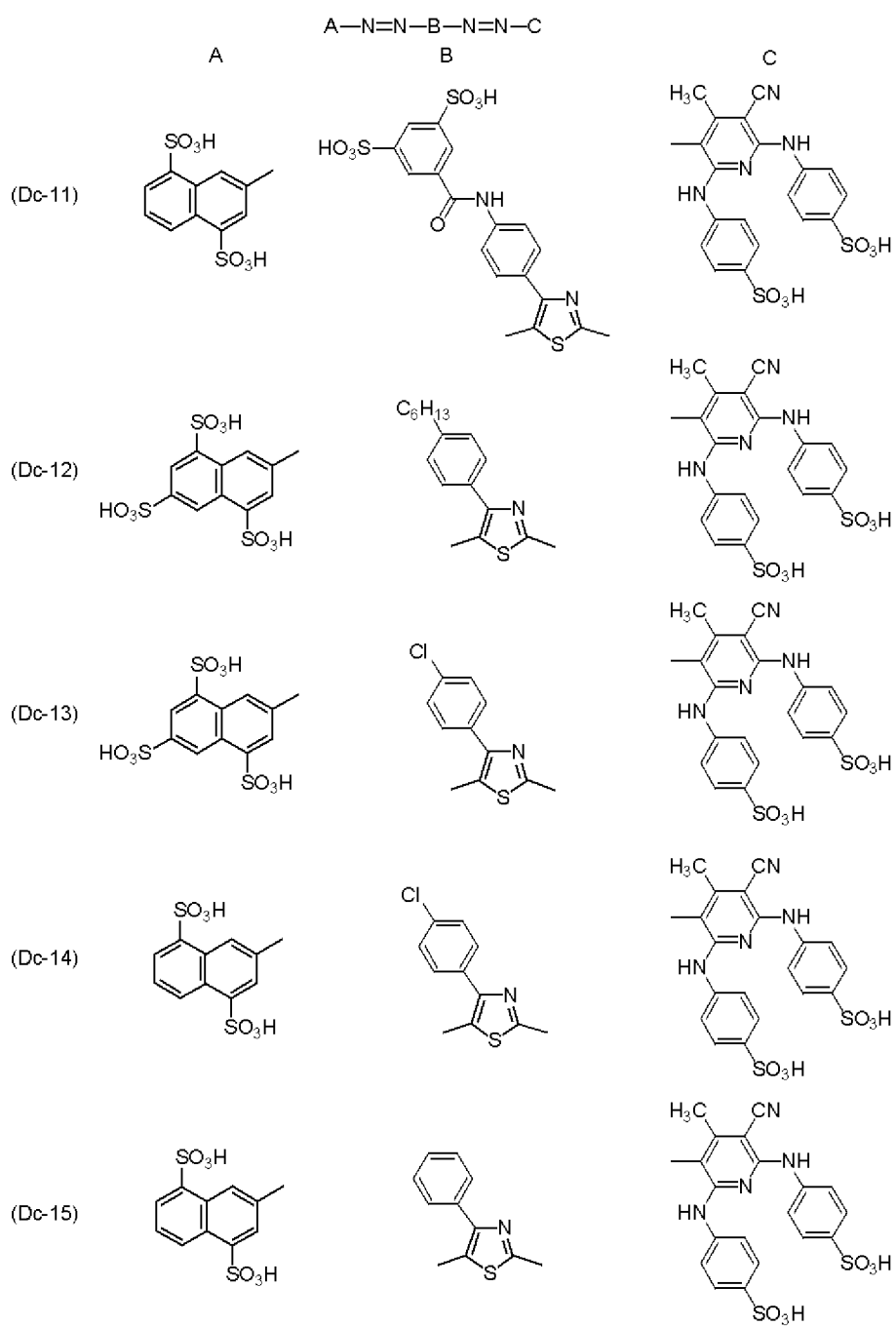
[0391]

[化88]



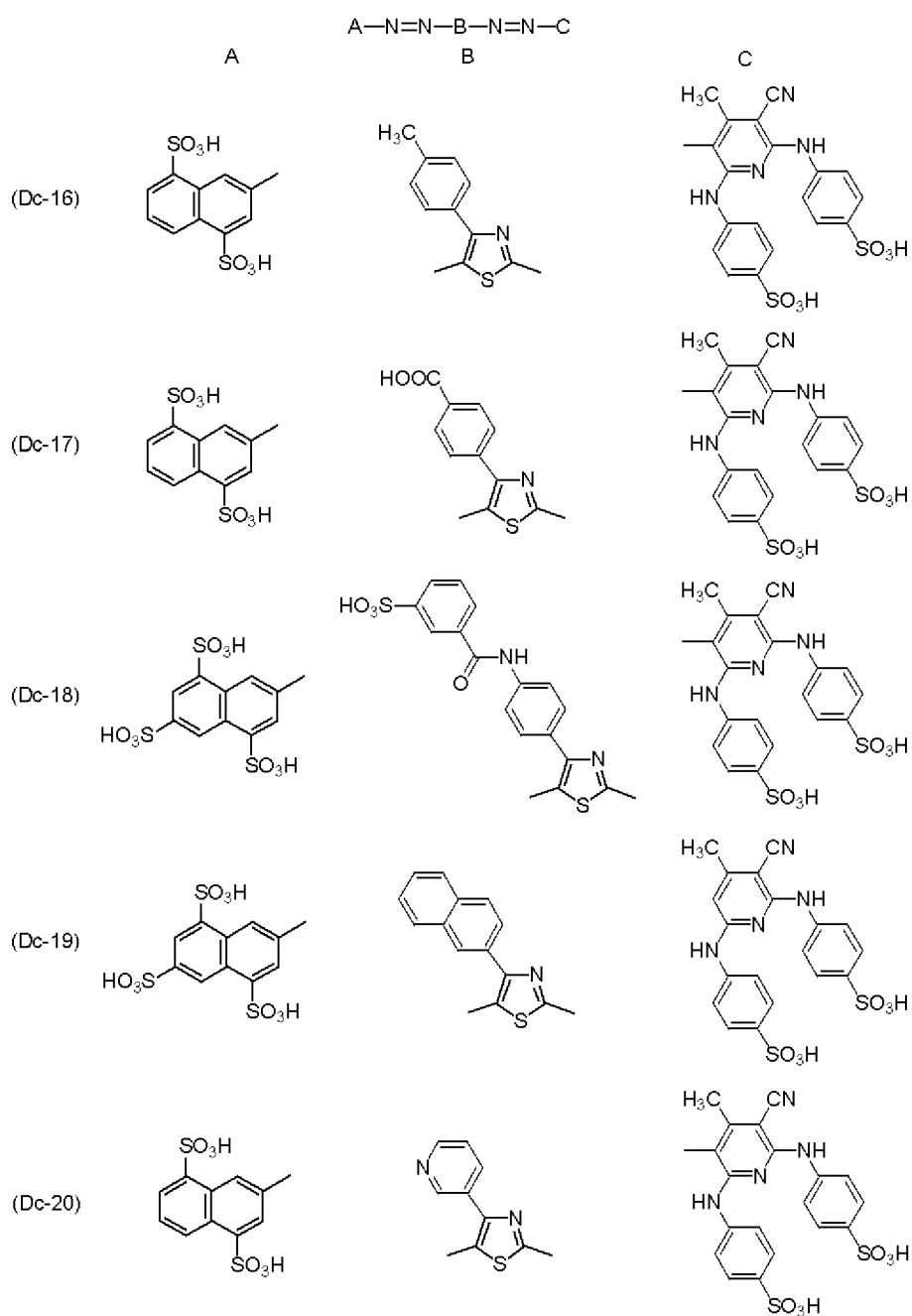
[0392]

[化89]



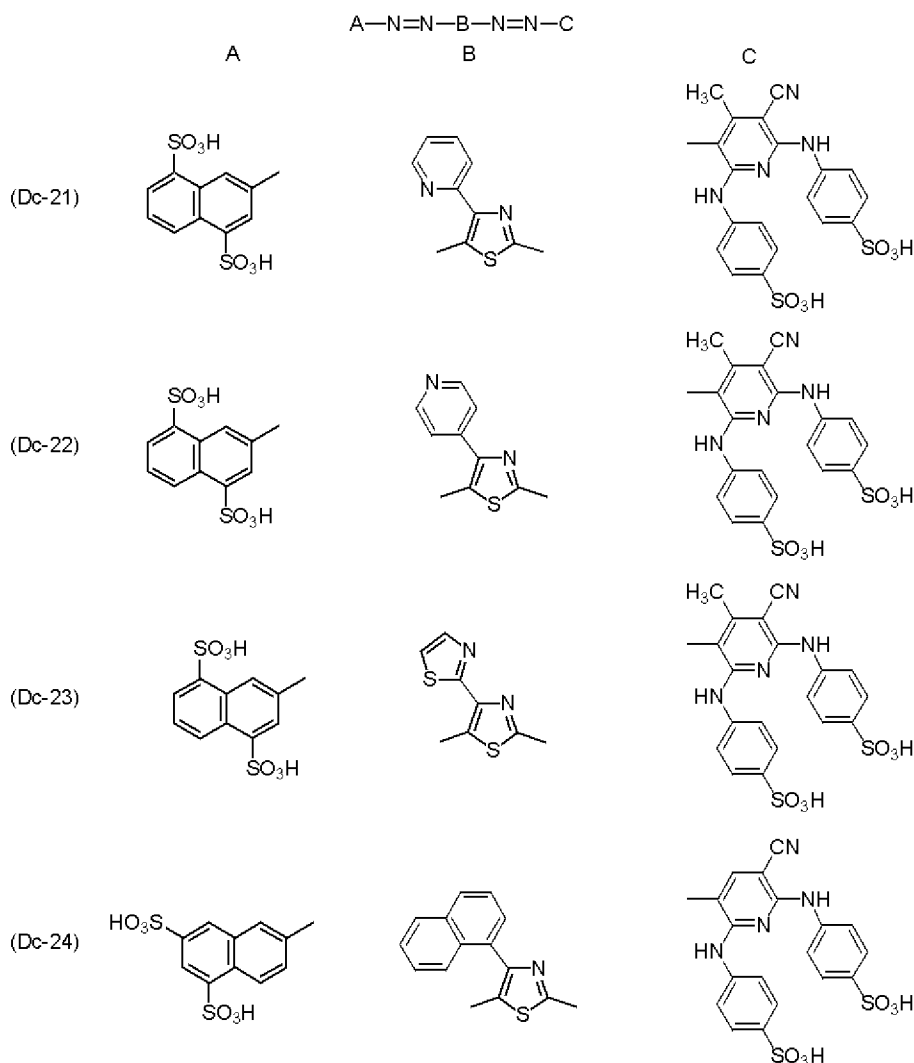
[0393]

[化90]



[0394]

[化91]

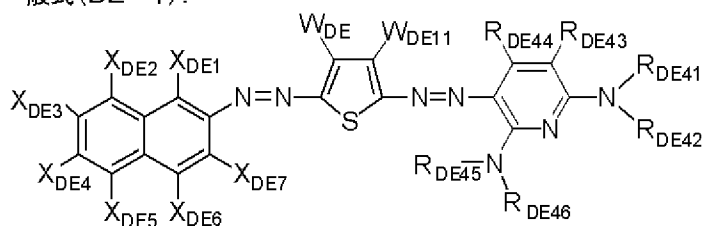


[0395] 本発明において、前記一般式（A）で表される染料が、下記一般式（DE-1）で表される染料であることも好ましい。

下記一般式では染料を遊離の酸の構造で示すが、実際の使用にあたっては塩の形で用いても良いことは言うまでもない。

[0396] [化92]

一般式（DE-1）:



[0397] 一般式（DE-1）中、 W_{DE} 、 R_{DE43} 、 R_{DE44} 、 X_{DE1} 、 X_{DE2} 、 X_{DE3}

、 X_{DE4} 、 X_{DE5} 、 X_{DE6} 及び X_{DE7} は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、ヘテロ環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ヘテロ環スルフィニル基、スルファモイル基、又はスルホ基を表し、各基は更に置換されていても良い。本願明細書において、上記アミノ基とは、水素原子が置換されていないアミノ基の他、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含む意味である。

R_{DE41} 、 R_{DE42} 、 R_{DE45} 及び R_{DE46} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。但し、 R_{DE41} 、 R_{DE42} が同時に水素原子であることはない。また、 R_{DE43} と R_{DE41} 、あるいは R_{DE41} と R_{DE42} が結合して5又は6員環を形成しても良い。

W_{DE11} は、ハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基を表す。

[0398] 本発明の前記一般式(DE-1)について詳細に説明する。

[0399] 本発明の前記一般式(DE-1)において、 X_{DE1} 、 X_{DE2} 、 X_{DE3} 、 X_{DE4} 、 X_{DE5} 、 X_{DE6} 及び X_{DE7} が表す一価の基としては、水素原子、又は一価の

置換基を表す。一価の置換基を更に詳しく説明する。この一価の置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基）、アシルアミノ基（アミド基）、アミノカルボニルアミノ基（ウレイド基）、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基、アゾ基、又はイミド基を挙げることができ、各々は更に置換基を有していてもよい。

[0400] 好ましい X_{DE1} 、 X_{DE2} 、 X_{DE3} 、 X_{DE4} 、 X_{DE5} 、 X_{DE6} 及び X_{DE7} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基（それらの塩を含む）、カルボキシ基（それらの塩を含む）、水酸基（塩でもよい）、ホスホノ基（塩でもよい）又は4級アンモニウムであり、その中でも水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、スルホ基（それらの塩を含む）、カルボキシ基（それらの塩を含む）、水酸基（塩でもよい）（それらの塩を含む）が好ましく、更に水素原子、スルホ基（それらの塩を含む）、カルボキシ基（それらの塩を含む）が好ましく、特に X_{DE1} 、 X_{DE2} 、 X_{DE3} 、 X_{DE4} 、 X_{DE5} 、 X_{DE6} 及び X_{DE7} のうち少なくとも1つがスルホ基（それ

らの塩を含む)又はカルボキシル基(それらの塩を含む)であることが好ましい。

[0401] 一般式(DE-1)において、好ましい W_{DE} 、 R_{DE43} 、 R_{DE44} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキル及びアリールチオ基、ヘテロ環チオ基を表し、各基は更に置換されていても良い。

[0402] 更に好ましい W_{DE} 、 R_{DE43} 、 R_{DE44} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基を表し、その中でも水素原子、アミノ基、アシルアミノ基が好ましく、特に置換基を有するアミノ基が好ましく、イオン性親水性基を置換基として有するアリール基で置換したアミノ基(置換アニリノ基等)が最も好ましい。

[0403] イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基、及び4級アンモニウム基等が含まれる。イオン性親水性基としてはカルボキシル基、ホスホノ基、及びスルホ基が好ましく、中でもカルボキシル基、スルホ基が好ましく、水溶媒への溶解性を高める観点からスルホ基がもっとも好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基、及びスルホ基は塩の状態であっても良く、その対塩の例には、アンモニウム、アルカリ金属(例、リチウム、ナトリウム、カリウム)及び有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウム、テトラメチルグアニジニウム、テトラメチルホスホニウム)などが含まれる。対塩としてはアンモニウム、リチウム、ナトリウム、及びカリウムが好ましく、中でもナトリウム及びリチウムとすることがより好ましく、リチウムであることが最も好ましい。

[0404] 一般式(DE-1)において W_{DE11} は、ハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子吸引性基を表す。その中でも、 σ_p 値が0.30以上の電

子求引性基であるのが好ましく、0.45以上の電子求引性基が更に好ましく、0.60以上の電子求引性基が特に好ましいが、1.0を超えないことが望ましい。更に詳しくは、炭素数2～20のアシル基、炭素数2～20のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～20のアルキルスルホニル基、炭素数6～20のアリールスルホニル基、炭素数1～20のカルバモイル基及び炭素数1～20のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数1～20のアルキルスルホニル基、炭素数6～20のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

[0405] 一般式 (DE-1) において、 R_{DE41} 、 R_{DE42} 、 R_{DE45} 、 R_{DE46} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキル又はアリールスルホニル基、スルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良いが、その中でも水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキル又はアリールスルホニル基が好ましく、更に水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましく、特に水素原子、置換基を有するアリール基、置換基を有するヘテロ環基が好ましく、水素原子、置換基を有するアリール基が最も好ましい。但し、 R_{DE41} 、 R_{DE42} が同時に水素原子であることはない。また、 R_{DE43} と R_{DE41} 、あるいは R_{DE41} と R_{DE42} が結合して5又は6員環を形成しても良い。

[0406] 本発明の一般式 (DE-1) で表される化合物として特に好ましい組み合わせは、以下の (イ) ～ (へ) を含むものである。

[0407] (イ) X_{DE1} 、 X_{DE2} 、 X_{DE3} 、 X_{DE4} 、 X_{DE5} 、 X_{DE6} 及び X_{DE7} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基 (そ

れらの塩を含む)、カルボキシル基(それらの塩を含む)、水酸基(塩でもよい)、ホスホノ基(塩でもよい)又は4級アンモニウムであり、その中でも水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、スルホ基(それらの塩を含む)、カルボキシル基(それらの塩を含む)、水酸基(塩でもよい)(それらの塩を含む)が好ましく、更に水素原子、スルホ基(それらの塩を含む)、カルボキシル基(それらの塩を含む)が好ましく、特に X_{DE1} 、 X_{DE2} 、 X_{DE3} 、 X_{DE4} 、 X_{DE5} 、 X_{DE6} 及び X_{DE7} のうち少なくとも1つがスルホ基(それらの塩を含む)又はカルボキシル基(それらの塩を含む)であることが好ましい。

[0408] (ロ) 好ましい W_{DE} は、置換フェニル基、置換又は無置換のナフチル基、置換又は無置換のヘテロ環基(例えばピロール環、チオフェン環、イミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ピリジン環又はピリダジン環)であり、特に好ましくは、置換フェニル基(特にパラ位置換のフェニル基)、置換又は無置換の β -ナフチル基、ピリジン環又はチアゾール環である。

[0409] (ハ) 好ましい W_{DE11} は、ハメットの置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子求引性基を表す。その中でも、 σ_p 値が0.30以上の電子求引性基であるのが好ましく、0.45以上の電子求引性基が更に好ましく、0.60以上の電子求引性基が特に好ましいが、1.0を超えないことが望ましい。更に詳しくは、炭素数2~20のアシル基、炭素数2~20のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1~20のアルキルスルホニル基、炭素数6~20のアリールスルホニル基、炭素数1~20のカルバモイル基及び炭素数1~20のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数1~20のアルキルスルホニル基、炭素数6~20のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

[0410] (ニ) R_{DE41} 、 R_{DE42} は、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキル又はアリールスルホニル基が好ましく、更に水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましく、特に水素原子、置換

基を有するアリール基、置換基を有するヘテロ環基が好ましく、水素原子、置換基を有するアリール基が最も好ましい。但し、 R_{DE41} 、 R_{DE42} が同時に水素原子であることはない。また、 R_{DE43} と R_{DE41} 、あるいは R_{DE41} と R_{DE42} が結合して5又は6員環を形成しても良い。

[0411] (ホ) R_{DE43} 及び R_{DE44} の好ましい例は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、ヒドロキシ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキル若しくはアリールスルホニルアミノ基、ヘテロ環スルホニルアミノ基を表し、各基は更に置換されていても良い。

[0412] 更に好ましい R_{DE43} は、水素原子、ハロゲン原子、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基を表し、その中でもシアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基が好ましく、特にシアノ基が最も好ましい。

[0413] 更に好ましい R_{DE44} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキル若しくはアリールスルホニルアミノ基、ヘテロ環スルホニルアミノ基を表し、その中でも水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基が好ましく、特に、メチル基が最も好ましい。

[0414] (ヘ) R_{DE45} 、 R_{DE46} は、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環

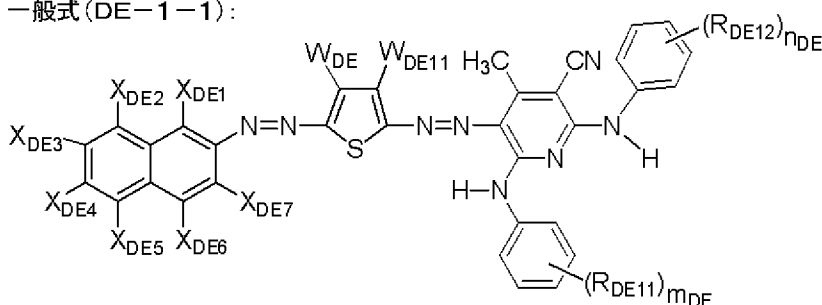
基、アシル基、アルキル又はアリールスルホニル基が好ましく、更に水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましく、特に水素原子、置換基を有するアリール基、置換基を有するヘテロ環基が好ましく、水素原子、置換基を有するアリール基が最も好ましい。但し、 R_{DE45} 、 R_{DE46} が同時に水素原子であることはない。また、 R_{DE45} と R_{DE46} が結合して5又は6員環を形成しても良い。

[0415] 本発明の一般式 (DE-1) で表される色素の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

[0416] 本発明では、前記一般式 (DE-1) で表される化合物のうち、特に下記一般式 (DE-1-1) で表される化合物がより優れた性能を発揮できる点で好ましい。

[0417] [化93]

一般式 (DE-1-1):



[0418] 一般式 (DE-1-1) 中、 R_{DE11} 、 R_{DE12} はイオン性親水性基を表す。特に好ましくはスルホ基（それらの塩を含む）、カルボキシル基（それらの塩を含む）であり、その中でもスルホ基が好ましい。 m_{DE} 、 n_{DE} は、1～3の整数を表す。特に好ましくは1～2の整数を表し、 $m_{DE} = 1$ 及び／又は $n_{DE} = 1$ が最も好ましい。 W_{DE} は、前記一般式 (DE-1) 中の W_{DE} と同義であり好ましい例も同じである。 W_{DE11} は、前記一般式 (DE-1) 中の W_{DE11} と同義であり好ましい例も同じである。 X_{DE1} 、 X_{DE2} 、 X_{DE3} 、 X_{DE4} 、 X_{DE5} 、 X_{DE6} 及び X_{DE7} は、前記一般式 (DE-1) 中の X_{DE1} 、 X_{DE2} 、 X_{DE3}

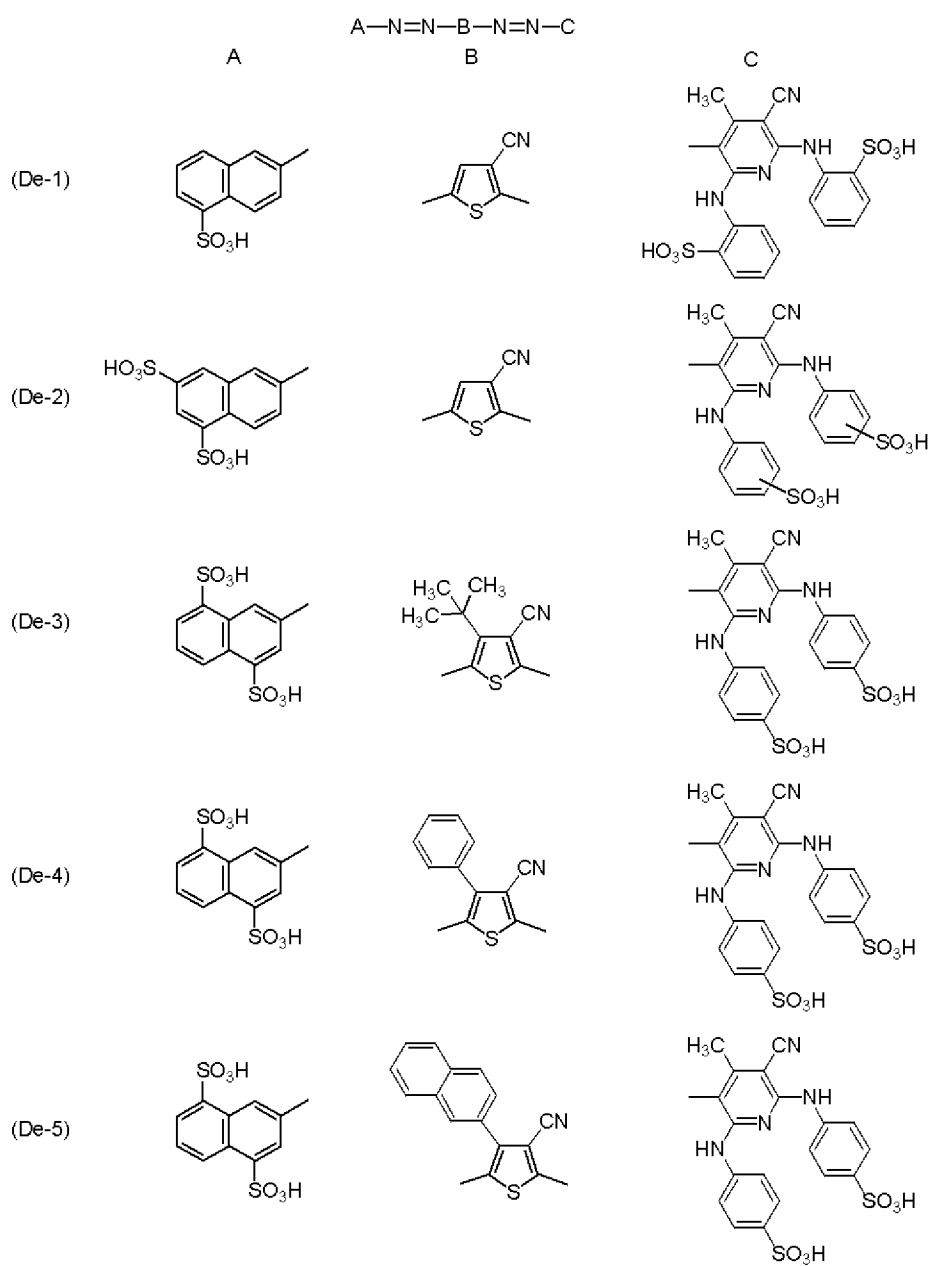
、 X_{DE4} 、 X_{DE5} 、 X_{DE6} 及び X_{DE7} と同義であり好ましい例も同じである。

[0419] 一般式 (DE-1) で表されるアゾ染料の具体例を以下に示すが、本発明は、下記の例に限定されるものではなく、また下記の具体例中でカルボキシル基、ホスホノ基及びスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）及び有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジニウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれる。これらの中でもアンモニウムイオン、有機カチオン、リチウムイオンの場合が好ましく、リチウムイオンが最も好ましい。

本発明のインク組成物中には、前記対イオンを含んでいることが好ましい。

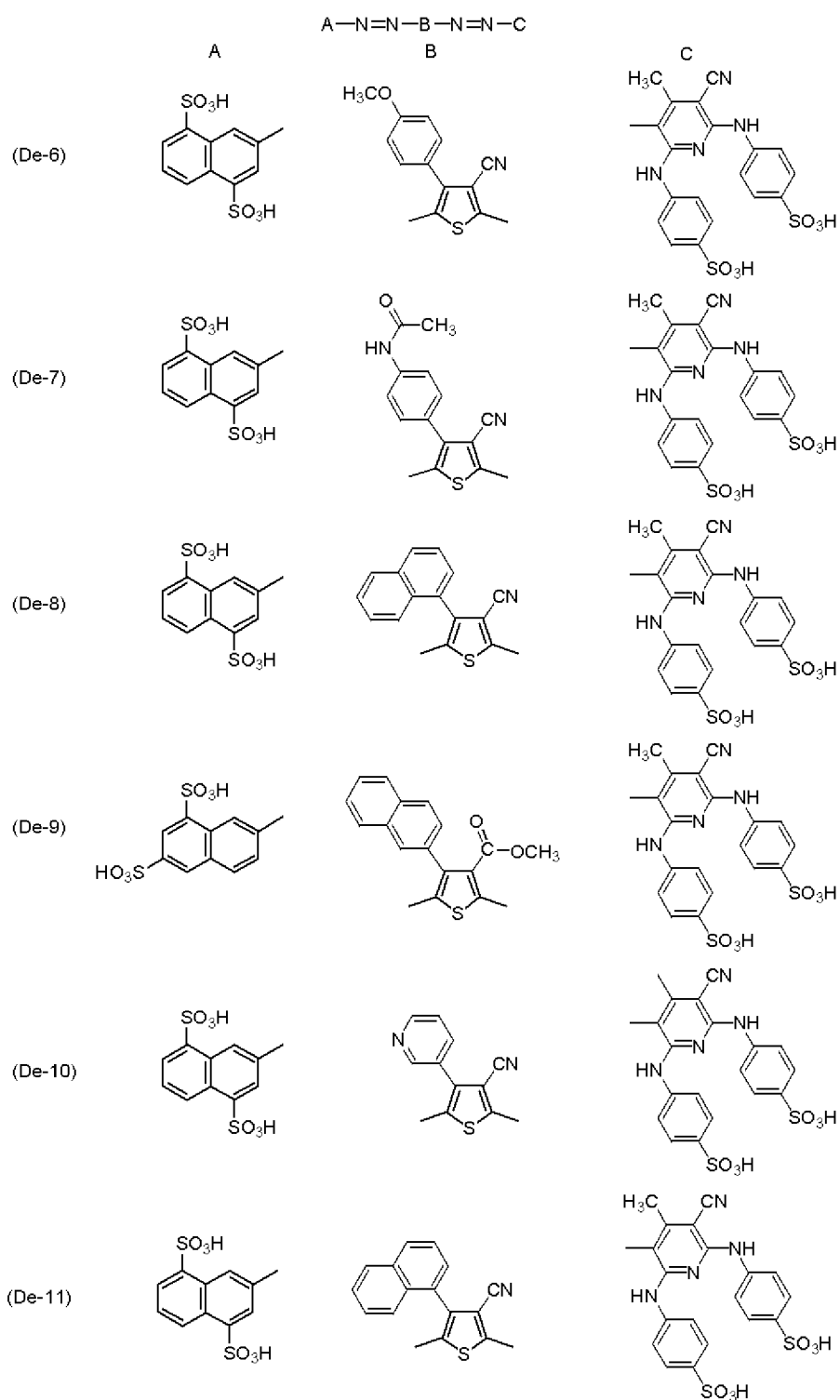
[0420]

[化94]



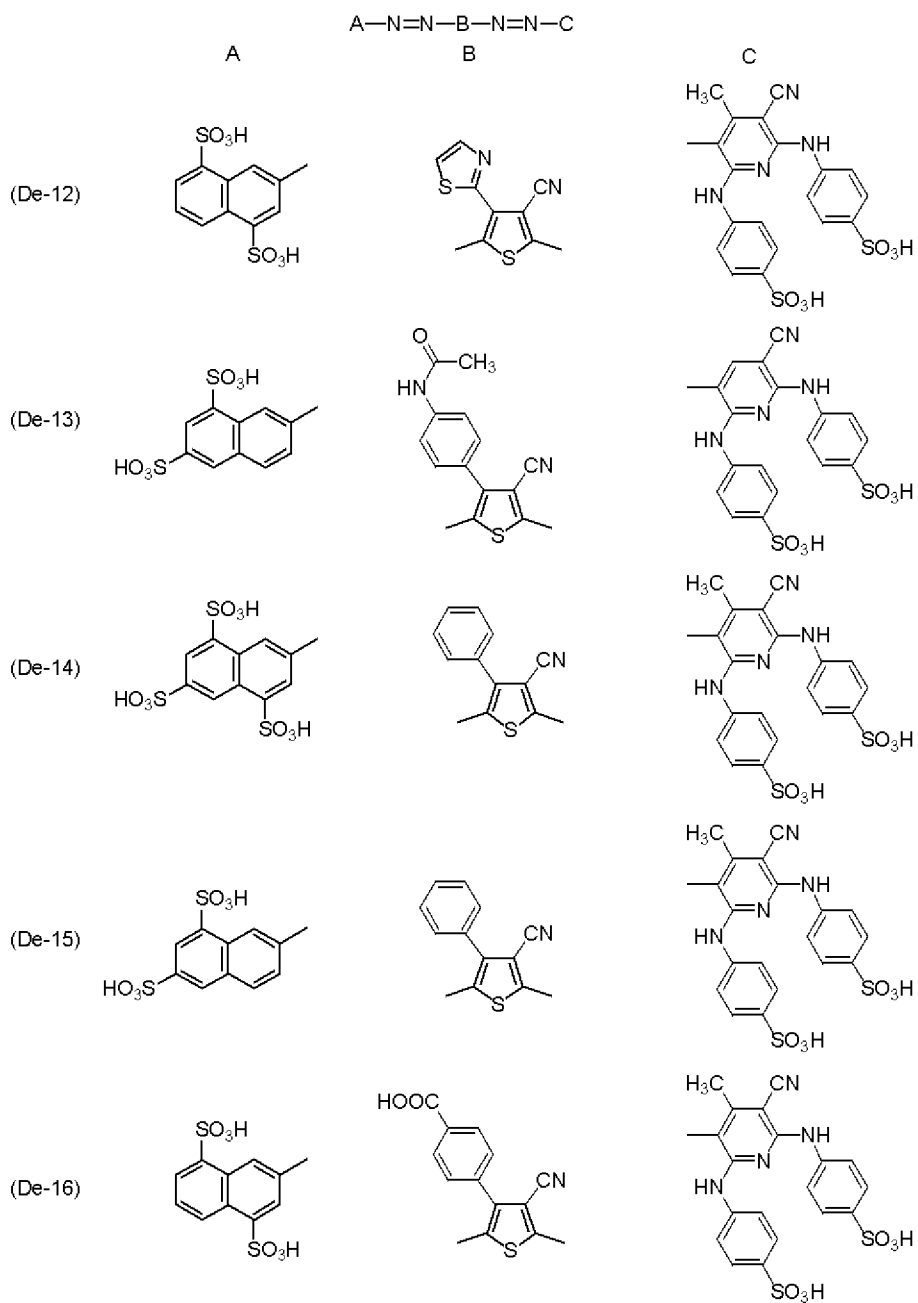
[0421]

[化95]



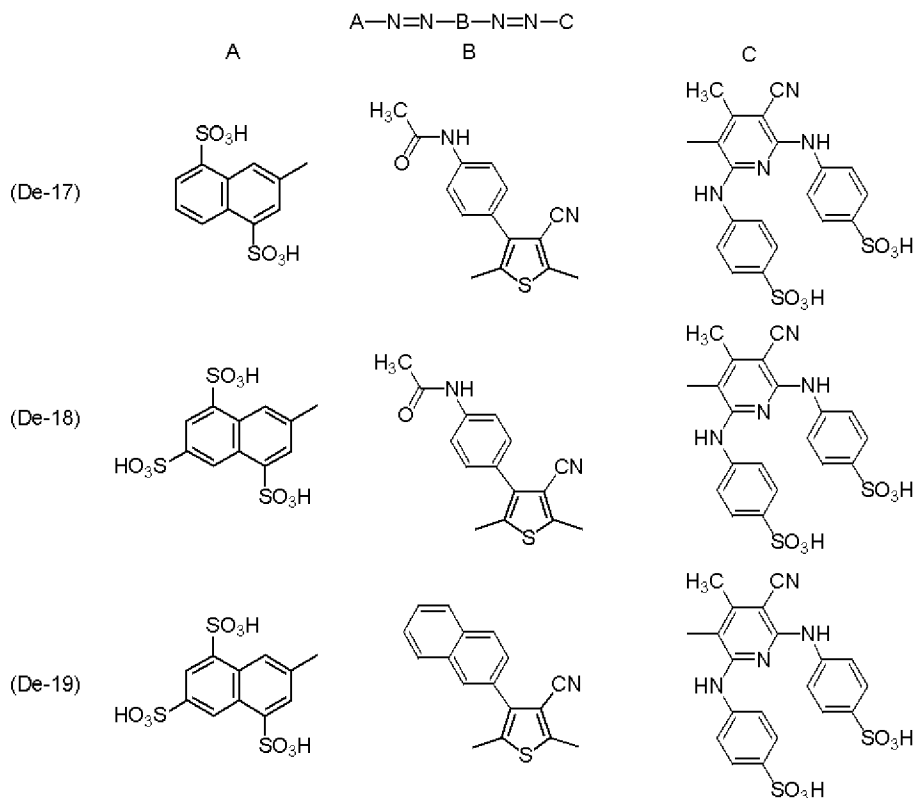
[0422]

[化96]



[0423]

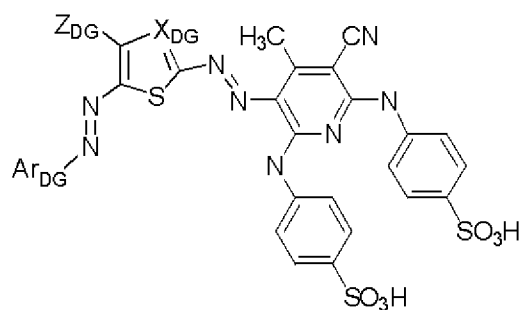
[化97]



[0424] 本発明において、前記一般式（A）で表される染料が、下記一般式（DG-1）で表される染料又はその塩であることも好ましい。

[0425] [化98]

一般式（DG-1）:



[0426] X_{DG} はN又はC（CN）を表す。 Z_{DG} は置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、又は置換されていてもよいヘテロ環基を表す。 Ar_{DG} は少なくとも一つのニトロ基で置換されたアリール基であり、更に置換基を有していてもよい。

[0427] Z_{DG} は好ましくは、置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基（

置換されていてもよい炭素数 1～4 のアルキル基が好ましい)、置換されていてもよいフェニル基、又は置換されていてもよいナフチル基が好ましい。

特に、 Z_{DG} は置換されていてもよいナフチル基であることが、インクの全体的な性能の観点で好ましい。 Z_{DG} が置換されていてもよいナフチル基の時、ナフチル基の 2 位で連結していることが好ましい。更に、 Z_{DG} は無置換のナフチル基であることが、オゾンに対する堅牢性の観点でより好ましい。

[0428] Z_{DG} が有していてもよい置換基は、置換基を有していてもよいアルコキシ基(好ましくは炭素数 1～4 のアルコキシ基)、置換基を有していてもよいアリール基(好ましくはフェニル基)、置換基を有していてもよいアリールオキシ基(好ましくはフェノキシ基)、置換基を有していてもよいヘテロ環基(好ましくはヘテロアリール基であり、N、S 及び P から選ばれる 1 つ又は 2 つのヘテロ原子を含有する 5 又は 6 員環がより好ましい)、ポリアルキレンオキシド(好ましくはポリエチレンオキシド又はポリプロピレンオキシド)、リン酸塩(好ましくはリン酸又はホスホン酸)、ニトロ基、スルホ基(好ましくはスルホン酸)、シアノ基、ハロゲン原子、ウレイド基、ヒドロキシル基、エステル基(硫酸エステル及びリン酸エステルを含み、カルボン酸エステルが好ましい)、スルホン基、 $-NR_{DG^a}R_{DG^b}$ 、 $-COR_{DG^a}$ 、 $-CONR_{DG^a}R_{DG^b}$ 、 $-NHCO R_{DG^a}$ 及び $-SO_2NR_{DG^a}R_{DG^b}$ (ここで R_{DG^a} 及び R_{DG^b} はそれぞれ独立に、H、置換基を有していてもよいアルキル基(好ましくは炭素数 1～4 のアルキル基)、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基である。)から選ばれる。

Z_{DG} がアリール基、アリールオキシ基又はヘテロ環基の時、これらはアルキル基(好ましくは炭素数 1～4)を有していてもよい。

また上記 Z_{DG} に対する置換基としてのアルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ヘテロ環基及びアルキル基が有していてもよい置換基は、ハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、スルホン酸基、カルボン酸基及びホスホン酸基から選ばれる。

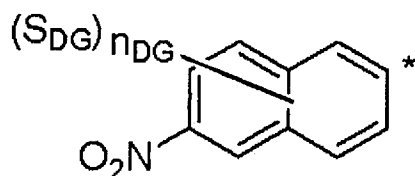
ハロゲン原子は、好ましくは塩素原子、臭素原子又はフッ素原子である。

Z_{DG} に対する置換基は、好ましくは水溶性基であり、カルボキシ基、スルホ基（好ましくはスルホン酸）及びリン酸塩（好ましくはリン酸）がより好ましく、カルボキシ基、スルホ基が更に好ましい。

[0429] $A_{r_{DG}}$ は1つ～3つのニトロ基で置換されていることが好ましく、1つのニトロ基で置換されていることがより好ましい。

$A_{r_{DG}}$ がナフチル基の時、下式で表されることが好ましい。

[0430] [化99]



[0431] 上記式中、 S_{DG} は各々独立に、上述の Z_{DG} に対する任意の置換基を表す。

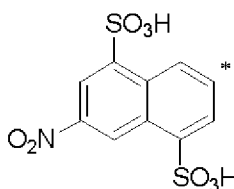
n_{DG} は1～3の整数を表す。 n_{DG} は好ましくは2である。

*は前記一般式(DG-1)で表されるアゾ化合物又はその塩への結合部位を表す。

[0432] S_{DG} は好ましくは上述の水溶性基である。 S_{DG} はカルボキシ基及びスルホ基（好ましくはスルホン酸）から選ばれることがより好ましい。

$A_{r_{DG}}$ は下式で表されることが最も好ましい。

[0433] [化100]



[0434] $A_{r_{DG}}$ が有していてもよい置換基は、置換基を有していてもよいアルキル基（好ましくは炭素数1～4のアルキル基）、置換基を有していてもよいアルコキシ基（好ましくは炭素数1～4のアルコキシ基）、置換基を有していてもよいアリール基（好ましくはフェニル基）、置換基を有していてもよいアリールオキシ基（好ましくはフェノキシ基）、置換基を有していてもよい

ヘテロ環基（好ましくはヘテロアリール基）、ポリアルキレンオキシド（好ましくはポリエチレンオキシド又はポリプロピレンオキシド）、リン酸塩（好ましくはリン酸又はホスホン酸）、ニトロ基、スルホ基（好ましくはスルホン酸）、シアノ基、ハロゲン原子、ウレイド基、ヒドロキシル基、エステル基（硫酸エステル及びリン酸エステルを含み、カルボン酸エステルが好ましい）、スルホン基、 $-NR_{DG^a}R_{DG^b}$ 、 $-COR_{DG^a}$ 、 $-CONR_{DG^a}R_{DG^b}$ 、 $-NHCOR_{DG^a}$ 及び $-SO_2NR_{DG^a}R_{DG^b}$ （ここで R_{DG^a} 及び R_{DG^b} はそれぞれ独立に、H、置換基を有していてもよいアルキル基（好ましくは炭素数1～4のアルキル基）、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいヘテロアリール基である。）から選ばれる。

[0435] また上記 $A_{r_{DG}}$ に対する置換基としてのアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、及びヘテロ環基が有していてもよい置換基は、ハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、スルホン酸基、カルボン酸基及びホスホン酸基から選ばれる。

$A_{r_{DG}}$ に対する置換基は、好ましくは水溶性基であり、ヒドロキシル基、ポリエチレンオキシ基、カルボキシル基、スルホ基（好ましくはスルホン酸）及びリン酸塩（好ましくはリン酸）がより好ましく、カルボキシル基、スルホ基が更に好ましい。

$A_{r_{DG}}$ は少なくとも一つの水溶性基を有することが好ましい。 $A_{r_{DG}}$ は1つ～3つの水溶性基を有することがより好ましく、2つの水溶性基を有することが特に好ましい。

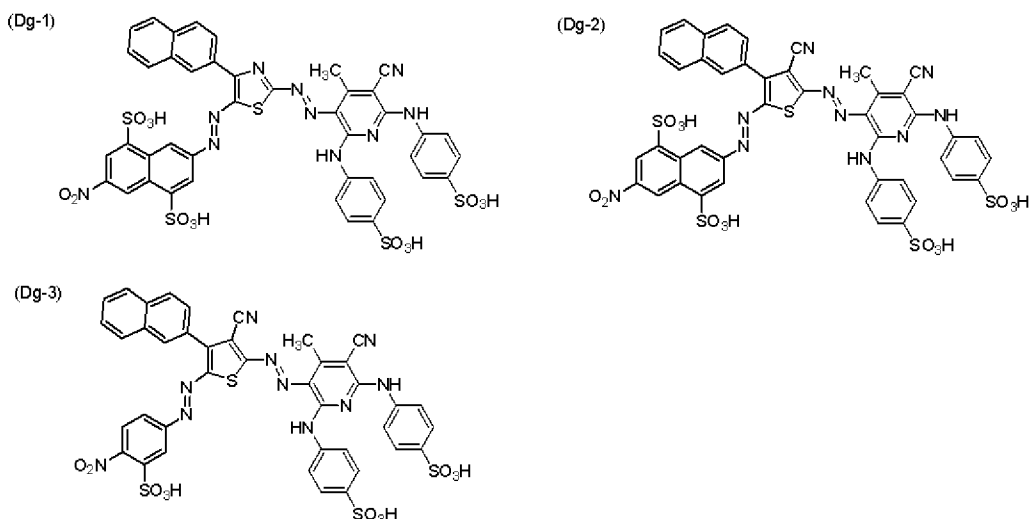
[0436] 前記一般式（DG-1）中に、酸基又は塩基が存在するとき、それらは塩の状態であることが好ましい。従って、ここで示される式は塩の状態の化合物を含む。

好ましい塩は、アルカリ金属塩（特に、リチウム、ナトリウム、カリウム）、アンモニウム及び置換アンモニウム塩（ $(CH_3)_4N^+$ のような4級アミンを含む）、並びにこれらの混合物である。特に好ましい塩は、ナトリウム、リチウム、アンモニア及び揮発性アミンであり、更に好ましくは一般式（

DG-1) で表される化合物がリチウム塩を含むことである。一般式 (DG-1) で表される化合物はリチウム塩の状態であることが好ましい。一般式 (DG-1) で表される化合物は、公知の方法により塩へと変換できる。

一般式 (DG-1) で表される化合物の好ましい例を以下に示す。これら化合物はオゾン堅牢性に優れる。またこれら化合物はリチウム塩の状態であることが好ましい。

[0437] [化101]

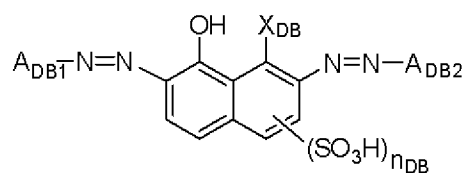


[0438] 本発明に係る第2の水溶性長波染料として使用される、1分子中に2個の互いに共役するアゾ基を有する化合物は、下記一般式 (DB-1) ~ (DB-3) のいずれかで表される化合物であることも好ましい。

下記一般式では染料を遊離の酸の構造で示すが、実際の使用にあたっては塩の形で用いても良いことは言うまでもない。

[0439] [化102]

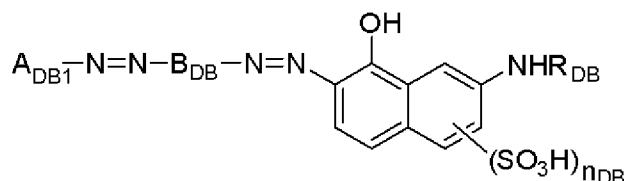
一般式 (DB-1):



[0440]

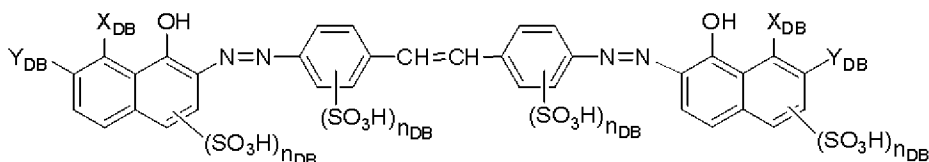
[化103]

一般式 (DB-2):



[0441] [化104]

一般式 (DB-3):



[0442] 上記一般式 (DB-1) ~ (DB-3) において、同一分子中に同じ記号で表される置換基が複数個存在する場合には、それらは互いに同じであっても異なっても良い。X_{DB}はアミノ基、水酸基又は水素原子を表す。Y_{DB}は水素原子若しくはアミノ基を表す。R_{DB}は、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、又はスルホニル基を表す。有していても良い置換基としては、ハロゲン原子、イオン性親水性基（スルホ基、カルボキシル基など）、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アシルアミノ基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基などを代表的なものとして挙げることができる。n_{DB}は0~3までの整数を表し、スルホ基はベンゼン環若しくはナフタレン環の任意の位置で置換してよい。A_{DB1}、A_{DB2}はそれぞれ一価の芳香族基、又は複素環基を表す。B_{DB}は2価の芳香族基、又は複素環基を表す。A_{DB1}、A_{DB2}は更にアゾ基で置換されていても良い。A_{DB1}、A_{DB2}、B_{DB}は更に置換基を有していても良い。染料の発色団中に含まれる複素環の数は1以下であることが好ましい。また、これらの一般式で表される染料の一部が解離して、遷移金属が配位したキレート染料を形成していてもよい。

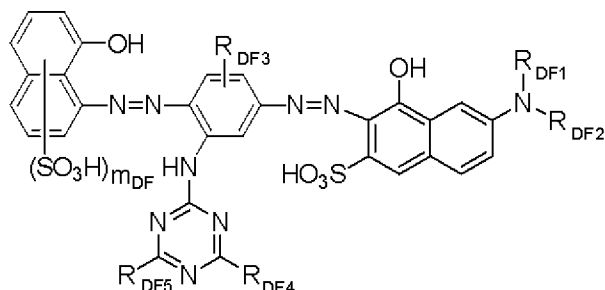
[0443] 一般式 (DB-1) ~ (DB-3) のいずれかで表される化合物の好ましい例としては、特開2006-28260号公報の段落[0029] ~ [0

０３４］に記載のものが挙げられ、具体例としては、同公報の段落〔００３５〕～〔００４０〕に記載のものが挙げられる。

[0444] 本発明において、前記一般式（Ａ）で表される染料が、下記一般式（ＤＦ－１）で表される染料又はその塩であることも好ましい。

[0445] [化105]

一般式（ＤＦ－１）：



[0446] （式中、 R_{DF1} 、 R_{DF2} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルカノイル基、ヒドロキシアルキル基、置換されていてもよいフェニル基、ベンゾイル基又はベンジル基を、 R_{DF3} は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、カルボキシル基、又はスルホン酸基を、 R_{DF4} 、 R_{DF5} はそれぞれ独立に置換若しくは非置換のアミノ基、置換若しくは非置換の水酸基又は塩素原子をそれぞれ表し、 m_{DF} は１又は２を表す。）

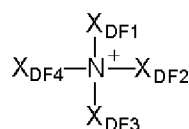
[0447] 一般式（ＤＦ－１）において、 R_{DF1} が水素原子、 R_{DF2} が水素原子、置換されてよいフェニル基、ベンゾイル基又はベンジル基であり、 R_{DF3} が水素原子、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、カルボキシル基又はスルホン酸基であり、 R_{DF4} 、 R_{DF5} がそれぞれ独立にアミノ基、置換若しくは非置換のアニリノ基、置換若しくは非置換のピリジニウム基、置換若しくは非置換のベンジルアミノ基、置換基としてカルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、炭素数１～４のアルコキシ基を１～２個有してもよいアルキルアミノ基、炭素数１～４のアルコキシ基を１～２個有してもよいジアルキルアミノ基、モルホリノ基、アリルアミノ基、ジアリルアミノ基、置換若しくは非置換の第４級アンモニウム基、又はシクロヘキシルアミノ基、水酸基、炭素数１～４のアルコキシ基、置換若しくは非置換のフェノキシ基、ベンジル

オキシ基、シクロヘキシルオキシ基又は塩素原子であり、 m_{DF} が2であることが好ましい。

[0448] また一般式 (DF-1) で表される染料が塩であるとき、該塩がリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩又は下記一般式 (DF-2) で表されるアンモニウム塩であることが好ましい。

[0449] [化106]

一般式 (DF-2):



[0450] (式中、 $X_{DF1} \sim X_{DF4}$ 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エトキシアルキル基を表す。)

[0451] 一般式 (DF-1) において、アルキル基の例はメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、第二ブチル、第三ブチル等であり、好ましくはメチル、エチルである。アルコキシ基の例はメトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*i*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*i*-ブトキシ、第二ブトキシ、第三ブトキシ等であり、好ましくはメトキシ、エトキシである。メトキシが特に好ましい。アルコキシアルコキシ基の例はメトキシメトキシ、メトキシエトキシ、メトキシプロポキシ、メトキシブトキシ、エトキシメトキシ、エトキシエトキシ、エトキシプロポキシ、エトキシブトキシ、*n*-プロポキシプロポキシ、*i*-プロポキシブトキシ、*n*-プロポキシブトキシ等であり、好ましくはメトキシエトキシ又はエトキシエトキシである。アルカノイル基の例はアセチル、*n*-プロピオニル、*i*-プロピオニル、ヒドロキシアセチル、2-又は3-ヒドロキシー-*n*-プロピオニル又はブチロイル等であり、アセチル又は*n*-プロピオニルが好ましい。アルコキシアルカノイル基の例はメトキシプロピオニル、エトキシプロピオニルである。置換されていてもよいフェニル基、ベンゾイル基又はベンジル基の置換基の例は炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、水酸基、ハロゲン、スルホン酸基又はカルボキシル基等

であり、スルホン酸又はカルボキシル基は塩の形でよい。非置換又はスルホン酸基、カルボキシル基で置換されたフェニル、ベンゾイル又はベンジル基が好ましい。ハロゲンハフッ素、塩素、臭素又は沃素であり、塩素及び臭素が好ましい。

[0452] 上記において置換若しくは非置換のアミノ基の例は、アミノ基、置換若しくは非置換のアニリノ基、置換若しくは非置換のピリジニウム基、置換若しくは非置換のベンジルアミノ基、置換基としてカルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、炭素数1～4のアルコキシ基を1～2個有してもよいアルキルアミノ基、炭素数1～4のアルコキシ基を1～2個有してもよいジアルキルアミノ基、モルホリノ基、アリルアミノ基、ジアリルアミノ基、置換若しくは非置換の第4級アンモニウム基、シクロヘキシルアミノ基等であり、置換若しくは非置換の水酸基の例は、水酸基、炭素数1～4のアルコキシ基、置換若しくは非置換のフェノキシ基、ベンジルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等である。

[0453] 置換若しくは非置換のアニリノ基の例は、アニリノ基、4-ブチルアニリノ基、4-オクチルアニリノ基、3-スルホアニリノ基、4-スルホアニリノ基、3, 5-ジスルホアニリノ基、2-カルボキシアニリノ基、3, 5-ジカルボキシアニリノ基、4-ヒドロキシ-3-カルボキシアニリノ基等である。置換若しくは非置換のピリジニウム基の例は、3-カルボキシピリジニウム基、4-メチルピリジニウム基、3-カルバモイルピリジニウム基、4-スルホピリジニウム基等である。置換若しくは非置換のベンジルアミノ基の例は、ベンジルアミノ基、4-メチルベンジルアミノ基、4-クロルベンジルアミノ基等である。置換基としてカルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、炭素数1～4のアルコキシ基を1～2個有してもよいアルキルアミノ基やジアルキルアミノ基の例は、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、n-ブチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-スルホエチルアミノ基、カルボキシメチルアミノ基、ジ(カルボキシメチル)アミノ基、1, 2-ジカルボキシプロピルアミノ基、2-ヒドロキシエチルアミノ基、ジ(2-ヒドロキシ

エチル) アミノ基、2-ヒドロキシプロピルアミノ基等である。置換若しくは非置換の第4級アンモニウム基の例は、トリメチルアミノ基、トリエチルアミノ基、1, 4-ジアザビシクロ-(2, 2, 2)-オクタン基等である。

[0454] 炭素数1~4のアルコキシ基の例は、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基等である。置換若しくは非置換のフェノキシ基の例はフェノキシ基、4-カルボキシフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-スルホフェノキシ基等である。

[0455] 本発明の式(D F-1)の化合物の塩は、無機又は有機陽イオンの塩である。通常な無機塩は、特にアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩である。好ましい無機塩としては、リチウム及びナトリウムの塩であり、同じく有機塩としては、一般式(D F-2)で表されるアンモニウム塩があげられる。

[0456] 炭素数1~4のアルキル基の例は前記と同じものであり、炭素数1~4のヒドロキシアルキル基の例はヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基等であり、ヒドロキシエトキシ-アルキル基(炭素数1~4)の例はヒドロキシエトキシメチル基、2-ヒドロキシエトキシエチル基、3-ヒドロキシエトキシプロピル基、2-ヒドロキシエトキシプロピル基、4-ヒドロキシエトキシブチル基、3-ヒドロキシエトキシブチル基、2-ヒドロキシエトキシブチル基等である。

[0457] 一般式(D F-2)のアンモニウム塩の具体例を下表に示す。

[0458]

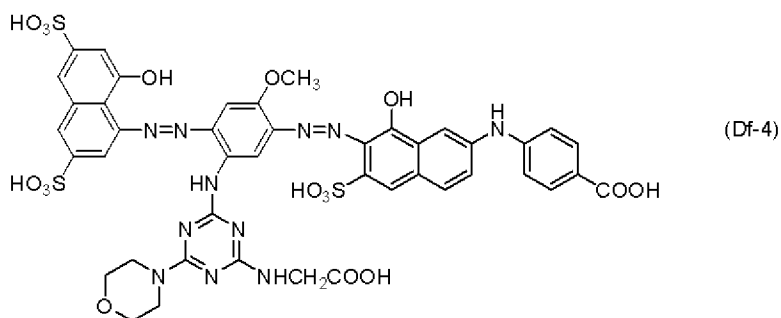
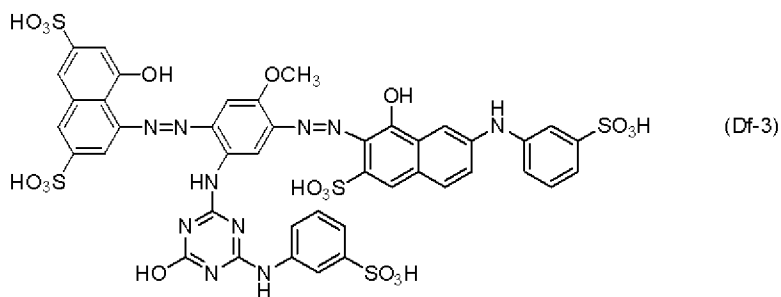
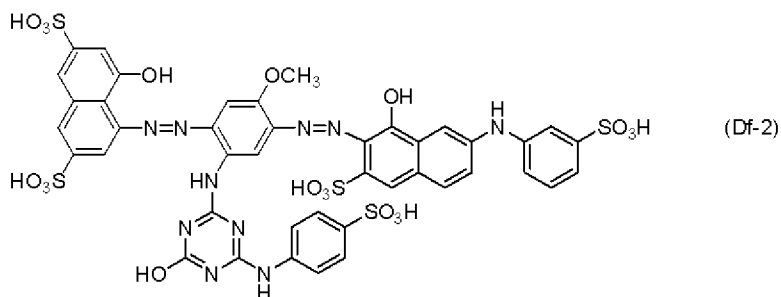
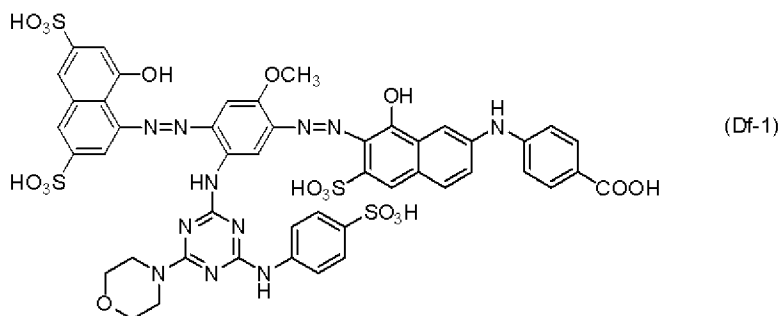
[表1]

化合物 No.	X_{DF1}	X_{DF2}	X_{DF3}	X_{DF4}
2-1	H	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$
2-2	CH_3	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$
2-3	H	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
2-4	CH_3	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
2-5	H	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	H	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$
2-6	CH_3	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	H	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$
2-7	H	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	H	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
2-8	CH_3	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	H	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
2-9	CH_3	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	CH_3	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$
2-10	CH_3	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	CH_3	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

[0459] 一般式 (DF-1) で表される染料の具体例を以下に示すが、本発明は、下記の例に限定されるものではない。

[0460]

[化107]



[0461] [1 分子中に 3 個の互いに共役するアゾ基を有する化合物（トリスアゾ化合物）]

本発明に係る第 2 の水溶性長波染料として、1 分子中に 3 個の互いに共役するアゾ基を有する化合物が使用できる。

1 分子中に 3 個の互いに共役するアゾ基を有する化合物は、少なくとも 1 つのヒドロキシル基で置換されたナフタレン環と 3 つ以上のアゾ基を有する化合物であることが好ましい。

少なくとも1つのヒドロキシル基で置換されたナフタレン環と3つ以上のアゾ基を有する化合物を用いることで、画像堅牢性にすぐれ、高温保存でのにじみの少ない画像を得ることができる。

[0462] アゾ基数の多い化合物ほど、分子量が大きく、高温保存での画像のにじみを抑制できる傾向があるが、インクへの溶解性が悪くなる傾向であり、インクの保存安定性が問題になることがある。それらを両立するために、アゾ基数は3～5であることが好ましい。

[0463] 少なくとも1つのヒドロキシル基で置換されたナフタレン環と3つ以上のアゾ基を有する化合物は、親水性基を持つことが好ましい。

[0464] 親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基、アミノ基、ニトロ基、及び4級アンモニウム基等が含まれる。親水性基としてはカルボキシル基、ホスホノ基、アミノ基、ニトロ基、及びスルホ基が好ましく、中でもカルボキシル基、スルホ基が好ましく、水溶媒への溶解性を高める観点からスルホ基がもっとも好ましい。

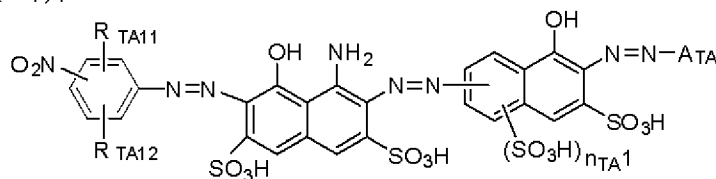
[0465] 親水性基は塩の状態であっても良く、親水性基と反対の電荷を持ち、塩（イオン対）を形成するイオン（以下、対塩若しくは対イオンと記す）の例には、アンモニウム、アルカリ金属（例、リチウム、ナトリウム、カリウム）及び有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウム、テトラメチルグアニジニウム、テトラメチルホスホニウム）などが含まれる。対イオンとしてはアンモニウム、リチウム、ナトリウム、及びカリウムの各々のイオンが好ましく、中でもナトリウムイオン及びリチウムイオンとすることがより好ましく、リチウムイオンであることが最も好ましい。

[0466] 少なくとも1つのヒドロキシル基で置換されたナフタレン環と3つ以上のアゾ基を有する化合物は、一般式（TA-1）、及び（TA-3）で表される化合物から選ばれる化合物であることが好ましい。

[0467]

[化108]

(TA-1):

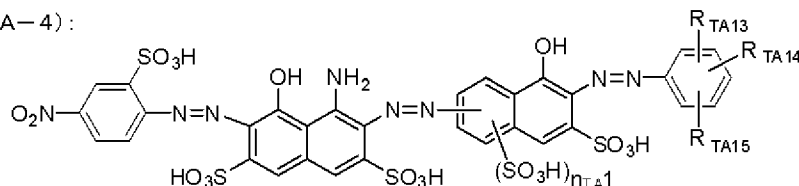


[0468] 一般式 (TA-1) 中、 R_{TA11} 及び R_{TA12} は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基、炭素数 1～4 のアルキル基若しくはフェニル基で置換されても良いスルファモイル基、リン酸基、ニトロ基、アシル基、ウレイド基、ヒドロキシル基若しくは炭素数 1～4 のアルコキシ基で置換されても良い炭素数 1～4 のアルキル基、ヒドロキシル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、スルホ基若しくはカルボキシル基で置換されても良い炭素数 1～4 のアルコキシ基又はアシルアミノ基であり、 A_{TA} はフェニル基又はナフチル基を示し、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基、炭素数 1～4 のアルキル基若しくはフェニル基で置換されても良いスルファモイル基、リン酸基、ニトロ基、アシル基、ウレイド基、ヒドロキシル基若しくは炭素数 1～4 のアルコキシ基で置換されても良い炭素数 1～4 のアルキル基、ヒドロキシル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、スルホ基若しくはカルボキシル基で置換されても良い炭素数 1～4 のアルコキシ基又はアシルアミノ基によって置換されていても良い。 n_{TA1} は 0 又は 1 である。

[0469] 一般式 (TA-1) で表される化合物のうち、下記一般式 (TA-4) で表される化合物が好ましい。

[0470] [化109]

(TA-4):



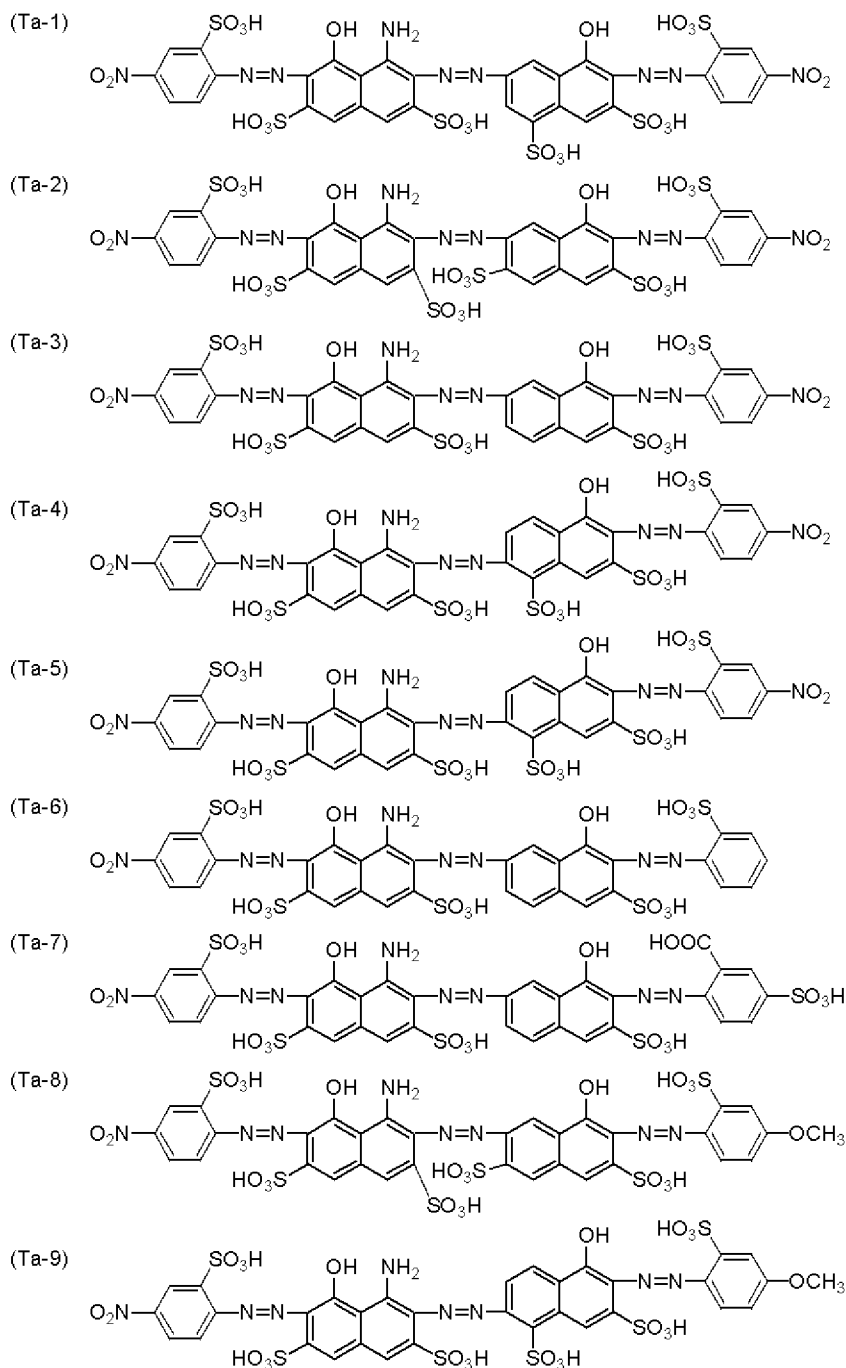
[0471] 一般式 (TA-4) 中、 R_{TA13} 、 R_{TA14} 及び R_{TA15} は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基、炭素数

1～4のアルキル基若しくはフェニル基で置換されても良いスルファモイル基、リン酸基、ニトロ基、アシル基、ウレイド基、ヒドロキシル基若しくは炭素数1～4のアルコキシ基で置換されても良い炭素数1～4のアルキル基、ヒドロキシル基、炭素数1～4のアルコキシ基、スルホ基若しくはカルボキシル基で置換されても良い炭素数1～4のアルコキシ基又はアシルアミノ基であり、 R_{TA13} 、 R_{TA14} 及び R_{TA15} のうち少なくとも一つはスルホ基又はカルボキシル基である。 n_{TA1} は0又は1である。

[0472] 一般式(TA-4)で表される化合物及びその塩の好ましい化合物の具体例を以下に示すが、これに限定されるものではない。また、下記具体例は遊離の酸の構造で示すが、任意の塩として用いても良いことは言うまでもない。

[0473]

[化110]

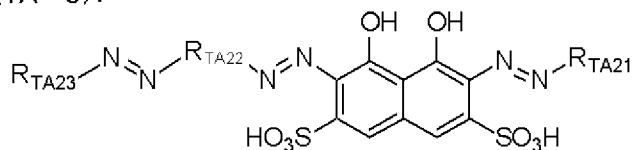


[0474] 一般式（T A - 1）で表される化合物及びその塩の詳細の説明は特開 2 0 0 5 - 2 2 0 2 1 1 号公報に記載されており、上記公報に記載の化合物を好ましく使用することができる。

[0475]

[化111]

(TA-3):

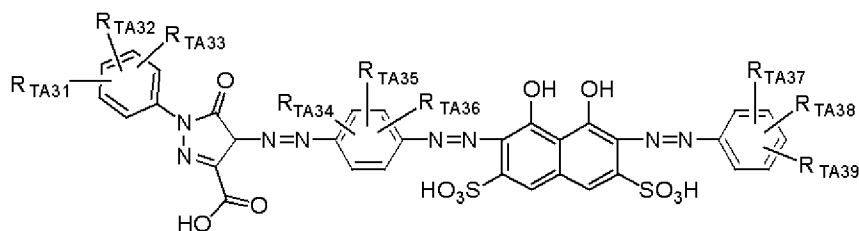


[0476] 前記一般式 (TA-3) 中、 R_{TA21} は置換基を有するフェニル基又は置換基を有するナフチル基を表し、 R_{TA22} は置換基を有するフェニレン基又は置換基を有するナフチレン基を表し、 R_{TA23} は少なくとも1つの二重結合及び置換基を有する5～7員環のヘテロ環基を表す。更に前記 $R_{TA21} \sim R_{TA23}$ における前記置換基は独立して、OH、 SO_3H 、 PO_3H_2 、 CO_2H 、 NO_2 、 NH_2 、炭素数1～4のアルキル基、置換基を有するアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、置換基を有するアルコキシ基、アミノ基、置換基を有するアミノ基、及び置換基を有するフェニル基からなる群から選ばれる。

[0477] 本発明では、上記一般式 (TA-3) で表される化合物のうち、下記一般式 (TA-6) で表される化合物が好ましい。

[0478] [化112]

(TA-6):

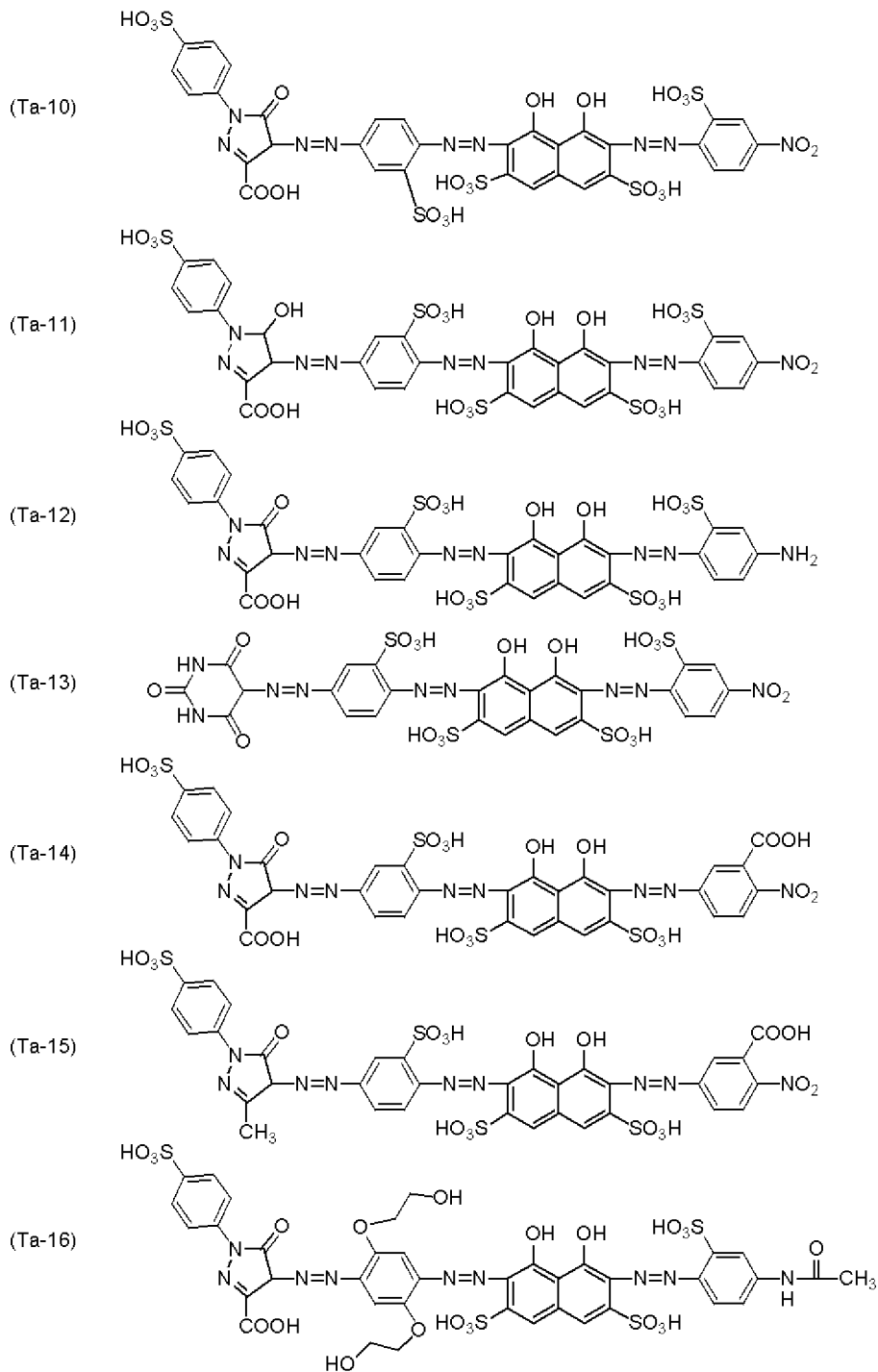


[0479] 前記式 (TA-6) 中、 $R_{TA31} \sim R_{TA39}$ は独立して、H、OH、 SO_3H 、 PO_3H_2 、 CO_2H 、 NO_2 、及び NH_2 からなる群から選ばれる基を表す。

[0480] 一般式 (TA-3)、及び (TA-6) で表される化合物及びその塩の好ましい化合物の具体例を以下に示すが、これに限定されるものではない。また、下記具体例は遊離の酸の構造で示すが、任意の塩として用いても良いことは言うまでもない。

[0481]

[化113]

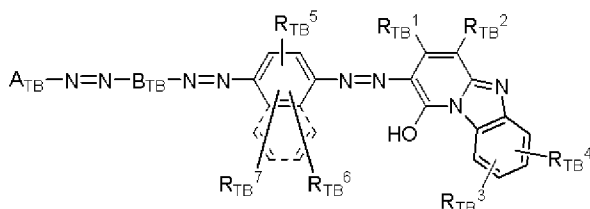


[0482] 一般式 (TA-3)、及び (TA-6) で表される化合物及びその塩の詳細の説明は国際出願公開第03/106572号パンフレット、及び特開2005-2271号公報に記載されており、上記公報に記載の化合物を好ましく使用することができる。

[0483] 1 分子中に 3 個の互いに共役するアゾ基を有する化合物は、下記一般式 (TB-1) で表されるアゾ化合物又はその塩も好ましい。

[0484] [化114]

一般式 (TB-1)



[0485] [式 (TB-1) 中、

R_{TB}^1 は、炭素数 1～4 の非置換アルキル基；炭素数 2～5 のカルボキシ置換アルキル基；非置換フェニル基；スルホ置換フェニル基；又はカルボキシ基；を表し、

R_{TB}^2 はシアノ基；カルバモイル基；又はカルボキシ基を表し、

R_{TB}^3 及び R_{TB}^4 はそれぞれ独立して水素原子；メチル基；塩素原子；又はスルホ基；を表し、

R_{TB}^5 、 R_{TB}^6 及び R_{TB}^7 が置換している環は、破線で表される環が存在しない場合にはベンゼン環；又は破線で表される環が存在する場合にはナフタレン環；を表し、

R_{TB}^5 、 R_{TB}^6 及び R_{TB}^7 はそれぞれ独立して水素原子；カルボキシ基；スルホ基；ヒドロキシ基；炭素数 1～4 の非置換アルキル基；炭素数 1～4 の非置換アルコキシ基；ヒドロキシ基、炭素数 1～4 の非置換アルコキシ基、炭素数 1～4 のヒドロキシアルコキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数 1～4 のアルコキシ基；アセチルアミノ基；を表し、

基 A_{TB} は置換フェニル基又は置換ナフチル基であり、

該基 A_{TB} の置換基は、カルボキシ基；スルホ基；ヒドロキシ基；非置換ベンゼンスルホニルオキシ基；ベンゼン環がメチル基、ニトロ基又は塩素原子で置換されたベンゼンスルホニルオキシ基；塩素原子；シアノ基；ニトロ基；スルファモイル基；炭素数 1～4 の非置換アルキル基；炭素数 1～4 の非置換アルコキシ基；ヒドロキシ基、炭素数 1～4 の非置換アルコキシ基、ス

ルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数 1～4 のアルコキシ基；炭素数 1～4 の非置換アルキルスルホニル基；ヒドロキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数 1～4 のアルキルスルホニル基；炭素数 1～8 の非置換アルキルアミノスルホニル基；ヒドロキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数 1～8 のアルキルアミノスルホニル基；炭素数 1～8 の非置換アルキルカルボニルアミノ基；炭素数 2～9 のカルボキシ置換アルキルカルボニルアミノ基；非置換ベンゾイルアミノ基；ベンゼン環がスルホ基、カルボキシ基、塩素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基で置換されたベンゾイルアミノ基；非置換ベンゼンスルホニルアミノ基；ベンゼン環がメチル基、ニトロ基又は塩素原子で置換されたベンゼンスルホニルアミノ基；トリフルオロメチル基；アセチル基；及び、ベンゾイル基；よりなる群から選択される基であり、

基 B_{TB} は、置換フェニレン基、又は、2 位及び 5 位でアゾ基と結合している 2 価の置換チオフェン基若しくは 2 価の置換チアゾール基であり、

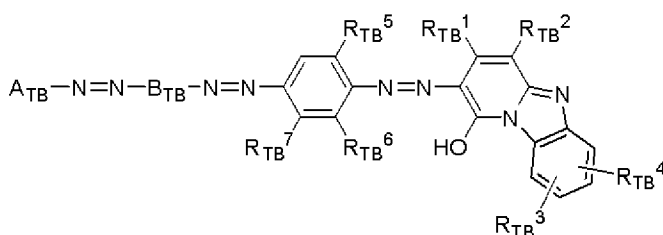
該基 B_{TB} の置換基は、シアノ基；カルバモイル基；炭素数 1～4 の非置換アルキル基；スルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数 1～4 のアルコキシ基；非置換フェニル基；ベンゼン環がメチル基、メトキシ基、アセチルアミノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシ基、シアノ基、カルバモイル基、フッ素原子、塩素原子又は臭素原子で置換されたフェニル基；非置換ナフチル基；及び、ナフタレン環がメチル基、臭素原子、カルボキシ基、スルホ基、炭素数 1～4 の非置換アルコキシ基、又は炭素数 1～4 のスルホ置換アルコキシ基で置換されたナフチル基；よりなる群から選択される基を表す。]、

[0486] 前記一般式 (TB-1) で表されるアゾ化合物又はその塩は、下記式 (TB-2) で表されるアゾ化合物又はその塩であることが好ましい。

[0487]

[化115]

一般式 (TB-2)

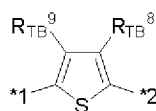


[0488] [式 (TB-2) 中、 R_{TB}^1 から R_{TB}^7 、基 A_{TB} 及び基 B_{TB} は式 (TB-1) におけるのと同じ意味を表す。]

[0489] 上記一般式 (TB-1) 及び (TB-2) において、基 B_{TB} は下記式 (TB-3) 又は (TB-4) で表されることが好ましい。

[0490] [化116]

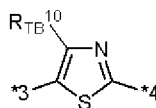
一般式 (TB-3)



[0491] [式 (TB-3) 中、 R_{TB}^8 は、シアノ基又はカルバモイル基を、 R_{TB}^9 は、シアノ基；カルバモイル基；炭素数 1～4 の非置換アルキル基；非置換フェニル基；ベンゼン環がメチル基、メトキシ基、アセチルアミノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシ基、シアノ基、カルバモイル基、フッ素原子、塩素原子又は臭素原子で置換されたフェニル基；非置換ナフチル基；及び、ナフタレン環がメチル基、臭素原子、カルボキシ基、スルホ基、炭素数 1～4 の非置換アルコキシ基、又は炭素数 1～4 のスルホ置換アルコキシ基で置換されたナフチル基；よりなる群から選択される基を表し、*1 は、基 A_{TB} が結合しているアゾ基との結合手を、*2 は、 R_{TB}^5 から R_{TB}^7 が置換している環が結合しているアゾ基との結合手を、それぞれ表す。]

[0492] [化117]

一般式 (TB-4)



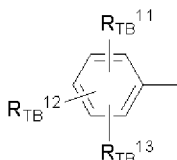
[0493] [式 (TB-4) 中、 R_{TB}^{10} は、シアノ基；カルバモイル基；炭素数 1～

4 の非置換アルキル基；非置換フェニル基；ベンゼン環がメチル基、メトキシ基、アセチルアミノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシ基、シアノ基、カルバモイル基、フッ素原子、塩素原子又は臭素原子で置換されたフェニル基；非置換ナフチル基；及び、ナフタレン環がメチル基、臭素原子、カルボキシ基、スルホ基、炭素数 1～4 の非置換アルコキシ基、又は炭素数 1～4 のスルホ置換アルコキシ基で置換されたナフチル基；よりなる群から選択される基を表し、*3 は、基 A_{TB} が結合しているアゾ基との結合手を、*4 は、 R_{TB}^5 から R_{TB}^7 が置換している環が結合しているアゾ基との結合手を、それぞれ表す。]

[0494] 上記一般式 (TB-1) 及び (TB-2) において、基 A が下記式 (TB-5) 又は (TB-6) で表されることが好ましい。

[0495] [化118]

一般式 (TB-5)

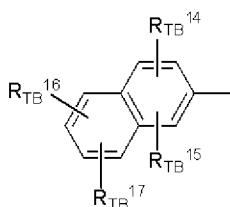


[0496] [式 (TB-5) 中、 $R_{TB}^{11} \sim R_{TB}^{13}$ はそれぞれ独立に、水素原子；カルボキシ基；スルホ基；ヒドロキシ基；非置換ベンゼンスルホニルオキシ基；ベンゼン環がメチル基、ニトロ基又は塩素原子で置換されたベンゼンスルホニルオキシ基；塩素原子；シアノ基；ニトロ基；スルファモイル基；炭素数 1～4 の非置換アルキル基；炭素数 1～4 の非置換アルコキシ基；ヒドロキシ基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数 1～4 のアルコキシ基；炭素数 1～4 の非置換アルキルスルホニル基；ヒドロキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数 1～4 のアルキルスルホニル基；炭素数 1～8 の非置換アルキルアミノスルホニル基；ヒドロキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数 1～8 のアルキルアミノスルホニル基；炭素数 1～8 の非置換アルキルカルボニルアミノ基；炭素数 2～9 のカルボキシ置換アルキルカルボニルアミノ基；非置換ベンゾイルアミノ基；ベンゼン環がスルホ基又は炭素数 1～4 の非置換アル

キル基で置換されたベンゾイルアミノ基；非置換ベンゼンスルホニルアミノ基；ベンゼン環がメチル基、ニトロ基又は塩素原子で置換されたベンゼンスルホニルアミノ基；トリフルオロメチル基；アセチル基；又はベンゾイル基；を表す。]

[0497] [化119]

一般式 (TB-6)



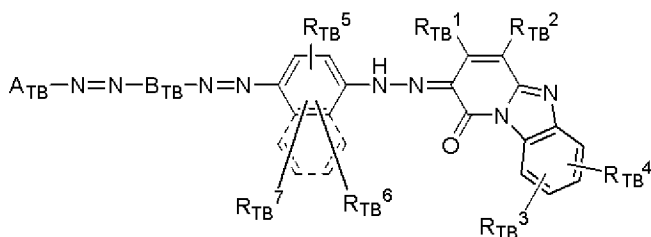
[0498] [式 (TB-6) 中、 $R_{TB}^{14} \sim R_{TB}^{17}$ はそれぞれ独立に、水素原子；カルボキシ基；スルホ基；ヒドロキシ基；非置換ベンゼンスルホニルオキシ基；ベンゼン環がメチル基、ニトロ基又は塩素原子で置換されたベンゼンスルホニルオキシ基；塩素原子；シアノ基；ニトロ基；スルファモイル基；炭素数 1～4 の非置換アルキル基；炭素数 1～4 の非置換アルコキシ基；ヒドロキシ基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数 1～4 のアルコキシ基；炭素数 1～4 の非置換アルキルスルホニル基；ヒドロキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数 1～4 のアルキルスルホニル基；炭素数 1～8 の非置換アルキルアミノスルホニル基；ヒドロキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数 1～8 のアルキルアミノスルホニル基；炭素数 1～8 の非置換アルキルカルボニルアミノ基；炭素数 2～9 のカルボキシ置換アルキルカルボニルアミノ基；非置換ベンゾイルアミノ基；ベンゼン環がスルホ基又は炭素数 1～4 の非置換アルキル基で置換されたベンゾイルアミノ基；非置換ベンゼンスルホニルアミノ基；ベンゼン環がメチル基、ニトロ基又は塩素原子で置換されたベンゼンスルホニルアミノ基；トリフルオロメチル基；アセチル基；又はベンゾイル基；を表す。]、

[0499] 式 (TB-1) で表されるアゾ化合物は互変異性体を有し、この互変異性体としては、式 (TB-1) で表される化合物以外に下記式 (TB-7) 及

び (TB-8) 等が考えられる。これらの化合物も本発明に含まれる。なお、式 (TB-7) 及び (TB-8) 中、 $R_{TB}^1 \sim R_{TB}^7$ 、基 A_{TB} 及び基 B_{TB} は、上記式 (TB-1) におけるのと同じ意味を有する。

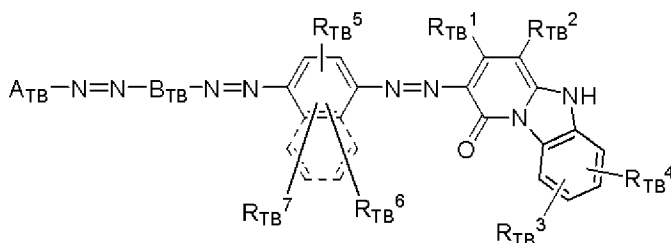
[0500] [化120]

一般式 (TB-7)



[0501] [化121]

一般式 (TB-8)



[0502] 上記式 (TB-1) 及び (TB-2) 中、 R_{TB}^1 における炭素数 1～4 の非置換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。その具体例としては例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル等の直鎖のもの；イソプロピル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル等の分岐鎖のもの；等が挙げられる。

[0503] R_{TB}^1 における炭素数 2～5 のカルボキシ置換アルキル基としては、上記炭素数 1～4 の非置換アルキル基のいずれかの炭素原子にカルボキシが置換したものが挙げられる。カルボキシの置換位置は特に制限されないが、末端に置換するのが好ましく、カルボキシの置換数は 1 又は 2、好ましくは 1 である。具体例としては、カルボキシメチル、2-カルボキシエチル等が挙げられる。

[0504] R_{TB}^1 におけるスルホ置換フェニル基としては、スルホ基が 1～3、好ましくは 1 又は 2 置換したフェニル基が挙げられ、スルホの置換位置は特に制限

されない。具体例としては、3-スルホフェニル、4-スルホフェニル、2, 4-ジスルホフェニル、3, 5-ジスルホフェニル等が挙げられる。

[0505] 好ましい R_{TB}^1 としては、炭素数1～4の非置換アルキル基、炭素数2～5のカルボキシ置換アルキル基、スルホ置換フェニル基が挙げられ、より好ましくは炭素数1～4の非置換アルキル基である。具体例としては、メチル、*n*-プロピル、カルボキシメチル、4-スルホフェニルが好ましく、より好ましくはメチル、*n*-プロピルであり、更に好ましくはメチルである。

[0506] 上記式(TB-1)中、 R_{TB}^2 はシアノ基；カルバモイル基；又はカルボキシ基を表す。シアノ基又はカルバモイル基が好ましく、シアノ基がより好ましい。

[0507] 上記式(TB-1)中、 R_{TB}^3 及び R_{TB}^4 はそれぞれ独立して水素原子；メチル基；塩素原子；又はスルホ基を表し、好ましくは、水素原子；メチル基；又はスルホ基、より好ましくは水素原子又はスルホ基が挙げられる。好ましい R_{TB}^3 と R_{TB}^4 の組み合わせは、 R_{TB}^3 が水素原子で R_{TB}^4 がスルホ基；又は R_{TB}^3 がスルホで R_{TB}^4 が水素原子；の組み合わせが挙げられる。

[0508] 上記式(TB-1)中、 R_{TB}^5 から R_{TB}^7 が置換している環は、破線で表される環が存在しない場合にはベンゼン環；又は破線で表される環が存在する場合にはナフタレン環；を表す。 R_{TB}^5 から R_{TB}^7 が置換している環は、ベンゼン環であるのが好ましい。

[0509] 上記式(TB-1)中、 R_{TB}^5 から R_{TB}^7 における炭素数1～4の非置換アルキル基としては、上記 R_{TB}^1 における炭素数1～4の非置換アルキル基と、好ましいもの等を含めて同じものが挙げられる。

[0510] R_{TB}^5 から R_{TB}^7 における炭素数1～4の非置換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、直鎖のものが好ましい。その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、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ等の分岐鎖のもの；等が挙げられる。より好ましくはメトキシである。

[0511] R_{TB}^5 から R_{TB}^7 におけるヒドロキシ基、炭素数1～4の非置換アルコキシ

基、炭素数 1～4 のヒドロキシアлкоキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数 1～4 のアルコキシ基としては、上記炭素数 1～4 の非置換アルコキシ基における任意の炭素原子に、上記の置換基を有するものが挙げられ、該置換基の数は通常 1 又は 2、好ましくは 1 である。置換基の位置は特に制限されないが、アルコキシ基の末端に置換するのが好ましい。

具体例としては、2-ヒドロキシエトキシ、2-ヒドロキシプロポキシ、3-ヒドロキシプロポキシ等のヒドロキシ置換のもの；メトキシエトキシ、エトキシエトキシ、n-プロポキシエトキシ、イソプロポキシエトキシ、n-ブトキシエトキシ、メトキシプロポキシ、エトキシプロポキシ、n-プロポキシプロポキシ、イソプロポキシブトキシ、n-プロポキシブトキシ等のアルコキシ置換のもの；2-ヒドロキシエトキシエトキシ等の炭素数 1～4 のヒドロキシアлкоキシ置換のもの；カルボキシメトキシ、2-カルボキシエトキシ、3-カルボキシプロポキシ等のカルボキシ置換のもの；2-スルホエトキシ、3-スルホプロポキシ、4-スルホブトキシ等のスルホ置換のもの；等が挙げられる。

[0512] R_{TB}^5 から R_{TB}^7 が置換している環が、破線で表される環が存在しないベンゼン環の場合、上記のうち、好ましい R_{TB}^5 から R_{TB}^7 としては、水素原子、炭素数 1～4 の非置換アルキル基、炭素数 1～4 の非置換アルコキシ基、炭素数 1～4 のヒドロキシ置換アルコキシ基、炭素数 1～4 のスルホ置換アルコキシ基、炭素数 2～5 のカルボキシ置換アルコキシ基、アセチルアミノ基が挙げられ、より好ましくは水素原子、炭素数 1～4 の非置換アルキル基、炭素数 1～4 のスルホ置換アルコキシ基が挙げられる。

R_{TB}^5 から R_{TB}^7 の組み合わせとしては、いずれか 1 つが水素原子、残りの 2 つが水素原子以外である組み合わせが好ましく、 R_{TB}^6 が水素原子、 R_{TB}^5 及び R_{TB}^7 が水素原子以外である組合せがより好ましく、 R_{TB}^5 が炭素数 1～4 のスルホ置換アルコキシ基又は炭素数 2～5 のカルボキシ置換アルコキシ基、 R_{TB}^6 が水素原子、 R_{TB}^7 が炭素数 1～4 の非置換アルキル基、炭素数 1～4 の非置換アルコキシ基、炭素数 2～5 のカルボキシ置換アルコキシ基又

はアセチルアミノ基である組み合わせが更に好ましく、 R_{TB}^5 が炭素数1～4のスルホ置換アルコキシ基、 R_{TB}^6 が水素原子、 R_{TB}^7 が炭素数1～4の非置換アルキル基である組み合わせが特に好ましい。

特に好ましい組み合わせの具体例としては、 R_{TB}^5 が炭素数2～4のスルホ置換アルコキシ基（最も好ましくは3-スルホプロポキシ）、 R_{TB}^6 が水素原子、 R_{TB}^7 がメチルの組み合わせが挙げられる。

[0513] R_{TB}^5 から R_{TB}^7 が置換している環が、破線で表される環が存在するナフタレン環の場合、上記のうち、好ましい R_{TB}^5 から R_{TB}^7 としては、水素原子及びスルホが挙げられる。

R_{TB}^5 から R_{TB}^7 の組み合わせとしては、いずれか2つが水素原子、残りの1つがスルホである組み合わせが好ましく、 R_{TB}^5 が水素原子、 R_{TB}^6 及び R_{TB}^7 のいずれか一方が水素原子、他方がスルホである組合せがより好ましい。

[0514] 上記式(TB-1)中、基 A_{TB} は、置換フェニル基又は置換ナフチル基を表す。

[0515] 基 A_{TB} における置換基中、ベンゼン環がメチル基、ニトロ基又は塩素原子で置換されたベンゼンスルホニルオキシ基としては、例えば、4-トルエンスルホニルオキシ等のメチル置換のもの；4-ニトロベンゼンスルホニルオキシ等のニトロ置換のもの；4-クロロベンゼンスルホニルオキシ等の塩素原子が置換したもの；等が挙げられる。

[0516] 基 A_{TB} における置換基中、炭素数1～4の非置換アルキル基としては、上記 R_{TB}^1 における炭素数1～4の非置換アルキル基と、好ましいもの等を含めて同じものが挙げられる。

[0517] 基 A_{TB} における置換基中、炭素数1～4の非置換アルコキシ基としては、上記 R_{TB}^5 から R_{TB}^7 における炭素数1～4の非置換アルコキシ基と、好ましいもの等を含めて同じものが挙げられる。

[0518] 基 A_{TB} における置換基中、ヒドロキシ基、炭素数1～4の非置換アルコキシ基、炭素数1～4のヒドロキシアルコキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数1～4のアルコキシ基としては、上記 R_{TB}^5 から R_{TB}^7 に

おける、相当する炭素数 1～4 の置換アルコキシ基と、好ましいもの等を含めて同じものが挙げられる。

[0519] 基 A_{TB} における置換基中、炭素数 1～4 の非置換アルキルスルホニル基としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖のものが好ましい。具体例としては、メチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル、ブチルスルホニル等の直鎖のもの；イソプロピルスルホニル、イソブチルスルホニル等の分岐鎖のもの；等が挙げられる。

[0520] 基 A_{TB} における置換基中、ヒドロキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数 1～4 のアルキルスルホニル基としては、上記炭素数 1～4 の非置換アルキルスルホニル基における任意の炭素原子に、上記の置換基を有するものが挙げられ、該置換基の数は通常 1 又は 2、好ましくは 1 である。置換基の位置は特に制限されないが、アルキル基の末端に置換するのが好ましい。

具体例としては、ヒドロキシエチルスルホニル、2-ヒドロキシプロピルスルホニル等のヒドロキシ置換のもの；2-スルホエチルスルホニル、3-スルホプロピルスルホニル等のスルホ置換のもの；2-カルボキシエチルスルホニル、3-カルボキシプロピルスルホニル等のカルボキシ置換のもの；等が挙げられる。

[0521] 基 A_{TB} における置換基中、炭素数 1～8 の非置換アルキルアミノスルホニル基としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖のものが好ましい。具体例としては例えば、メチルアミノスルホニル、エチルアミノスルホニル、プロピルアミノスルホニル、ブチルアミノスルホニル、ペンチルアミノスルホニル、ヘキシルアミノスルホニル、オクチルアミノスルホニル等の直鎖のもの；イソプロピルアミノスルホニル、イソブチルアミノスルホニル等の分岐鎖のもの；等が挙げられる。

[0522] 基 A_{TB} における置換基中、ヒドロキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数 1～8 のアルキルアミノスルホニル基としては、上記炭素数 1～8 の非置換アルキルアミノスルホニル基における任意の炭素原子に、上

記の置換基を有するものが挙げられ、該置換基の数は通常 1 又は 2、好ましくは 1 である。置換基の位置は特に制限されないが、アルキル基の末端に置換するのが好ましい。より好ましくは、上記の基で置換された炭素数 1～6、更に好ましくは炭素数 2～4 のものが挙げられる。

具体例としては、ヒドロキシエチルアミノスルホニル、2-ヒドロキシプロピルアミノスルホニル等の炭素数 2～4 のヒドロキシ置換のもの；2-スルホエチルアミノスルホニル、3-スルホプロピルアミノスルホニル等の炭素数 2～4 のスルホ置換のもの；2-カルボキシエチルアミノスルホニル、3-カルボキシプロピルアミノスルホニル等の炭素数 3～5 のカルボキシ置換のもの；等が挙げられる。

[0523] 基 A_{TB} における置換基中、炭素数 1～8 の非置換アルキルカルボニルアミノ基としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖が好ましい。

具体例としては、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、ブチリルアミノ、バレリルアミノ、ヘキサノイルアミノ、ヘプタノイルアミノ、オクタノイルアミノ、ノナノイルアミノ等の非置換直鎖のもの；イソブチリルアミノ、ピバロイルアミノ、イソバレリルアミノ、2-エチルヘキサノイルアミノ等の非置換分岐鎖のもの；等が挙げられる。

[0524] 基 A_{TB} における置換基中、カルボキシ基で置換された炭素数 1～8 のアルキルカルボニルアミノ基としては、上記炭素数 1～8 の非置換アルキルカルボニルアミノ基における任意の炭素原子にカルボキシ基を有するものが挙げられ、該置換基の数は通常 1 又は 2、好ましくは 1 である。置換基の位置は特に制限されないが、アルキル基の末端に置換するのが好ましい。より好ましくは、上記の基で置換された炭素数 1～6、更に好ましくは炭素数 2～4 のものが挙げられる。具体例としては、3-カルボキシプロピオニルアミノ、4-カルボキシブチリルアミノ等が挙げられる。

[0525] 基 A_{TB} における置換基中、ベンゼン環がスルホ基、カルボキシ基、塩素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基で置換されたベンゾイルアミノ基としては、非置換ベンゾイルアミノ基のベンゼン環の任意の炭素原子に、上記の置換

基を有するものが挙げられ、該置換基の数は通常 1 又は 3、好ましくは 1 又は 2 である。置換基の位置は特に制限されない。

具体例としては、2-スルホベンゾイルアミノ等のスルホ置換のもの；2-カルボキシベンゾイルアミノ、2, 5-ジカルボキシベンゾイルアミノ等のカルボキシ置換のもの；2-クロロベンゾイルアミノ、3-クロロベンゾイルアミノ、4-クロロベンゾイルアミノ等の塩素原子置換のもの；3-メチルベンゾイルアミノ、4-メチルベンゾイルアミノ、4-エチルベンゾイルアミノ、4-プロピルベンゾイルアミノ等のアルキル置換のもの；等が挙げられる。

[0526] 基 A_{TB} における置換基中、ベンゼン環がメチル基、ニトロ基又は塩素原子で置換されたベンゼンスルホニルアミノ基としては、非置換ベンゼンスルホニルアミノ基のベンゼン環の任意の炭素原子に、上記の置換基を有するものが挙げられ、該置換基の数は通常 1 又は 2、好ましくは 1 である。置換基の位置は特に制限されないが、4 位に置換するのが好ましい。

具体例としては、4-トルエンスルホニルアミノ等のメチル置換のもの；4-ニトロベンゼンスルホニルアミノ等のニトロ置換のもの；4-クロロベンゼンスルホニルアミノ等の塩素原子が置換したもの；等が挙げられる。

[0527] 基 A_{TB} が置換フェニル基の場合、上記置換基の数は通常 1～4、好ましくは 1～3、より好ましくは 1 又は 2、更に好ましくは 2 である。置換基の位置は特に制限されないが、アゾ基の結合位置を 1 位として、置換基の数が 1 のとき 4 位；同様に 2 のとき 2 位及び 4 位、3 位及び 4 位、又は 3 位及び 5 位；同様に 3 のとき 2 位、4 位及び 5 位；であるのが好ましい。置換基を複数有する場合には、該置換基の種類は同一であっても異なっても良い。

基 A_{TB} が置換フェニル基の場合の好ましい置換基としては、上記基 A_{TB} における置換基のうち、カルボキシ基、スルホ基、塩素原子、スルファモイル基、ニトロ基、炭素数 1～4 の非置換アルコキシ基、カルボキシ基で置換された炭素数 1～4 のアルキルスルホニル基、炭素数 1～8 の非置換アルキルカルボニルアミノ基、又は非置換ベンゾイルアミノ基である。

好ましい具体例としては、スルホ、カルボキシ、スルファモイル、塩素原子、アセチルアミノ、ニトロ、ベンゾイルアミノ、メトキシ、又はカルボキシエチルスルホニルが挙げられ、より好ましくはスルホ又はニトロである。

[0528] 基 A_{TB} が置換ナフチル基の場合、アゾ基の結合位置は 1 位又は 2 位であり、2 位が好ましい。また置換基の数は通常 1 ～ 4、好ましくは 2 又は 3 である。置換基の位置は特に制限されないが、好ましい置換基の位置は以下の通りである。

アゾ基の結合位置が 1 位のとき、置換基の数が 1、置換基の位置は 4 位が好ましい。

アゾ基の結合位置が 2 位でありかつ置換基の数が 2 のとき、置換基の位置は 4 位及び 6 位、又は 4 位及び 8 位が好ましく、同様に置換基の数が 3 のとき、置換基の位置は 4 位、6 位及び 8 位；4 位、6 位及び 9 位；又は 1 位、5 位及び 7 位；であるのが好ましい。

基 A_{TB} が置換ナフチル基の場合の好ましい置換基としては、上記基 A_{TB} における置換基のうち、スルホ基、炭素数 1 ～ 4 の非置換アルコキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基である。

好ましい具体例としては、スルホ、メトキシ、スルホエトキシ、スルホプロポキシ、カルボキシメトキシであり、スルホがより好ましい。

[0529] 上記式 (TB-1) 中、基 B_{TB} は、置換フェニレン基、又は、いずれも 2 位及び 5 位でアゾ基と結合している、2 価の置換チオフエン基若しくは 2 価の置換チアゾール基を表し、2 位及び 5 位でアゾ基と結合している、2 価の置換チオフエン基若しくは 2 価の置換チアゾール基が好ましく、2 位及び 5 位でアゾ基と結合している、2 価の置換チアゾール基がより好ましい。基 B_{TB} が 2 位及び 5 位でアゾ基と結合している 2 価の置換チオフエン基（以下、簡略して「2 価の置換チオフエン基」と記載する）である場合、置換基の数は通常 1 又は 2、好ましくは 2 である。該チオフエン基が 2 つの置換基を有する場合には、該置換基の種類は同じでも異なっても良い。

基 B_{TB} が 2 位及び 5 位でアゾ基と結合している 2 価の置換チアゾール基（

以下、簡略して「2価の置換チアゾール基」と記載する)である場合、該チアゾール基が有する置換基の数は1である。

基 B_{TB} が置換フェニレン基である場合、置換基の数は通常1又は2、好ましくは1である。該フェニレン基が2つの置換基を有する場合には、該置換基の種類は同じでも異なっても良い。

[0530] 上記基 B_{TB} の置換基における炭素数1～4の非置換アルキル基としては、上記 R_{TB}^1 における炭素数1～4の非置換アルキル基と、好ましいもの等を含めて同じものが挙げられる。

[0531] 基 B_{TB} の置換基における、ベンゼン環がメチル基、メトキシ基、アセチルアミノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシ基、シアノ基、カルバモイル基、フッ素原子、塩素原子又は臭素原子で置換されたフェニル基としては、3-トリル、4-トリル等のメチル置換のもの；3-メトキシフェニル、4-メトキシフェニル等のメトキシ置換のもの；3-(アセチルアミノ)フェニル、4-(アセチルアミノ)フェニル等のアセチルアミノ置換のもの、3-ニトロフェニル、4-ニトロフェニル等のニトロ置換のもの；3-スルホフェニル、4-スルホフェニル等のスルホ置換のもの；3-カルボキシフェニル、4-カルボキシフェニル等のカルボキシ置換のもの；4-シアノフェニル等のシアノ置換のもの；4-カルバモイルフェニル等のカルバモイル置換のもの；2-フルオロフェニル；4-フルオロフェニル；2, 4-ジフルオロフェニル等のフッ素原子置換のもの；2-クロロフェニル；4-クロロフェニル；2, 4-ジクロロフェニル等の塩素原子置換のもの；4-ブロモフェニル等の臭素原子置換のもの；等が挙げられる。

[0532] 基 B_{TB} の置換基における非置換ナフチル基としては、1-ナフチル又は2-ナフチルが挙げられる。

[0533] 基 B_{TB} の置換基におけるナフタレン環がメチル基、臭素原子、カルボキシ基、スルホ基、炭素数1～4の非置換アルコキシ基、又は炭素数1～4のスルホ置換アルコキシ基で置換されたナフチル基としては、上記非置換ナフチル基が、これらの置換基を有するものが挙げられる。置換基の数は通常1～

4、好ましくは1又は2である。置換基の位置は特に制限されないが、基 B_{TB} との結合位置が1位るとき、2位及び3位の2置換のものが好ましい。また、基 B_{TB} との結合位置が2位るとき、6位の1置換のもの、又は5位及び6位の2置換のものが好ましい。

具体例としては、4-メチル-1-ナフチル等のメチル置換のもの；6-スルホ-1-ナフチル、8-スルホ-2-ナフチル等のスルホ置換のもの；2-メトキシ-1-ナフチル、2-エトキシ-1-ナフチル、6-メトキシ-2-ナフチル、1-メトキシ-2-ナフチル、1-エトキシ-2-ナフチル、1-プロポキシ-2-ナフチル、1-ブトキシ-2-ナフチル等の炭素数1～4の非置換アルコキシ置換のもの；2-(スルホエトキシ)-1-ナフチル、2-(スルホプロポキシ)-1-ナフチル、1-(スルホプロポキシ)-2-ナフチル、1-(スルホブトキシ)-2-ナフチル等の炭素数1～4のスルホ置換アルコキシ置換のもの；5-ブロモ-6-メトキシ-2-ナフチル等の臭素原子及び炭素数1～4の非置換アルコキシ基が置換したもの；5-スルホ-6-メトキシ-2-ナフチル等のスルホ及び炭素数1～4の非置換アルコキシ基が置換したもの；2-メトキシ-3-カルボキシ-1-ナフチル等のカルボキシ及び炭素数1～4の非置換アルコキシ基が置換したもの；等が挙げられる。

[0534] 上記2価の置換チオフェン基における好ましい置換基としては、上記基Bの置換基の内、シアノ基；カルバモイル基；非置換フェニル基；ベンゼン環がメチル基、メトキシ基又はアセチルアミノ基で置換されたフェニル基；非置換ナフチル基；炭素数1～4の非置換アルコキシ基、又は炭素数1～4の非置換アルコキシ基及びスルホ基が置換したナフチル基；が挙げられる。

好ましい置換基の具体例としては、シアノ、カルバモイル、非置換フェニル、4-トリル、3-メトキシフェニル、非置換2-ナフチル、6-メトキシ-2-ナフチル、5-スルホ-6-メトキシ-2-ナフチル等が挙げられる。

[0535] 置換チアゾール基における好ましい置換基としては、上記基Bの置換基の

内、非置換フェニル基；ベンゼン環がメチル基、メトキシ基、アセチルアミノ基、塩素原子で置換されたフェニル基；非置換ナフチル基；又は、炭素数1～4の非置換アルコキシ基及びスルホ基が置換したナフチル基；が挙げられる。

好ましい具体例としては、非置換フェニル、4-トリル、4-メトキシフェニル、3-(アセチルアミノ)フェニル、3-クロロフェニル、非置換2-ナフチル、5-スルホ-6-メトキシ-2-ナフチル等が挙げられる。

[0536] 上記式(TB-1)で表される化合物の内、好ましいものが上記式(TB-2)で表される化合物である。式(TB-2)中、 R_{TB}^1 から R_{TB}^7 、基 A_{TB} 及び基 B_{TB} は、上記の式(TB-1)におけるのと、好ましいものや具体例等を含めて同じ意味を表す。

[0537] 上記式(TB-1)又は(TB-2)中、基 B_{TB} において、2価の置換チオフェン基として好ましいものが式(TB-3)、2価の置換チアゾール基として好ましいものが式(TB-4)で表される基である。

[0538] 上記式(TB-3)における R_{TB}^8 は、シアノ基又はカルバモイル基であり、シアノが好ましい。

[0539] 式(TB-3)中、 R_{TB}^9 は、シアノ基；カルバモイル基；炭素数1～4の非置換アルキル基；非置換フェニル基；ベンゼン環がメチル基、メトキシ基、アセチルアミノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシ基、シアノ基、カルバモイル基、フッ素原子、塩素原子又は臭素原子で置換されたフェニル基；非置換ナフチル基；及び、ナフタレン環がメチル基、臭素原子、カルボキシ基、スルホ基、炭素数1～4の非置換アルコキシ基、又は炭素数1～4のスルホ置換アルコキシ基で置換されたナフチル基；よりなる群から選択される基を表し、

*1は、基 A_{TB} が結合しているアゾ基との結合手を、*2は、 R_{TB}^5 から R_{TB}^7 が置換している環が結合しているアゾ基との結合手を、それぞれ表す。

[0540] 式(TB-3)中、 R_{TB}^9 における炭素数1～4の非置換アルキル基としては、上記 R_{TB}^1 における炭素数1～4の非置換アルキル基と、好ましいもの等

を含めて同じものが挙げられる。

[0541] 式 (TB-3) 中、 R_{TB}^9 におけるベンゼン環がメチル基、メトキシ基、アセチルアミノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシ基、シアノ基、カルバモイル基、フッ素原子、塩素原子又は臭素原子で置換されたフェニル基としては、上記基 B_{TB} の置換基における相当するものと、好ましいものを含めて同じものが挙げられる。

[0542] 式 (TB-3) 中、 R_{TB}^9 におけるナフタレン環がメチル基、臭素原子、カルボキシ基、スルホ基、炭素数 1～4 の非置換アルコキシ基、又は炭素数 1～4 のスルホ置換アルコキシ基で置換されたナフチル基としては、上記基 B_{TB} の置換基における相当するものと、好ましいものを含めて同じものが挙げられる。

[0543] 式 (TB-3) における好ましい R_{TB}^9 としては、上記の内、炭素数 1～4 の非置換アルキル基；非置換フェニル基；ベンゼン環がメチル基、アセチルアミノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシ基又は塩素原子で置換されたフェニル基；非置換ナフチル基；又は、ナフタレン環が炭素数 1～4 の非置換アルコキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換されたナフチル基；が挙げられる。

より好ましい R_{TB}^9 としては、非置換フェニル基；ベンゼン環がメチル基、メトキシ基、アセチルアミノ基、又は塩素原子で置換されたフェニル基；非置換ナフチル基；又は、ナフタレン環がメトキシ基及び／又はスルホ基で置換されたナフチル基；が挙げられる。

[0544] 式 (TB-3) における好ましい R_{TB}^8 と R_{TB}^9 の組み合わせは、 R_{TB}^8 がシアノで R_{TB}^9 がフェニル、4-トリル、4-(アセチルアミノ)フェニル又は2-ナフチルの組み合わせである。

[0545] 上記式 (TB-4) 中、 R_{TB}^{10} は、シアノ基；カルバモイル基；炭素数 1～4 の非置換アルキル基；非置換フェニル基；ベンゼン環がメチル基、メトキシ基、アセチルアミノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシ基、シアノ基、カルバモイル基、フッ素原子、塩素原子又は臭素原子で置換されたフェニ

ル基；非置換ナフチル基；及び、ナフタレン環がメチル基、臭素原子、カルボキシ基、スルホ基、炭素数 1～4 の非置換アルコキシ基、又は炭素数 1～4 のスルホ置換アルコキシ基で置換されたナフチル基；よりなる群から選択される基を表し、

*3 は、基 A_{TB} が結合しているアゾ基との結合手を、*4 は、 R_{TB}^{5} から R_{TB}^{7} が置換している環が結合しているアゾ基との結合手を、それぞれ表す。

[0546] 式 (TB-4) 中、 R_{TB}^{10} における炭素数 1～4 の非置換アルキル基としては、上記 R_{TB}^{1} における炭素数 1～4 の非置換アルキル基と、好ましいもの等を含めて同じものが挙げられる。

[0547] 式 (TB-4) 中、 R_{TB}^{10} におけるベンゼン環がメチル基、メトキシ基、アセチルアミノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシ基、シアノ基、カルバモイル基、フッ素原子、塩素原子又は臭素原子で置換されたフェニル基としては、上記基 B_{TB} の置換基における相当するものと、好ましいものを含めて同じものが挙げられる。

[0548] 式 (TB-4) 中、 R_{TB}^{10} におけるナフタレン環がメチル基、臭素原子、カルボキシ基、スルホ基、炭素数 1～4 の非置換アルコキシ基、又は炭素数 1～4 のスルホ置換アルコキシ基で置換されたナフチル基としては、上記基 B_{TB} の置換基における相当するものと、好ましいものを含めて同じものが挙げられる。

[0549] 式 (TB-4) における好ましい R_{TB}^{10} としては、上記の内、炭素数 1～4 の非置換アルキル基；非置換フェニル基；ベンゼン環がメチル基、アセチルアミノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシ基又は塩素原子で置換されたフェニル基；非置換ナフチル基；又は、ナフタレン環が置換した炭素数 1～4 のアルコキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換されたナフチル基；が挙げられる。

より好ましい R_{TB}^{10} としては、非置換フェニル基；ベンゼン環がメチル基、メトキシ基、アセチルアミノ基、又は塩素原子で置換されたフェニル基；非置換ナフチル基；又は、ナフタレン環がメトキシ基、又はスルホ基で置換

されたナフチル基；が挙げられる。

更に好ましい R_{TB}^{10} としては、非置換フェニル又は2-ナフチルが挙げられ、特に好ましくは非置換フェニルである。

[0550] 式(TB-1)における基 A_{TB} の好ましいものが、上記式(TB-5)又は式(TB-6)で表される基である。

[0551] 式(TB-5)中の $R_{TB}^{11} \sim R_{TB}^{13}$ 又は式(TB-6)中の $R_{TB}^{14} \sim R_{TB}^{17}$ におけるベンゼン環がメチル基、ニトロ基又は塩素原子で置換されたベンゼンスルホニルオキシ基としては、上記基 A_{TB} の置換基における相当するものと、好ましいものを含めて同じものが挙げられる。

[0552] 式(TB-5)中の $R_{TB}^{11} \sim R_{TB}^{13}$ 又は式(TB-6)中の $R_{TB}^{14} \sim R_{TB}^{17}$ における炭素数1～4の非置換アルキル基としては、上記基 A_{TB} の置換基における相当するものと、好ましいものを含めて同じものが挙げられる。

[0553] 式(TB-5)中の $R_{TB}^{11} \sim R_{TB}^{13}$ 又は式(TB-6)中の $R_{TB}^{14} \sim R_{TB}^{17}$ における炭素数1～4の非置換アルコキシ基としては、上記基 A_{TB} の置換基における相当するものと、好ましいものを含めて同じものが挙げられる。

[0554] 式(TB-5)中の $R_{TB}^{11} \sim R_{TB}^{13}$ 又は式(TB-6)中の $R_{TB}^{14} \sim R_{TB}^{17}$ におけるヒドロキシ基、炭素数1～4のアルコキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数1～4のアルコキシ基としては、上記基 A_{TB} の置換基における相当するものと、好ましいものを含めて同じものが挙げられる。

[0555] 式(TB-5)中の $R_{TB}^{11} \sim R_{TB}^{13}$ 又は式(TB-6)中の $R_{TB}^{14} \sim R_{TB}^{17}$ における炭素数1～4の非置換アルキルスルホニル基としては、上記基 A_{TB} の置換基における相当するものと、好ましいものを含めて同じものが挙げられる。

[0556] 式(TB-5)中の $R_{TB}^{11} \sim R_{TB}^{13}$ 又は式(TB-6)中の $R_{TB}^{14} \sim R_{TB}^{17}$ におけるヒドロキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数1～4のアルキルスルホニル基としては、上記基 A_{TB} の置換基における相当するものと、好ましいものを含めて同じものが挙げられる。

- [0557] 式 (TB-5) 中の $R_{TB}^{11} \sim R_{TB}^{13}$ 又は式 (TB-6) 中の $R_{TB}^{14} \sim R_{TB}^{17}$ における炭素数 1～8 の非置換アルキルアミノスルホニル基としては、上記基 A_{TB} の置換基における相当するものと、好ましいものを含めて同じものが挙げられる。
- [0558] 式 (TB-5) 中の $R_{TB}^{11} \sim R_{TB}^{13}$ 又は式 (TB-6) 中の $R_{TB}^{14} \sim R_{TB}^{17}$ におけるヒドロキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数 1～8 のアルキルアミノスルホニル基としては、上記基 A_{TB} の置換基における相当するものと、好ましいものを含めて同じものが挙げられる。
- [0559] 式 (TB-5) 中の $R_{TB}^{11} \sim R_{TB}^{13}$ 又は式 (TB-6) 中の $R_{TB}^{14} \sim R_{TB}^{17}$ における炭素数 1～8 の非置換アルキルカルボニルアミノ基としては、上記基 A_{TB} の置換基における相当するものと、好ましいものを含めて同じものが挙げられる。
- [0560] 式 (TB-5) 中の $R_{TB}^{11} \sim R_{TB}^{13}$ 又は式 (TB-6) 中の $R_{TB}^{14} \sim R_{TB}^{17}$ における炭素数 2～9 のカルボキシ置換アルキルカルボニルアミノ基としては、上記基 A_{TB} の置換基における相当するものと、好ましいものを含めて同じものが挙げられる。
- [0561] 式 (TB-5) 中の $R_{TB}^{11} \sim R_{TB}^{13}$ 又は式 (TB-6) 中の $R_{TB}^{14} \sim R_{TB}^{17}$ におけるベンゼン環がスルホ基、炭素数 1～4 のアルキル基で置換されたベンゾイルアミノ基としては、上記基 A_{TB} の置換基における相当するものと、好ましいものを含めて同じものが挙げられる。
- [0562] 式 (TB-5) 中の $R_{TB}^{11} \sim R_{TB}^{13}$ 又は式 (TB-6) 中の $R_{TB}^{14} \sim R_{TB}^{17}$ におけるベンゼン環がメチル基、ニトロ基又は塩素原子で置換されたベンゼンスルホニルアミノ基としては、上記基 A_{TB} の置換基における相当するものと、好ましいものを含めて同じものが挙げられる。
- [0563] 式 (TB-5) における好ましい $R_{TB}^{11} \sim R_{TB}^{13}$ としては、上記の内、水素原子、カルボキシ基、スルホ基、塩素原子、スルファモイル基、ニトロ基、炭素数 1～4 の非置換アルコキシ基、炭素数 1～4 のカルボキシ基で置換されたアルキルスルホニル基、炭素数 1～8 の非置換アルキルカルボニルア

ミノ基、又は非置換ベンゾイルアミノ基である。

好ましい具体例としては、水素原子、スルホ、カルボキシ、スルファモイル、塩素原子、アセチルアミノ、ニトロ、ベンゾイルアミノ、メトキシ、又はカルボキシエチルスルホニルが挙げられる。

[0564] 式 (TB-5) における好ましい $R_{TB}^{11} \sim R_{TB}^{13}$ の組み合わせは、 R_{TB}^{11} が水素原子、カルボキシ、又はスルホ、 R_{TB}^{12} が水素原子、スルホ、塩素原子、ニトロ、スルファモイル、炭素数 1～4 の非置換アルコキシ基、炭素数 1～8 の非置換アルキルカルボニルアミノ基、又は非置換ベンゾイルアミノ基、 R_{TB}^{13} が水素原子、カルボキシ、スルホの組み合わせであり、上記の組み合わせの内、少なくとも $R_{TB}^{11} \sim R_{TB}^{13}$ のいずれか 1 つ、又は 2 つがスルホ及びカルボキシから独立に選択される基である組み合わせがより好ましい。

また式 (TB-5) におけるアゾ基の置換位置を 1 位として、 $R_{TB}^{11} \sim R_{TB}^{13}$ の内、2 つが水素原子の場合には水素原子以外の基は 4 位；1 つが水素原子の場合には水素原子以外の基は 2 位及び 4 位、3 位及び 4 位、3 位及び 5 位；全てが水素原子以外の基の場合には 2 位、4 位及び 5 位；にそれぞれ置換するのが好ましい。

[0565] 式 (TB-6) における好ましい R_{TB}^{14} から R_{TB}^{17} としては、水素原子、スルホ基、炭素数 1～4 の非置換アルコキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数 1～4 のアルコキシ基が挙げられる。

好ましい具体例としては、スルホ、メトキシ、スルホエトキシ、スルホプロポキシ、カルボキシメトキシであり、より好ましくは、水素原子、スルホである。

[0566] 式 (TB-6) における好ましい R_{TB}^{14} から R_{TB}^{17} の組み合わせは、 R_{TB}^{14} がスルホ又は水素原子、 R_{TB}^{15} が水素原子、 R_{TB}^{16} がスルホ又は水素原子で R_{TB}^{17} がスルホであり、より好ましくは R_{TB}^{14} がスルホ、 R_{TB}^{15} が水素原子、 R_{TB}^{16} が水素原子で R_{TB}^{17} がスルホの組み合わせである。

R_{TB}^{14} から R_{TB}^{17} の置換位置については特に限定されないが、アゾ基の置

換位置を2位として、 R_{TB}^{14} が4位、 R_{TB}^{15} が1位、 R_{TB}^{16} が6位、及び R_{TB}^{17} が8位に置換するのが好ましい。

[0567] 上記式(TB-1)～(TB-5)の各種の置換基について記載した好ましい基同士を組み合わせた化合物はより好ましく、より好ましい基同士を組み合わせたものは更に好ましい。更に好ましい基同士等を組み合わせたものについても同様である。また、好ましい組み合わせを記載したものについては、その好ましい組み合わせ同士を組み合わせた化合物についても同様である。

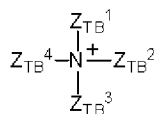
[0568] 上記の組み合わせの中でも、 R_{TB}^1 が炭素数1～4の非置換アルキル基、好ましくはメチル基、 R_{TB}^2 がシアノ基又はカルバモイル基、好ましくはシアノ基、 R_{TB}^3 が水素原子、 R_{TB}^4 がスルホ基、 R_{TB}^5 がスルホ基で置換された炭素数1～4のアルコキシ基、好ましくはスルホプロポキシ基、 R_{TB}^6 が水素原子、 R_{TB}^7 が炭素数1～4の非置換アルキル基、好ましくはメチル基、基 A_{TB} が式(TB-6)で表され、 R_{TB}^{14} が4位のスルホ基、 R_{TB}^{15} 及び R_{TB}^{16} が水素原子、 R_{TB}^{17} が8位のスルホ基であり、基 B_{TB} が式(TB-4)で表され、 R_{TB}^{10} がフェニル基である組み合わせが特に好ましい。

[0569] 前記式(TB-1)で表されるアゾ化合物の塩は、無機又は有機の陽イオンの塩である。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り、又、有機の陽イオンの塩としては例えば下記式(TB-9)で表される4級アンモニウムイオンがあげられるがこれらに限定されるものではない。また、本発明のアゾ化合物の遊離酸、その互変異性体、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の混合物、遊離酸とナトリウム塩の混合物、リチウム塩、ナトリウム塩及びアンモニウム塩の混合物等、いずれの組み合わせを用いても良い。塩の種類によって溶解性等の物性値が異なる場合も有り、必要に応じて適宜塩の種類を選択すること、又は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。

[0570] [化122]

一般式 (TB-9)



[0571] 上記式 (TB-9) において Z_{TB}^1 、 Z_{TB}^2 、 Z_{TB}^3 、及び Z_{TB}^4 は、それぞれ独立に水素原子、非置換アルキル基、ヒドロキシアルキル基及びヒドロキシアルコキシアルキル基よりなる群から選択される基を表し、少なくとも1つは水素原子以外の基である。

式 (TB-9) における Z_{TB}^1 、 Z_{TB}^2 、 Z_{TB}^3 、及び Z_{TB}^4 のアルキル基の具体例としてはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル等が挙げられ、ヒドロキシアルキル基の具体例としてはヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル、3-ヒドロキシブチル、2-ヒドロキシブチル等の炭素数1~4のヒドロキシアルキル基が挙げられ、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、2-ヒドロキシエトキシプロピル、4-ヒドロキシエトキシブチル、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ヒドロキシアルコキシ（アルコキシ部分の炭素数1~4）アルキル基（アルキル部分の炭素数1~4）が挙げられ、これらのうちヒドロキシエトキシアルキル（アルキル部分の炭素数1~4）が好ましい。特に好ましいものとしては水素原子；メチル、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル、3-ヒドロキシブチル、2-ヒドロキシブチル等の炭素数1~4のヒドロキシアルキル基、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、2-ヒドロキシエトキシプロピル、4-ヒドロキシエトキシブチル、3-ヒドロキシエトキシブチル、2-ヒドロキシ

シエトキシブチル等のヒドロキシエトキシアルキル基（アルキル部分の炭素数 1 ～ 4 ）が挙げられる。

[0572] 式（TB-9）として好ましい化合物の Z_{TB}^1 、 Z_{TB}^2 、 Z_{TB}^3 、及び Z_{TB}^4 の組み合わせの具体例を下記表に示す。

[0573] [表2]

化合物 No.	Z_{TB}^1	Z_{TB}^2	Z_{TB}^3	Z_{TB}^4
1-1	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
1-2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
1-3	H	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH
1-4	CH ₃	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH
1-5	H	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃
1-6	CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃
1-7	H	-C ₂ H ₄ OH	H	-C ₂ H ₄ OH
1-8	CH ₃	-C ₂ H ₄ OH	H	-C ₂ H ₄ OH
1-9	H	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	H	-CH ₂ CH(OH)CH ₃
1-10	CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	H	-CH ₂ CH(OH)CH ₃
1-11	CH ₃	-C ₂ H ₄ OH	CH ₃	-C ₂ H ₄ OH
1-12	CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃

[0574] 上記式（TB-1）で表されるアゾ化合物は、例えば、特開 2010-155936 に記載の方法で合成することができる。

[0575] 式（TB-1）で表される本発明のアゾ化合物の好適な具体例として、特に限定されるものではないが、下記表に挙げた構造式で示される化合物等が挙げられる。

各表においてスルホ基及びカルボキシ基等の官能基は、便宜上、遊離酸の形で記載するものとする。

[0576]

[表3]

化合物 No.	構 造 式
Tb-1	
Tb-2	
Tb-3	
Tb-4	
Tb-5	

[0577]

[表4]

化合物 No.	構 造 式
Tb-6	
Tb-7	
Tb-8	
Tb-9	
Tb-10	

[0578]

[表5]

化合物 No.	構造式
Tb-11	
Tb-12	
Tb-13	
Tb-14	
Tb-15	

[0579]

[表6]

化合物 No.	構 造 式
Tb-16	
Tb-17	
Tb-18	
Tb-19	
Tb-20	

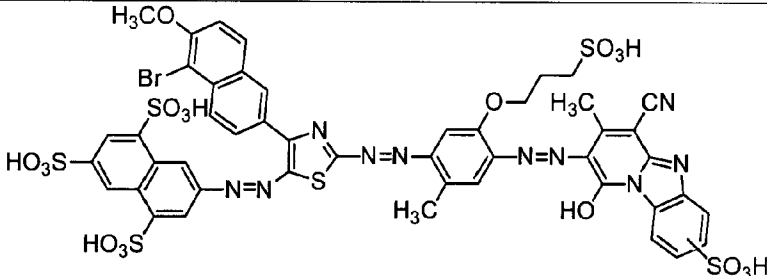
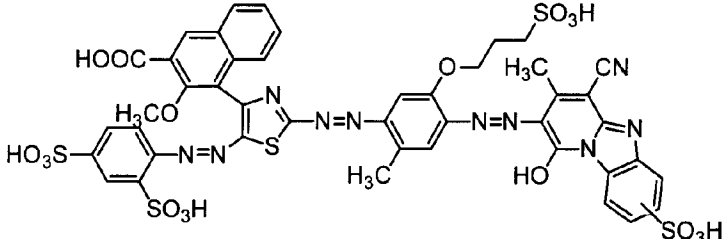
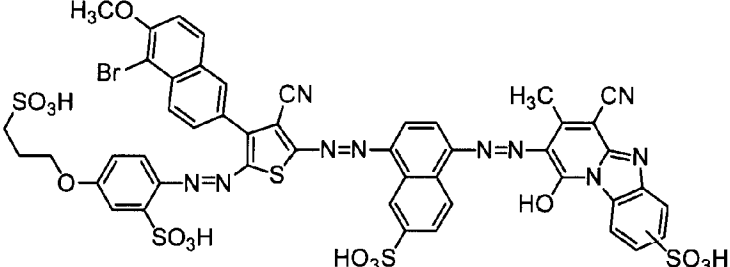
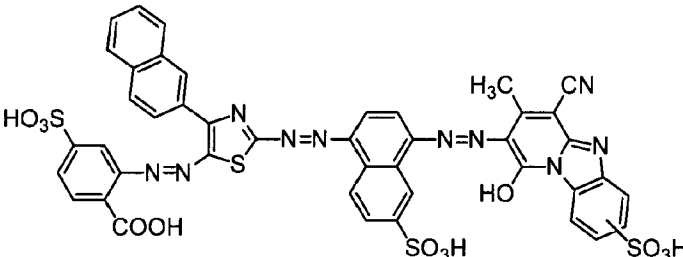
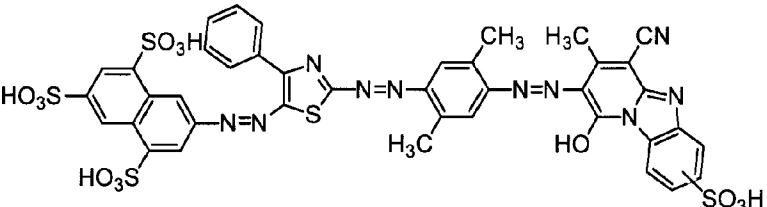
[0580]

[表7]

化合物 No.	構 造 式
Tb-21	
Tb-22	
Tb-23	
Tb-24	
Tb-25	

[0581]

[表8]

化合物 No.	構 造 式
Tb-26	
Tb-27	
Tb-28	
Tb-29	
Tb-30	

[0582]

[表9]

化合物 No.	構造式
Tb-31	
Tb-32	
Tb-33	
Tb-34	
Tb-35	
Tb-36	

[表10]

化合物 No.	構 造 式
Tb-37	
Tb-38	
Tb-39	
Tb-40	
Tb-41	
Tb-42	

[0584]

[表11]

化合物 No.	構造式
Tb-43	
Tb-44	
Tb-45	
Tb-46	
Tb-47	
Tb-48	

[0585]

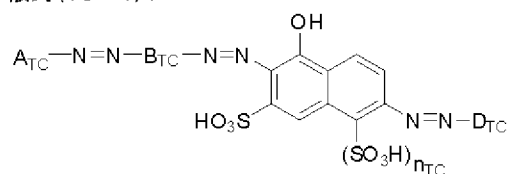
[表12]

化合物 No.	構 造 式
Tb-49	
Tb-50	

[0586] 1分子中に3個の互いに共役するアゾ基を有する化合物は、下記一般式（TC-1）で表される化合物も好ましい。

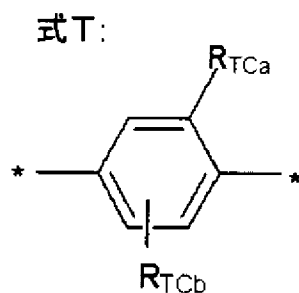
[0587] [化123]

一般式（TC-1）:



[0588] [式中、 A_{TC} は、置換されていてもよいフェニル又はナフチルであり； B_{TC} は、置換されていてもよいフェニレン又はナフチレンであり； n_{TC} は、0又は1であり；そして D_{TC} は置換されていてもよいピラゾリル基であるが、ただし、 A_{TC} が置換されていてもよいフェニル基で、 B_{TC} が式T：

[0589] [化124]



[0590] {式中、 R_{TCa} は、OH又は炭素数1～4のアルコキシ基であり；そして R_{TCb} は、H又は炭素数1～4のアルキル基、ヒドロキシ基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数1～3のジアルキルアミノ基又は式 $NHCO R_{TCc}$ （式中、 R_{TCc} は炭素数1～3のアルキル又はアミノ基）の基であり；そして*は、式 $(TC-1)$ の B_{TC} におけるアゾ連結基への結合点を示す}のフェニレン基の場合、 A_{TC} はニトロ基を含まない]の化合物又はその塩を提供する。

[0591] A_{TC} 又は B_{TC} 上に存在しうる任意の置換基は、好ましくは、ヒドロキシ、ハロ、ニトロ、シアノ、カルボキシ、スルホ、ホスファト、置換されていてもよいアミノ（特に1個以上の炭素数1～4のアルキル基を持つアミノ）、置換されていてもよいアシルアミノ（特に炭素数1～4のアシルアミノ又はフェニルアシルアミノで、これらの各基はスルホ又はカルボキシ基を持ってもよい）、置換されていてもよいウレイド（特に1又は2個の炭素数1～4のアルキル基を持つウレイド）、置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル、置換されていてもよい炭素数1～6のシクロアルキル、置換されていてもよい炭素数1～6のアルコキシ、置換されていてもよい炭素数1～6のアルキルチオ、置換されていてもよいアリール、置換されていてもよい炭素数1～6のアルキルスルホニル及び置換されていてもよいスルホンアミド（特に1又は2個の炭素数1～4のアルキル基を持つスルホンアミド）からそれぞれ独立して選ばれる。

[0592] A_{TC} が置換フェニル又はナフチルの場合、 A_{TC} 上の任意の置換基は、更に好ましくは、ニトロ、カルボキシ、スルホ、ホスファト、置換されていてもよいアミノ（特に1個以上の炭素数1～4のアルキル基を持つアミノ）、置換されていてもよいアシルアミノ（特に炭素数1～4のアシルアミノ又はフェニルアシルアミノで、これらの各基はスルホ又はカルボキシ基を持ってもよい）、置換されていてもよいウレイド（特に1又は2個の炭素数1～4のアルキル基を持つウレイド）、置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル、置換されていてもよい炭素数1～6のシクロアルキル、置換されて

いてもよい炭素数 1～6 のアルコキシ並びに置換されていてもよいスルホンアミド ($\text{SO}_2\text{NR}_{\text{TC}}^6\text{R}_{\text{TC}}^7$) (特に 1 又は 2 個の炭素数 1～4 のアルキル基を持つスルホンアミド) 及び置換されていてもよいカルボンアミド ($\text{CONR}_{\text{TC}}^6\text{R}_{\text{TC}}^7$) {前記式中、 R_{TC}^6 及び R_{TC}^7 は、それぞれ独立して H 又は置換されていてもよい炭素数 1～6 のアルキルである} から選ばれる。

[0593] A_{TC} が置換フェニル又はナフチルの場合、 A_{TC} 上の任意の置換基は、最も好ましくは、ニトロ、カルボキシ、スルホ、ホスファト、置換されていてもよいアミノ (特に 1 個以上の炭素数 1～4 のアルキル基を持つアミノ)、置換されていてもよいアシルアミノ (特に炭素数 1～4 のアシルアミノ又はフェニルアシルアミノで、これらの各基はスルホ又はカルボキシ基を持ってもよい)、置換されていてもよい炭素数 1～6 のアルキル、置換されていてもよい炭素数 1～6 のシクロアルキル及び置換されていてもよい炭素数 1～6 のアルコキシから選ばれる。更に、 A_{TC} は好ましくは、カルボキシ、スルホ及びホスファトから選ばれる少なくとも 1 個の水可溶化基も持つ。

[0594] A_{TC} で表される置換されていてもよいフェニル又はナフチル基の例として、4-アミノ-2, 5-ジスルホフェニル、2-スルホ-4-メトキシフェニル、2-カルボキシ-4-スルホフェニル、2-スルホ-4-メチルフェニル、2-メトキシ-5-メチル-4-スルホフェニル及び 2-スルホ-4, 5-ジメチルフェニルが挙げられる。しかしながら、 A_{TC} は、置換されていてもよいフェニル基 (最も好ましくは前述のように置換されている) であるのも最も好適である。

[0595] B_{TC} が置換フェニレン又はナフチレンの場合、 B_{TC} 上の任意の置換基は、好ましくは、カルボキシ、スルホ、ホスファト、置換されていてもよいアミノ、置換されていてもよいアシルアミノ、置換されていてもよいウレイド、置換されていてもよいアルキル、置換されていてもよいアルコキシ及び置換されていてもよいアリールから選ばれる。

[0596] B_{TC} が置換フェニレンの場合、該フェニレン環は、好ましくは、置換されていてもよい炭素数 1～6 のアルキル、置換されていてもよい炭素数 1～6

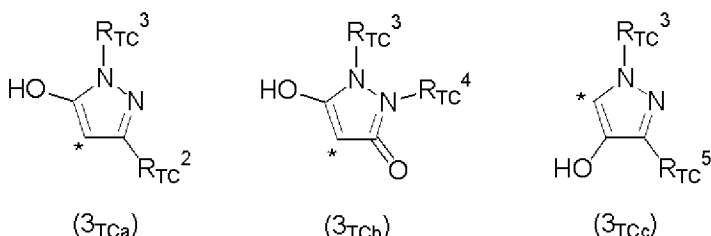
のアルキルチオ、置換されていてもよい炭素数 1～6 のアルコキシ、置換されていてもよいアミノ、置換されていてもよいウレイド、カルボキシ及びスルホから選ばれる 1 個以上の基を持つ。

[0597] B_{TC} が置換されていてもよいナフチレンの場合、該ナフチレン環は、好ましくは、1 個以上の水可溶化基、更に好ましくは、カルボン酸、スルホン酸及びホスホン酸基から選ばれる 1 又は 2 個の基を持つ。

[0598] B_{TC} で表される置換されていてもよいフェニレン及びナフチレン基の例として、2, 5-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)フェン-1, 4-イレン、2, 5-ジメトキシフェン-1, 4-イレン、2, 5-ジエトキシフェン-1, 4-イレン、2-メトキシ-5-アミノフェン-1, 4-イレン、2-メトキシ-5-アセチルアミノフェン-1, 4-イレン、7-スルホナフト-1, 4-イレン、6-スルホナフト-1, 4-イレン及び 2-エトキシ-6-スルホナフト-1, 4-イレンが挙げられる。しかしながら、 B_{TC} は置換されていてもよいフェニレン基（該フェニレン基は最も好ましくは前述のように置換されている）であるのが最も好適である。

[0599] 好ましくは D_{TC} は、少なくとも 1 個のカルボキシ、スルホ又はホスファト基を持つピラゾリル基である。更に好ましくは D_{TC} は、式 (3_{TCa})、(3_{TCb}) 又は (3_{TCc}) の基であり、なお更に好ましくは D_{TC} は式 (3_{TCa}) 又は (3_{TCb}) であり、最も好ましくは D_{TC} は式 (3_{TCa}) である。

[0600] [化125]



[0601] 式中、

R_{TC}^2 及び R_{TC}^5 は、それぞれ独立して、H、カルボキシ、シアノ又は置換されていてもよい炭素数 1～6 のアルキル、炭素数 1～6 のアルコキシ、アシル、アリール、アミノ、アミド、カルボンアミド ($CONR_{TC}^6R_{TC}^7$)、

カルボキシエステル、スルホンアミド ($\text{SO}_2\text{NR}_{\text{TC}}^6\text{R}_{\text{TC}}^7$) 又はアルキルスルホニル基であり (前記式中、 R_{TC}^6 及び R_{TC}^7 は、それぞれ独立して H 又は置換されていてもよい炭素数 1～6 のアルキルである) ;

R_{TC}^3 及び R_{TC}^4 は、それぞれ独立して、H、ヒドロキシ、ハロ、ニトロ、シアノ、カルボキシ、スルホ、ホスファート、置換されていてもよいアミノ (特に 1 個以上の炭素数 1～4 のアルキル基を持つアミノ)、置換されていてもよいアシルアミノ (特に炭素数 1～4 のアシルアミノ又はフェニルアシルアミノで、これらの各基はスルホ又はカルボキシ基を持ってもよい)、置換されていてもよいウレイド (特に 1 又は 2 個の炭素数 1～4 のアルキル基を持つウレイド)、置換されていてもよい炭素数 1～6 のアルキル、置換されていてもよい炭素数 1～6 のシクロアルキル、置換されていてもよい炭素数 1～6 のアルコキシ、置換されていてもよい炭素数 1～6 のアルキルチオ、置換されていてもよいアリール、置換されていてもよい炭素数 1～6 のアルキルスルホニル及び置換されていてもよいスルホンアミド (特に 1 又は 2 個の炭素数 1～4 のアルキル基を持つスルホンアミド) であり ; そして * は式 (TC-1) におけるアゾ連結基への結合点を示す。

[0602] R_{TC}^2 は、好ましくは、置換されていてもよい炭素数 1～6 のアルキル、炭素数 1～6 のアルコキシ、炭素数 1～6 のアシル又はアミノ基、あるいは隣接するアゾ基と遊離酸の形態で水素結合可能なカルボキシのような基である。

[0603] R_{TC}^2 で表される最も好適な基の例として、メチル、カルボキシ、 $\text{CONR}_{\text{TC}}^6\text{R}_{\text{TC}}^7$ 及び H が挙げられる。しかしながら、最も好ましくは、 R_{TC}^2 は、カルボキシ又は $\text{CONR}_{\text{TC}}^6\text{R}_{\text{TC}}^7$ (R_{TC}^6 及び R_{TC}^7 はそれぞれ独立して H 又は置換されていてもよい炭素数 1～6 のアルキルである) である。

[0604] R_{TC}^3 及び R_{TC}^4 は、最も好ましくはそれぞれ独立して置換されていてもよいアリール基、更に好ましくは、カルボキシ、スルホ、ニトロ、ホスファート、置換されていてもよい炭素数 1～4 のアルキル、置換されていてもよい炭素数 1～4 のアルコキシ、置換されていてもよいアミノ又は置換されてい

もよい炭素数 1～4 のアシルアミノから選ばれる 1 個以上の置換基を持つフェニル又はナフチル基である。

[0605] R_{TC}^3 及び R_{TC}^4 で表される基の例として、4-スルホフェニル及び2-スルホナフチルが挙げられるが、これらに限定されない。 R_{TC}^5 は、最も好ましくは、カルボキシ又は炭素数 1～4 のアルキルカルボキシエステル基である。

[0606] A_{TC} 、 B_{TC} 、 R_{TC}^2 、 R_{TC}^3 、 R_{TC}^4 及び R_{TC}^5 上にそれぞれ存在する好適な置換されていてもよい炭素数 1～6 のアルキル基及び炭素数 1～6 のアルコキシ基は、置換されていてもよい炭素数 1～4 のアルキル基又は置換されていてもよい炭素数 1～4 のアルコキシ基、更に好ましくは、非置換又はハロ原子又はカルボキシ、スルホ若しくはホスファト基を持つ炭素数 1～4 のアルキル基又は炭素数 1～4 のアルコキシ基などである。

[0607] R_{TC}^2 、 R_{TC}^3 、 R_{TC}^4 及び R_{TC}^5 上の好適な置換されていてもよいアリール基は、置換されていてもよいフェニル基で、該フェニル基は、ニトロ、カルボキシ、スルホ、ホスファト、置換されていてもよいアミノ（特に 1 個以上の炭素数 1～4 のアルキル基を持つアミノ）、置換されていてもよいアシルアミノ（特に炭素数 1～4 のアシルアミノ又はフェニルアシルアミノで、これらの各基はスルホ又はカルボキシ基を持ってもよい）、置換されていてもよい炭素数 1～6 のアルキル、置換されていてもよい炭素数 1～6 のシクロアルキル、及び置換されていてもよい炭素数 1～6 のアルコキシによって置換されていてもよい。更に、置換されていてもよいフェニル基は、好ましくは、カルボキシ、スルホ及びホスファトから選ばれる少なくとも 1 個の水可溶化基も持つ。

[0608] A_{TC} 、 B_{TC} 、 R_{TC}^2 、 R_{TC}^3 、 R_{TC}^4 及び R_{TC}^5 上に存在する好適な置換されていてもよいカルボンアミド又はスルホンアミド基は、それぞれ式 $CONR_{TC}^6R_{TC}^7$ 又は $SO_2NR_{TC}^6R_{TC}^7$ の基で、 R_{TC}^6 及び R_{TC}^7 はそれぞれ独立して H 又は置換されていてもよい炭素数 1～6 のアルキルである。

[0609] A_{TC} 、 B_{TC} 、 R_{TC}^2 、 R_{TC}^3 、 R_{TC}^4 及び R_{TC}^5 上にそれぞれ存在する好適

な置換されていてもよいアミノ基は、置換されていてもよいアシルアミノ、特に炭素数1～4のアシルアミノ、更に好ましくは置換されていてもよいウレイド（非置換又はカルボキシ、スルホ若しくはホスファト基を持つ）である。

[0610] 好ましくは、 A_{TC} 、 B_{TC} 、 R_{TC}^2 、 R_{TC}^3 、 R_{TC}^4 及び R_{TC}^5 上にそれぞれ存在するアシル基は、置換されていてもよい炭素数1～4のアルキルアシル、置換されていてもよいフェニルアシル、好ましくはアセチル又はベンゾイルである。

[0611] A_{TC} 、 B_{TC} 、 R_{TC}^2 、 R_{TC}^3 、 R_{TC}^4 、 R_{TC}^5 、 R_{TC}^6 及び R_{TC}^7 のいずれか上にある置換されていてもよい炭素数1～6のアルキル、炭素数1～6のアルコキシ、炭素数1～6のアルキルチオ、アリール及び炭素数1～6のアルキルスルホニル置換基上に存在しうる好適な置換基は、ヒドロキシ、ハロ、ニトロ、シアノ、カルボキシ、スルホ、ホスファト、アシルアミノ、ウレイド、炭素数1～6のアルキル、好ましくは炭素数1～6のアルキル、更に好ましくはメチル又はエチル、炭素数1～6のアルコキシ、好ましくは炭素数1～4のアルコキシ、更に好ましくはメトキシ又はエトキシ、炭素数1～10のアルキルチオ、アリール、好ましくはフェニル又はナフチル、炭素数1～6のアルキルスルホニル及びスルホンアミドから独立して選ばれる。

[0612] 上記選好に鑑み、好適な態様において、

A_{TC} は、カルボキシ、スルホ、ホスファト、アミノ、メチル、メトキシ及びアセトアミドから選ばれる1又は2個の置換基を持つフェニルであり；

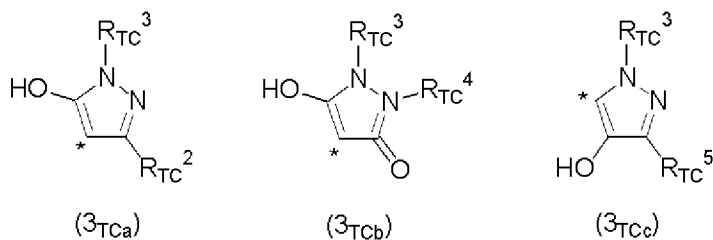
B_{TC} は、スルホ、メチル、メトキシ及び2-ヒドロキシエトキシから選ばれる1又は2個の置換基を持つフェニレン又はナフチレンであり；

n_{TC} は0又は1であり；

D_{TC} は、式 $(3_{TC}a)$ 、 $(3_{TC}b)$ 又は $(3_{TC}c)$ ：

[0613]

[化126]



[0614] [式中、 R_{TC}^2 は、H、メチル又はカルボキシであり； R_{TC}^3 及び R_{TC}^4 は、それぞれ独立して、スルホ及びカルボキシから選ばれる1又は2個の置換基を持つフェニル又はナフチルであり； R_{TC}^5 は、炭素数1～4のアルキルカルボキシエステルであり；そして*は式(TC-1)におけるアゾ連結基への結合点を示す]である。

[0615] 更なる好適な態様において、

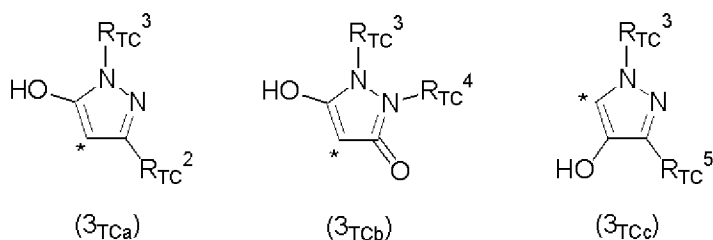
A_{TC} は、カルボキシ、スルホ、アミノ、メチル、メトキシ及びアセトアミドから選ばれる1又は2個の置換基を持つフェニルであり；

B_{TC} は、スルホ、メチル、メトキシ及び2-ヒドロキシエトキシから選ばれる1又は2個の置換基を持つフェニレン又はナフチレンであり；

n_{TC} は0又は1であり；そして

D_{TC} は、式(3Tca)、(3Tcb)又は(3Tcc)：

[0616] [化127]

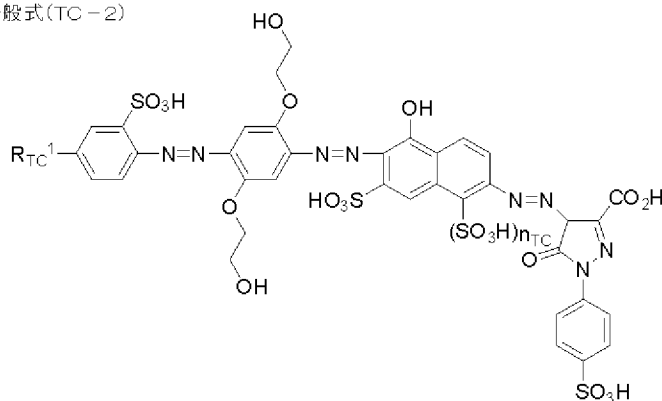


[0617] [式中、 R_{TC}^2 及び R_{TC}^5 は、それぞれ独立して、H、カルボキシ、シアノ又は置換されていてもよいアルキル、アルコキシ、アシル、アリール、アミノ、アミド、カルボンアミド、カルボキシエステル、スルファモイル又はアルキルスルホニルであり；そして R_{TC}^3 及び R_{TC}^4 は、それぞれ独立して、H又は置換されていてもよいアリール又はアルキルであり；そして*は式(TC-1)におけるアゾ連結基への結合点を示す]である。

[0618] 本発明の更なる好適な態様において、式（TC-2）：

[0619] [化128]

一般式(TC-2)



[0620] [式中、 R_{TC}^1 は、炭素数1～4のアルキル又は炭素数1～4のアルコキシであり；そして n_{TC} は0又は1である]の化合物を提供する。式（TC-2）の化合物において、 R_{TC}^1 は好ましくはメチル又はメトキシであるのが好適である。

[0621] 式（TC-1）及び（TC-2）の化合物の具体例としては、例えば、特表2007-517082号公報の段落〔0095〕～〔0115〕に記載のものが挙げられる。

[0622] 式（TC-1）及び（TC-2）の化合物は、例えば、特表2007-517082号公報に記載の方法によって製造できる。

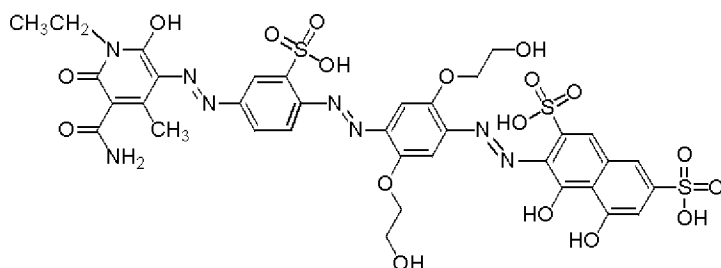
また式（TC-1）及び（TC-2）の化合物は公知技術を用いて所望の塩に変換できる。例えば、特表2007-517082号公報に記載の方法が挙げられる。

[0623] 1分子中に3個の互いに共役するアゾ基を有する化合物は、下記一般式（TD-1）で表されるトリスアゾ化合物又はその塩も好ましい。

[0624]

[化129]

一般式(TD-1):



[0625] 式(TD-1)の化合物が塩の形をしているとき、好ましい塩はアルカリ金属塩、特にリチウム、ナトリウム及びカリウムの各塩、アンモニウム及び置換アンモニウムの各塩である。特に好ましい塩はアンモニア及び揮発性アミンとの塩である。上記化合物の遊離酸形は、これを既知の技術を用いて塩に転化することができる。例えば、アルカリ金属塩は、その組成のアルカリ金属塩を水に溶解し、鉱酸で酸性化し、その溶液のpHをアンモニア又はアミンでpH9~9.5に調整し、そしてアルカリ金属カチオンを透析で除去することによってアンモニア又はアミンとの塩に転化することができる。

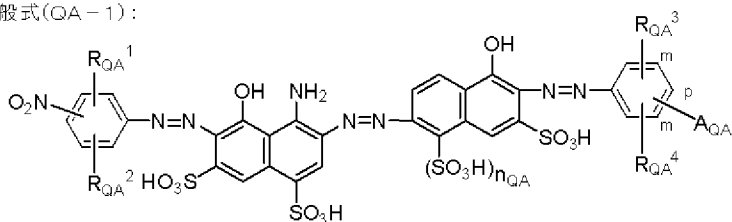
[0626] [1分子中に4個の互いに共役するアゾ基を有する化合物(テトラキスアゾ化合物)]

本発明に係る第2の水溶性長波染料として、1分子中に4個の互いに共役するアゾ基を有する化合物が使用できる。

1分子中に4個の互いに共役するアゾ基を有する化合物は、下記式(QA-1)で表される化合物が好ましい。

[0627] [化130]

一般式(QA-1):

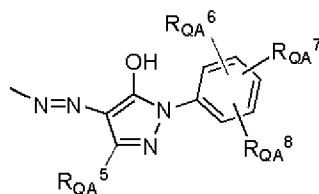


[0628] 一般式(QA-1)中、 $A_{QA'}$ は下記式(QA-1a-1)を表し、 A_{QA} 'の置換位置はアゾ基に対してm-位又はp-位であり、 R_{QA}^1 及び R_{QA}^2 は、それぞれ独立して水素原子；ハロゲン原子；シアノ基；カルボキシル基；

スルホ基；スルファモイル基；N-アルキルアミノスルホニル基；N-フェニルアミノスルホニル基；ホスホ基；ニトロ基；アシル基；ウレイド基；ヒドロキシル基若しくは炭素数1～4のアルコキシ基で置換されても良い炭素数1～4のアルキル基；ヒドロキシル基、炭素数1～4のアルコキシ基、スルホ基若しくはカルボキシル基で置換されても良い炭素数1～4のアルコキシ基；炭素数1～4のアルコキシ基、スルホ基若しくはカルボキシル基で置換されても良いアシルアミノ基を表し、 R_{QA}^3 及び R_{QA}^4 は、それぞれ独立して水素原子；ハロゲン原子；シアノ基；カルボキシル基；スルホ基；ニトロ基；炭素数1～4のアルキル基；ヒドロキシル基；炭素数1～4のアルコキシ基若しくはスルホ基で置換されても良い炭素数1～4のアルコキシ基を表し、 n_{QA} は0又は1である。

[0629] [化131]

一般式(QA-1a-1)：



[0630] 式(QA-1a-1)中、 R_{QA}^5 はシアノ基；カルボキシル基；炭素数1～4のアルキル基；炭素数1～4のアルコキシカルボニル基又はフェニル基を表し、 R_{QA}^6 、 R_{QA}^7 及び R_{QA}^8 は、それぞれ独立して水素原子；ハロゲン原子；シアノ基；カルボキシル基；スルホ基；ニトロ基、炭素数1～4のアルキル基；ヒドロキシル基、炭素数1～4のアルコキシ基若しくはスルホ基で置換されても良い炭素数1～4のアルコキシ基；ヒドロキシル基、炭素数1～4のアルコキシ基若しくはスルホ基で置換されても良いアシルアミノ基を表す。

[0631] 一般式(QA-1)で表される化合物及びその塩の好ましい化合物の具体例を以下に示すが、これに限定されるものではない。また、下記具体例(化合物No. Qa-1～Qa-27)は遊離の酸の構造で示すが、任意の塩として用いても良いことは言うまでもない。

[0632] [表13]

化合物 No.	構 造 式
Qa-1	
Qa-2	
Qa-3	
Qa-4	
Qa-5	
Qa-6	
Qa-7	

[0633]

[表14]

化合物 No.	構 造 式
Qa-8	
Qa-9	
Qa-10	
Qa-11	
Qa-12	
Qa-13	
Qa-14	

[0634]

[表15]

化合物 No.	構 造 式
Qa-15	
Qa-16	
Qa-17	
Qa-18	
Qa-19	
Qa-20	
Qa-21	

[0635]

[表16]

化合物 No.	構 造 式
Qa-22	
Qa-23	
Qa-24	
Qa-25	
Qa-26	
Qa-27	

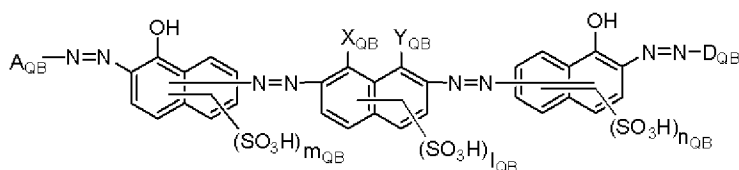
[0636] 一般式（Q A - 1）で表される化合物及びその塩の詳細の説明は国際公開第05／097912号パンフレットに記載されており、上記公報に記載の化合物を好ましく使用することができる。

[0637] 1分子中に4個の互いに共役するアゾ基を有する化合物は、下記式（Q B - 1）で表されるテトラキスアゾ化合物又はその塩も好ましい。

[0638]

[化132]

一般式(QB-1):

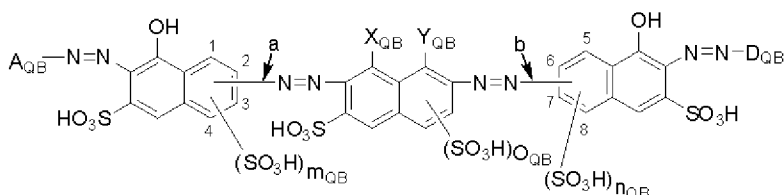


[0639] (式中 A_{QB} 及び D_{QB} はそれぞれ独立に置換されていても良いフェニル基、ナフチル基、アゾ基に炭素原子で結合する5員又は6員の芳香族ヘテロ環基を表し、各々の成分にはそれぞれ少なくとも1つ以上のカルボキシル基又はスルホ基を含む。 X_{QB} 、 Y_{QB} の一方はヒドロキシル基、他方はアミノ基であり、 l_{QB} 、 m_{QB} 及び n_{QB} は1又は2を表す。)

[0640] 上記式(QB-1)で表されるテトラキスアゾ化合物又はその塩は、下記式(QB-2)で表されるテトラキスアゾ化合物又はその塩であることが好ましい。

[0641] [化133]

一般式(QB-2):



[0642] (式中 A_{QB} 及び D_{QB} はそれぞれ独立に置換されていても良いフェニル基、ナフチル基、アゾ基に炭素原子で結合する5員又は6員の芳香族ヘテロ環基を表し、各々の成分にはそれぞれ少なくとも1つ以上のカルボキシル基又はスルホ基を含む。 a 及び b はそれぞれ単結合を示し、結合 a の結合位置は2位又は3位であり、結合 b の結合位置は6位又は7位である。 X_{QB} 、 Y_{QB} の一方はヒドロキシル基を、他方はアミノ基を、 m_{QB} 、 n_{QB} 、 o_{QB} は0又は1をそれぞれ表す。)

[0643] 上記(QB-1)及び(QB-2)において、 A_{QB} 及び D_{QB} がそれぞれ独立に、少なくとも1つ以上のカルボキシル基及び／又はスルホ基を含む置換基で置換されていても良いフェニル基若しくはナフチル基であることが好ましい。

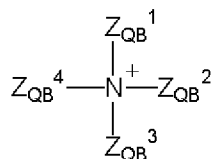
また、 A_{QB} 及び D_{QB} を置換する置換基が、ハロゲン原子；ヒドロキシ基；アミノ基；カルボキシ基；スルホ基；ニトロ基；アルキル基；アルコキシ基；アシル基；フェニル基；ウレイド基；ヒドロキシ基、アルコキシ基、スルホ基若しくはカルボキシ基で置換されているアルキル基；ヒドロキシ基、アルコキシ基、スルホ基若しくはカルボキシ基で置換されているアルコキシ基；カルボキシ基又はスルホ基で更に置換されていても良い、フェニル基、アルキル基、又はアシル基によって置換されているアミノ基であることが好ましい。

A_{QB} 及び D_{QB} がそれぞれ独立に、アゾ基に対して o 位にスルホ基を有し、更にニトロ基、アルコキシ基、スルホ基で置換されていてもよいフェニル基であることがより好ましい。

[0644] 上記 (QB-1) 及び (QB-2) において、塩がリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩又は一般式 (QB-3) で表されるアンモニウム塩であることが好ましい。

[0645] [化134]

一般式 (QB-3):



[0646] (式 (QB-3) 中、 Z_{QB}^1 、 Z_{QB}^2 、 Z_{QB}^3 、 Z_{QB}^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す。)

[0647] 式 (QB-1) ~ (QB-3) において、アルキル基又はアルコキシ基といった場合、通常炭素数 1 ~ 20 程度、好ましくは 1 ~ 6 程度のアルキル基又はアルコキシ基が挙げられ、更に好ましくは (炭素数 1 ~ 4) アルキル基又は (炭素数 1 ~ 4) アルコキシ基が挙げられる。(炭素数 1 ~ 4) アルキル基の例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル等が挙げられる。また、(炭素数 1 ~ 4) アルコキシ基の例としては、メトキシ、エトキシ、*n*

ープロポキシ、イソプロポキシ、*n*ーブトキシ、*sec*ーブトキシ、*tert*ーブトキシ等が挙げられる。

一般式 (QB-1)、(QB-2) において A_{QB} 及び D_{QB} はそれぞれ独立に置換されていても良いフェニル基、ナフチル基、又はアゾ基に炭素原子で結合する5員又は6員の芳香族ヘテロ環基を示し、かつ、 A_{QB} 、 D_{QB} の各々の成分には少なくとも1つ以上のカルボキシル基及び／又はスルホ基を含む。該スルホ基は直接フェニル基又はナフチル基上に置換していても、また、フェニル基又はナフチル基上の置換基に含まれていてもよい。アゾ基に炭素原子で結合する5員又は6員の芳香族ヘテロ環基としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子から選択される少なくとも1種のヘテロ原子を環内に有するヘテロ環があげられる。このヘテロ環基は、更に別の環で縮環されていても良く、縮環されたものの中では5員又は6員の環が縮環したものが好ましい。更に、 A_{QB} 及び D_{QB} は、この中でも、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。 A_{QB} から D_{QB} に置換しうる基としては、例えばメチル、メトキシ、エチル、エトキシ、2ーヒドロキシエトキシ、2ーメトキシエトキシ、3ースルホプロポキシ、4ースルホブトキシ、塩素、臭素、カルボキシル、スルホン酸、ヒドロキシル、アミノ、カルボキシメチルアミノ、カルボキシプロピルアミノ、ビスーカルボキシメチルアミノ、アセチルアミノ、ウレイド、フェニルアミノ、スルホフェニルアミノ、カルボキシフェニルアミノ、ジカルボキシフェニルアミノ等であり、更に好ましくはメチル、メトキシ、スルホン酸、ヒドロキシル、アミノ、アセチルアミノ、フェニルアミノ、スルホフェニルアミノ、カルボキシフェニルアミノ、ジカルボキシフェニルアミノがあげられ、好ましくはメトキシ、アミノ、ヒドロキシル、スルホン酸、カルボキシル、アセチルアミノ、フェニルアミノである。

好ましい A_{QB} としては、アゾ基に対してオルト位又はメタ位に、より好ましくはオルト位に、少なくとも1つのスルホン酸基を直接又はスルホ（炭素数1～4）アルコキシ基として有するフェニル基、又はスルホン酸基を1～3個有するナフチル基が挙げられ、より好ましくは上記フェニル基である。

該フェニル基の場合、更に、 A_{QB} 及び D_{QB} の好ましい置換基として上記した基を1～2個、より好ましくは1個有してもよい。該フェニル基がスルホン酸基を含め、2個の置換基を有する場合、フェニル基上の2位と4位、2位と5位又は3位と4位が好ましく、2位と4位が更に好ましい。

好ましい D_{QB} としては、 A_{QB} とは独立に、上記好ましい A_{QB} と同じ基を挙げることができる。

一般式(QB-2)の好ましい化合物としては上記の好ましい A_{QB} と D_{QB} を有し、 m_{QB} 及び n_{QB} はいずれも独立に0又は1、 o_{QB} は1又は2、より好ましくは2であり、結合aは2位又は3位、結合bは6位又は7位、 X_{QB} 及び Y_{QB} は一方がヒドロキシ基、他方がアミノ基である化合物を挙げることができる。

[0648] 本発明の一般式(QB-1)に示した化合物の好適な例として、特に限定されるものではないが、具体的に下記の構造が挙げられる。

[0649]

[表17]

化合物 No.	構 造 式
Qb-1	
Qb-2	
Qb-3	
Qb-4	
Qb-5	
Qb-6	
Qb-7	
Qb-8	
Qb-9	

[0650]

[表18]

化合物 No.	構 造 式
Qb-10	
Qb-11	
Qb-12	
Qb-13	
Qb-14	
Qb-15	
Qb-16	
Qb-17	
Qb-18	

[0651]

[表19]

化合物 No.	構 造 式
Qb-19	
Qb-20	
Qb-21	
Qb-22	
Qb-23	
Qb-24	
Qb-25	
Qb-26	
Qb-27	

[表20]

化合物 No.	構 造 式
Qb-28	
Qb-29	
Qb-30	
Qb-31	
Qb-32	
Qb-33	

[0653] 前記式（Q B - 1）、（Q B - 2）で示される化合物の塩は、無機又は有機の陽イオンの塩である。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り、又、有機の陽イオンの塩としては例えば前記式（Q B - 3）で示される化合物の塩があげられるがこれらに限定されるものではない。

[0654] 一般式（Q B - 3）における Z_{QB^1} 、 Z_{QB^2} 、 Z_{QB^3} 、 Z_{QB^4} のアルキル基の例としてはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチルなどが挙げられ、ヒドロキシアルキル基の例としてはヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、3-

ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基等のヒドロキシー（炭素数1～4）アルキル基が挙げられ、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基、2-ヒドロキシエトキシエチル基、3-ヒドロキシエトキシプロピル基、2-ヒドロキシエトキシプロピル基、4-ヒドロキシエトキシブチル基、3-ヒドロキシエトキシブチル基、2-ヒドロキシエトキシブチル基等ヒドロキシ（炭素数1～4）アルコキシー（炭素数1～4）アルキル基が挙げられ、これらのうちヒドロキシエトキシー（炭素数1～4）アルキル基が好ましい。特に好ましいものとしては水素原子；メチル基；ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基等のヒドロキシー（炭素数1～4）アルキル基；ヒドロキシエトキシメチル基、2-ヒドロキシエトキシエチル基、3-ヒドロキシエトキシプロピル基、2-ヒドロキシエトキシプロピル基、4-ヒドロキシエトキシブチル基、3-ヒドロキシエトキシブチル基、2-ヒドロキシエトキシブチル基等のヒドロキシエトキシー（炭素数1～4）アルキル基が挙げられる。一般式（QB-3）の Z_{QB}^1 、 Z_{QB}^2 、 Z_{QB}^3 、 Z_{QB}^4 の具体例を以下に示す。

[0655] [表21]

化合物 No.	Z_{QB}^1	Z_{QB}^2	Z_{QB}^3	Z_{QB}^4
4-1	H	$-C_2H_4OH$	$-C_2H_4OH$	$-C_2H_4OH$
4-2	CH_3	$-C_2H_4OH$	$-C_2H_4OH$	$-C_2H_4OH$
4-3	H	$-CH_2CH(OH)CH_3$	$-CH_2CH(OH)CH_3$	$-CH_2CH(OH)CH_3$
4-4	CH_3	$-CH_2CH(OH)CH_3$	$-CH_2CH(OH)CH_3$	$-CH_2CH(OH)CH_3$
4-5	H	$-C_2H_4OH$	H	$-C_2H_4OH$
4-6	CH_3	$-C_2H_4OH$	H	$-C_2H_4OH$
4-7	H	$-CH_2CH(OH)CH_3$	H	$-CH_2CH(OH)CH_3$
4-8	CH_3	$-CH_2CH(OH)CH_3$	H	$-CH_2CH(OH)CH_3$
4-9	CH_3	$-C_2H_4OH$	CH_3	$-C_2H_4OH$
4-10	CH_3	$-CH_2CH(OH)CH_3$	CH_3	$-CH_2CH(OH)CH_3$

[0656] 一般式（QB-1）、（QB-2）で示される本発明のテトラキスアゾ化合物は、例えば、特許第4517174号明細書に記載の方法で合成するこ

とができる。

[0657] 本発明のインク組成物（好ましくはインクジェット記録用インク）には、前記一般式（１）で表される第１の水溶性長波染料と第２の水溶性長波染料とともに、色調を整えるためや、性能のバランスをとるために他の染料を併用してもよい。また、フルカラーの画像を得る目的で、本発明のインクジェット記録用インクとともに他の染料を含むインクを併用しても良い。併用することが出来る染料の例としては以下を挙げることができる。

[0658] イエロー染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキソノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエローを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、４級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、更にはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

[0659] マゼンタ染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキソノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系染料等を挙げることができる。

。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、更にはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

[0660] シアン染料としては、例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料のようなアゾメチン染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリール若しくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、更にはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

また、ポリアゾ染料などのブラック染料も使用することができる。

[0661] 水溶性染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料等が挙げられる。好ましいものとしては、C. 1. ダイレクトレッド 2、4、9、23、26、31、39、62、63、72、75、76、79、80、81、83、84、89、92、95、111、173、184、207、211、212、214、218、21、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243、247 C. 1. ダイレクトバイオレット 7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100、101 C. 1. ダイレクトイエロー 8、9、11、12、27、28、29、33、35、39、41、44、50、53、58、59、68、86、87、93、95、96、98、

100、106、108、109、110、130、132、142、144、161、163C。I。ダイレクトブルー1、10、15、22、25、55、67、68、71、76、77、78、80、84、86、87、90、98、106、108、109、151、156、158、159、160、168、189、192、193、194、199、200、201、202、203、207、211、213、214、218、225、229、236、237、244、248、249、251、252、264、270、280、288、289、291C。I。ダイレクトブラック9、17、19、22、32、51、56、62、69、77、80、91、94、97、108、112、113、114、117、118、121、122、125、132、146、154、166、168、173、199C。I。アシッドレッド35、42、52、57、62、80、82、111、114、118、119、127、128、131、143、151、154、158、249、254、257、261、263、266、289、299、301、305、336、337、361、396、397C。I。アシッドバイオレット5、34、43、47、48、90、103、126C。I。アシッドイエロー17、19、23、25、39、40、42、44、49、50、61、64、76、79、110、127、135、143、151、159、169、174、190、195、196、197、199、218、219、222、227C。I。アシッドブルー9、25、40、41、62、72、76、78、80、82、92、106、112、113、120、127:1、129、138、143、175、181、205、207、220、221、230、232、247、258、260、264、271、277、278、279、280、288、290、326C。I。アシッドブラック7、24、29、48、52:1、172C。I。リアクティブレッド3、13、17、19、21、22、23、24、29、35、37、40、41、43、45、49、55C。I。リアクティブバイオレット1、3、4、5、6、7、8、9、1

6、17、22、23、24、26、27、33、34C。I. リアクティブイエロー2、3、13、14、15、17、18、23、24、25、26、27、29、35、37、41、42C。I. リアクティブブルー2、3、5、8、10、13、14、15、17、18、19、21、25、26、27、28、29、38C。I. リアクティブブラック4、5、8、14、21、23、26、31、32、34C。I. ベーシックレッド12、13、14、15、18、22、23、24、25、27、29、35、36、38、39、45、46C。I. ベーシックバイオレット1、2、3、7、10、15、16、20、21、25、27、28、35、37、39、40、48C。I. ベーシックイエロー1、2、4、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、29、32、36、39、40C。I. ベーシックブルー1、3、5、7、9、22、26、41、45、46、47、54、57、60、62、65、66、69、71C。I. ベーシックブラック8、等が挙げられる。

[0662] 更に本発明のインク組成物には、顔料も併用し得る。

本技術に用いられる顔料としては、市販のものその他、各種文献に記載されている公知のものが利用できる。文献に関してはカラーインデックス (The Society of Dyers and Colourists 編)、「改訂新版顔料便覧」日本顔料技術協会編 (1989年刊)、「最新顔料応用技術」CMC出版 (1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版 (1984年刊)、W. Herbst, K. Hunger 共著による Industrial Organic Pigments (VCH Verlagsgesellschaft, 1993年刊) 等がある。具体的には、有機顔料ではアゾ顔料 (アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料)、多環式顔料 (フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等)、染付けレーキ顔料 (酸性又は塩基性染料

のレーキ顔料)、アジン顔料等があり、無機顔料では、黄色顔料のC. I. Pigment Yellow 34, 37, 42, 53など、赤系顔料のC. I. Pigment Red 101, 108など、青系顔料のC. I. Pigment Blue 27, 29, 17:1など、黒系顔料のC. I. Pigment Black 7, マグネタイトなど、白系顔料のC. I. Pigment White 4, 6, 18, 21などを挙げることができる。

[0663] 画像形成用に好ましい色調を持つ顔料としては、青ないしシアン顔料ではフタロシアニン顔料、アントラキノンのインダントロン顔料(たとえばC. I. Pigment Blue 60など)、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料が好ましく、特にフタロシアニン顔料(好ましい例としては、C. I. Pigment Blue 15:1、同15:2、同15:3、同15:4、同15:6などの銅フタロシアニン、モノクロロないし低塩素化銅フタロシアニン、アルニウムフタロシアニンでは欧州特許860475号に記載の顔料、C. I. Pigment Blue 16である無金属フタロシアニン、中心金属がZn、Ni、Tiであるフタロシアニンなど、中でも好ましいものはC. I. Pigment Blue 15:3、同15:4、アルミニウムフタロシアニン)が最も好ましい。

[0664] 赤ないし紫色の顔料では、アゾ顔料(好ましい例としては、C. I. Pigment Red 3、同5、同11、同22、同38、同48:1、同48:2、同48:3、同48:4、同49:1、同52:1、同53:1、同57:1、同63:2、同144、同146、同184)など、中でも好ましいものはC. I. Pigment Red 57:1、同146、同184)、キナクリドン系顔料(好ましい例としてはC. I. Pigment Red 122、同192、同202、同207、同209、C. I. Pigment Violet 19、同42、なかでも好ましいものはC. I. Pigment Red 122)、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料(好ましい例としてはキサンテン系のC. I. Pi

gment Red 81 : 1、C. I. Pigment Violet 1、同2、同3、同27、同39）、ジオキサジン系顔料（例えばC. I. Pigment Violet 23、同37）、ジケトピロロピロール系顔料（例えばC. I. Pigment Red 254）、ペリレン顔料（例えばC. I. Pigment Violet 29）、アントラキノン系顔料（例えばC. I. Pigment Violet 5 : 1、同31、同33）、チオインジゴ系（例えばC. I. Pigment Red 38、同88）が好ましく用いられる。

[0665] 黄色顔料としては、アゾ顔料（好ましい例としてはモノアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 1, 3, 74, 98、ジスアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 83、総合アゾ系のC. I. Pigment Yellow 93, 94, 95, 128, 155、ベンズイミダゾロン系のC. I. Pigment Yellow 120, 151, 154, 156, 180など、なかでも好ましいものはベンジジン系化合物を原料に使用しないもの）、イソインドリン・イソインドリノン系顔料（好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 109, 110, 137, 139など）、キノフタロン顔料（好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 138など）、フラパントロン顔料（例えばC. I. Pigment Yellow 24など）が好ましく用いられる。

[0666] 黒顔料としては、無機顔料（好ましくは例としてはカーボンブラック、マグネタイト）やアニリンブラックを好ましいものとして挙げることもできる。

この他、オレンジ顔料（C. I. Pigment Orange 13, 16など）や緑顔料（C. I. Pigment Green 7など）を使用してもよい。

[0667] 本技術に使用できる顔料は、上述の裸の顔料であっても良いし、表面処理を施された顔料でも良い。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コー

トする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート、ジアゾニウム塩から生じるラジカルなど）を顔料表面に結合させる方法などが考えられ、次の文献や特許に記載されている。

- (1) 金属石鹼の性質と応用（幸書房）
- (2) 印刷インキ印刷（CMC出版 1984）
- (3) 最新顔料応用技術（CMC出版 1986）
- (4) 米国特許5,554,739号、同5,571,311号
- (5) 特開平9-151342号、同10-140065号、同10-292143号、同11-166145号

特に、上記（4）の米国特許に記載されたジアゾニウム塩をカーボンブラックに作用させて調製された自己分散性顔料や、上記（5）の日本特許に記載された方法で調製されたカプセル化顔料は、インク中に余分な分散剤を使用することなく分散安定性が得られるため特に有効である。

[0668] 本発明においては、顔料は更に分散剤を用いて分散されていてもよい。分散剤は、用いる顔料に合わせて公知の種々のもの、例えば界面活性剤型の低分子分散剤や高分子型分散剤を用いることが出来る。分散剤の例としては特開平3-69949号、欧州特許549486号等に記載のものを挙げることができる。また、分散剤を使用する際に分散剤の顔料への吸着を促進するためにシナジストと呼ばれる顔料誘導体を添加してもよい。

本技術に使用できる顔料の粒径は、分散後で0.01～10 μ の範囲であることが好ましく、0.05～1 μ であることが更に好ましい。

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造時に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、縦型あるいは横型のアジテーターミル、アトライター、コロイドミル、ボールミル、3本ロールミル、パールミル、スーパーミル、インペラー、デスパーサー、KDミル、ダイナトロロン、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986）に記載がある。

[0669] [インクのpH]

本発明のインク組成物は、インク組成物の保存安定性及び吐出性の観点から、pHが7.0以上10.0以下であることが好ましい。

[0670] [界面活性剤]

次に、本発明のインク組成物（好ましくはインクジェット記録用インク）が含有し得る界面活性剤について説明する。

本発明で使用される界面活性剤としては脂肪酸塩類、高級アルコールのエステル塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、スルホコハク酸エステル塩類、高級アルコールのリン酸エステル塩類等のアニオン界面活性剤、脂肪族アミン塩類、4級アンモニウム塩類等のカチオン界面活性剤、高級アルコールのエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルのエチレンオキサイド付加物、アセチレングリコール及びそのエチレンオキサイド付加物等のノニオン界面活性剤、アミノ酸型、ベタイン型等の両性界面活性剤、フッ素系、シリコン系化合物等が挙げられる。これらは単独であるいは2種以上を用いることができる。

[0671] 本発明のインク組成物に界面活性剤を含有させ、表面張力等のインクの液物性を調整することで、インクの吐出安定性を向上させ、画像の耐水性の向上や印字したインクの滲みの防止などに優れた効果を持たせることができる。また、上記の界面活性剤は2種類以上併用してもよい。

本発明で用いるインク組成物は、界面活性剤を0.005～5質量%含有することが好ましく、より好ましくは0.005～3質量%含有する。インク組成物中の界面活性剤の含有量が0.005～5質量%の範囲にあると、吐出安定性の低下、混色時の滲みの発生、ひげ発生などの印字品質の低下が起こらず、吐出時、ノズル周辺部へのインクの付着等による印字不良を抑えることができる。

[0672] 本発明のインク組成物は、水性媒体中に前記染料を溶解させ、必要に応じて界面活性剤を特定量添加し、更に必要に応じてその他の添加剤を溶解及び

／又は分散させることによって作製することができる。本発明における「水性媒体」とは、水又は水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて湿潤剤、安定剤等の添加剤を添加したものを意味する。

[0673] 本発明のインク液を調液する際には、水溶性インクの場合、まず水に溶解することが好ましい。そのあと、各種溶剤や添加物を添加し、溶解、混合して均一なインク液とする。

このときの溶解方法としては、攪拌による溶解、超音波照射による溶解、振とうによる溶解等種々の方法が使用可能である。なかでも特に攪拌法が好ましく使用される。攪拌を行う場合、当該分野では公知の流動攪拌や反転アジターやディゾルバを利用した剪断力を利用した攪拌など、種々の方式が利用可能である。一方では、磁気攪拌子のように、容器底面との剪断力を利用した攪拌法も好ましく利用できる。

[0674] 水性のインクジェット用インクの調製方法については、特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特開2002-020657号、特開2002-060663号の各公報に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

[0675] 本発明のインク組成物は、一般式(1)で表される少なくとも1種の第1の水溶性長波染料と第2の水溶性長波染料とを、水性媒体中に含有してなるものである。水性媒体中には水混和性有機溶剤を含有してもよく、水性媒体中に含まれる水混和性有機溶剤は、使用される染料の25℃における溶解度が10(g/100g溶剤)以下のものが好ましい。ここで溶解度とは溶剤100g中にある一定の温度で溶解可能な溶質の質量を表し、単位は「g/100g溶剤」である。

本発明の染料はその構造によって溶解性に多少変動があるが、本発明のインクは、染料種によってその溶解度が10(g/100g溶剤)以下となるような水混和性有機溶剤を適宜選択することが好ましい。

本発明の染料の25℃における溶解度は、より好ましくは8(g/100

g 溶剤) 以下であり、更に好ましくは5 (g / 100 g 溶剤) 以下である。

また、該水混和性有機溶剤は、少なくとも1種がアルコール及び／又はその誘導体含む2種以上からなる混合物であることが好ましい。水混和性有機溶剤の添加量は1～60質量%であることが好ましく、より好ましくは5～50質量%である。この値とすることで、インクの安定性、吐出安定性、乾燥性が良好となる傾向にある。

[0676] 前記水混和性有機溶剤の例は、以下のものが挙げられる。下記の中から本発明に適切な水混和性有機溶剤を選ぶことができる。

アルコール (例、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類 (例、エチレングリコール、ジエチレングリコール、チオ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、ポリエチレングリコール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサジオール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体 (例、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、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリ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イソプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチ

ルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、

[0677] エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例、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、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン)及びその他の極性溶媒(例、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、エチレン尿素(2-イミダゾリジノン)、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン、ジアセトンアルコール)。なお、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

[0678] 本発明で併用する前記他の染料が油溶性染料の場合は、該油溶性染料を高沸点有機溶媒中に溶解させ、水性媒体中に乳化分散させることによって調製することができる。

用いられる高沸点有機溶媒の沸点は150℃以上であるが、好ましくは170℃以上である。高沸点有機溶媒は油溶性染料に対して質量比で0.01~3倍量、好ましくは0.01~1.0倍量で利用できる。

これらの高沸点有機溶媒は単独で使用しても、数種の混合で使用してもよい。

[0679] 本発明では油溶性染料や高沸点有機溶媒は、水性媒体中に乳化分散して用いられる。乳化分散の際、乳化性の観点から場合によっては低沸点有機溶媒を用いることができる。低沸点有機溶媒としては、常圧で沸点約30℃以上150℃以下の有機溶媒である。

[0680] 乳化分散は、高沸点有機溶媒と場合によっては低沸点有機溶媒の混合溶媒

に染料を溶かした油相を、水を主体とした水相中に分散し、油相の微小油滴を作るために行われる。この際、水相、油相のいずれか又は両方に、前述した界面活性剤、湿潤剤、染料安定化剤、乳化安定剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。乳化法としては水相中に油相を添加する方法が一般的であるが、油相中に水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。

[0681] 本発明では以上の化合物のほかにインクジェット用記録インクとして用いる場合には、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙により浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

[0682] 本発明に使用される乾燥防止剤としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。

具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチルー1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチルー2-ピロリドン、1,3-ジメチルー2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク中

に 10～50 質量%含有することが好ましい。

[0683] 本発明に使用される浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等も用いることができる。これらはインク中に 10～30 質量%含有すれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

[0684] 本発明で画像の保存性を向上させるために使用される紫外線吸収剤としては特開昭 58-185677 号公報、同 61-190537 号公報、特開平 2-782 号公報、同 5-197075 号公報、同 9-34057 号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭 46-2784 号公報、特開平 5-194483 号、米国特許第 3214463 号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭 48-30492 号公報、同 56-21141 号公報、特開平 10-88106 号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平 4-298503 号公報、同 8-53427 号公報、同 8-239368 号公報、同 10-182621 号公報、特表平 8-501291 号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャー No. 24239 号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

[0685] 本発明で画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャー No. 17643 の第 V I I の I ないし J 項、同 No. 1516

2、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

[0686] 本発明に使用される防錆剤としては例えば、酸性亜鉛硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、4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ニトライト等が挙げられる。これらはインク中の0.02～5.00質量%使用するのが好ましい。

[0687] 本発明に使用されるpH調整剤はpH調節、分散安定性付与などの点で好適に使用する事ができ、25℃でのインクのpHが8～11に調整されているものである。pHが8未満である場合は染料の溶解性が低下してノズルが詰まりやすく、11を超えると耐水性が劣化する。pH調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸、無機酸等が挙げられる。

前記有機塩基としてはトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどが挙げられる。前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなど）、炭酸塩（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなど）、アンモニウムなどが挙げられる。また、前記有機酸としては酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、アルキルスルホン酸などが挙げられる。前記無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸などが挙げられる。

[0688] 本発明で用いるインクの表面張力は25℃において20～50mN/m以下であることが好ましく、20～40mN/m以下であることが更に好ましい。この値とすることで、吐出安定性、印字品質が良好となる傾向にあり、吐出時のノズル周辺部へのインクの付着等による印字不良を防止し易くなる

。

[0689] 本発明に用いられるインクの粘度は $30\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましい。更に $20\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下に調整することがより好ましいので、粘度を調整する目的で、粘度調整剤が使用されることがある。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。更に詳しくは、「粘度調整技術」（技術情報協会、1999年）第9章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ（98増補）－材料の開発動向・展望調査－」（シーエムシー、1997年）162～174頁に記載されている。

[0690] 更に本発明において、ポリマー微粒子分散物を用いることもできる。これらの詳細については特開2002-264490号公報に記載されている。

本発明では分散剤、分散安定剤として上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

[0691] <記録媒体>

本発明のインクは公知の被記録材、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成するのに用いることができる。

[0692] 以下に本発明のインクを用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムおける支持体はLBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等をからなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定

着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚み10～250 μ m、坪量は10～250g/m²が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。更に支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け色素（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

[0693] 支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料がよく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレイ、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、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法（気相法）によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。これらの顔料は2種以上を併用しても良い。

[0694] 上記顔料を受容層に含有する記録紙としては、具体的には、特開平10-81064号、同10-119423号、同10-157277号、同10

－217601号、同10－348409号、特開2001－138621号、同2000－43401号、同2000－211235号、同2000－309157号、同2001－96897号、同2001－138627号、特開平11－91242号、同8－2087号、同8－2090号、同8－2091号、同8－2093号、同8－174992号、同11－192777号、特開2001－301314号などに開示されたものを用いることができる。

[0695] インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独又は2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、耐オゾン性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

[0696] インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

ポリマー媒染剤については、特開昭48－28325号、同54－74430号、同54－124726号、同55－22766号、同55－142339号、同60－23850号、同60－23851号、同60－23852号、同60－23853号、同60－57836号、同60－60643号、同60－118834号、同60－122940号、同60－122941号、同60－122942号、同60－235134号、特開平1－

1 6 1 2 3 6 号の各公報、米国特許 2 4 8 4 4 3 0 号、同 2 5 4 8 5 6 4 号、同 3 1 4 8 0 6 1 号、同 3 3 0 9 6 9 0 号、同 4 1 1 5 1 2 4 号、同 4 1 2 4 3 8 6 号、同 4 1 9 3 8 0 0 号、同 4 2 7 3 8 5 3 号、同 4 2 8 2 3 0 5 号、同 4 4 5 0 2 2 4 号の各明細書に記載がある。特開平 1 - 1 6 1 2 3 6 号公報の 2 1 2 ~ 2 1 5 頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

[0697] 耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミド、ポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド等が挙げられる。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して 1 ~ 1 5 質量%が好ましく、特に 3 ~ 1 0 質量%であることが好ましい。

[0698] 耐光性向上剤、耐ガス性向上剤としては、フェノール化合物、ヒンダードフェノール化合物、チオエーテル化合物、チオ尿素化合物、チオシアン酸化合物、アミン化合物、ヒンダードアミン化合物、TEMPO 化合物、ヒドラジン化合物、ヒドラジド化合物、アミジン化合物、ビニル基含有化合物、エステル化合物、アミド化合物、エーテル化合物、アルコール化合物、スルフィン酸化合物、糖類、水溶性還元性化合物、有機酸、無機酸、ヒドロキシ基含有有機酸、ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、トリアジン化合物、ヘテロ環化合物、水溶性金属塩、有機金属化合物、金属錯体等が挙げられる。

これらの具体的な化合物例としては、特開平 1 0 - 1 8 2 6 2 1 号、特開 2 0 0 1 - 2 6 0 5 1 9 号、特開 2 0 0 0 - 2 6 0 5 1 9 号、特公平 4 - 3 4 9 5 3 号、特公平 4 - 3 4 5 1 3 号、特公平 4 - 3 4 5 1 2 号、特開平 1 1 - 1 7 0 6 8 6 号、特開昭 6 0 - 6 7 1 9 0 号、特開平 7 - 2 7 6 8 0 8 号、特開 2 0 0 0 - 9 4 8 2 9 号、特表平 8 - 5 1 2 2 5 8 号、特開平 1 1

－ 3 2 1 0 9 0 号等に記載のものが挙げられる。

[0699] 界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭 6 2－1 7 3 4 6 3 号、同 6 2－1 8 3 4 5 7 号の各公報に記載がある。

界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭 5 7－9 0 5 3 号（第 8～1 7 欄）、特開昭 6 1－2 0 9 9 4 号、同 6 2－1 3 5 8 2 6 号の各公報に記載がある。

[0700] 硬膜剤としては特開平 1－1 6 1 2 3 6 号公報の 2 2 2 頁、特開平 9－2 6 3 0 3 6 号、特開平 1 0－1 1 9 4 2 3 号、特開 2 0 0 1－3 1 0 5 4 7 号、に記載されている材料等を用いることが出来る。

[0701] その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH 調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。なお、インク受容層は 1 層でも 2 層でもよい。

[0702] 記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性結着剤、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

[0703] バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン／マレイン酸塩共重合体、スチレン／アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

[0704] インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バック層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバック層に添加しても、カールを防止できる。

[0705] ＜インクジェット記録方法＞

本発明は、本発明に係るインクジェット記録用インクを用いるインクジェット記録方法にも関する。

本発明のインクはインクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のイ

ンクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

好ましい被記録材と記録方式の組み合わせは、支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料にインク滴を記録信号に応じて吐出させ、受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法である。

[0706] 本発明のインクジェット記録用インクは、インクジェット記録以外の用途に使用することもできる。例えば、ディスプレイ画像用材料、室内装飾材料の画像形成材料及び屋外装飾材料の画像形成材料などに使用が可能である。

[0707] ディスプレイ画像用材料としては、ポスター、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、商業宣伝用チラシ、包装紙、ラッピング材料、紙袋、ビニール袋、パッケージ材料、看板、交通機関（自動車、バス、電車など）の側面に描画や添付した画像、ロゴ入りの洋服、等各種の物を指す。本発明の染料をディスプレイ画像の形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

[0708] 室内装飾材料としては、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、照明器具の部材、家具の部材、床や天井のデザイン部材等各種の物を指す。本発明の染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

[0709] 屋外装飾材料としては、壁材、ルーフィング材、看板、ガーデニング材料屋外装飾小物（置物や人形など）、屋外照明器具の部材等各種の物を指す。本発明の染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像ののみならず、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

[0710] 以上のような用途において、パターンが形成されるメディアとしては、紙、繊維、布（不織布も含む）、プラスチック、金属、セラミックス等種々の物を挙げることができる。染色形態としては、媒染、捺染、若しくは反応性

基を導入した反応性染料の形で色素を固定化することもできる。この中で、好ましくは媒染形態で染色されることが好ましい。

[0711] <その他のインク>

フルカラーの画像などを形成するために、本発明のインクを、本発明のインクとは別の色調を有するインクと組み合わせて用いることができる。本発明のインクは、例えば、ブラックインク、シアンインク、マゼンタインク、イエローインク、レッドインク、グリーンインク及びブルーインクなどから選択される少なくともいずれか1種のインクと共に用いられることが好ましい。また、これらのインクと実質的に同一の色調を有する、所謂淡インクを更に組み合わせて用いることもできる。これらのインク又は淡インクの水溶性染料は、公知の染料であっても、新規に合成された水溶性染料であっても用いることができる。

実施例

[0712] 以下に、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

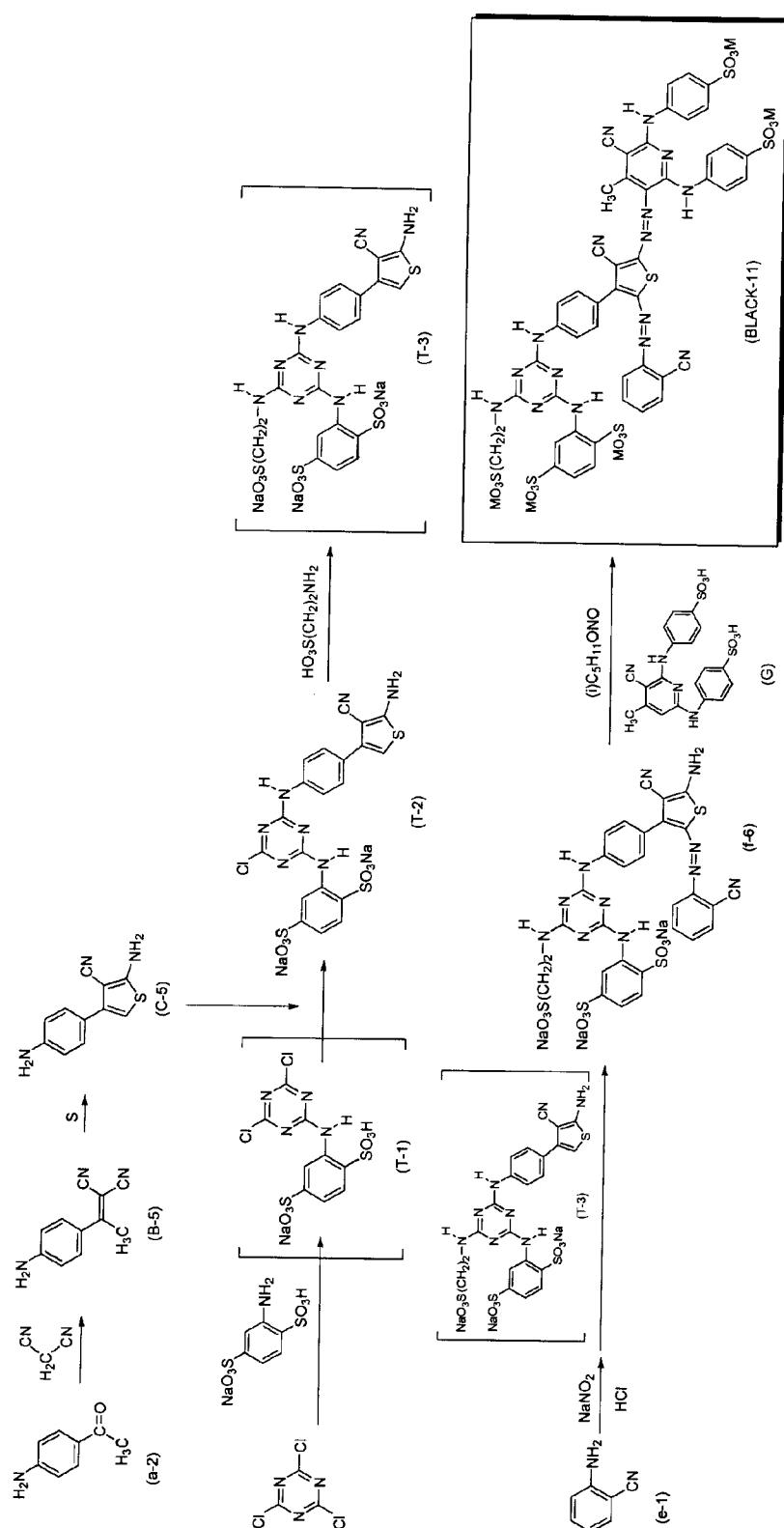
[0713] 本発明に用いられる染料BLACK-11は、例えば下記合成ルートから誘導することができる。

[0714] (合成例1)

BLACK-11 ($M:Li/Na \div 70/30$ (mol/mol)) の合成スキームを下記に示す。

[0715]

[化135]



[0716] (1) 中間体 (B-5) の合成 :

アミノアセトフェノン (a-2) 8.5 g、マロノニトリル 4.9 g、トルエン 26.5 mL、酢酸アンモニウム 5.0 g 及び酢酸 5.9 g を室温で添加後、内温を 100℃まで昇温して同温度で3時間攪拌した。反応液を40℃まで冷却後メタノール 31.8 mL を注加し、20分攪拌後に反応液を濾過した。イソプロピルアルコール 42.4 mL で洗浄し60℃で8時間乾燥した。(B-5) 11.1 g を得た。

[0717] (2) 中間体 (C-5) の合成：

(B-5) 8.0 g、硫黄 2.8 g、炭酸水素ナトリウム 7.4 g、ジメチルアセトアミド 160 mL、アセトニトリル 80 mL 及び水 80 mL を室温で混ぜた後、内温40℃まで昇温、同温度で1時間攪拌した。反応液を25℃まで冷却後、不溶物をろ過し、(C-5) を溶液状態で得た。

[0718] (3) 中間体 (T-1) の合成：

アセトン 100 mL を内温0℃に冷却し塩化シアヌル 18.4 g を添加した。次に2,5-ジスルホアニリン 27.5 g、炭酸ナトリウム 10.6 g を95 g の水に溶解させ、内温0以上4℃以下で30分かけて滴下した。内温0～5℃で2.5時間攪拌後、メタノール 200 mL、イソプロピルアルコール 200 mL を内温5℃以下で滴下し、析出した不溶物をろ過した後、(T-1) の溶液状態で得た。

[0719] (4) 中間体 (T-2) の合成：

上記(3)で得られた(T-1)を内温20℃に維持したまま(C-5) 240.0 g を滴下した。滴下後内温を30℃まで昇温して2.0時間攪拌した。イソプロピルアルコール 2.3 L を内温30～35℃で1時間かけて滴下した後、同温度で30分攪拌した。反応液をろ過、イソプロピルアルコールで洗浄、乾燥して(T-2) を24.0 g で得た。

[0720] (5) 中間体 (T-3) の合成：

タウリン 8.0 g 及び炭酸ナトリウム 6.8 g を水 650 mL に室温で完溶させ、その溶液の中に(T-2) 24.0 g を粉体で添加した。

内温を100℃まで昇温して同温度で1.5時間攪拌した。反応液を内温25℃まで冷却し、中間体(T-3)を溶液状態で得た。

[0721] (6) 中間体(f-6)の合成:

2-アミノベンゾニトリル(e-1) 4.4gに水 58mLを加え室温で攪拌し、12M塩酸水 10.5mLを滴下後、反応液を内温0℃まで冷却した。内温を0~4℃に保ちながら亜硝酸ナトリウム 2.8gの25%水溶液を滴下し内温0~5℃で1.5時間攪拌した。その後、尿素 0.4gを加え15分攪拌しジアゾニウム塩溶液を得た。上記ジアゾニウム塩溶液とは別に、中間体(T-3)に水 300mLを加え内温2℃まで冷却後、先ほど調整したジアゾニウム塩溶液を内温2~4℃で15分かけて滴下した。内温を2~4℃に保ち2時間攪拌後、(f-6)を溶液状態で得た。

[0722] (7) BLACK-11の合成:

上記(6)で得られた(f-6)を室温で攪拌し、中間体(G) 17.7gを水 60mLに完溶させ滴下した。亜硝酸イソアミル 4.5gを内温22℃で滴下し、同温度で30分攪拌した。その後更に亜硝酸イソアミル 0.2gを滴下し内温22℃で2時間攪拌した。反応液を除塵ろ過し不溶物を除いた後、反応液にジメチルアセトアミド 183mLを加え更にイソプロピルアルコール 1.1Lを30分かけて滴下した。スラリー状の反応液をろ過しメタノール 2Lで洗浄し粗(BLACK-11)を得た。

この粗体に水 220mLを加え溶解しイソプロピルアルコール 370mLを滴下し再度ろ過しウェットケーキを得た。このウェットケーキを水 220mLに完溶させ、1N-水酸化リチウム水溶液を加えpH値を8.3(25℃)に調整した後、メタノール 100mLを加え除塵ろ過をした。この溶液を内温40℃に昇温し同温度で、飽和LiC₄H₉イソプロピルアルコール溶液 300mLを滴下し、析出した結晶を濾過しウェット結晶を得た。得られたウェット結晶に水 170mL、メタノール 100mLを加え内温40℃で攪拌しながら飽和LiC₄H₉イソプロピルアルコール溶液 430mLを滴下し析出した結晶をろ別した。イソプロピルアルコール 500

mLで洗浄後、40℃で12時間乾燥し、精(BLACK-11) M:Li / Na ≐ 70 / 30 (mol / mol) を11.3gで得た。

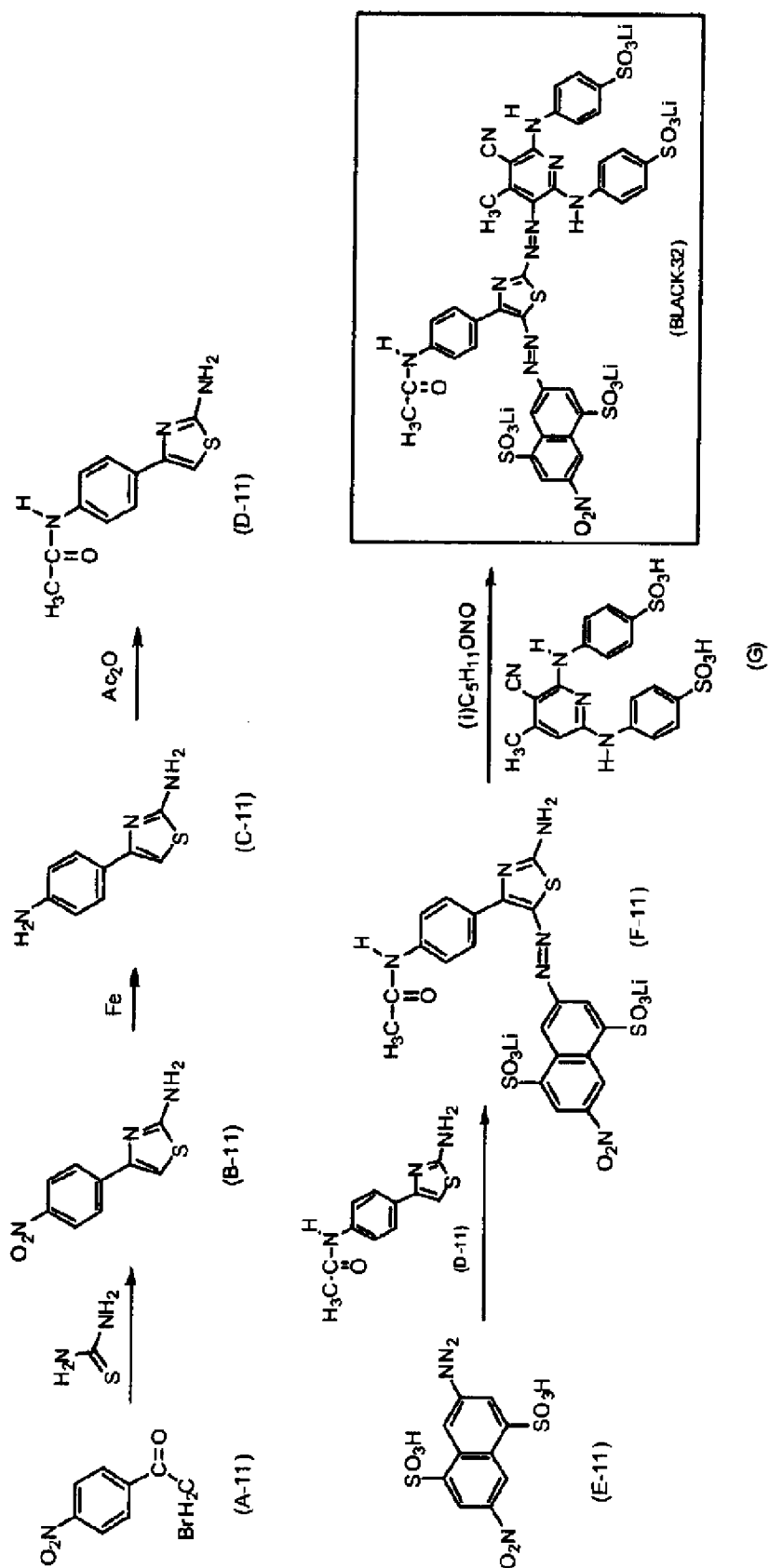
[0723] また上述のようにして得られたBLACK-11 (M:Li / Na ≐ 70 / 30 (mol / mol)) を、Li塩型イオン交換樹脂(オルガノ社製、IR-120BをLi型にしたもの)を用いてBLACK-11 (M:Li (すなわち、Mは全てLi)) を得た。

[0724] [合成例2]

BLACK-32 (M:Li) の合成スキームを下記に示す。

[0725]

[化136]



[0726] (1) 中間体 (B-11) の合成 :

チオ尿素 12.5 g と水 120 mL の中に原料 (A-11 ; 和光純薬品) 40 g を添加し、70℃で5時間攪拌した。析出した結晶を濾別し、5% NaOH 溶液 400 mL を加え、室温で3時間攪拌した後、濾過し、中間体 (B-11) の黄色結晶を35.5 g 得た。

[0727] (2) 中間体 (C-11) の合成 :

還元鉄 57.0 g、塩化アンモニウム 5.0 g、水 35 mL 及びイソプロピルアルコール 250 mL を30分還流し、中間体 (B-11) 22.0 g を添加し、1時間還流攪拌した。濾過した後、濃縮し、中間体 (C-11) の黄色結晶を15.0 g 得た。

[0728] (3) 中間体 (D-11) の合成

中間体 (C-11) 9.6 g をアセトン 125 mL に加え内温50℃で攪拌し溶解させた。氷浴で内温を4℃まで冷却後無水酢酸 5.6 g を15分で滴下した。室温まで昇温後、水 50 mL を添加し、アセトンを減圧下で留去した。結晶を濾別後50 mL の水で2回洗浄し、80℃で6時間乾燥させ中間体 (D-11) の白色結晶を9.9 g 得た。

[0729] (4) 中間体 (F-11) の合成

中間体 (E-11) 4.3 g を水 43 mL に添加し室温で攪拌した。12 N 塩酸 4.0 mL を滴下後、内温4℃まで冷却した。そこへ亜硝酸ナトリウム 0.9 g の水溶液 3 mL を滴下し5℃以下で2時間攪拌した。その後、尿素 0.1 g を加え内温4℃で15分攪拌しジアゾニウム溶液を得た。別途、中間体 (D-11) 2.4 g と酢酸リチウム 8.6 g をメタノール 55 mL とジメチルアセトアミド 3.5 mL に溶かし内温5℃以下まで冷却した。ジアゾニウム溶液を内温5℃以下で5分かけて滴下した。1.5時間攪拌した後、塩化リチウム 15.0 g を添加し、続いてイソプロピルアルコール 150 mL を滴下した。結晶を濾別後イソプロピルアルコール 100 mL で洗浄した。80℃で乾燥後、中間体 (F-11) の茶色結晶を5.4 g 得た。

[0730] (5) BLACK-32の合成

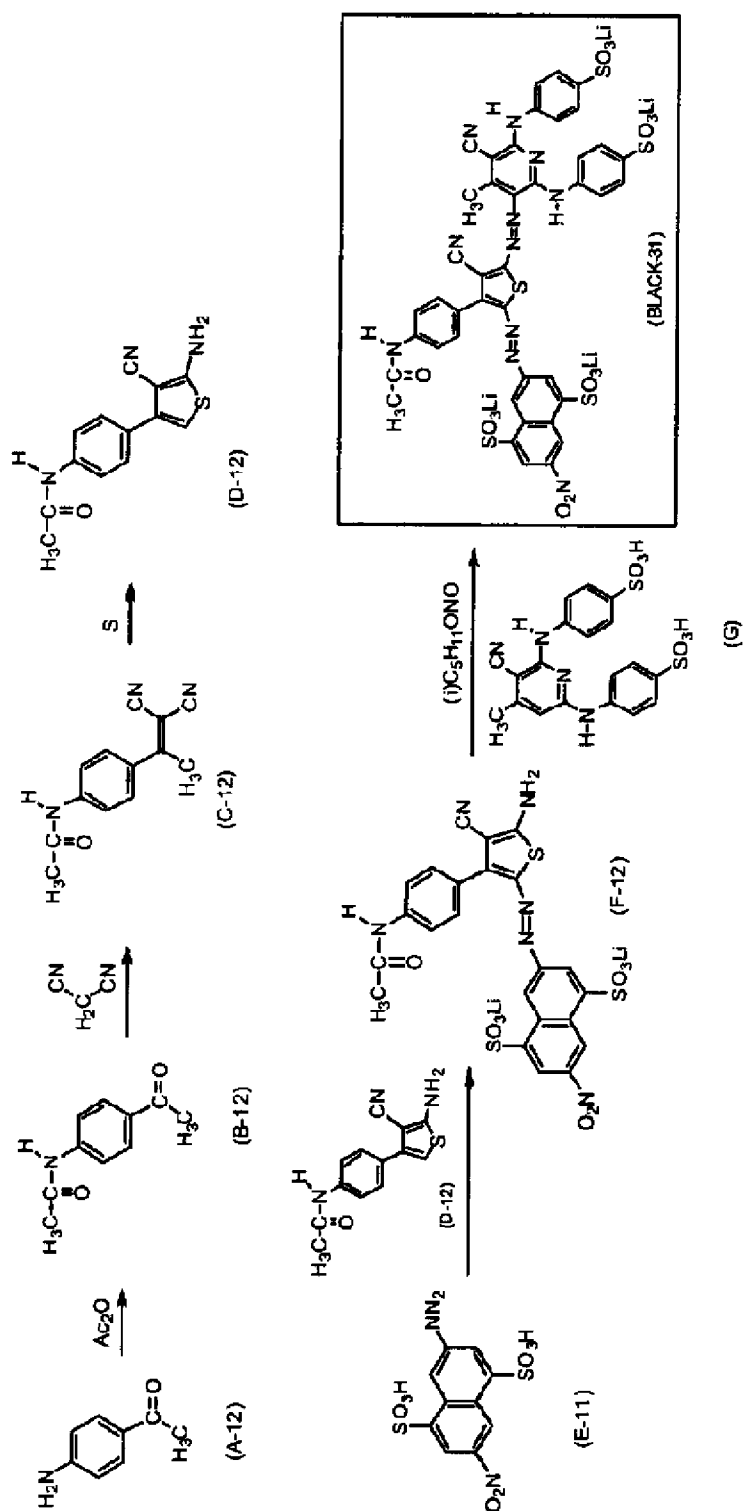
中間体 (F-11) 5.0 g、(G) 3.8 g 及び水 50 mL の溶液を 12 N 塩酸で pH 2 以下に調整し、内温 35 から 40 °C で亜硝酸イソアミル 1.5 g を滴下した。内温 40 °C で 4 時間攪拌後、塩化リチウム 20 g を添加し、続いてイソプロピルアルコール 25 mL 滴下した。内温 25 °C まで冷却し、結晶を濾別後、イソプロピルアルコール 50 mL で洗浄した。この結晶を水 60 mL を添加し、内温 40 °C まで昇温後、イソプロピルアルコール 100 mL を滴下した。内温 25 °C まで冷却後結晶を濾別した。得られた結晶を水 35 mL に加え、pH が 8.3 となるように 4 mol/L 水酸化リチウム水溶液を加えた。この溶液にイソプロピルアルコール 250 mL を滴下し析出した結晶を濾別した。イソプロピルアルコール 30 mL で洗浄後、80 °C で乾燥して (BLACK-32) (M:L i) の黒色結晶 2.7 g を得た。

[0731] [合成例 3]

BLACK-31 (M:L i) の合成スキームを下記に示す。

[0732]

[化137]



[0733] (1) 中間体 (B-12) の合成：

p-アミノアセトフェノン (A-12；東京化成品) 20.3 g をアセ

トニトリル 150 mL に添加し、室温で攪拌することで完溶させた。続いて、ピリジン 13.4 mL を添加し、氷浴下で内温を 4℃ に保った。無水酢酸 11.8 g を滴下し、内温 4℃ で 15 分攪拌した。反応液に水 300 mL、続いて 12 N 塩酸を 5 mL 添加し、結晶を濾別した。結晶を水 100 mL で洗浄後、80℃ で乾燥し中間体 (B-12) の白色結晶を 18.6 g 得た。

[0734] (2) 中間体 (C-12) の合成：

ディーンスタークトラップを装着した 100 mL 三つ口フラスコに、中間体 (B-12) 17.7 g、マロニトリル 7.3 g、酢酸 4.6 mL、酢酸アンモニウム 1.5 g とトルエン 20 mL を投入し、125℃ のオイルバスで還流させた。1 時間攪拌後、酢酸 4.6 mL と酢酸アンモニウム 1.5 g を追添し、還流条件で 2 時間攪拌した。放冷後、メタノール 30 mL 添加し、氷浴で 30 分攪拌した。結晶を濾別後、冷メタノール 20 mL で洗浄し乾燥させた。中間体 (C-12) の白色結晶を 12.1 g 得た。

[0735] (3) 中間体 (D-12) の合成

中間体 (C-12) 11.3 g とエタノール 20 mL の溶液に硫黄 1.5 g を添加し、続いてトリエチルアミン 6.6 mL を滴下した。内温 50℃ で 30 分攪拌後、酢酸エチル 500 mL と水 300 mL を加え、振盪後、分液を実施した。有機層に食塩水 200 mL を加え振盪後分液し、有機層に硫酸マグネシウムを添加し乾燥させた。有機溶媒を留去後、イソプロパノールを 50 mL 添加し、懸濁攪拌後に結晶を濾別した。80℃ で乾燥後、中間体 (D-12) の白色結晶 8.1 g を得た。

[0736] (4) 中間体 (F-12) の合成

中間体 (E-11) 6.0 g を水 60 mL に加え室温で攪拌し、12 N 塩酸 5.6 mL を滴下後、内温 4℃ まで冷却した。内温 5℃ 以下で亜硝酸ナトリウム 1.3 g の水溶液 4 mL を滴下した。内温 5℃ 以下で 2 時間攪拌した後に、尿素 0.1 g を加え、15 分攪拌しジアゾニウム溶液を

得た。

別途、中間体（D-12） 3.4 gと酢酸リチウム 12.0 gをメタノール 90 mLとジメチルアセトアミド 10 mLに室温で溶解し、内温4℃まで冷却後、先のジアゾニウム溶液を内温5℃以下で15分滴下した。内温4℃以下で1.5時間攪拌した後、塩化リチウム 20.0 g添加し、アセトニトリル 75 mLを滴下した。結晶を濾別後、アセトニトリルで洗浄した。単離結晶をイソプロピルアルコール 75 mLを用いて内温50℃で懸濁洗浄した。結晶を濾別後イソプロピルアルコールで洗浄した。80℃で乾燥後、中間体（F-12）の茶色結晶を6.4 g得た。

[0737] (5) BLACK-31の合成

中間体（F-12） 5.0 gと（G） 3.7 g及び水 50 mLの溶液を12 N塩酸水でpH2以下に調整し、内温35～40℃で亜硝酸イソアミル 1.2 gを滴下した。内温40℃で3時間攪拌後、塩化リチウム 50.0 gを加え内温25℃まで冷却した。結晶を濾別後、イソプロピルアルコール 150 mLで洗浄した。単離結晶をメタノール 200 mLに加え内温40℃まで昇温後、アセトニトリル 800 mLを滴下した。滴下後15分攪拌し、内温25℃まで冷却した。結晶を濾別後、水 150 mLに加え、室温でイソプロピルアルコール 450 mLを滴下した。結晶を濾別後、水 50 mLに加え、pH8.3になるまで4 mol/L水酸化リチウム水溶液を加えた。この溶液にイソプロピルアルコール 150 mLを滴下し析出した結晶を濾別した。イソプロピルアルコール 50 mLで洗浄後、80℃で乾燥し（BLACK-31）（M:L i）の黒色結晶4.3 gを得た。

[0738] [実施例1～153及び比較例1～77]

<インク組成物の調製>

前述の第1の水溶性長波染料及び第2の水溶性長波染料、並びに、付加的に水溶性短波染料Sを用い、下記組成に基づき、各成分を常温において30分間攪拌した後、得られた溶液を目開き1.0 μmのメンブランフィルター

を用いて濾過することにより実施例 1 ～ 1 5 3 及び比較例 1 ～ 7 7 の各インク組成物を得た。なお、上記実施例にて使用する第 1 の水溶性長波染料及び第 2 の水溶性長波染料は、いずれも水溶媒における吸収スペクトルの極大波長が 5 5 0 ～ 7 0 0 n m の範囲にあった。また、各成分の数値はインク組成物の質量を 1 0 0 % とした場合の各成分の質量%を示し、更に水の量を示す「残り」は水以外の成分とあわせて合計 1 0 0 % になる量を示す。

[0739] (インク組成)

- ・染料（染料の組成は表 2 2 ～ 3 1 に記載）：全染料の合計 6 %
- ・グリセリン：8 %
- ・エチレングリコール：3 %
- ・ジエチレングリコール：5 %
- ・2-ピロリドン：5 %
- ・エチレン尿素：2 %
- ・オルフィン E 1 0 1 0（アセチレン系、日信化学工業株式会社製）：1 %
- ・超純水：残り

[0740]

[表22]

表 2 2

	インク 組成物	第 1 の 水溶性長波染料		第 2 の 水溶性長波染料		水溶性 短波染料 S
		種類	使用量 (g)	種類	使用量 (g)	使用量 (g)
実施例 1	1	BLACK-11*	2.6	Dc-9	2.5	0.9
実施例 2	2	BLACK-11*	2.6	Dg-1	2.5	0.9
実施例 3	3	BLACK-11*	2.6	Df-2	2.5	0.9
実施例 4	4	BLACK-11*	2.6	Ta-7	2.5	0.9
実施例 5	5	BLACK-11*	2.6	Ta-10	2.5	0.9
実施例 6	6	BLACK-11*	2.6	Ta-14	2.5	0.9
実施例 7	7	BLACK-11*	2.6	Tb-13	2.5	0.9
実施例 8	8	BLACK-11*	2.6	Tb-19	2.5	0.9
実施例 9	9	BLACK-11*	2.6	Tb-47	2.5	0.9
実施例 10	10	BLACK-11*	2.6	Tc-2	2.5	0.9
実施例 11	11	BLACK-11*	2.6	Td-1	2.5	0.9
実施例 12	12	BLACK-11*	2.6	Qa-25	2.5	0.9
実施例 13	13	BLACK-11*	1.7	Tb-47	3.4	0.9
実施例 14	14	BLACK-11*	3.4	Tb-47	1.7	0.9
実施例 15	15	BLACK-11*	3.4	Td-1	1.7	0.9
実施例 16	16	BLACK-11*	3.4	Tb-19	1.7	0.9
実施例 17	17	BLACK-11*	3.0	Tb-13	3.0	なし
比較例 1	18	BLACK-11*	6.0	なし	—	0.9
比較例 2	19	なし	—	Dc-9	6.0	0.9
比較例 3	20	なし	—	Tb-47	6.0	0.9
比較例 4	21	なし	—	Td-1	6.0	0.9
比較例 5	22	なし	—	Qa-25	6.0	0.9
比較例 6	23	なし	—	Ta-10	6.0	0.9

*M: Li/Na ≒ 70/30 (mol/mol)

[0741]

[表23]

表 2 3

	インク 組成物	第 1 の 水溶性長波染料		第 2 の 水溶性長波染料		水溶性 短波染料 S
		種類	使用量 (g)	種類	使用量 (g)	使用量 (g)
実施例 18	24	BLACK-11**	2.6	Dc-9	2.5	0.9
実施例 19	25	BLACK-11**	2.6	Dg-1	2.5	0.9
実施例 20	26	BLACK-11**	2.6	Df-2	2.5	0.9
実施例 21	27	BLACK-11**	2.6	Ta-7	2.5	0.9
実施例 22	28	BLACK-11**	2.6	Ta-10	2.5	0.9
実施例 23	29	BLACK-11**	2.6	Ta-14	2.5	0.9
実施例 24	30	BLACK-11**	2.6	Tb-13	2.5	0.9
実施例 25	31	BLACK-11**	2.6	Tb-19	2.5	0.9
実施例 26	32	BLACK-11**	2.6	Tb-47	2.5	0.9
実施例 27	33	BLACK-11**	2.6	Tc-2	2.5	0.9
実施例 28	34	BLACK-11**	2.6	Td-1	2.5	0.9
実施例 29	35	BLACK-11**	2.6	Qa-25	2.5	0.9
実施例 30	36	BLACK-11**	1.7	Tb-47	3.4	0.9
実施例 31	37	BLACK-11**	3.4	Tb-47	1.7	0.9
実施例 32	38	BLACK-11**	3.4	Td-1	1.7	0.9
実施例 33	39	BLACK-11**	3.4	Tb-19	1.7	0.9
実施例 34	40	BLACK-11**	3.0	Tb-13	3.0	なし
比較例 7	41	BLACK-11**	6.0	なし	—	0.9
比較例 8	42	なし	—	Dc-9	6.0	0.9
比較例 9	43	なし	—	Tb-47	6.0	0.9
比較例 10	44	なし	—	Td-1	6.0	0.9
比較例 11	45	なし	—	Qa-25	6.0	0.9
比較例 12	46	なし	—	Ta-10	6.0	0.9

**M : L i

[0742]

[表24]

表 2 4

	インク 組成物	第 1 の 水溶性長波染料		第 2 の 水溶性長波染料		水溶性 短波染料 S
		種類	使用量 (g)	種類	使用量 (g)	使用量 (g)
実施例 35	47	BLACK-10	2.6	Dc-9	2.5	0.9
実施例 36	48	BLACK-10	2.6	Dg-1	2.5	0.9
実施例 37	49	BLACK-10	2.6	Df-2	2.5	0.9
実施例 38	50	BLACK-10	2.6	Ta-7	2.5	0.9
実施例 39	51	BLACK-10	2.6	Ta-10	2.5	0.9
実施例 40	52	BLACK-10	2.6	Ta-14	2.5	0.9
実施例 41	53	BLACK-10	2.6	Tb-13	2.5	0.9
実施例 42	54	BLACK-10	2.6	Tb-19	2.5	0.9
実施例 43	55	BLACK-10	2.6	Tb-47	2.5	0.9
実施例 44	56	BLACK-10	2.6	Tc-2	2.5	0.9
実施例 45	57	BLACK-10	2.6	Td-1	2.5	0.9
実施例 46	58	BLACK-10	2.6	Qa-25	2.5	0.9
実施例 47	59	BLACK-10	1.7	Tb-47	3.4	0.9
実施例 48	60	BLACK-10	3.4	Tb-47	1.7	0.9
実施例 49	61	BLACK-10	3.4	Td-1	1.7	0.9
実施例 50	62	BLACK-10	3.4	Tb-19	1.7	0.9
実施例 51	63	BLACK-10	3.0	Tb-13	3.0	なし
比較例 13	64	BLACK-10	6.0	なし	—	0.9
比較例 14	65	なし	—	Dc-9	6.0	0.9
比較例 15	66	なし	—	Tb-47	6.0	0.9
比較例 16	67	なし	—	Td-1	6.0	0.9
比較例 17	68	なし	—	Qa-25	6.0	0.9
比較例 18	69	なし	—	Ta-10	6.0	0.9

[0743]

[表25]

表 2 5

	インク 組成物	第 1 の 水溶性長波染料		第 2 の 水溶性長波染料		水溶性 短波染料 S
		種類	使用量 (g)	種類	使用量 (g)	使用量 (g)
実施例 52	70	BLACK-32	2.6	Dc-9	2.5	0.9
実施例 53	71	BLACK-32	2.6	Dg-1	2.5	0.9
実施例 54	72	BLACK-32	2.6	Df-2	2.5	0.9
実施例 55	73	BLACK-32	2.6	Ta-7	2.5	0.9
実施例 56	74	BLACK-32	2.6	Ta-10	2.5	0.9
実施例 57	75	BLACK-32	2.6	Ta-14	2.5	0.9
実施例 58	76	BLACK-32	2.6	Tb-13	2.5	0.9
実施例 59	77	BLACK-32	2.6	Tb-19	2.5	0.9
実施例 60	78	BLACK-32	2.6	Tb-47	2.5	0.9
実施例 61	79	BLACK-32	2.6	Tc-2	2.5	0.9
実施例 62	80	BLACK-32	2.6	Td-1	2.5	0.9
実施例 63	81	BLACK-32	2.6	Qa-25	2.5	0.9
実施例 64	82	BLACK-32	1.7	Tb-47	3.4	0.9
実施例 65	83	BLACK-32	3.4	Tb-47	1.7	0.9
実施例 66	84	BLACK-32	3.4	Td-1	1.7	0.9
実施例 67	85	BLACK-32	3.4	Tb-19	1.7	0.9
実施例 68	86	BLACK-32	3.0	Tb-13	3.0	なし
比較例 19	87	BLACK-32	6.0	なし	—	0.9
比較例 20	88	なし	—	Dc-9	6.0	0.9
比較例 21	89	なし	—	Tb-47	6.0	0.9
比較例 22	90	なし	—	Td-1	6.0	0.9
比較例 23	91	なし	—	Qa-25	6.0	0.9
比較例 24	92	なし	—	Ta-10	6.0	0.9

[0744]

[表26]

表 2 6

	インク 組成物	第 1 の 水溶性長波染料		第 2 の 水溶性長波染料		水溶性 短波染料 S
		種類	使用量 (g)	種類	使用量 (g)	使用量 (g)
実施例 69	93	BLACK-31	2.6	Dc-9	2.5	0.9
実施例 70	94	BLACK-31	2.6	Dg-1	2.5	0.9
実施例 71	95	BLACK-31	2.6	Df-2	2.5	0.9
実施例 72	96	BLACK-31	2.6	Ta-7	2.5	0.9
実施例 73	97	BLACK-31	2.6	Ta-10	2.5	0.9
実施例 74	98	BLACK-31	2.6	Ta-14	2.5	0.9
実施例 75	99	BLACK-31	2.6	Tb-13	2.5	0.9
実施例 76	100	BLACK-31	2.6	Tb-19	2.5	0.9
実施例 77	101	BLACK-31	2.6	Tb-47	2.5	0.9
実施例 78	102	BLACK-31	2.6	Tc-2	2.5	0.9
実施例 79	103	BLACK-31	2.6	Td-1	2.5	0.9
実施例 80	104	BLACK-31	2.6	Qa-25	2.5	0.9
実施例 81	105	BLACK-31	1.7	Tb-47	3.4	0.9
実施例 82	106	BLACK-31	3.4	Tb-47	1.7	0.9
実施例 83	107	BLACK-31	3.4	Td-1	1.7	0.9
実施例 84	108	BLACK-31	3.4	Tb-19	1.7	0.9
実施例 85	109	BLACK-31	3.0	Tb-13	3.0	なし
比較例 25	110	BLACK-31	6.0	なし	—	0.9
比較例 26	111	なし	—	Dc-9	6.0	0.9
比較例 27	112	なし	—	Tb-47	6.0	0.9
比較例 28	113	なし	—	Td-1	6.0	0.9
比較例 29	114	なし	—	Qa-25	6.0	0.9
比較例 30	115	なし	—	Ta-10	6.0	0.9

[0745]

[表27]

表 2 7

	インク 組成物	第 1 の 水溶性長波染料		第 2 の 水溶性長波染料		水溶性 短波染料 S
		種類	使用量 (g)	種類	使用量 (g)	使用量 (g)
実施例 86	116	BLACK-41	2.6	Dc-9	2.5	0.9
実施例 87	117	BLACK-41	2.6	Dg-1	2.5	0.9
実施例 88	118	BLACK-41	2.6	Df-2	2.5	0.9
実施例 89	119	BLACK-41	2.6	Ta-7	2.5	0.9
実施例 90	120	BLACK-41	2.6	Ta-10	2.5	0.9
実施例 91	121	BLACK-41	2.6	Ta-14	2.5	0.9
実施例 92	122	BLACK-41	2.6	Tb-13	2.5	0.9
実施例 93	123	BLACK-41	2.6	Tb-19	2.5	0.9
実施例 94	124	BLACK-41	2.6	Tb-47	2.5	0.9
実施例 95	125	BLACK-41	2.6	Tc-2	2.5	0.9
実施例 96	126	BLACK-41	2.6	Td-1	2.5	0.9
実施例 97	127	BLACK-41	2.6	Qa-25	2.5	0.9
実施例 98	128	BLACK-41	1.7	Tb-47	3.4	0.9
実施例 99	129	BLACK-41	3.4	Tb-47	1.7	0.9
実施例 100	130	BLACK-41	3.4	Td-1	1.7	0.9
実施例 101	131	BLACK-41	3.4	Tb-19	1.7	0.9
実施例 102	132	BLACK-41	3.0	Tb-13	3.0	なし
比較例 31	133	BLACK-41	6.0	なし	—	0.9
比較例 32	134	なし	—	Dc-9	6.0	0.9
比較例 33	135	なし	—	Tb-47	6.0	0.9
比較例 34	136	なし	—	Td-1	6.0	0.9
比較例 35	137	なし	—	Qa-25	6.0	0.9
比較例 36	138	なし	—	Ta-10	6.0	0.9

[0746]

[表28]

表 2 8

	インク 組成物	第 1 の 水溶性長波染料		第 2 の 水溶性長波染料		水溶性 短波染料 S
		種類	使用量 (g)	種類	使用量 (g)	使用量 (g)
実施例 103	139	BLACK-42	2.6	Dc-9	2.5	0.9
実施例 104	140	BLACK-42	2.6	Dg-1	2.5	0.9
実施例 105	141	BLACK-42	2.6	Df-2	2.5	0.9
実施例 106	142	BLACK-42	2.6	Ta-7	2.5	0.9
実施例 107	143	BLACK-42	2.6	Ta-10	2.5	0.9
実施例 108	144	BLACK-42	2.6	Ta-14	2.5	0.9
実施例 109	145	BLACK-42	2.6	Tb-13	2.5	0.9
実施例 110	146	BLACK-42	2.6	Tb-19	2.5	0.9
実施例 111	147	BLACK-42	2.6	Tb-47	2.5	0.9
実施例 112	148	BLACK-42	2.6	Tc-2	2.5	0.9
実施例 113	149	BLACK-42	2.6	Td-1	2.5	0.9
実施例 114	150	BLACK-42	2.6	Qa-25	2.5	0.9
実施例 115	151	BLACK-42	1.7	Tb-47	3.4	0.9
実施例 116	152	BLACK-42	3.4	Tb-47	1.7	0.9
実施例 117	153	BLACK-42	3.4	Td-1	1.7	0.9
実施例 118	154	BLACK-42	3.4	Tb-19	1.7	0.9
実施例 119	155	BLACK-42	3.0	Tb-13	3.0	なし
比較例 37	156	BLACK-42	6.0	なし	—	0.9
比較例 38	157	なし	—	Dc-9	6.0	0.9
比較例 39	158	なし	—	Tb-47	6.0	0.9
比較例 40	159	なし	—	Td-1	6.0	0.9
比較例 41	160	なし	—	Qa-25	6.0	0.9
比較例 42	161	なし	—	Ta-10	6.0	0.9

[0747]

[表29]

表 2 9

	インク 組成物	第1の 水溶性長波染料		第2の 水溶性長波染料		水溶性 短波染料 S
		種類	使用量 (g)	種類	使用量 (g)	使用量 (g)
実施例 120	162	BLACK-51	2.6	Dc-9	2.5	0.9
実施例 121	163	BLACK-51	2.6	Dg-1	2.5	0.9
実施例 122	164	BLACK-51	2.6	Df-2	2.5	0.9
実施例 123	165	BLACK-51	2.6	Ta-7	2.5	0.9
実施例 124	166	BLACK-51	2.6	Ta-10	2.5	0.9
実施例 125	167	BLACK-51	2.6	Ta-14	2.5	0.9
実施例 126	168	BLACK-51	2.6	Tb-13	2.5	0.9
実施例 127	169	BLACK-51	2.6	Tb-19	2.5	0.9
実施例 128	170	BLACK-51	2.6	Tb-47	2.5	0.9
実施例 129	171	BLACK-51	2.6	Tc-2	2.5	0.9
実施例 130	172	BLACK-51	2.6	Td-1	2.5	0.9
実施例 131	173	BLACK-51	2.6	Qa-25	2.5	0.9
実施例 132	174	BLACK-51	1.7	Tb-47	3.4	0.9
実施例 133	175	BLACK-51	3.4	Tb-47	1.7	0.9
実施例 134	176	BLACK-51	3.4	Td-1	1.7	0.9
実施例 135	177	BLACK-51	3.4	Tb-19	1.7	0.9
実施例 136	178	BLACK-51	3.0	Tb-13	3.0	なし
比較例 43	179	BLACK-51	6.0	なし	—	0.9
比較例 44	180	なし	—	Dc-9	6.0	0.9
比較例 45	181	なし	—	Tb-47	6.0	0.9
比較例 46	182	なし	—	Td-1	6.0	0.9
比較例 47	183	なし	—	Qa-25	6.0	0.9
比較例 48	184	なし	—	Ta-10	6.0	0.9

[0748]

[表30]

表 3 0

	インク 組成物	第 1 の 水溶性長波染料		第 2 の 水溶性長波染料		水溶性 短波染料 S
		種類	使用量 (g)	種類	使用量 (g)	使用量 (g)
実施例 137	185	BLACK-52	2.6	Dc-9	2.5	0.9
実施例 138	186	BLACK-52	2.6	Dg-1	2.5	0.9
実施例 139	187	BLACK-52	2.6	Df-2	2.5	0.9
実施例 140	188	BLACK-52	2.6	Ta-7	2.5	0.9
実施例 141	189	BLACK-52	2.6	Ta-10	2.5	0.9
実施例 142	190	BLACK-52	2.6	Ta-14	2.5	0.9
実施例 143	191	BLACK-52	2.6	Tb-13	2.5	0.9
実施例 144	192	BLACK-52	2.6	Tb-19	2.5	0.9
実施例 145	193	BLACK-52	2.6	Tb-47	2.5	0.9
実施例 146	194	BLACK-52	2.6	Tc-2	2.5	0.9
実施例 147	195	BLACK-52	2.6	Td-1	2.5	0.9
実施例 148	196	BLACK-52	2.6	Qa-25	2.5	0.9
実施例 149	197	BLACK-52	1.7	Tb-47	3.4	0.9
実施例 150	198	BLACK-52	3.4	Tb-47	1.7	0.9
実施例 151	199	BLACK-52	3.4	Td-1	1.7	0.9
実施例 152	200	BLACK-52	3.4	Tb-19	1.7	0.9
実施例 153	201	BLACK-52	3.0	Tb-13	3.0	なし
比較例 49	202	BLACK-52	6.0	なし	—	0.9
比較例 50	203	なし	—	Dc-9	6.0	0.9
比較例 51	204	なし	—	Tb-47	6.0	0.9
比較例 52	205	なし	—	Td-1	6.0	0.9
比較例 53	206	なし	—	Qa-25	6.0	0.9
比較例 54	207	なし	—	Ta-10	6.0	0.9

[0749]

[表31]

表 3 1

	インク 組成物	第 1 の 水溶性長波染料		第 2 の 水溶性長波染料		水溶性 短波染料 S
		種類	使用量 (g)	種類	使用量 (g)	使用量 (g)
比較例 55	208	BLACK-101	2.6	Dc-9	2.5	0.9
比較例 56	209	BLACK-101	2.6	Dg-1	2.5	0.9
比較例 57	210	BLACK-101	2.6	Df-2	2.5	0.9
比較例 58	211	BLACK-101	2.6	Ta-7	2.5	0.9
比較例 59	212	BLACK-101	2.6	Ta-10	2.5	0.9
比較例 60	213	BLACK-101	2.6	Ta-14	2.5	0.9
比較例 61	214	BLACK-101	2.6	Tb-13	2.5	0.9
比較例 62	215	BLACK-101	2.6	Tb-19	2.5	0.9
比較例 63	216	BLACK-101	2.6	Tb-47	2.5	0.9
比較例 64	217	BLACK-101	2.6	Tc-2	2.5	0.9
比較例 65	218	BLACK-101	2.6	Td-1	2.5	0.9
比較例 66	219	BLACK-101	2.6	Qa-25	2.5	0.9
比較例 67	220	BLACK-101	1.7	Tb-47	3.4	0.9
比較例 68	221	BLACK-101	3.4	Tb-47	1.7	0.9
比較例 69	222	BLACK-101	3.4	Td-1	1.7	0.9
比較例 70	223	BLACK-101	3.4	Tb-19	1.7	0.9
比較例 71	224	BLACK-101	3.0	Tb-13	3.0	なし
比較例 72	225	BLACK-101	6.0	なし	—	0.9
比較例 73	226	なし	—	Dc-9	6.0	0.9
比較例 74	227	なし	—	Tb-47	6.0	0.9
比較例 75	228	なし	—	Td-1	6.0	0.9
比較例 76	229	なし	—	Qa-25	6.0	0.9
比較例 77	230	なし	—	Ta-10	6.0	0.9

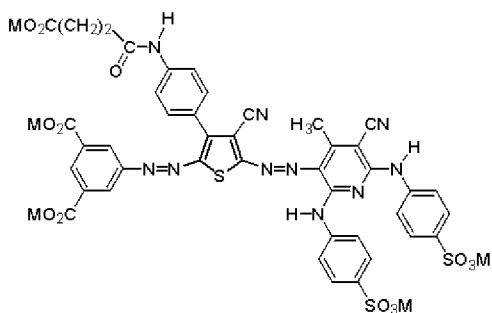
[0750] 表 2 7、2 8 において使用する B L A C K - 4 1、4 2 の M は L i である

。

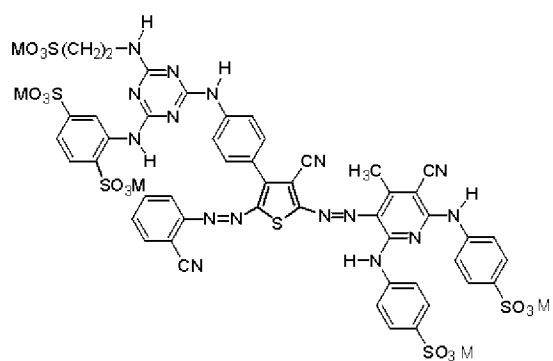
[0751]

[化138]

(BLACK-10) M:Li

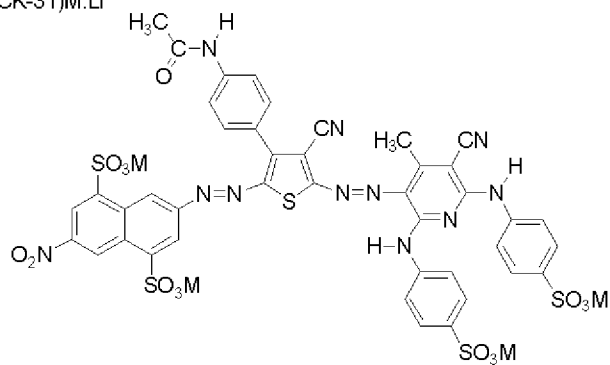


(BLACK-11) M:Li/Na=70/30 (mol/mol)

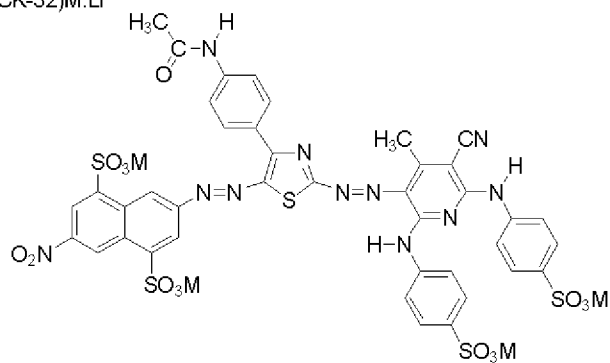


[0752] [化139]

(BLACK-31)M:Li



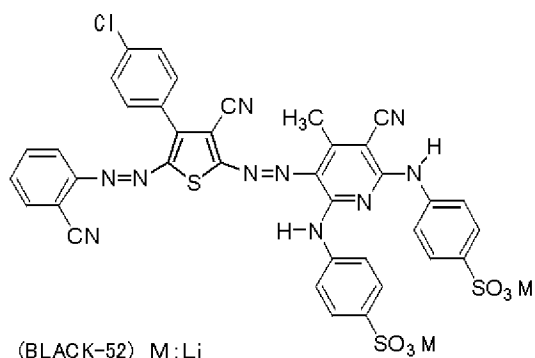
(BLACK-32)M:Li



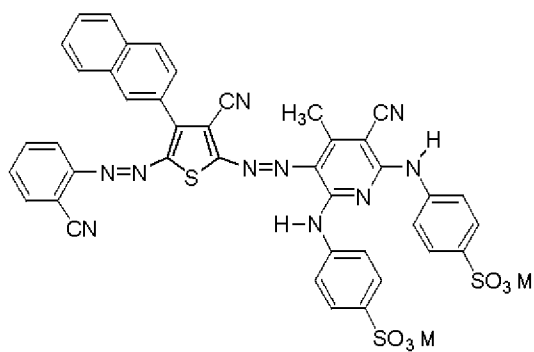
[0753]

[化141]

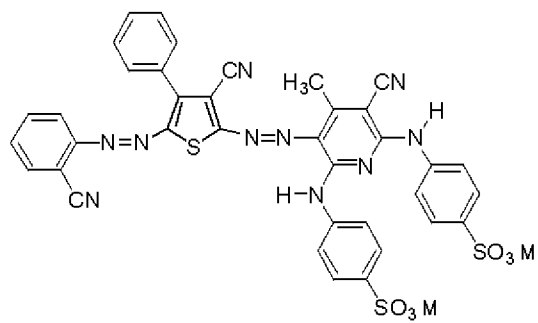
(BLACK-51) M:Li



(BLACK-52) M:Li

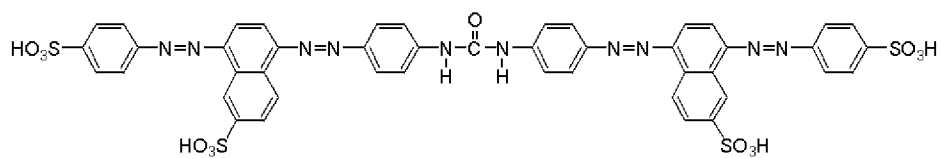


(BLACK-101) M:Li



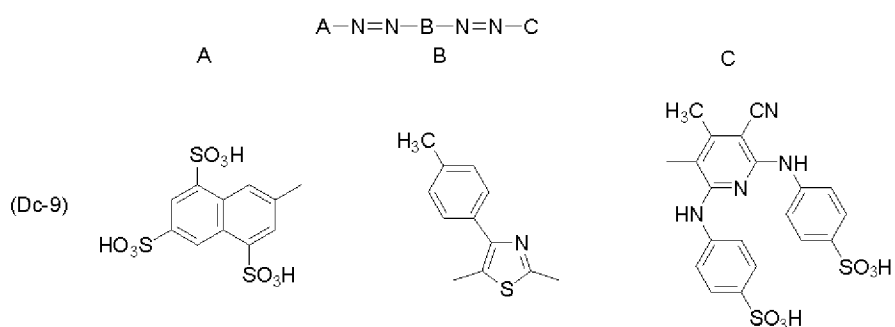
[0755] [化142]

水溶性短波染料 S

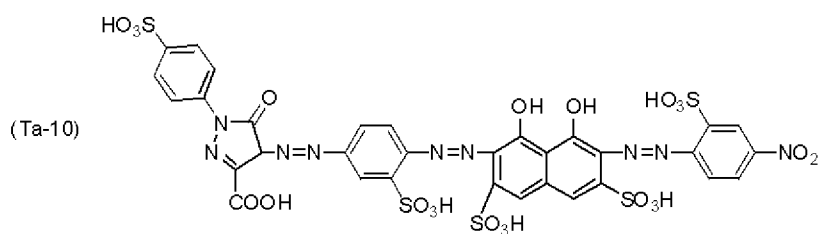
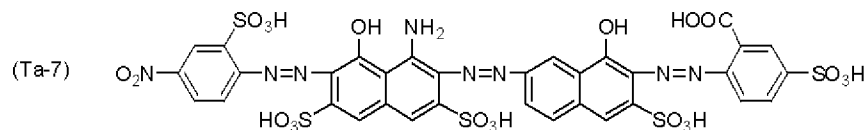
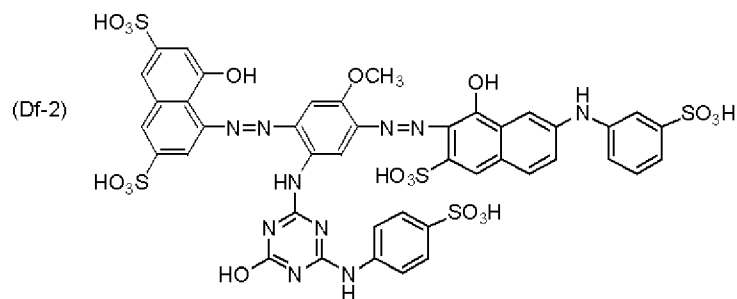
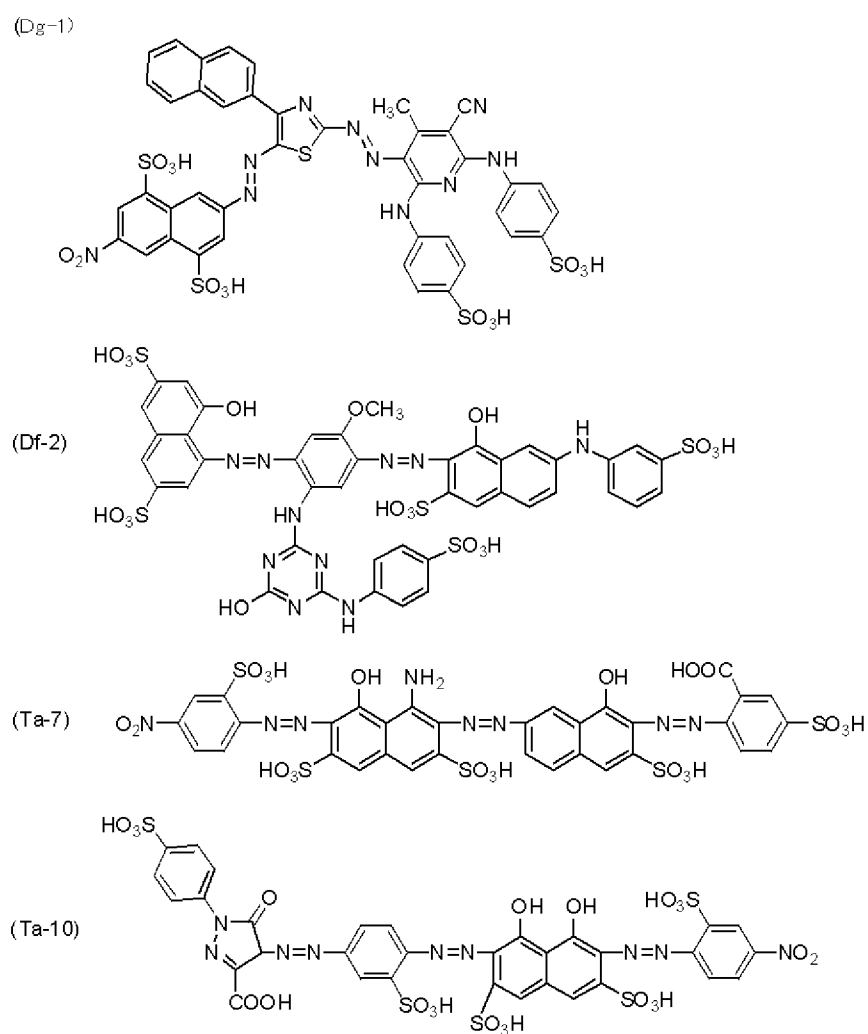


[0756]

[化143]

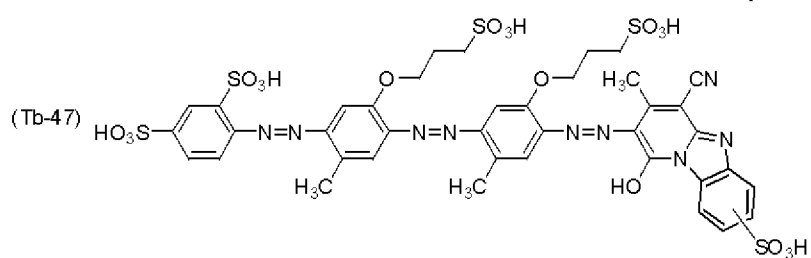
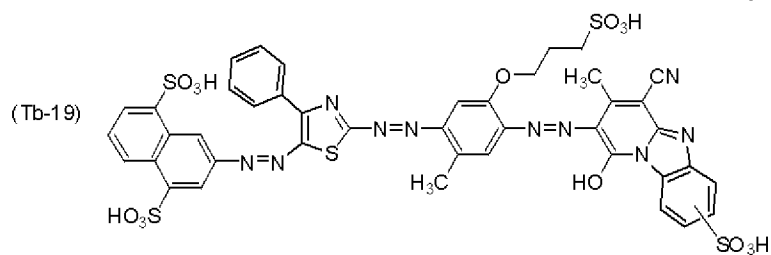
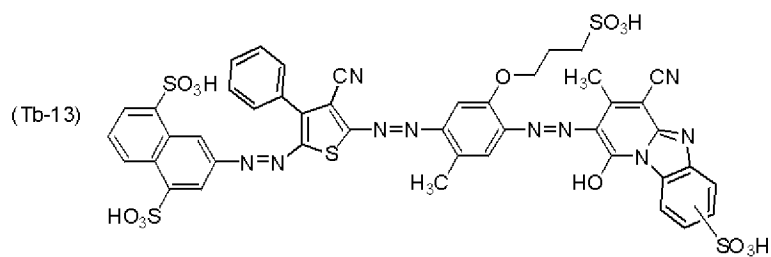
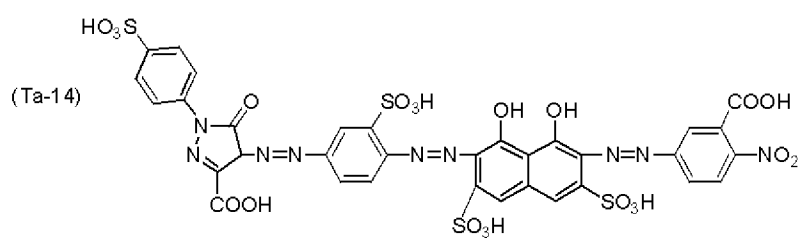


[0757] [化144]



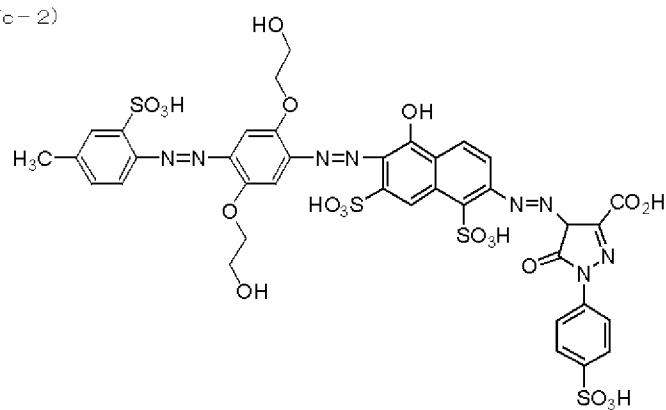
[0758]

[化145]



[0759] [化146]

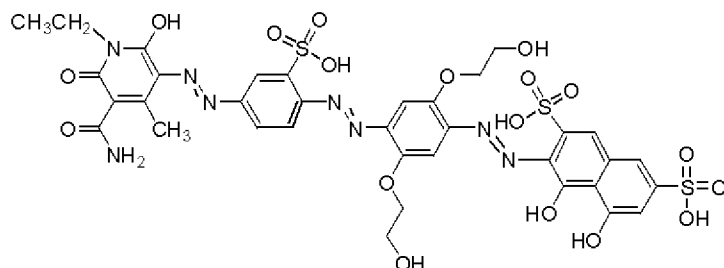
(Tc-2)



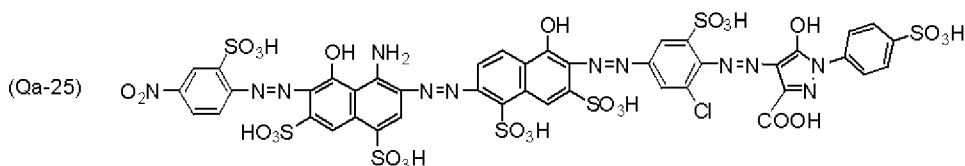
[0760]

[化147]

(Td-1)



[0761] [化148]



[0762] 上記のインク組成物をキャノン社製インクジェットプリンター（商品名：PIXUS i P 8 6 0 0）のブラック用インクカートリッジに装填し、グレーに関して階段状に濃度が変化した画像パターン（記録デューティを100%、80%、60%、40%、20%、及び10%とした画像）を印字させ、画像の堅牢性（耐光性及び耐オゾン性）及び着色バランス（グレーバランス）の評価を行った。記録条件は、温度23℃、相対湿度55%、記録密度2,400dpi×1,200dpi、吐出量2.5pLとした。

ここで使用した受像シートは、富士フイルム（株）製インクジェットペーパー「画彩」写真仕上げである。

画像の堅牢性（耐光性及び耐オゾン性）及び着色バランス（グレーバランス）の評価を以下のように行った。評価結果を表32～41に示す。

[0763] <評価>

(1) 堅牢性

(1-1) 耐光性

耐光性は、印字直後の記録デューティが100%、40%及び20%での濃度（ D_{100} 、 D_{40} 、 D_{20} ） C_i を測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光（8万5千ルクス）を10日照射した。その後再び濃度 C_f を測定し染料残存率 $C_f / C_i \times 100$ を求め評価を行った

。

染料残像率が D_{100} 、 D_{40} 、 D_{20} すべてにおいて80%より大きい場合をA、一部でも70~80%となった場合をB、一部でも70%未満となった場合をCとした。

(1-2) 耐オゾン性

耐オゾン性については、オゾンガス濃度が10ppmに設定されたボックス内に試料を20時間放置し、オゾンガス下放置前後のパターンSの濃度をX-rite 310にて測定し、染料残存率を求め評価した。

ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター（モデル：OZG-EM-01）を用いて設定した。

染料残像率が D_{100} 、 D_{40} 、 D_{20} すべてにおいて80%より大きい場合をA、一部でも70~80%となった場合をB、一部でも70%未満となった場合をCとした。

[0764] (2) 着色バランス

(2-1) 着色バランス1

グレーの階段パターンで、各印字濃度におけるグレーの色調を目視で判断して、各濃度において好ましいニュートラルなグレー色調を示すものをA、グレーバランスが崩れる濃度が散見されるものをB、殆どの濃度でグレーバランスが崩れたものをCとした。

(2-2) 着色バランス2

上記堅牢性の評価において印字した、記録デューティが100%、40%及び20%での濃度におけるグレーの色調を目視で判断して、各濃度において好ましいニュートラルなグレー色調を示すものをA、グレーバランスが崩れる濃度が散見されるものをB、殆どの濃度でグレーバランスが崩れたものをCとした。

[0765]

[表32]

表 3 2

	耐光性	耐オゾン性	着色バランス 1	着色バランス 2
実施例 1	A	A	A	A
実施例 2	A	A	A	A
実施例 3	A	A	A	A
実施例 4	A	A	A	A
実施例 5	A	A	A	A
実施例 6	A	A	A	A
実施例 7	A	A	A	A
実施例 8	A	A	A	A
実施例 9	A	A	A	A
実施例 10	A	A	A	A
実施例 11	A	A	A	A
実施例 12	A	A	A	A
実施例 13	A	B	A	A
実施例 14	B	A	A	A
実施例 15	B	A	A	A
実施例 16	B	A	A	A
実施例 17	A	A	B	B
比較例 1	B	A	B	C
比較例 2	B	A	B	C
比較例 3	B	C	B	C
比較例 4	B	C	B	C
比較例 5	B	C	B	C
比較例 6	B	B	C	C

[0766]

[表33]

表 3 3

	耐光性	耐オゾン性	着色バランス 1	着色バランス 2
実施例 18	A	A	A	A
実施例 19	A	A	A	A
実施例 20	A	A	A	A
実施例 21	A	A	A	A
実施例 22	A	A	A	A
実施例 23	A	A	A	A
実施例 24	A	A	A	A
実施例 25	A	A	A	A
実施例 26	A	A	A	A
実施例 27	A	A	A	A
実施例 28	A	A	A	A
実施例 29	A	A	A	A
実施例 30	A	B	A	A
実施例 31	B	A	A	A
実施例 32	B	A	A	A
実施例 33	B	A	A	A
実施例 34	A	A	B	B
比較例 7	B	A	B	C
比較例 8	B	A	B	C
比較例 9	B	C	B	C
比較例 10	B	C	B	C
比較例 11	B	C	B	C
比較例 12	B	B	C	C

[0767]

[表34]

表 3 4

	耐光性	耐オゾン性	着色バランス 1	着色バランス 2
実施例 35	A	A	A	A
実施例 36	A	A	A	A
実施例 37	A	A	A	A
実施例 38	A	A	A	A
実施例 39	A	A	A	A
実施例 40	A	A	A	A
実施例 41	A	A	A	A
実施例 42	A	A	A	A
実施例 43	A	A	A	A
実施例 44	A	A	A	A
実施例 45	A	A	A	A
実施例 46	A	A	A	A
実施例 47	A	B	A	A
実施例 48	B	A	A	A
実施例 49	B	A	A	A
実施例 50	B	A	A	A
実施例 51	A	A	B	B
比較例 13	B	A	B	C
比較例 14	B	A	B	C
比較例 15	B	C	B	C
比較例 16	B	C	B	C
比較例 17	B	C	B	C
比較例 18	B	B	C	C

[0768]

[表35]

表 3 5

	耐光性	耐オゾン性	着色バランス 1	着色バランス 2
実施例 52	A	A	A	A
実施例 53	A	A	A	A
実施例 54	A	A	A	A
実施例 55	A	A	A	A
実施例 56	A	A	A	A
実施例 57	A	A	A	A
実施例 58	A	A	A	A
実施例 59	A	A	A	A
実施例 60	A	A	A	A
実施例 61	A	A	A	A
実施例 62	A	A	A	A
実施例 63	A	A	A	A
実施例 64	A	B	A	A
実施例 65	B	A	A	A
実施例 66	B	A	A	A
実施例 67	B	A	A	A
実施例 68	A	A	B	B
比較例 19	B	A	B	C
比較例 20	B	A	B	C
比較例 21	B	C	B	C
比較例 22	B	C	B	C
比較例 23	B	C	B	C
比較例 24	B	B	C	C

[0769]

[表36]

表 3 6

	耐光性	耐オゾン性	着色バランス 1	着色バランス 2
実施例 69	A	A	A	A
実施例 70	A	A	A	A
実施例 71	A	A	A	A
実施例 72	A	A	A	A
実施例 73	A	A	A	A
実施例 74	A	A	A	A
実施例 75	A	A	A	A
実施例 76	A	A	A	A
実施例 77	A	A	A	A
実施例 78	A	A	A	A
実施例 79	A	A	A	A
実施例 80	A	A	A	A
実施例 81	A	B	A	A
実施例 82	B	A	A	A
実施例 83	B	A	A	A
実施例 84	B	A	A	A
実施例 85	A	A	B	B
比較例 25	B	A	B	C
比較例 26	B	A	B	C
比較例 27	B	C	B	C
比較例 28	B	C	B	C
比較例 29	B	C	B	C
比較例 30	B	B	C	C

[0770]

[表37]

表 3 7

	耐光性	耐オゾン性	着色バランス 1	着色バランス 2
実施例 86	A	A	A	A
実施例 87	A	A	A	A
実施例 88	A	A	A	A
実施例 89	A	A	A	A
実施例 90	A	A	A	A
実施例 91	A	A	A	A
実施例 92	A	A	A	A
実施例 93	A	A	A	A
実施例 94	A	A	A	A
実施例 95	A	A	A	A
実施例 96	A	A	A	A
実施例 97	A	A	A	A
実施例 98	A	B	A	A
実施例 99	B	A	A	A
実施例 100	B	A	A	A
実施例 101	B	A	A	A
実施例 102	A	A	B	B
比較例 31	B	A	B	C
比較例 32	B	A	B	C
比較例 33	B	C	B	C
比較例 34	B	C	B	C
比較例 35	B	C	B	C
比較例 36	B	B	C	C

[0771]

[表38]

表 3 8

	耐光性	耐オゾン性	着色バランス 1	着色バランス 2
実施例 103	A	A	A	A
実施例 104	A	A	A	A
実施例 105	A	A	A	A
実施例 106	A	A	A	A
実施例 107	A	A	A	A
実施例 108	A	A	A	A
実施例 109	A	A	A	A
実施例 110	A	A	A	A
実施例 111	A	A	A	A
実施例 112	A	A	A	A
実施例 113	A	A	A	A
実施例 114	A	A	A	A
実施例 115	A	B	A	A
実施例 116	B	A	A	A
実施例 117	B	A	A	A
実施例 118	B	A	A	A
実施例 119	A	A	B	B
比較例 37	B	A	B	C
比較例 38	B	A	B	C
比較例 39	B	C	B	C
比較例 40	B	C	B	C
比較例 41	B	C	B	C
比較例 42	B	B	C	C

[0772]

[表39]

表 3 9

	耐光性	耐オゾン性	着色バランス1	着色バランス2
実施例 120	B	B	B	A
実施例 121	B	B	B	B
実施例 122	B	B	B	B
実施例 123	B	B	A	B
実施例 124	B	B	B	B
実施例 125	B	B	B	B
実施例 126	B	B	B	B
実施例 127	B	B	B	B
実施例 128	B	B	B	A
実施例 129	B	B	B	B
実施例 130	B	B	B	B
実施例 131	B	B	B	B
実施例 132	B	B	B	B
実施例 133	B	B	B	B
実施例 134	B	B	B	B
実施例 135	B	B	B	B
実施例 136	B	B	B	B
比較例 43	B	A	B	C
比較例 44	B	A	B	C
比較例 45	B	C	B	C
比較例 46	B	C	B	C
比較例 47	B	C	B	C
比較例 48	B	B	C	C

[0773]

[表40]

表 4 0

	耐光性	耐オゾン性	着色バランス 1	着色バランス 2
実施例 137	B	B	B	A
実施例 138	B	B	B	B
実施例 139	B	B	B	B
実施例 140	B	B	A	B
実施例 141	B	B	B	B
実施例 142	B	B	B	B
実施例 143	B	B	B	B
実施例 144	B	B	B	B
実施例 145	B	B	B	A
実施例 146	B	B	B	B
実施例 147	B	B	B	B
実施例 148	B	B	B	B
実施例 149	B	B	B	B
実施例 150	B	B	B	B
実施例 151	B	B	B	B
実施例 152	B	B	B	B
実施例 153	B	B	B	B
比較例 49	B	A	B	C
比較例 50	B	A	B	C
比較例 51	B	C	B	C
比較例 52	B	C	B	C
比較例 53	B	C	B	C
比較例 54	B	B	C	C

[0774]

[表41]

表 4 1

	耐光性	耐オゾン性	着色バランス 1	着色バランス 2
比較例 55	C	C	B	C
比較例 56	C	C	B	C
比較例 57	C	C	C	C
比較例 58	C	C	B	C
比較例 59	C	C	B	C
比較例 60	C	C	C	C
比較例 61	C	C	C	C
比較例 62	C	C	B	C
比較例 63	C	C	B	C
比較例 64	C	C	B	C
比較例 65	C	C	C	C
比較例 66	C	C	C	C
比較例 67	C	C	C	C
比較例 68	C	C	C	C
比較例 69	C	C	C	C
比較例 70	C	C	C	C
比較例 71	C	C	C	C
比較例 72	B	A	B	C
比較例 73	B	A	B	C
比較例 74	B	C	B	C
比較例 75	B	C	B	C
比較例 76	B	C	B	C
比較例 77	B	B	C	C

[0775] 以上の結果から、本発明の第 1 の水溶性長波染料と第 2 の水溶性長波染料とを併用することにより、耐光性及び耐オゾン性に優れた画像を形成することができ、着色バランスが良好なインク組成物が得られることが分かる。

[0776] 更に、表には示していないが、実施例 18～34（染料化合物として B L A C K - 1 1（M : L i）を使用したインク）は、予想外にもその他のものと比較して、印画濃度が一段高く、より鮮明な黒色を呈することが判明した。

産業上の利用可能性

[0777] 本発明によれば、耐光性及び耐オゾン性に優れた画像を形成することができ、かつ、高濃度領域から低濃度領域におけるグレーバランスに優れたインク組成物、該インク組成物を用いたインクジェット記録用インク、及び該インクジェット記録用インクを用いたインクジェット記録方法を提供すること

ができる。

[0778] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

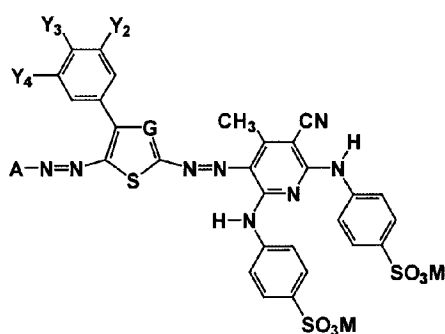
本出願は、2011年3月18日出願の日本特許出願（特願2011-061444）及び2011年6月29日出願の日本特許出願（特願2011-145035）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 水溶媒における吸収スペクトルの極大波長が550～700nmである水溶性長波染料を少なくとも2種含有するインク組成物であって、該水溶性長波染料の少なくとも1種が下記一般式(1)で表されるアゾ化合物の第1の水溶性長波染料であり、かつ、該水溶性長波染料の少なくとも1種が前記第1の水溶性長波染料とは異なる第2の水溶性長波染料であり、該第2の水溶性長波染料が1分子中に2～4個の互いに共役するアゾ基を有する化合物であるインク組成物。

[化1]

一般式(1)

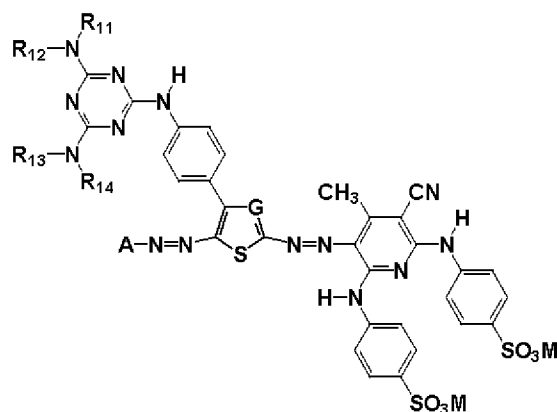


(一般式(1)中、Aは置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換の含窒素5員ヘテロ環基を表す。Gは窒素原子又は $C(R_2)=$ を表す。R₂は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。Y₂、Y₃及びY₄はそれぞれ独立に、水素原子、又は1価の置換基を表す。Y₂、Y₃及びY₄は、互いに結合して環を形成しても良い。Y₂、Y₃及びY₄の全てが同時に水素原子を表すことはない。Mはそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[請求項2] 前記一般式(1)で表されるアゾ化合物が、下記一般式(2-1)で表されるアゾ化合物であることを特徴とする請求項1に記載のインク組成物。

[化2]

一般式 (2-1)



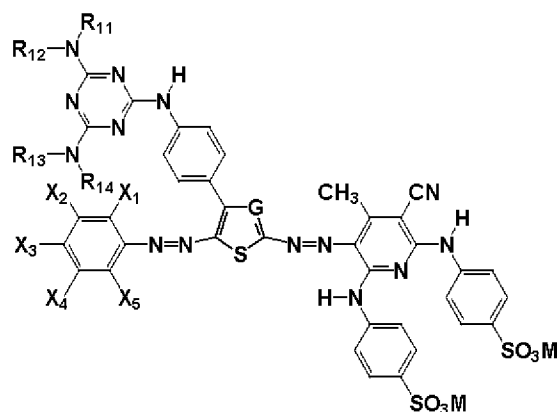
(一般式 (2-1) 中、Gは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。R₂は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。R₁₁、R₁₂、R₁₃、及びR₁₄は、それぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。Aは置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換の含窒素5員ヘテロ環基を表す。Mはそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[請求項3]

前記一般式 (1) 又は (2-1) で表されるアゾ化合物が、下記一般式 (3-1) で表されるアゾ化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載のインク組成物。

[化3]

一般式 (3-1)



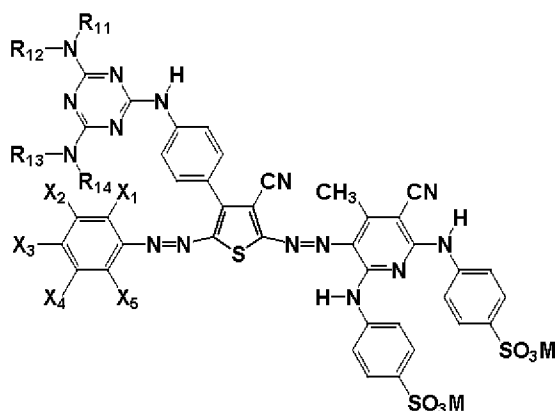
(一般式 (3-1) 中、Gは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。R

$_2$ は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、及び R_{14} は、それぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、及び X_5 はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。）

[請求項4] 前記一般式(1)、(2-1)又は(3-1)で表されるアゾ化合物が、下記一般式(4-1)で表されるアゾ化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のインク組成物。

[化4]

一般式(4-1)

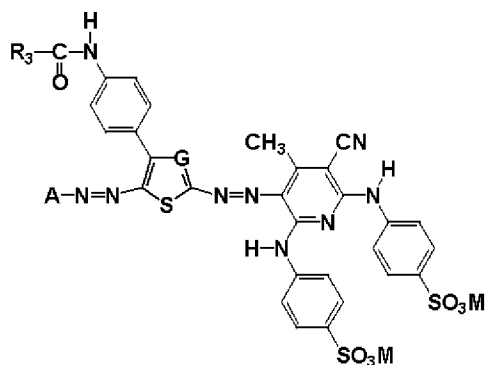


(一般式(4-1)中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、及び R_{14} は、それぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、及び X_5 はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[請求項5] 前記一般式(1)で表されるアゾ化合物が、下記一般式(2-2)で表されるアゾ化合物であることを特徴とする請求項1に記載のインク組成物。

[化5]

一般式 (2-2)



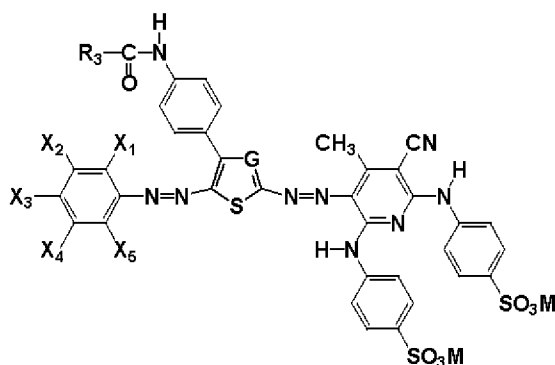
(一般式 (2-2) 中、Gは窒素原子又は $-\text{C}(\text{R}_2)=$ を表す。R₂は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。R₃は、1価の置換基を表す。Aは置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換の含窒素5員ヘテロ環基を表す。Mはそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[請求項6]

前記一般式 (1) 又は (2-2) で表されるアゾ化合物が、下記一般式 (3-2) で表されるアゾ化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 5 に記載のインク組成物。

[化6]

一般式 (3-2)



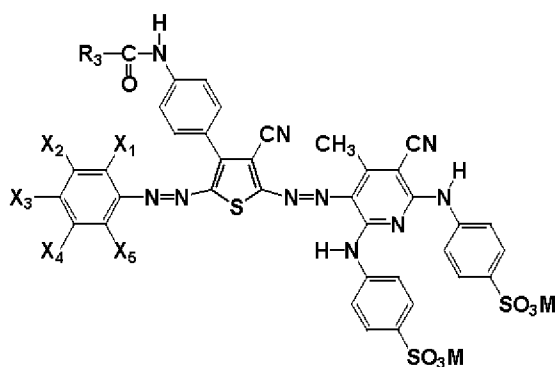
(一般式 (3-2) 中、Gは窒素原子又は $-\text{C}(\text{R}_2)=$ を表す。R₂は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。R₃は1価の置換基を表す。X

1、 X_2 、 X_3 、 X_4 、及び X_5 はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[請求項7] 前記一般式(1)、(2-2)又は(3-2)で表されるアゾ化合物が、下記一般式(4-2)で表されるアゾ化合物であることを特徴とする請求項1、5、6のいずれか1項に記載のインク組成物。

[化7]

一般式(4-2)

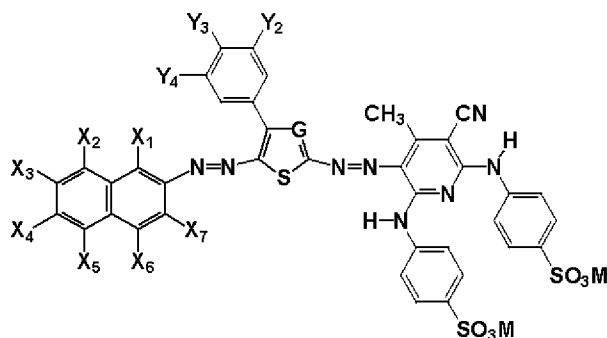


(一般式(4-2)中、 R_3 は1価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、及び X_5 はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[請求項8] 前記一般式(1)で表されるアゾ化合物が、下記一般式(1-3)で表されるアゾ化合物であることを特徴とする請求項1に記載のインク組成物。

[化8]

一般式(1-3)



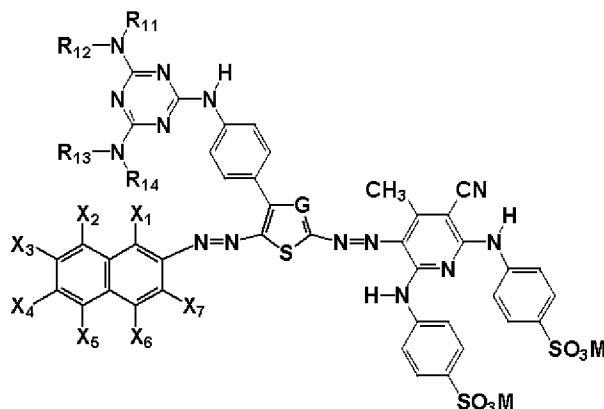
(一般式(1-3)中、Gは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。 R_2 は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 は、互いに結合して環を形成しても良い。 Y_2 、 Y_3 及び Y_4 の全てが同時に水素原子を表すことはない。Mはそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[請求項9]

前記一般式(1)又は(1-3)で表されるアゾ化合物が、下記一般式(2-3)で表されるアゾ化合物であることを特徴とする請求項1又は8に記載のインク組成物。

[化9]

化合物(2-3)



(一般式(2-3)中、Gは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。 R_2 は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。 R_1 、 R_{12} 、 R_{13} 、及び R_{14} は、それぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。Mはそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

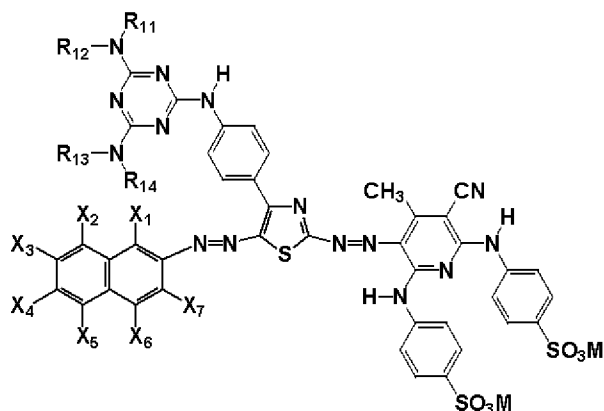
[請求項10]

前記一般式(1)、(1-3)又は(2-3)で表されるアゾ化合

物が、下記一般式（３－３）で表されるアゾ化合物であることを特徴とする請求項１、８、９のいずれか一項に記載のインク組成物。

[化10]

一般式（３－３）

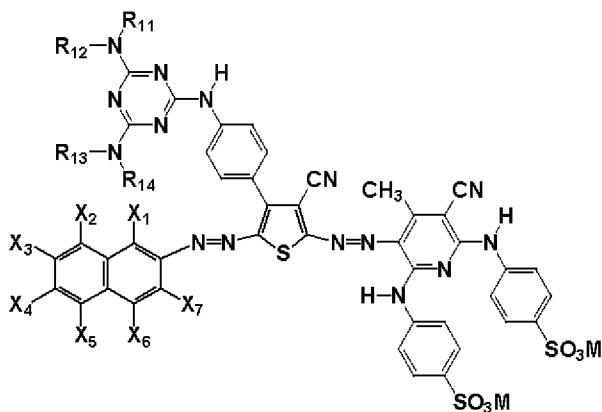


（一般式（３－３）中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、及び R_{14} は、それぞれ独立に水素原子、又は１価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 はそれぞれ独立に水素原子、又は１価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。）

[請求項11] 前記一般式（１）、（１－３）又は（２－３）で表されるアゾ化合物が、下記一般式（４－３）で表されるアゾ化合物であることを特徴とする請求項１、８、９のいずれか一項に記載のインク組成物。

[化11]

（一般式４－３）



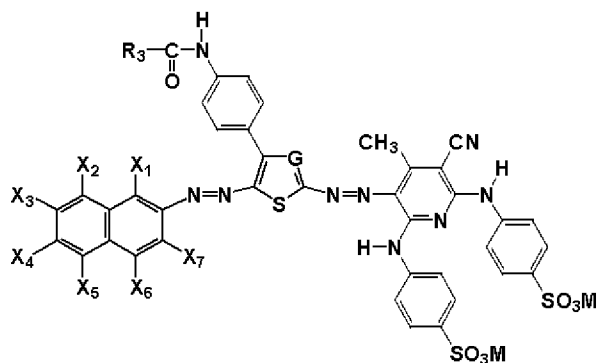
（一般式（４－３）中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、及び R_{14} は、それぞれ

独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 はそれぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[請求項12] 前記一般式 (1) 又は (1-3) で表されるアゾ化合物が、下記一般式 (2-4) で表されるアゾ化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 8 に記載のインク組成物。

[化12]

一般式 (2-4)

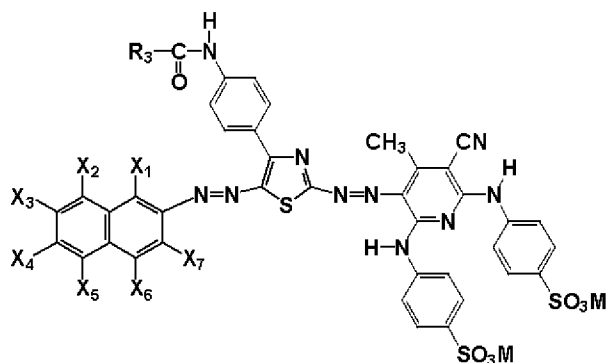


(一般式 (2-4) 中、 G は窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。 R_2 は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 はそれぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。 R_3 は、1 価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[請求項13] 前記一般式 (1)、(1-3) 又は (2-4) で表されるアゾ化合物が、下記一般式 (3-4) で表されるアゾ化合物であることを特徴とする請求項 1、8、12 のいずれか一項に記載のインク組成物。

[化13]

一般式 (3-4)



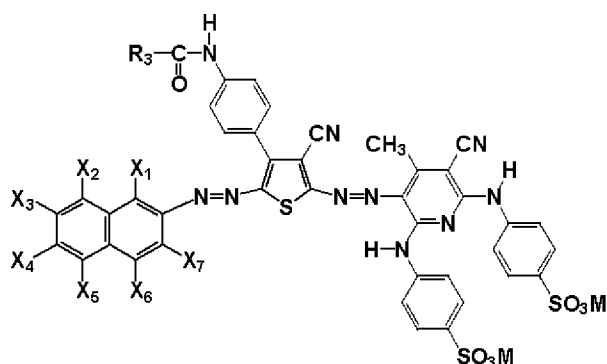
(一般式 (3-4) 中、 R_3 は 1 価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 はそれぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[請求項14]

前記一般式 (1)、(1-3) 又は (2-4) で表されるアゾ化合物が、下記一般式 (4-4) で表されるアゾ化合物であることを特徴とする請求項 1、8、12 のいずれか一項に記載のインク組成物。

[化14]

一般式 (4-4)



(一般式 (4-4) 中、 R_3 は、1 価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 は、それぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

[請求項15]

前記一般式 (1)、(2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4)、(3-1)、(3-2)、(3-3)、(3-4)、(4-1)

)、(4-2)、(4-3)、(4-4)で表されるアゾ化合物が、スルホ基、カルボキシル基若しくはこれらの塩から選択されるイオン性親水性基を少なくとも3つ以上有することを特徴とする請求項1～14のいずれか1項に記載のインク組成物。

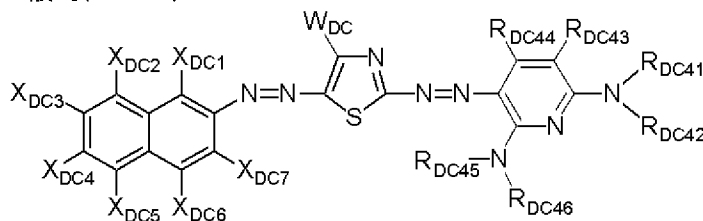
[請求項16] 前記一般式(1)、(2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4)、(3-1)、(3-2)、(3-3)、(3-4)、(4-1)、(4-2)、(4-3)、(4-4)で表されるアゾ化合物において、少なくとも1つのMがリチウムイオンであることを特徴とする請求項1～15のいずれか1項に記載のインク組成物。

[請求項17] 前記一般式(1)で表される染料において、全てのMがリチウムイオンである、請求項1～16のいずれか1項に記載のインク組成物。

[請求項18] 前記第2の水溶性長波染料が、下記一般式(DC-1)、(DF-1)、(DG-1)、(TA-4)、(TA-6)、(TB-1)、(TC-2)、(TD-1)及び(QA-1)のいずれかで表される化合物又はその塩である、請求項1～17のいずれか1項に記載のインク組成物。

[化15]

一般式(DC-1):

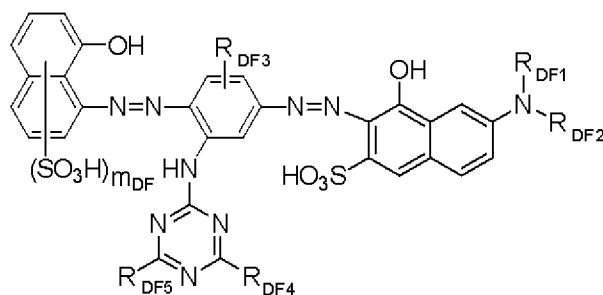


上記一般式(DC-1)中、 W_{DC} 、 R_{DC43} 及び R_{DC44} は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボ

ニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、及びヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、ヘテロ環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ヘテロ環スルフィニル基、スルファモイル基、又はスルホ基を表し、各基は更に置換されていても良い。 R_{DC41} 、 R_{DC42} 、 R_{DC45} 及び R_{DC46} は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。但し、 R_{DC41} 、 R_{DC42} が同時に水素原子であることはない。また、 R_{DC43} と R_{DC41} 、 R_{DC41} と R_{DC42} あるいは R_{DC45} と R_{DC46} が結合して5又は6員環を形成しても良い。 X_{DC1} 、 X_{DC2} 、 X_{DC3} 、 X_{DC4} 、 X_{DC5} 、 X_{DC6} 及び X_{DC7} は、一価の基を表す。ただし、一般式(DC-1)は、カルボキシ基、スルホ基若しくはこれらの塩から選択される少なくともひとつのイオン性親水性基を含む。

[化16]

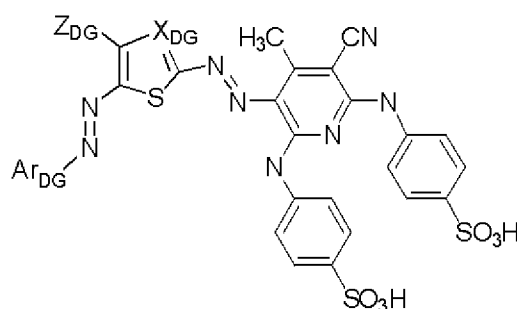
一般式(DF-1):



(一般式 (DF-1) 中、 R_{DF1} 、 R_{DF2} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルカノイル基、ヒドロキシルアルキル基、置換されていてもよいフェニル基、ベンゾイル基又はベンジル基を、 R_{DF3} は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、カルボキシル基、又はスルホン酸基を、 R_{DF4} 、 R_{DF5} はそれぞれ独立に置換若しくは非置換のアミノ基、置換若しくは非置換の水酸基又は塩素原子をそれぞれ表し、 m_{DF} は 1 又は 2 を表す。)

[化17]

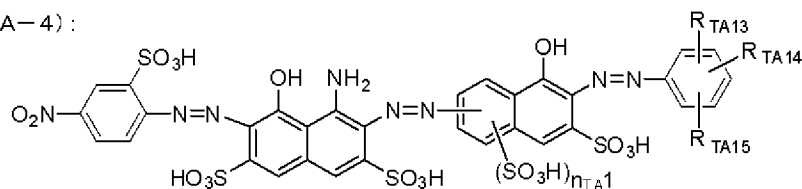
一般式 (DG-1):



(一般式 (DG-1) 中、 X_{DG} は N 又は C (CN) を表す。 Z_{DG} は置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、又は置換されていてもよいヘテロ環基を表す。 Ar_{DG} は少なくとも一つのニトロ基で置換されたアリール基であり、更に置換基を有していてもよい。)

[化18]

(TA-4):

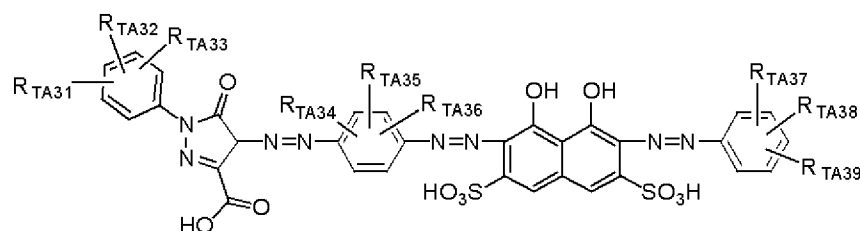


一般式 (TA-4) 中、 R_{TA13} 、 R_{TA14} 及び R_{TA15} は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基、炭素数 1～4 のアルキル基若しくはフェニル基で置換されてもよいスルファモイル基、リン酸基、ニトロ基、アシル基、ウレイド基、ヒドロキシル基若しくは炭素数 1～4 のアルコキシ基で置換されて

も良い炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、ヒドロキシル基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基、スルホ基若しくはカルボキシル基で置換されても良い炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基又はアシルアミノ基であり、 R_{TA13} 、 R_{TA14} 及び R_{TA15} のうち少なくとも一つはスルホ基又はカルボキシル基である。 n_{TA1} は 0 又は 1 である。

[化19]

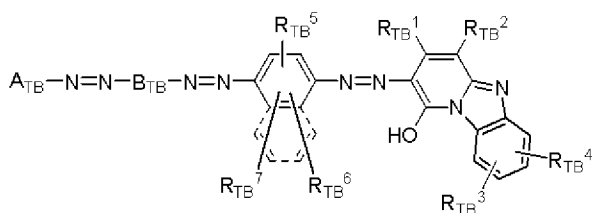
(TA-6):



前記式 (TA-6) 中、 $R_{TA31} \sim R_{TA39}$ は独立して、H、OH、 SO_3H 、 PO_3H_2 、 CO_2H 、 NO_2 、及び NH_2 からなる群から選ばれる基を表す。

[化20]

一般式 (TB-1)



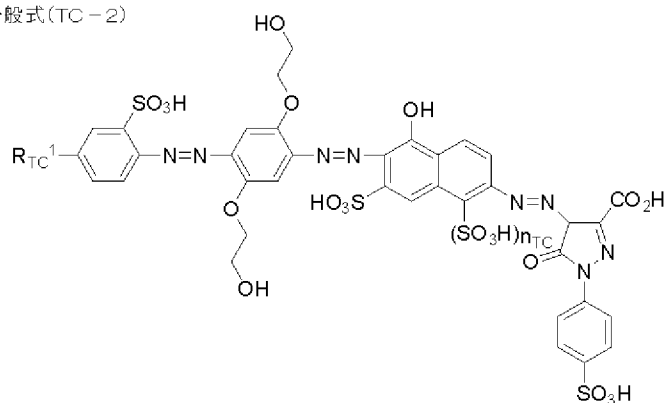
一般式 (TB-1) 中、 R_{TB1} は、炭素数 1 ～ 4 の非置換アルキル基；炭素数 2 ～ 5 のカルボキシ置換アルキル基；非置換フェニル基；スルホ置換フェニル基；又はカルボキシ基；を表し、 R_{TB2} はシアノ基；カルバモイル基；又はカルボキシ基を表し、 R_{TB3} 及び R_{TB4} はそれぞれ独立して水素原子；メチル基；塩素原子；又はスルホ基；を表し、 R_{TB5} 、 R_{TB6} 及び R_{TB7} が置換している環は、破線で表される環が存在しない場合にはベンゼン環；又は破線で表される環が存在する場合にはナフタレン環；を表し、 R_{TB5} 、 R_{TB6} 及び R_{TB7} はそれぞれ独立して水素原子；カルボキシ基；スルホ基；ヒドロキシ基；

炭素数 1 ～ 4 の非置換アルキル基；炭素数 1 ～ 4 の非置換アルコキシ基；ヒドロキシ基、炭素数 1 ～ 4 の非置換アルコキシ基、炭素数 1 ～ 4 のヒドロキシアルコキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基；アセチルアミノ基；を表し、基 A_{TB} は置換フェニル基又は置換ナフチル基であり、該基 A_{TB} の置換基は、カルボキシ基；スルホ基；ヒドロキシ基；非置換ベンゼンスルホンオキシ基；ベンゼン環がメチル基、ニトロ基又は塩素原子で置換されたベンゼンスルホンオキシ基；塩素原子；シアノ基；ニトロ基；スルファモイル基；炭素数 1 ～ 4 の非置換アルキル基；炭素数 1 ～ 4 の非置換アルコキシ基；ヒドロキシ基、炭素数 1 ～ 4 の非置換アルコキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基；炭素数 1 ～ 4 の非置換アルキルスルホン基；ヒドロキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数 1 ～ 4 のアルキルスルホン基；炭素数 1 ～ 8 の非置換アルキルアミノスルホン基；ヒドロキシ基、スルホ基又はカルボキシ基で置換された炭素数 1 ～ 8 のアルキルアミノスルホン基；炭素数 1 ～ 8 の非置換アルキルカルボニルアミノ基；炭素数 2 ～ 9 のカルボキシ置換アルキルカルボニルアミノ基；非置換ベンゾイルアミノ基；ベンゼン環がスルホ基、カルボキシ基、塩素原子又は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基で置換されたベンゾイルアミノ基；非置換ベンゼンスルホンアミノ基；ベンゼン環がメチル基、ニトロ基又は塩素原子で置換されたベンゼンスルホンアミノ基；トリフルオロメチル基；アセチル基；及び、ベンゾイル基；よりなる群から選択される基であり、基 B_{TB} は、置換フェニレン基、又は、2 位及び 5 位でアゾ基と結合している 2 価の置換チオフェン基若しくは 2 価の置換チアゾール基であり、該基 B_{TB} の置換基は、シアノ基；カルバモイル基；炭素数 1 ～ 4 の非置換アルキル基；非置換フェニル基；ベンゼン環がメチル基、メトキシ基、アセチルアミノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシ基、シアノ基、カルバモイル基

、フッ素原子、塩素原子又は臭素原子で置換されたフェニル基；非置換ナフチル基；及び、ナフタレン環がメチル基、臭素原子、カルボキシ基、スルホ基、炭素数 1 ～ 4 の非置換アルコキシ基、又は炭素数 1 ～ 4 のスルホ置換アルコキシ基で置換されたナフチル基；よりなる群から選択される基を表す。

[化21]

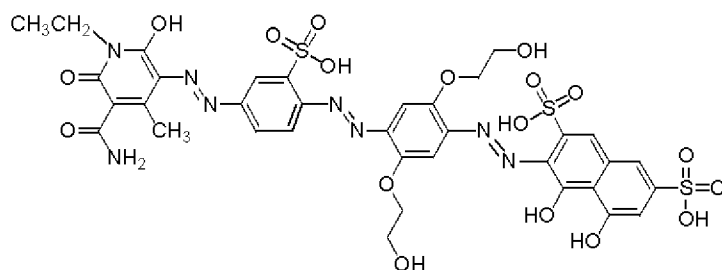
一般式 (TC-2)



一般式 (TC-2) 中、 R_{TC}^1 は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル又は炭素数 1 ～ 4 のアルコキシを表し、 n_{TC} は 0 又は 1 である。

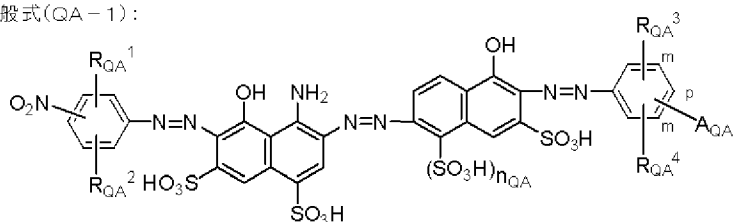
[化22]

一般式 (TD-1) :



[化23]

一般式 (QA-1) :

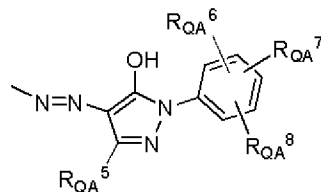


一般式 (QA-1) 中、 A_{QA}' は下記式 (QA-1a-1) を表し、 A_{QA}' の置換位置はアゾ基に対して m-位又は p-位であり、

R_{QA}^1 及び R_{QA}^2 は、それぞれ独立して水素原子；ハロゲン原子；シアノ基；カルボキシ基；スルホ基；スルファモイル基；N-アルキルアミノスルホニル基；N-フェニルアミノスルホニル基；ホスホ基；ニトロ基；アシル基；ウレイド基；ヒドロキシ基若しくは炭素数 1～4 のアルコキシ基で置換されても良い炭素数 1～4 のアルキル基；ヒドロキシ基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、スルホ基若しくはカルボキシ基で置換されても良い炭素数 1～4 のアルコキシ基；炭素数 1～4 のアルコキシ基、スルホ基若しくはカルボキシ基で置換されても良いアシルアミノ基を表し、 R_{QA}^3 及び R_{QA}^4 は、それぞれ独立して水素原子；ハロゲン原子；シアノ基；カルボキシ基；スルホ基；ニトロ基；炭素数 1～4 のアルキル基；ヒドロキシ基；炭素数 1～4 のアルコキシ基若しくはスルホ基で置換されても良い炭素数 1～4 のアルコキシ基を表し、 n_{QA} は 0 又は 1 である。

[化24]

一般式 (QA-1a-1) :



式 (QA-1a-1) 中、 R_{QA}^5 はシアノ基；カルボキシ基；炭素数 1～4 のアルキル基；炭素数 1～4 のアルコキシカルボニル基又はフェニル基を表し、 R_{QA}^6 、 R_{QA}^7 及び R_{QA}^8 は、それぞれ独立して水素原子；ハロゲン原子；シアノ基；カルボキシ基；スルホ基；ニトロ基、炭素数 1～4 のアルキル基；ヒドロキシ基、炭素数 1～4 のアルコキシ基若しくはスルホ基で置換されても良い炭素数 1～4 のアルコキシ基；ヒドロキシ基、炭素数 1～4 のアルコキシ基若しくはスルホ基で置換されても良いアシルアミノ基を表す。

[請求項19]

前記一般式 (1) で表される第 1 の水溶性長波染料の含有量が、インク組成物全質量に対して、0.1～10 質量%である請求項 1～1

8のいずれか1項に記載のインク組成物。

[請求項20] 前記第2の水溶性長波染料の含有量が、インク組成物全質量に対して、0.1～10質量%である請求項1～19のいずれか1項に記載のインク組成物。

[請求項21] 前記インク組成物中における前記第1の水溶性長波染料の含有量（質量%）が、前記第2の水溶性長波染料の含有量（質量%）に対して、質量比で0.5倍以上5.0倍以下である請求項1～20のいずれか1項に記載のインク組成物。

[請求項22] 請求項1～21のいずれか1項に記載のインク組成物を含有するインクジェット記録用インク。

[請求項23] 請求項22に記載のインクジェット記録用インクを用いる、インクジェット記録方法。

[請求項24] 支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料にインク滴を記録信号に応じて吐出させ、受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法であって、インク滴が請求項22に記載のインクジェット記録用インクからなる、インクジェット記録方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/079555

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C09B31/153
(2006.01)i, C09B31/20(2006.01)i, C09B31/28(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, C09B31/153, C09B31/20, C09B31/28

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-159312 A (Canon Inc.), 22 July 2010 (22.07.2010), claim 1; paragraphs [0077] to [0088], [0094], [0142]; example 1 (Family: none)	1, 8, 12, 13, 15-24 2-7, 9-11
X A	JP 2009-030023 A (Canon Inc.), 12 February 2009 (12.02.2009), example 1; paragraphs [0085] to [0096], [0210], [0220]; example 1 & US 2009/0011130 A1 & EP 2011841 A2 & CN 101338094 A	1, 8, 12, 14-17, 19-24 2-7, 9-11

☒ 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
03 February, 2012 (03.02.12)

Date of mailing of the international search report
14 February, 2012 (14.02.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/079555

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-264090 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 29 September 2005 (29.09.2005), claims 1, 6; paragraphs [0088] to [0099], [0101]; example 3 (Family: none)	1-24
A	JP 2009-256601 A (Canon Inc.), 05 November 2009 (05.11.2009), claim 1; paragraphs [0060] to [0071], [0185], [0196]; examples 21 to 23 & US 2009/0238976 A1 & EP 2103658 A1 & CN 101538430 A	1-24
A	JP 2008-506791 A (Fuji Film Kabushiki Kaisha), 06 March 2008 (06.03.2008), examples; Ink Set 110 to 112 & US 2008/0043078 A1 & EP 1773954 A1 & WO 2006/006703 A1	1-24
A	JP 2006-282795 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 October 2006 (19.10.2006), claims 1 to 2; paragraphs [0067], [0069] to [0072] (Family: none)	1-24

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D11/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C09B31/153(2006.01)i,
C09B31/20(2006.01)i, C09B31/28(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. C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00, C09B31/153, C09B31/20, C09B31/28

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

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
X	JP 2010-159312 A (キヤノン株式会社) 2010.07.22, 請求項 1, 段落【0077】 - 【0088】, 【0094】, 【0142】, 実施例 1 (ファミリーなし)	1, 8, 12, 13, 15-24
A		2-7, 9-11
X	JP 2009-030023 A (キヤノン株式会社) 2009.02.12, 実施例 1, 段落【0085】 - 【0096】, 【0210】, 【0220】, 実施例 1 & US 2009/0011130 A1 & EP 2011841 A2 & CN 101338094 A	1, 8, 12, 14-17, 19-24
A		2-7, 9-11

☒ 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 3 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 2 . 2 0 1 2

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)

鈴木 雅雄

4 V

3 4 9 3

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

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 2005-264090 A (富士写真フイルム株式会社) 2005.09.29, 請求項 1, 請求項 6, 段落【0088】 - 【0099】, 【0101】, 実施例 3 (ファミリーなし)	1-24
A	JP 2009-256601 A (キヤノン株式会社) 2009.11.05, 請求項 1, 段落【0060】 - 【0071】, 【0185】, 【0196】, 実施例 21-23 & US 2009/0238976 A1 & EP 2103658 A1 & CN 101538430 A	1-24
A	JP 2008-506791 A (富士フイルム株式会社) 2008.03.06, 実施例, インクセット 110-112 & US 2008/0043078 A1 & EP 1773954 A1 & WO 2006/006703 A1	1-24
A	JP 2006-282795 A (富士写真フイルム株式会社) 2006.10.19, 請求項 1-2, 段落【0067】, 【0069】 - 【0072】 (ファミリーなし)	1-24