

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4213922号
(P4213922)

(45) 発行日 平成21年1月28日(2009.1.28)

(24) 登録日 平成20年11月7日(2008.11.7)

(51) Int.Cl.	F I
C09D 11/00 (2006.01)	C O 9 D 11/00
B41J 2/01 (2006.01)	B 4 1 J 3/04 I O 1 Y
B41M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 A
B41M 5/50 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 B
B41M 5/52 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 E
請求項の数 5 (全 68 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2002-234819 (P2002-234819)
 (22) 出願日 平成14年8月12日(2002.8.12)
 (65) 公開番号 特開2004-75742 (P2004-75742A)
 (43) 公開日 平成16年3月11日(2004.3.11)
 審査請求日 平成17年2月8日(2005.2.8)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100132986
 弁理士 矢澤 清純
 (72) 発明者 矢吹 嘉治
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
 真フイルム株式会社内
 (72) 発明者 藤原 淑記
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
 真フイルム株式会社内

最終頁に続く

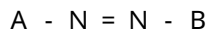
(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インク及びインクセット、並びにインクジェット記録方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表されるアゾ染料から選択される少なくとも1種を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

一般式(1)



上記一般式(1)中、A及びBは、同一または異なって、5もしくは6員の不飽和ヘテロ環基であって、該ヘテロ環はチオフェン環、フラン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、ピラゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、及びピラジン環から選ばれ、前記各環は、置換基を有していてもよく、該置換基同士が結合して、縮合環を形成してもよく、更に該縮合環上に置換基を有してもよい。前記各環及び縮合環上の置換基はアゾ基、ハロゲン原子、アルキル基(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、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基及びその塩、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、アルキル及び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、スルホ基及びその塩、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及び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、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスホノ基及びその塩、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、並びに4級アンモニウム塩から選ばれる。但し、該ピラゾール環上の置換基同士が結合して、縮合環を形成することはなく、かつ、該ヘテロ環の窒素原子が4級化されていることはない。また、アゾ基に対して共役位にあたるA及びB環上の置換基は、以下の条件(イ)乃至(ハ)を満たす。

(イ)水酸基であることはない。

(ロ)アミノ基である場合には、位に水素を有しないアミノ基である。

(ハ)エーテル基である場合には、位に水素を有しないエーテル基である。

【請求項2】

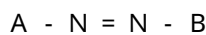
前記一般式(1)で表されるアゾ染料が、前記不飽和ヘテロ環もしくは前記縮合環上の置換基として、または該置換基の置換基として、カルボキシ基、ホスホノ基、スルホ基およびそれらの塩から選ばれる置換基を少なくとも1つ有することを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項3】

少なくとも1種のイエロー染料を含有するイエローインク、少なくとも1種のマゼンタ染料を含有するマゼンタインク、及び少なくとも1種のシアン染料を含有するシアンインクを最小の構成要素とするインクセットであって、

上記イエロー染料、マゼンタ染料及びシアン染料の少なくともいずれかの染料に、下記一般式(1)で表されるアゾ染料が用いられていることを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

一般式(1)



上記一般式(1)中、A及びBは、同一または異なって、5もしくは6員の不飽和ヘテロ環基であって、該ヘテロ環はチオフエン環、フラン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、ピラゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、及びピラジン環の中から選ばれ、前記各環は、置換基を有していてもよく、該置換基同士が結合して、縮合環を形成してもよく、更に該縮合環上に置換基を有してもよい。前記各環及び縮合環上の置換基はアゾ基、ハロゲン原子、アルキル基(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、カルボキシ基及びその塩、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、アルキル及び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、スルホ基及びその塩、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及び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、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスホノ基及びその塩、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、並びに4級アンモニウム塩から選ばれる。但し、該ピラゾール環上の置換基同士が結合して、縮合環を形成することはなく、かつ、該ヘテロ環の窒素原子が4級化されていることはない。また、アゾ基に対して共役位にあたるA及びB環上の置換基は、以下の条件(イ)乃至(ハ)を満たす。

(イ)水酸基であることはない。

(ロ)アミノ基である場合には、位に水素を有しないアミノ基である。

(ハ)エーテル基である場合には、位に水素を有しないエーテル基である。

10

20

30

40

50

【請求項 4】

請求項 1 または 2 に記載のインクジェット記録用インクまたは請求項 3 に記載のインクジェット記録用インクセットを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 5】

支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受像層を有する受像材料上に画像形成することを特徴とする請求項 4 に記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、画像堅牢性に優れたインクジェット記録用のインク及びインクセット、該インクまたはインクセットを使用したインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、画像記録材料としては、特にカラー画像を形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式記録材料、感熱転写型画像記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等が盛んに利用されている。

これらのカラー画像記録材料では、フルカラー画像を再現あるいは記録するために、いわゆる減法混色法の 3 原色の色素（染料や顔料）が使用されているが、好ましい色再現域を実現出来る吸収特性を有し、且つさまざまな使用条件に耐えうる堅牢な色素がないのが実状であり、改善が強く望まれている。

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、更に発展しつつある。

【0003】

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。

【0004】

このようなインクジェット記録用インクに用いられる着色剤に対しては、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。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす着色剤を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好な 3 原色の色相を有し、光、湿度、熱に対して堅牢であること、中でも多孔質の白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に印字する際に環境中のオゾンなどの酸化性ガスに対して堅牢であることが着色剤に強く望まれている。

【0005】

従来より染料としては、カップリング成分としてフェノール、ナフトール、アニリン等を用いたアゾ染料が広く使用されてきている。しかしこれらの染料は、何れもオゾンなどの酸化性ガスに対する堅牢性は極めて不十分である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即

10

20

30

40

50

ち、本発明は、

- 1) 種々の染料に共通の、オゾン褪色を抜本的に解決できるアゾ染料を提供すること、
 - 2) オゾンガスに対する堅牢性に優れたカラー着色画像を与えることのできるインクジェット記録用インクを提供すること、及び
 - 3) 色再現性に優れ、光堅牢性も高い画像を形成することができるインクジェット記録用インクセット及びインクジェット記録方法を提供すること、
- を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、アゾ染料とオゾンとの反応を詳細に検討した結果、オゾンとの反応性が低いアゾ染料の構造に共通の特徴が有ることを見出した。すなわち、

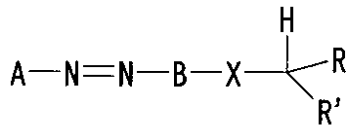
(i) オゾンとの反応は、アゾ型ではなくヒドラゾ型で起こりやすいこと、及び(ii) 助色団として用いられるアミノ基やエーテル基などのアルキル基が置換したヘテロ原子基の位に水素原子が存在すると、オゾンとの反応性が著しいこと、を見出した。

位に水素原子が存在するアルキル基置換ヘテロ原子基は、下記一般式(2)中の置換基 -X-CHR R' として表されるものである。

一般式(2)

【0008】

【化1】



【0009】

一般式(2)において、A, Bは下記一般式(1)の場合と同義である。XはB環上のアゾ基に対して共役位に置換した窒素原子もしくは酸素原子である。R及びR'は、同一または異なって、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。

さらに、

(iii) 電子吸引性置換基が置換されているほどアゾ染料のオゾンとの反応が遅くなること、

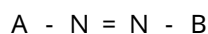
を見出した。

上記の知見に基づき、ヒドラゾ型発生の原因であるアゾ基の共役位の水酸基(ケトンの互変異性体であるエノール基も含む)を排除し、一般式(2)のような位水素を持たず、好ましくは電子吸引性基が置換した特定の構造のアゾ染料に到達し、本発明が完成された。

即ち、本発明によれば、下記構成のインクジェット記録用インク及びインクセット、並びにインクジェット記録方法が提供される。

1. 下記一般式(1)で表されるアゾ染料から選択される少なくとも1種を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

一般式(1)



上記一般式(1)中、A及びBは、同一または異なって、5もしくは6員の不飽和ヘテロ環基であって、該ヘテロ環はチオフェン環、フラン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、ピラゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、及びピラジン環から選ばれ、前記各環は、置換基を有していてもよく、該置換基同士が結合して、縮合環を形成してもよく、更に該縮合環上に置換基を有してもよい。前記各環及び縮合環上の置換基はアゾ基、ハロゲン原子、アルキル基(シクロアル

10

20

30

40

50

キル基を含む)、アルケニル基(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、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基及びその塩、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、アルキル及び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、スルホ基及びその塩、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及び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、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスホノ基及びその塩、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、並びに4級アンモニウム塩から選ばれる。但し、該ピラゾール環上の置換基同士が結合して、縮合環を形成することはない。かつ、該ヘテロ環の窒素原子が4級化されていることはない。また、アゾ基に対して共役位にあたるA及びB環上の置換基は、以下の条件(イ)乃至(ハ)を満たす。

(イ)水酸基であることはない。

(ロ)アミノ基である場合には、位に水素を有しないアミノ基である。

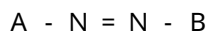
(ハ)エーテル基である場合には、位に水素を有しないエーテル基である。

2.前記一般式(1)で表されるアゾ染料が、前記不飽和ヘテロ環もしくは前記縮合環上の置換基として、または該置換基の置換基として、カルボキシル基、ホスホノ基、スルホ基およびそれらの塩から選ばれる置換基を少なくとも1つ有することを特徴とする上記1に記載のインクジェット記録用インク。

3.少なくとも1種のイエロー染料を含有するイエローインク、少なくとも1種のマゼンタ染料を含有するマゼンタインク、及び少なくとも1種のシアン染料を含有するシアンインクを最小の構成要素とするインクセットであって、

上記イエロー染料、マゼンタ染料及びシアン染料の少なくともいずれかの染料に、下記一般式(1)で表されるアゾ染料が用いられていることを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

一般式(1)



上記一般式(1)中、A及びBは、同一または異なって、5もしくは6員の不飽和ヘテロ環基であって、該ヘテロ環はチオフエン環、フラン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、ピラゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、及びピラジン環の中から選ばれ、前記各環は、置換基を有していてもよく、該置換基同士が結合して、縮合環を形成してもよく、更に該縮合環上に置換基を有してもよい。前記各環及び縮合環上の置換基はアゾ基、ハロゲン原子、アルキル基(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、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基及びその塩、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、アルキル及び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、スルホ基及びその塩、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及び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、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスホノ基及びその塩、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、並びに4級アンモニウム塩から選ばれる。但し、該ピラゾール環上の置換基同士が結合して、縮合環を形成することはない。かつ、該

10

20

30

40

50

ヘテロ環の窒素原子が4級化されていることはない。また、アゾ基に対して共役位にあたるA及びB環上の置換基は、以下の条件(イ)乃至(ハ)を満たす。

(イ)水酸基であることはない。

(ロ)アミノ基である場合には、位に水素を有しないアミノ基である。

(ハ)エーテル基である場合には、位に水素を有しないエーテル基である。

4.前記染料が水溶性染料であることを特徴とする、上記1~3のいずれかに記載のインクジェット記録用インクまたはインクセット。

5.上記1、2または4に記載のインクジェット記録用インクまたは上記3または4に記載のインクジェット記録用インクセットを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

6.支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受像層を有する受像材料上に画像形成することを特徴とする上記5に記載のインクジェット記録方法。

【0010】

上記一般式(1)で表されるアゾ染料を用いることで、オゾンに対する反応性が大きく抑制されるばかりか光堅牢性も向上する。特に本発明のアゾ染料を組み込んだフルカラーインクを使用した場合には、オゾンや光による褪色で画像全体のバランスが大きく崩れることもなく、高画質のフルカラー画像が得られる。また、色再現性を高めるために昨今用いられている濃度の異なるインクを用いた場合でも、淡色インクの堅牢性が問題になることがない。さらには、染料自体の安定性が向上したことで、インクの酸化安定性も向上し、商品としての保証期間を延長できる。

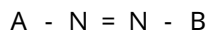
【0011】

【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳細に説明する。

なお、本発明は「前記一般式(1)で表されるアゾ染料から選択される少なくとも1種を含有するインクジェット記録用インク、または、少なくとも1種のイエロー染料を含有するイエローインク、少なくとも1種のマゼンタ染料を含有するマゼンタインク、及び少なくとも1種のシアン染料を含有するシアンインクを最小の構成要素とするインクセットであって、上記イエロー染料、マゼンタ染料及びシアン染料の少なくともいずれかの染料に、前記一般式(1)で表されるアゾ染料が用いられていることを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

一般式(1)



上記一般式(1)中、A及びBは、同一または異なって、5もしくは6員の不飽和ヘテロ環基であって、該ヘテロ環はチオフェン環、フラン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、ピラゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、及びピラジン環から選ばれ、前記各環は、置換基を有していてもよく、該置換基同士が結合して、縮合環を形成してもよく、更に該縮合環上に置換基を有してもよい。前記各環及び縮合環上の置換基はアゾ基、ハロゲン原子、アルキル基(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、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基及びその塩、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、アルキル及び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、スルホ基及びその塩、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及び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、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスホノ基及びその塩、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、並びに4級アンモニウム塩から選ばれる。但し、該ピラゾール環上の置換基同士が結合して、縮合環を形成することはなく、かつ、該ヘテロ環の窒素原子が4級化されていることはない。また、アゾ基に対して共役位にあたるA及びB環上の置換基は、以下の条件(イ)乃至(ハ)を満たす。

(イ)水酸基であることはない。

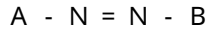
(ロ)アミノ基である場合には、位に水素を有しないアミノ基である。

(ハ)エーテル基である場合には、位に水素を有しないエーテル基である。」に関するものであるが、その他の事項についても参考のため記載した。

〔アゾ染料〕

本発明では下記一般式(1)で表されるアゾ染料を用いる。

一般式(1)



上記一般式(1)において、A及びBは、同一または異なって、芳香族基もしくは5または6員の不飽和ヘテロ環を表わす。ただし、アゾ基に対して共役位にあたるA、B環上の置換基は、以下の条件(イ)~(ハ)を満たす。

(イ)水酸基であることはない。

(ロ)アミノ基である場合には位に水素を有しないアミノ基である。

(ハ)エーテル基である場合には位に水素を有しないエーテル基である。

【0012】

A及びBで表される芳香族基は、アリール基および置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニルまた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。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がさらに好ましい。

5または6員の不飽和ヘテロ環基は、置換基を有していても良い。不飽和ヘテロ環の例としては、チオフェン環、フラン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、ピラゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環などが挙げられる。好ましくは、チアゾール環、イソチアゾール環、ピラゾール環、チアジアゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピラジン環である。さらに好ましくは、イソチアゾール環、ピラゾール環、チアジアゾール環、ピリジン環である。最も好ましくはピラゾール環、1,2,4-チアジアゾール環、1,3,4-チアジアゾール環、ピリジン環である。

また、不飽和ヘテロ環上の置換基同士が結合することで、炭化水素環または不飽和ヘテロ環との縮合環を形成しても良く、さらに縮合環上に置換基を有しても良い。含窒素不飽和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不飽和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。

A及びBは、少なくともいずれか一方が不飽和ヘテロ環である場合が好ましく、両方とも不飽和ヘテロ環であることが更に好ましい。

【0013】

A及びB環上においてアゾ基に対して共役位とは、例えばA、Bがフェニル基の場合にはオルト位もしくはパラ位を意味する。A、Bがフェニル基以外の場合には、フェニル基の場合と同様な位置関係、すなわち助色団が置換したときにヘテロ原子の孤立電子対がアゾ基と共役できる位置を意味する。

【0014】

助色団がアミノ基である場合、該アミノ基は位に水素を有しないアミノ基であるが、具体的には無置換アミノ基、3級アルキル基、アリール基、ヘテロ環基で置換されたアミノ基をあげる事ができる。中でもアリールアミノ基、ジアリールアミノ基、ヘテリルアミノ基、アリールヘテリルアミノ基が好ましい。

助色団がエーテル基である場合、該エーテル基は位に水素を有しないエーテル基であるが、具体的にはアリールオキシ基、ヘテリルオキシ基をあげる事ができ、アリールオキシ

10

20

30

40

50

基が好ましい。

【0015】

染料が水溶性染料である場合には、置換基としてさら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、ホスホノ基および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、およ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、ホスホノ基およ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）および有機カチオン（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）が含まれる。

10

【0016】

AおよびBは、上記（イ）～（ハ）に記載された条件を満たす限りにおいて置換基を有していてもよく、具体例として、アゾ基、ハロゲン原子、アルキル基（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、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、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、アリーロ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、アリーロキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及び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、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリーロキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、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。中でもハロゲン原子、ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、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、アリーロキシカルボニルオキシ、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリーロキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、ホスホリル基、ホスホノ基、ホスフィノイル基、ホスホニル基、ホスフィノイルオキシ基、ホスフィノイルアミノ基のよう

20

30

な置換基を上げることができる。置換基がアゾ基の場合、一般式1の染料はジスアゾ染料、トリスアゾ染料などを表し、ブラック染料として好ましい。なかでも、置換基としては電子吸引性基が好ましく、特に p が0.40以上の置換基が好ましい。 p が0.40以上の置換基としては、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、スルファモイル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリーロキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、ホスホノ基、ホスホリル基他、電子吸引性基で置換されたアルキル基（トリハロメチル基、パーフルオロアルキル基、ジシアノメチル基、イミノメチル基等）、電子吸引性基で置換されたアルケニル基（トリシアノビニル基など）、4級塩置換基（スルホニウム基、アンモニウム基、ホスホニウム基）も挙げる事ができる。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。

40

またヘテロ環上の置換基同士が結合することで、ヘテロ環と縮合環を形成しても良く、さらに縮合環上に置換基を有しても良い。

【0017】

本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、染料骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。従って、置換基の電子求引性や電子供与性の尺度であるハメットの置換基定数 p 値を用いて説明すると、ニトロ基、シアノ

50

基、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のように p 値が大きい置換基を導入することによりオゾンとの反応性を抑制することができる。

【0018】

ハメットの置換基定数 p 値について若干説明する。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 p 値と 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、「Langley'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。

10

【0019】

上記置換基の他、一般に電子陰性度の高い原子を発色団の構成原子として多く含むほどオゾンとの反応性を抑制することができる。

したがって、例えば発色団の構成要素として、アリール基よりも不飽和ヘテロ環を用いたほうがオゾンとの反応性を抑制することができる。

電子陰性度の高いヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子を挙げる事ができ、特に窒素原子が好ましい。

【0020】

従って、本発明で用いるアゾ染料は、発色団がヘテロ原子で構成されているもの、不飽和ヘテロ環を含むもの、電子吸引性基を含むものが好ましい。

20

好ましい電子吸引性の置換基としては、ハメットの p 値が 0.4 以上の置換基が好ましく、さらに 0.45 以上の置換基が好ましく、0.50 以上の置換基が最も好ましい。また、発色団上の置換基として複数の電子吸引性基が存在する場合には、置換基の p 値の総和が 0.50 以上のものが好ましく、0.60 以上が更に好ましく、0.70 以上が最も好ましい。p が 0.40 以上の電子吸引性基の具体例については、前述の、J. A. Dean 編、「Langley'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) のものを挙げる事が出来る。

【0021】

一般式(1)を満たす染料であれば、その染料が有する色には関係なく本発明で用いることができる。本発明のアゾ染料は、特にマゼンタ染料、ブラック染料、イエロー染料として有用であり、好ましく用いることができる。ブラック染料はジスアゾ染料もしくはトリスアゾ染料であることが好ましい。

30

【0022】

本発明をフルカラーの画像形成に用いる場合には、少なくとも1種のイエロー染料を含有するイエローインク、少なくとも1種のマゼンタ染料を含有するマゼンタインク、及び少なくとも1種のシアン染料を含有するシアンインクを最小の構成要素とするインクセットで画像形成を行うが、用いられるアゾ染料は少なくとも1つが一般式(1)で表されるアゾ染料であることが好ましく、少なくともイエロー、マゼンタのカラーインクに一般式(1)で表されるアゾ染料を含むことが好ましく、用いられる全てのアゾ染料が一般式(1)の染料であることが更に好ましい。さらにはブラック染料も一般式(1)のアゾ染料であることが好ましいが、特開2001-89688号公報に記載されているような自己分散性のカーボンブラックであっても良い。

40

【0023】

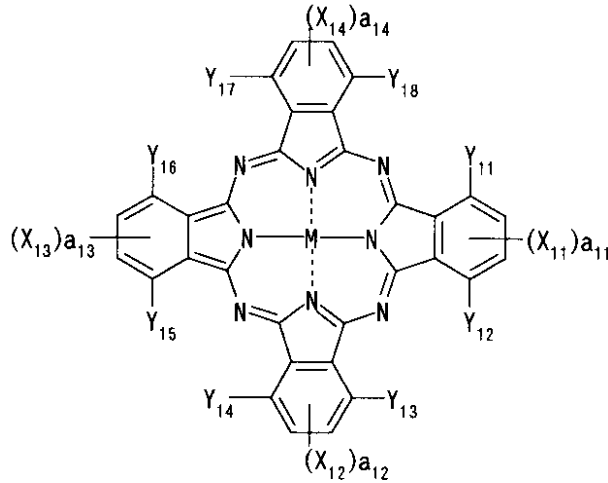
シアン染料は一般にフタロシアン染料が好ましく用いられるが、本発明のアゾ染料との褪色のバランスから、下記一般式(3)であらわされるものが好ましい。

一般式(3)

【0024】

【化2】

50



10

【 0 0 2 5 】

上記一般式(3)において、 $X_{11} \sim X_{14}$ はそれぞれ独立に p が0.40以上の電子吸引性基を表す。 $Y_{11} \sim Y_{18}$ は、それぞれ独立に、一価の置換基を表し、特に水素原子であることが好ましい。Mは、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。 $a_{11} \sim a_{14}$ はそれぞれ独立に1または2の整数を表す。

20

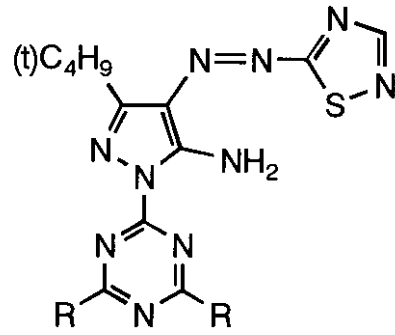
染料が水溶性染料である場合には、 $X_{11} \sim X_{14}$ もしくは $Y_{11} \sim Y_{18}$ 上のいずれかの位置に置換基としてさらにイオン性親水性基を有することが好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、先述のものを挙げることができる。

【 0 0 2 6 】

以下に本発明で用いることのできる染料の好ましい例を示すが、これらは本発明を詳しく説明するためのものであって、これらにより本発明は限定されない。

【 0 0 2 7 】

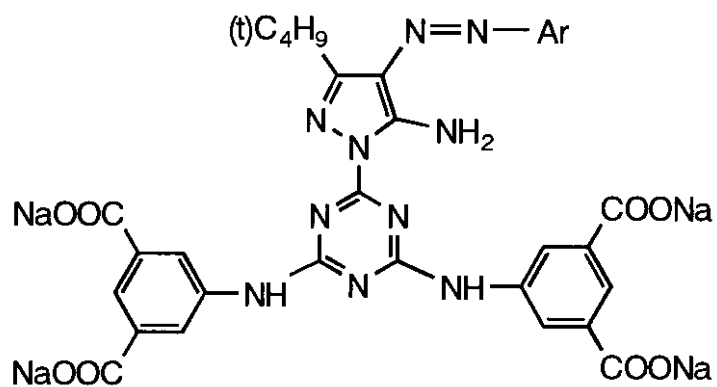
【化3】



色素	R	
Y-1	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	10
Y-2		
Y-3		20
Y-4	$-\text{N}-(\text{CH}_2\text{COONa})_2$	
Y-5	$-\text{NHC}_6\text{H}_{13}$	
Y-6	$-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	30

【 0 0 2 8 】

【 化 4 】



10

色素	Ar
Y-7	
Y-8	
Y-9	
Y-10	
Y-11	
Y-12	

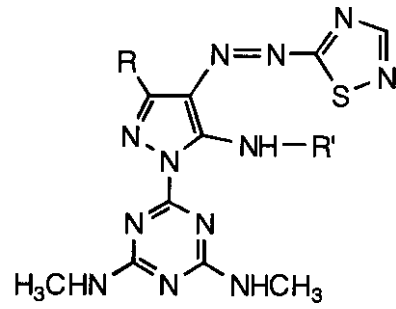
20

30

40

【 0 0 2 9 】

【 化 5 】

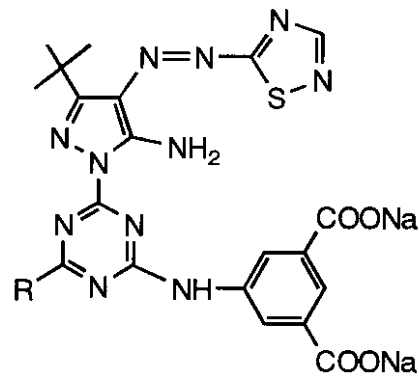


色素	R	R'
Y-13	Ph	H
Y-14	CH ₃	H

10

【 0 0 3 0 】

【 化 6 】



色素	R
Y-15	H
Y-16	OH
Y-17	SO ₃ Na

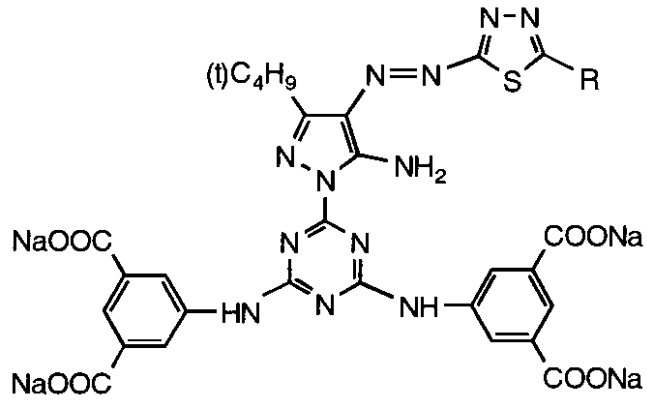
20

30

【 0 0 3 1 】

【 化 7 】

40



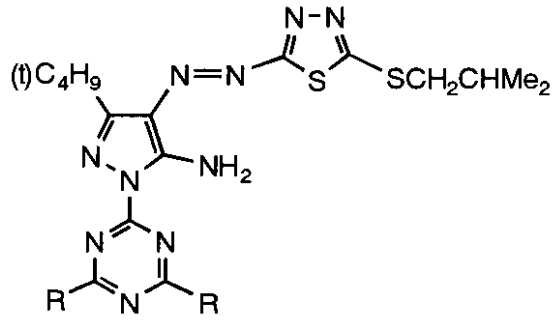
10

色素	R
Y-18	H
Y-19	CH ₃
Y-20	Ph
Y-21	SCH ₂ COONa
Y-22	SCH ₂ CHMe ₂
Y-23	SC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅

20

【 0 0 3 2 】

【 化 8 】



色素	R
Y-24	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{COOK}$
Y-25	
Y-26	
Y-27	$-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9(n))_2$
Y-28	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})_2$
Y-29	

10

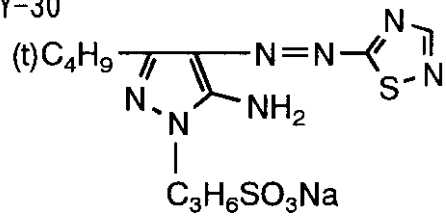
20

30

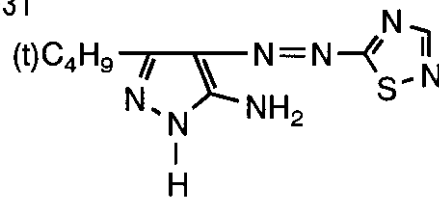
【 0 0 3 3 】

【 化 9 】

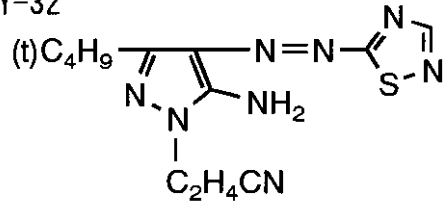
Y-30



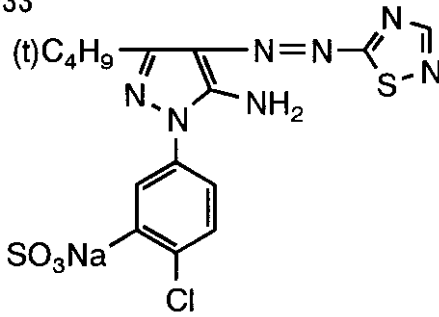
Y-31



Y-32

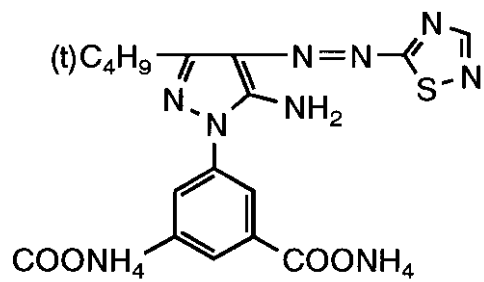


Y-33



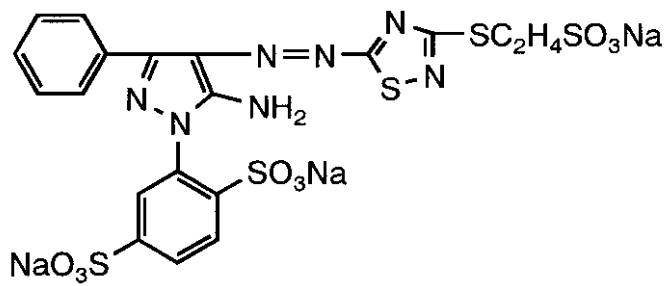
10

Y-34



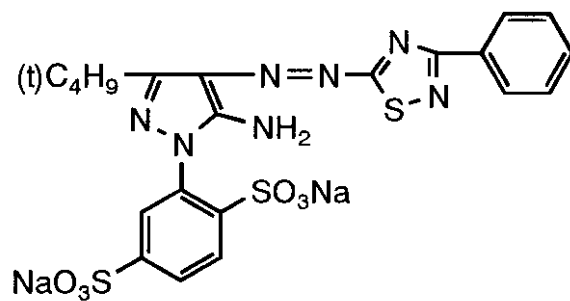
20

Y-35



30

Y-36

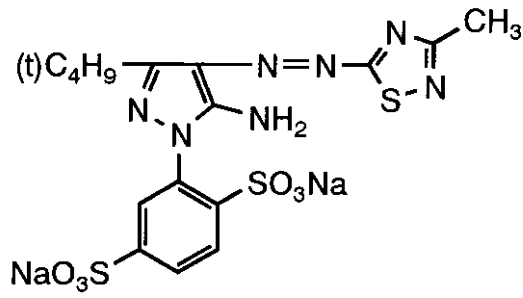


40

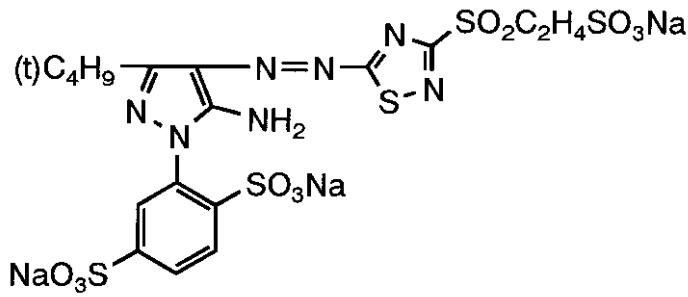
【 0 0 3 4 】

【 化 1 0 】

Y-37

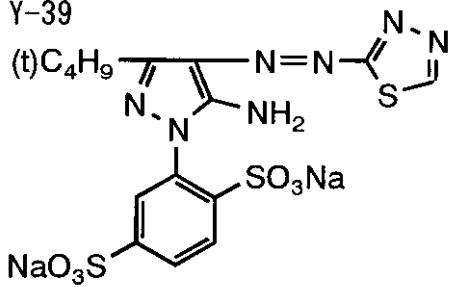


Y-38

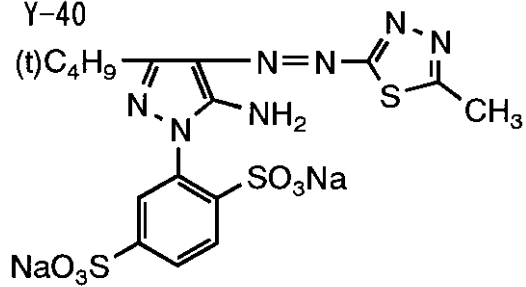


10

Y-39

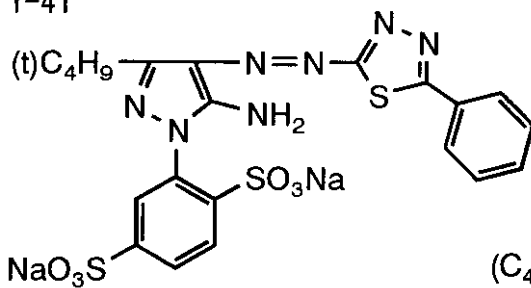


Y-40

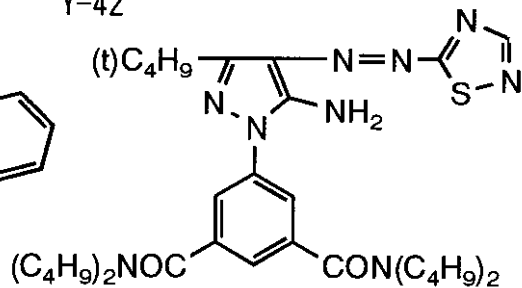


20

Y-41

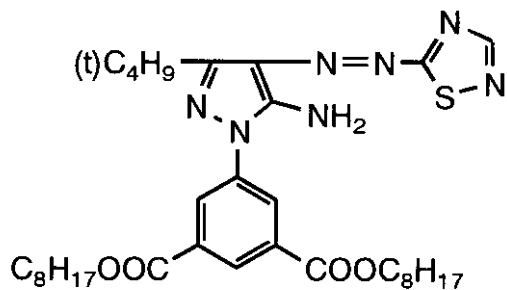


Y-42



30

Y-43

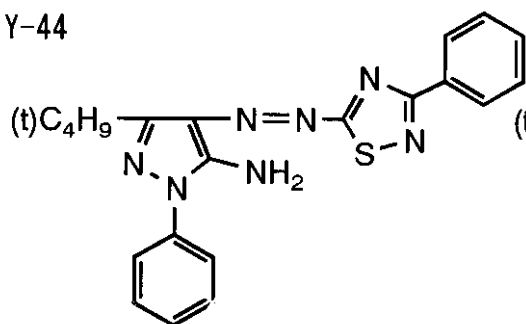


40

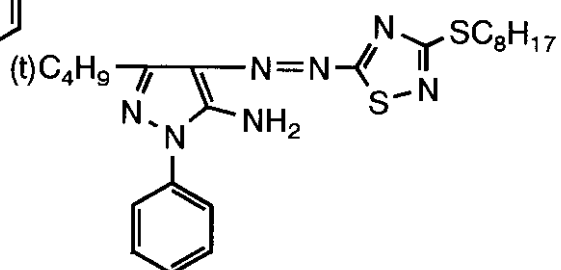
【 0 0 3 5 】

【 化 1 1 】

Y-44

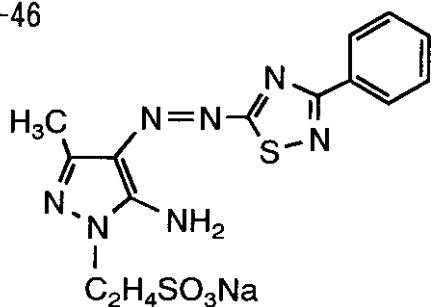


Y-45

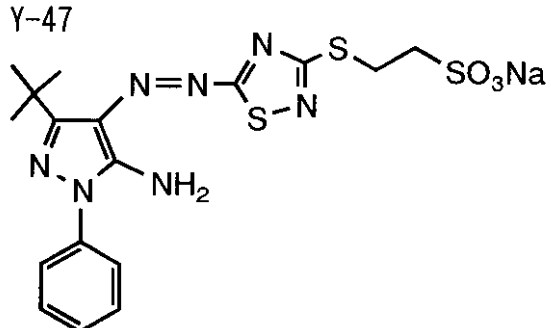


10

Y-46

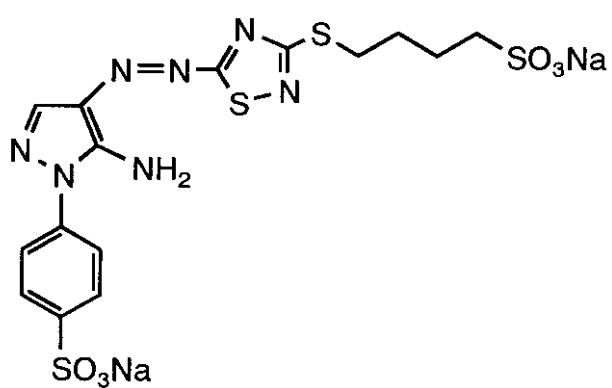


Y-47



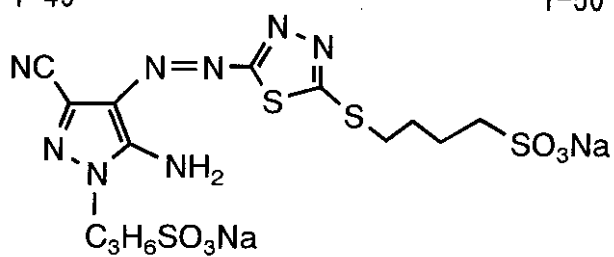
20

Y-48

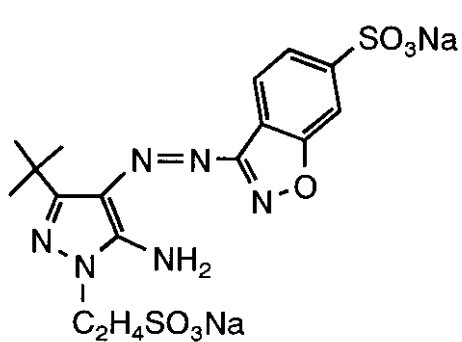


30

Y-49



Y-50

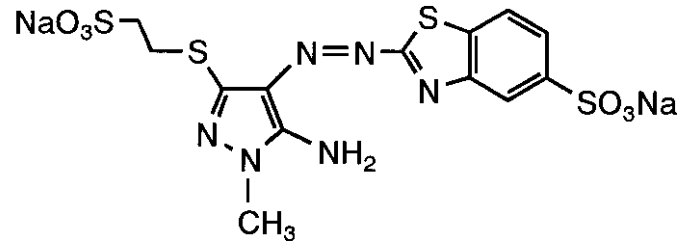


40

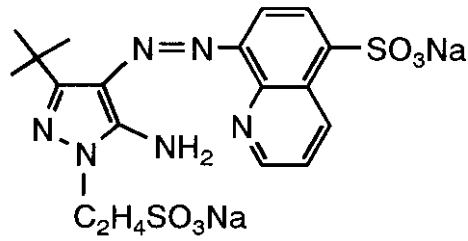
【 0 0 3 6 】

【 化 1 2 】

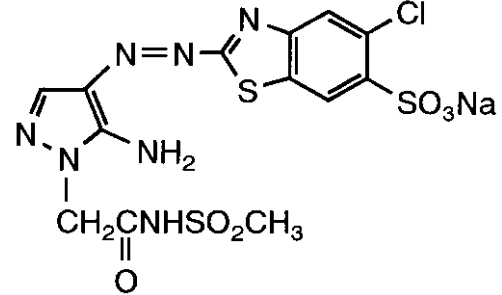
Y-51



Y-52

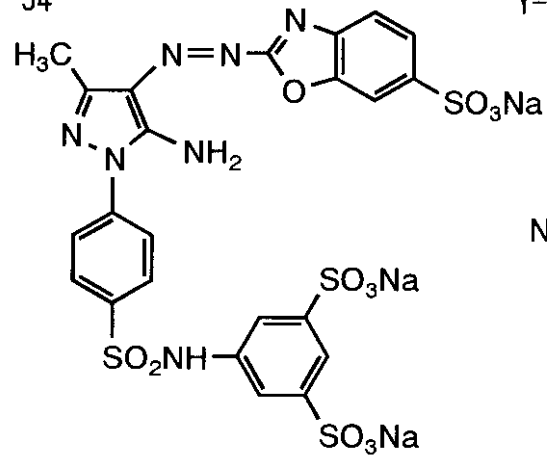


Y-53

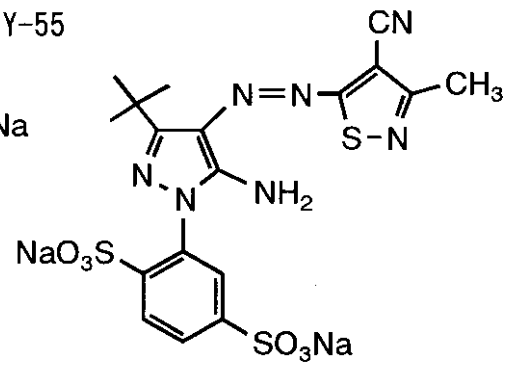


10

Y-54

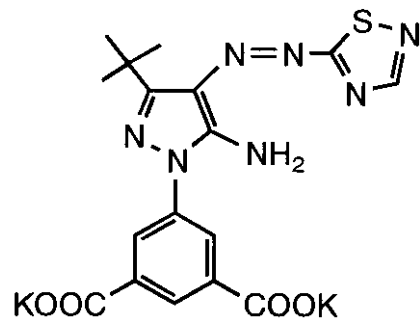


Y-55



20

Y-56



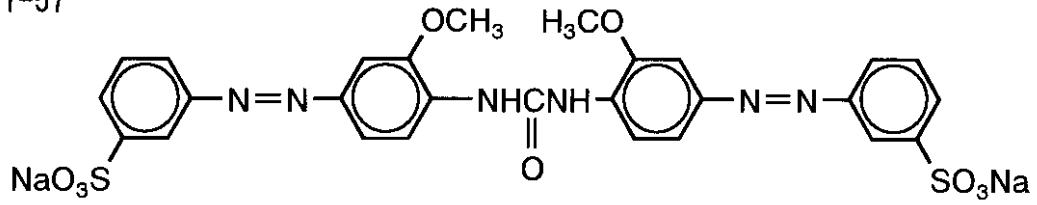
30

40

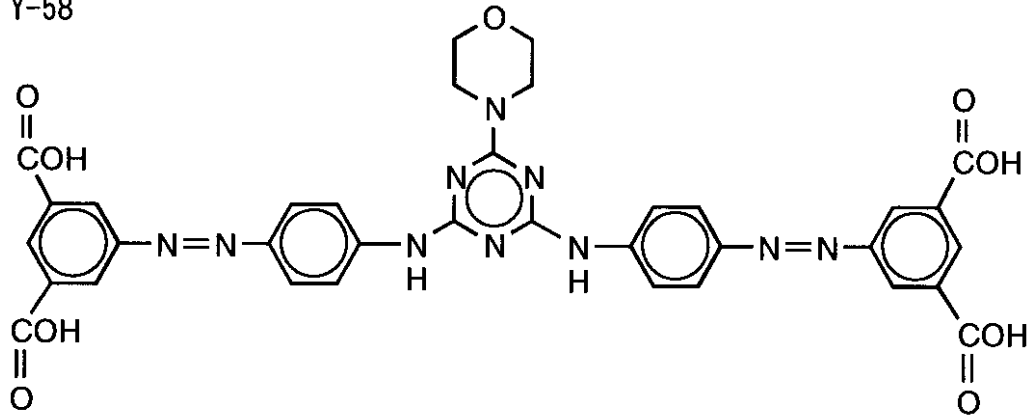
【 0 0 3 7 】

【 化 1 3 】

Y-57

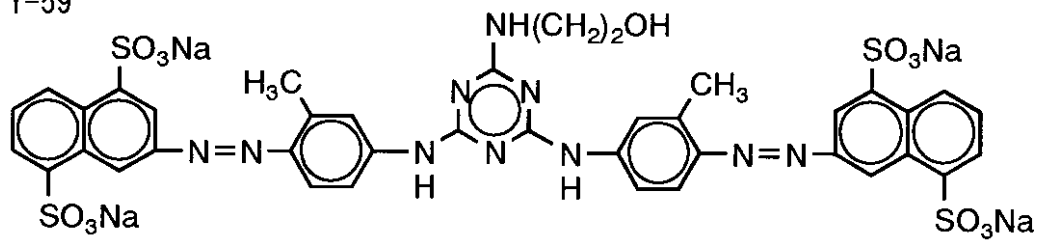


Y-58



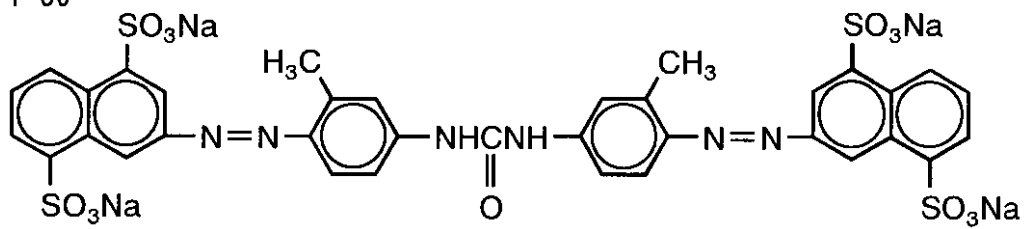
10

Y-59



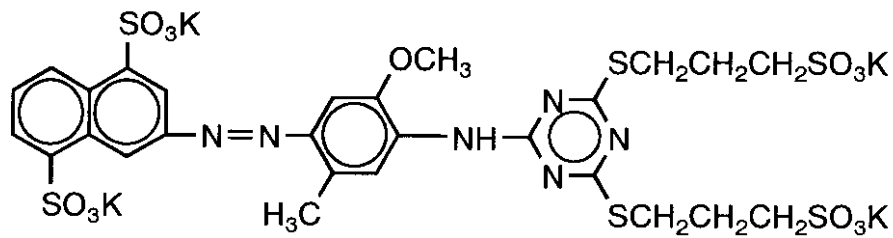
20

Y-60



30

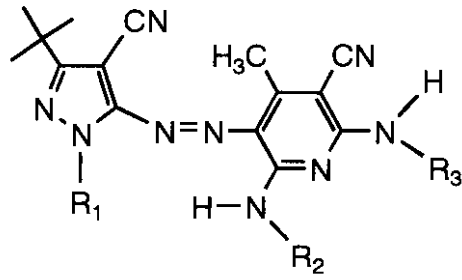
Y-61



40

【 0 0 3 8 】

【 化 1 4 】



染料	R ₁	R ₂	R ₃
M-1			
M-2			
M-3			
M-4			
M-5			

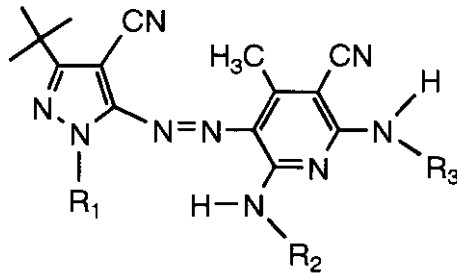
10

20

30

【 0 0 3 9 】

【 化 1 5 】



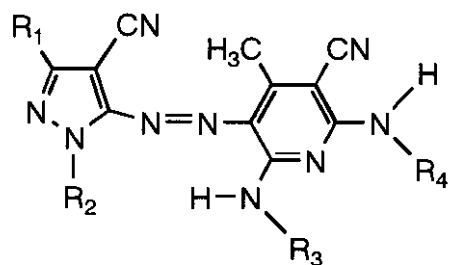
染料	R ₁	R ₂	R ₃
M-6			
M-7			
M-8			
M-9			$C_8H_{17}(t)$
M-10			

10

20

30

【 0 0 4 0 】
【 化 1 6 】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
M-11				
M-12				
M-13				
M-14				
M-15				
M-16				
M-17				

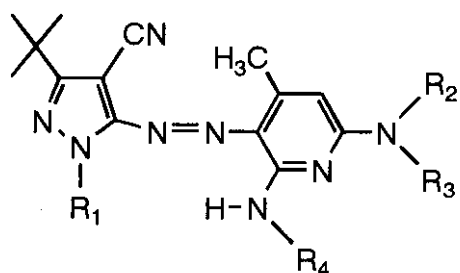
10

20

30

【 0 0 4 1 】

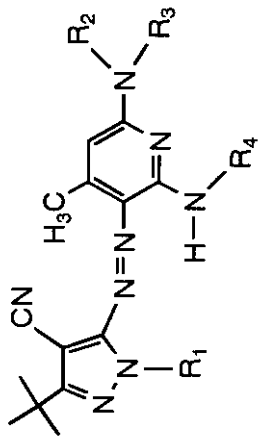
【 化 1 7 】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	
M-18					10
M-19		-SO ₂ CH ₃			20
M-20		-COCH ₃	C ₈ H ₁₇ (t)	C ₈ H ₁₇ (t)	20
M-21		-SO ₂ CH ₃		C ₈ H ₁₇ (t)	20
M-22		H			30
M-23		H			30
M-24		H			30
M-25					40

【 0 0 4 2 】

【 化 1 8 】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
M-26				
M-27				
M-28				
M-29				
M-30				

10

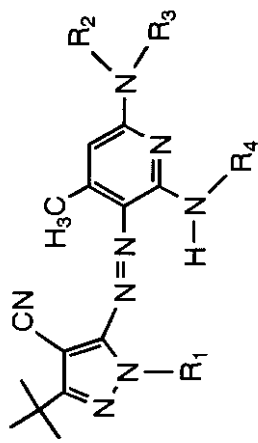
20

30

40

【 0 0 4 3 】

【 化 1 9 】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
M-31				
M-32				
M-33				
M-34				
M-35				

10

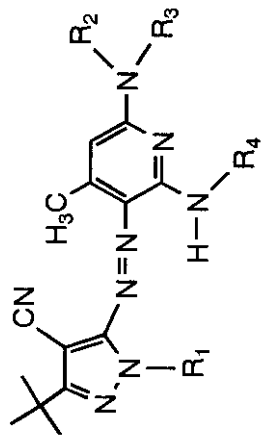
20

30

40

【 0 0 4 4 】

【 化 2 0 】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
M-36				
M-37				
M-38				
M-39				
M-40				

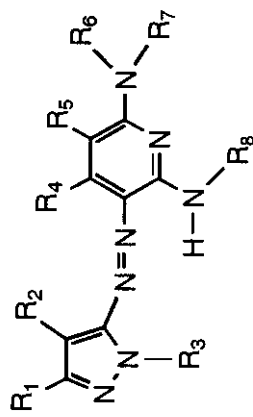
10

20

30

40

【 0 0 4 5 】
【 化 2 1 】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
M-41		CN		H	CONH ₂	SO ₂ CH ₃		
M-42		Br		COOEt	H		C ₈ H ₁₇ (t)	COCH ₃
M-43		SO ₂ CH ₃		CONH ₂	H			
M-44		CN		H	H			SO ₂ CH ₃
M-45		Br		H	CONH ₂			
M-46		CN		CH ₃	H			

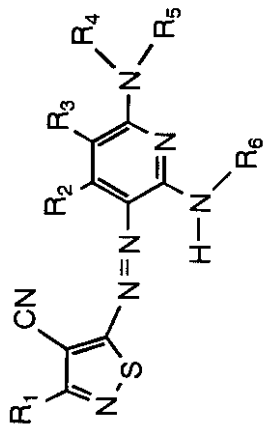
10

20

30

40

【 0 0 4 6 】
【 化 2 2 】



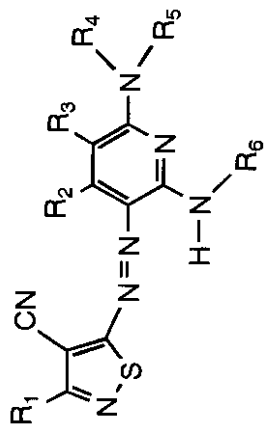
染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
M-47	CH ₃	CH ₃	CN	H		
M-48	CH ₃	CH ₃	CN	H		
M-49	CH ₃	CH ₃	CONH ₂	H		
M-50	CH ₃	CH ₃	H	H		
M-51	CH ₃	H	CN	H		

【 0 0 4 7 】
 【 化 2 3 】

10

20

30



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
M-52	CH ₃	CH ₃	H			
M-53	CH ₃	CH ₃	H			
M-54	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃		

10

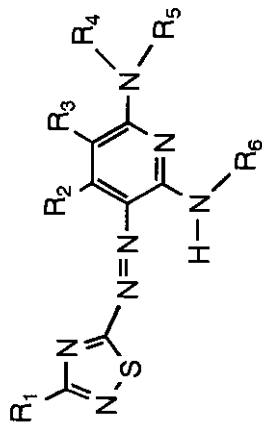
20

30

40

【 0 0 4 8 】

【 化 2 4 】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
M-55	-SCH ₃	CH ₃	CN	H	C ₈ H ₁₇ (t)	
M-56		H	CONH ₂	H		
M-57		CH ₃	H			
M-58	-CH ₃	CH ₃	H			
M-59		H	H			C ₈ H ₁₇ (t)

10

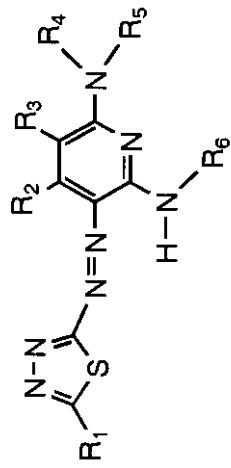
20

30

40

【 0 0 4 9 】

【 化 2 5 】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
M-60	Me	CH ₃	CN	H		
M-61	Me	CH ₃	CN	H		
M-62	Me	H	H			
M-63	Ph	CH ₃	CONH ₂	H		
M-64	Ph	CH ₃	H			

10

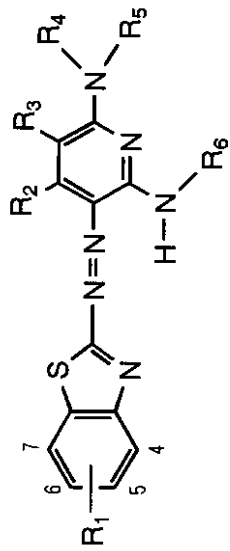
20

30

40

【 0 0 5 0 】

【 化 2 6 】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
M-65	5-Cl	CH ₃	CONH ₂	H	C ₈ H ₁₇ (t)	C ₈ H ₁₇ (t)
M-66	5,6-diCl	H	H			
M-67	5,6-diCl	CH ₃	H			COCH ₃
M-68	5-CH ₃	H	CN	H		
M-69	5-NO ₂	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃		

【 0 0 5 1 】
【 化 2 7 】

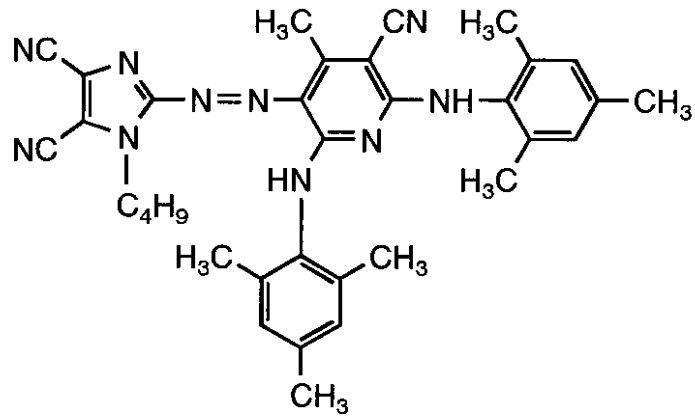
10

20

30

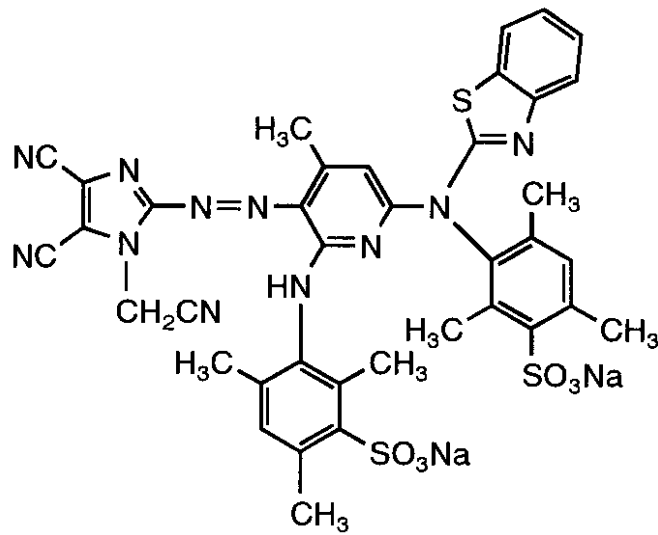
40

M-70



10

M-71

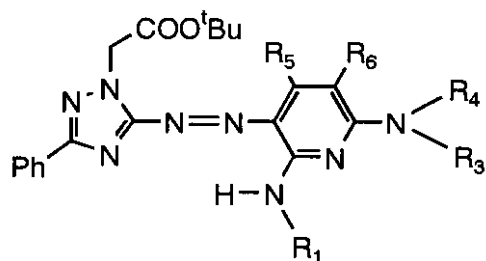


20

30

【 0 0 5 2 】

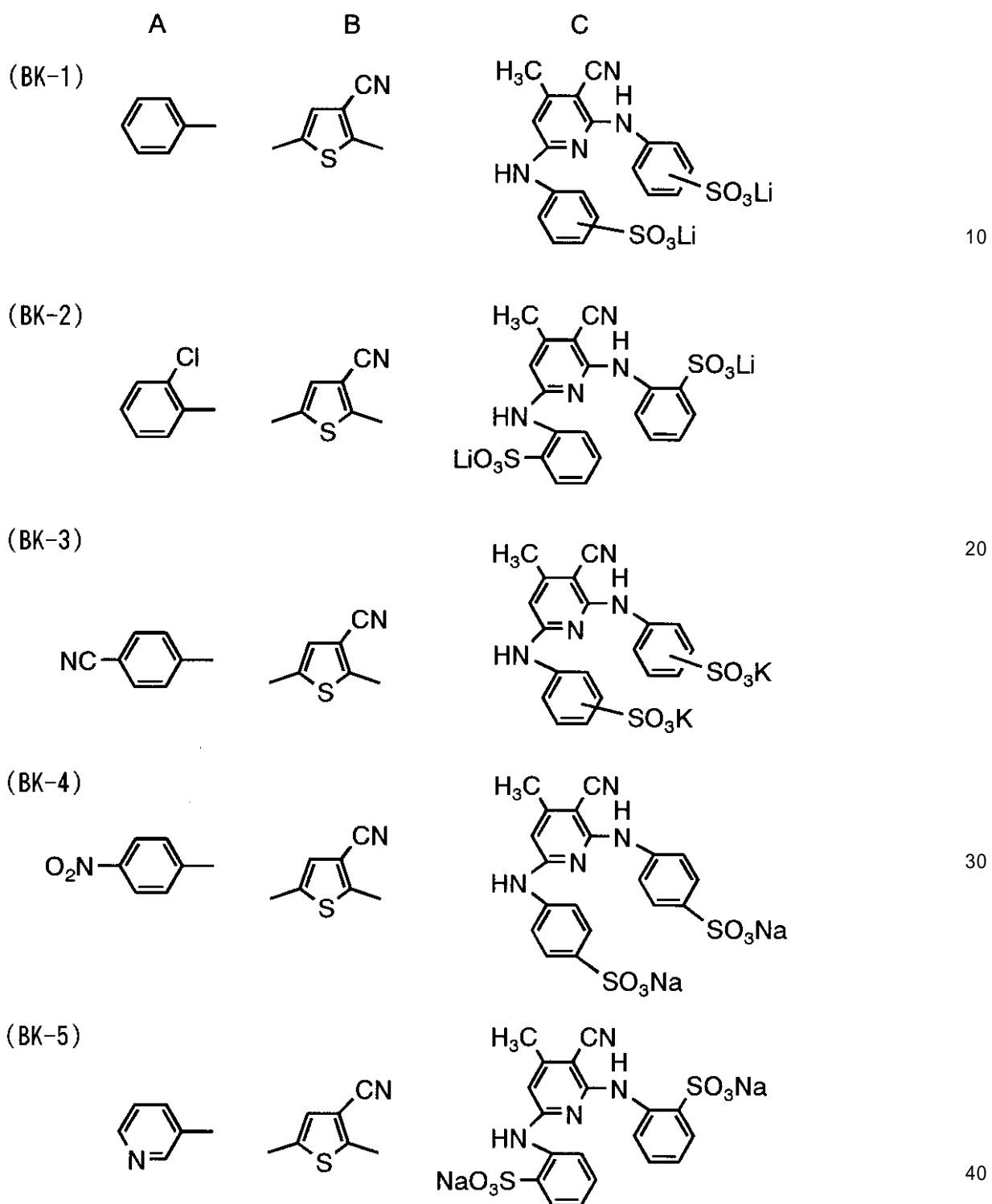
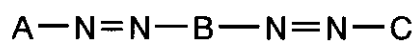
【 化 2 8 】



染料	R ₁	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆			
M-72		(n)C ₈ H ₁₇		(n)C ₈ H ₁₇	H	CH ₃	H	10
M-73		(n)C ₈ H ₁₇		(n)C ₈ H ₁₇	H	H	H	
M-74					H	CH ₃	CN	20
M-75					SO ₂ CH ₃	CH ₃	H	
M-76						H	H	
M-77					H	CH ₃	CN	30
M-78					H	CH ₃	CN	
M-79					H	CH ₃	CN	
M-80					H	CH ₃	CN	40

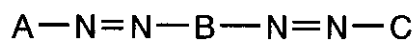
【 0 0 5 3 】

【 化 2 9 】



【 0 0 5 4 】

【 化 3 0 】

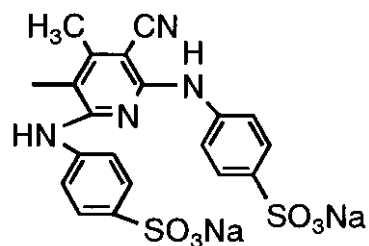
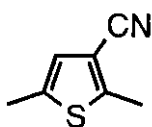
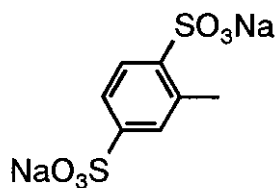


A

B

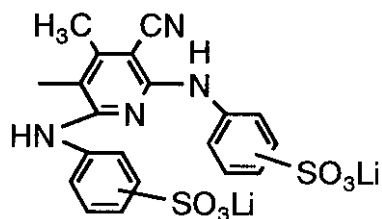
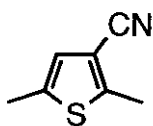
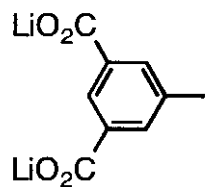
C

(BK-6)

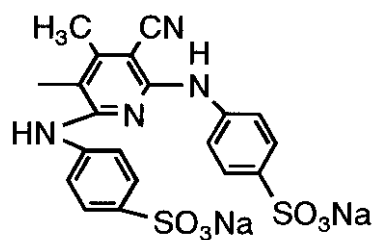
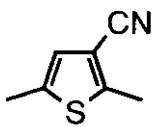
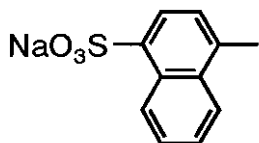


10

(BK-7)

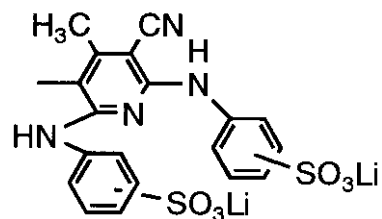
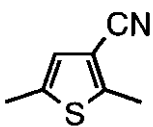
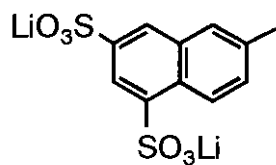


(BK-8)



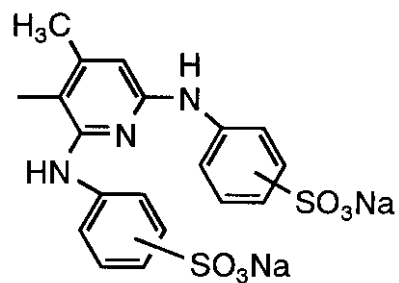
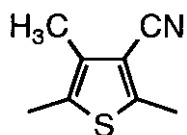
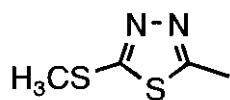
20

(BK-9)



30

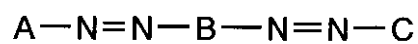
(BK-10)



40

【 0 0 5 5 】

【 化 3 1 】

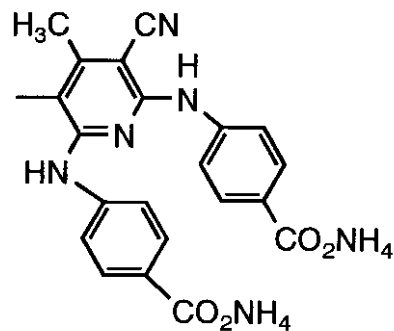
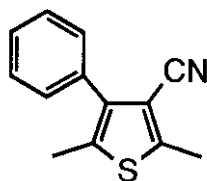
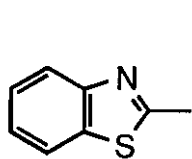


A

B

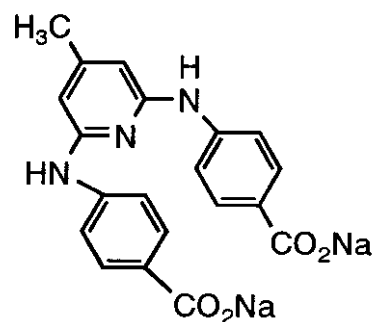
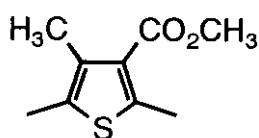
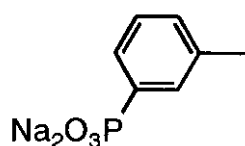
C

(BK-11)



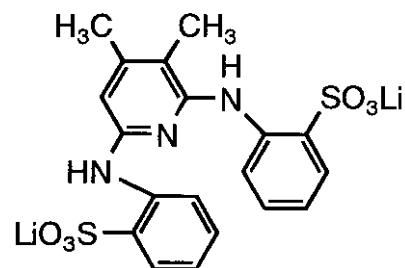
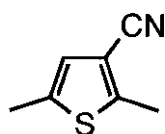
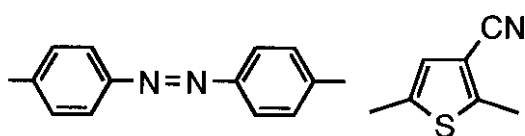
10

(BK-12)



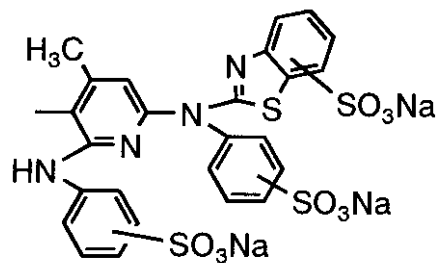
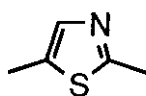
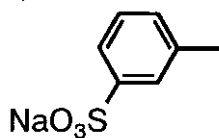
20

(BK-13)

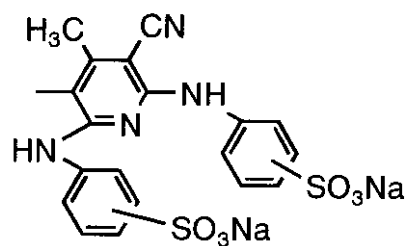
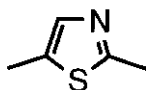
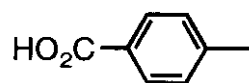


30

(BK-14)



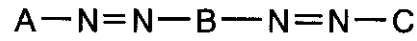
(BK-15)



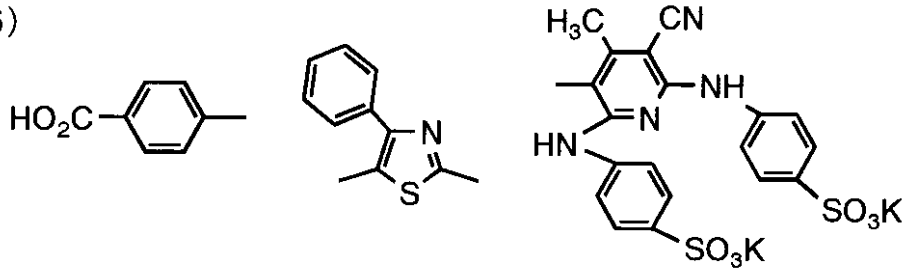
40

【 0 0 5 6 】

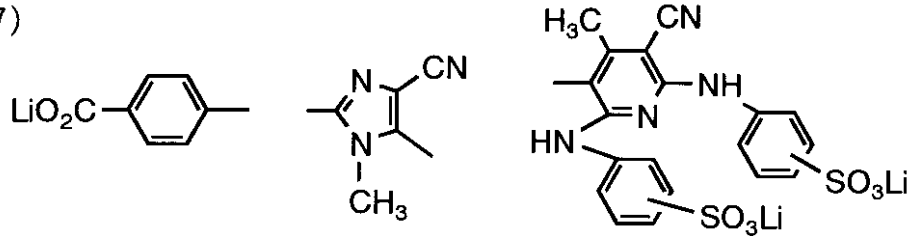
【 化 3 2 】



(BK-16)

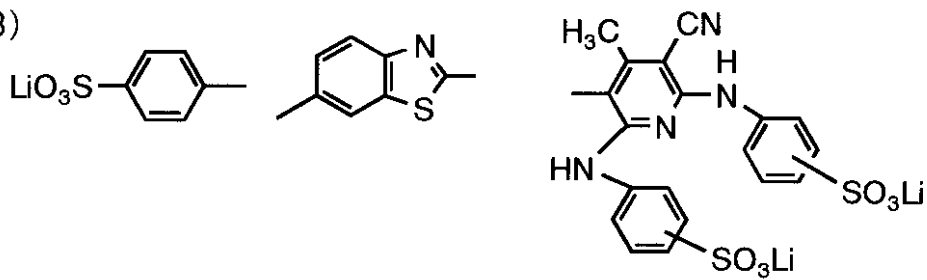


(BK-17)



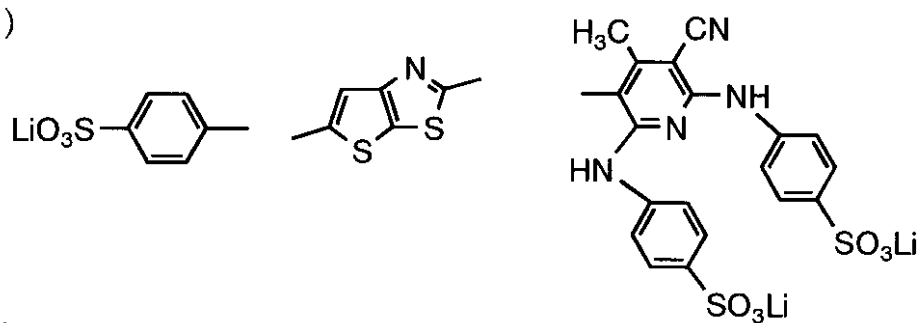
10

(BK-18)



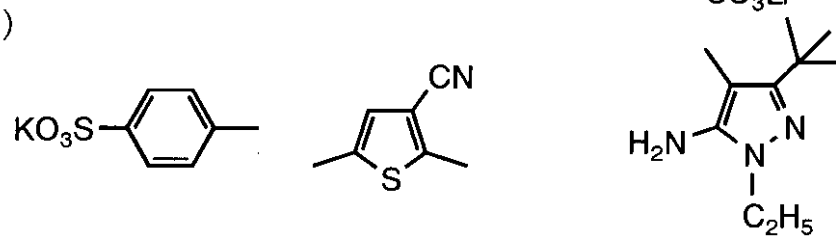
20

(BK-19)

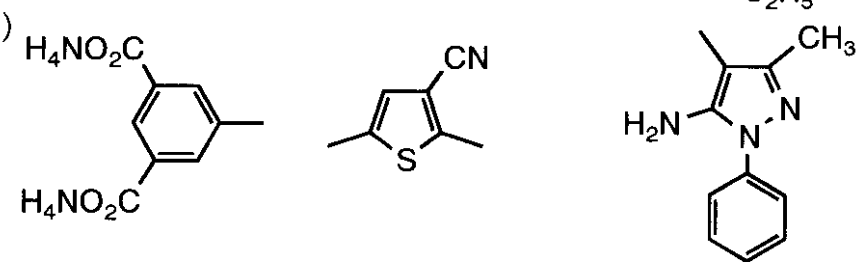


30

(BK-20)



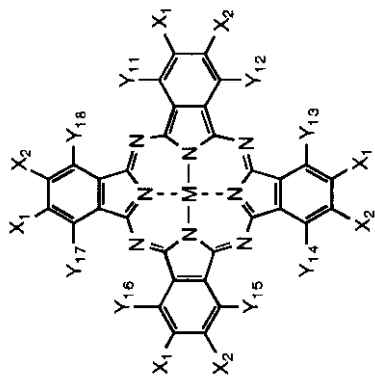
(BK-21)



40

[0 0 5 7]

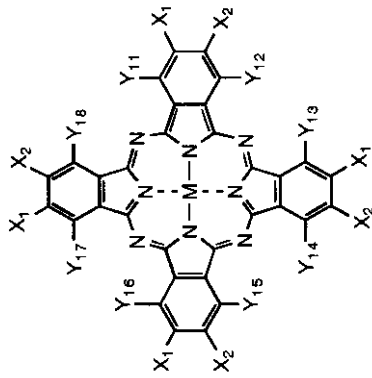
[化 3 3]



表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
C-1	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-2	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH(OH)-CO-NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ Na	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
C-3	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-4	Cu	-SO ₂ -NH--SO ₂ NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-5	Ni	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CO-NH-CH ₂ -COONa CH ₂ -COONa	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
C-6	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -COONa CH ₂ -OH	-CN	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-7	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -COOLi CH ₂ -OH	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-8	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-9	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ K	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-10	Cu	-SO ₂ -(CH ₂) ₅ -CO ₂ K	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

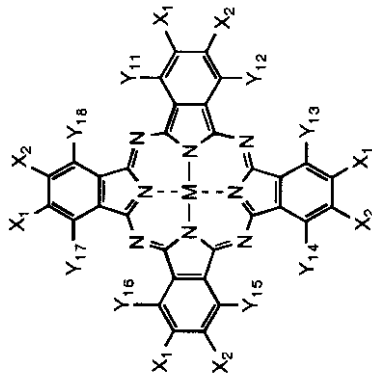
【 0 0 5 8 】
【 化 3 4 】



表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
C-11	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-12	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ -CH-CH ₃	-SO ₃ Li	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-13	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH-CH ₂ SO ₃ K	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-14	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH-CH ₃	-SO ₃ Li	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-15	Cu	-SO ₂ NH(CH ₂) ₃ N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂ · CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₃ ⁻	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-16	Cu	-CO-NH-CH ₂ -CH-CH ₂ SO ₃ K	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-17	Cu	-CO-NH-CH-CH ₂ CH ₂ SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

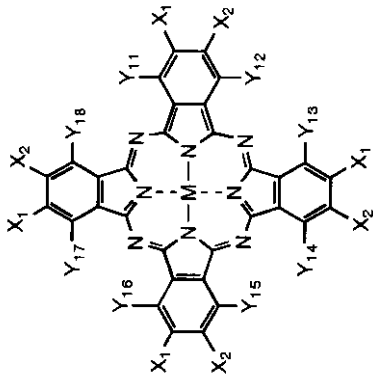
【 0 0 5 9 】
【 化 3 5 】



表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
C-18	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-19	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-20	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{COOLi}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-21	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-22	Cu	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-23	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{t})$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-24	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-\text{CH}_3$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

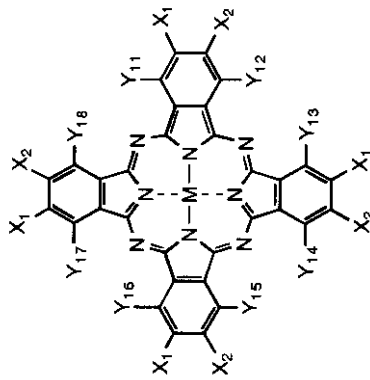
【 0 0 6 0 】
【 化 3 6 】



表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
C-25	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-26	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-27	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-28	Zn	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}-\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$	-CN	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-29	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
C-30	Cu	$-\text{CO}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9(\text{t})$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-31	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

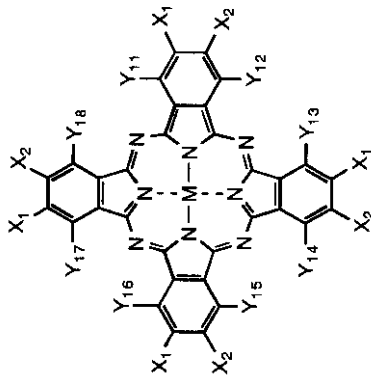
【 0 0 6 1 】
【 化 3 7 】



表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
C-32	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-33	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-34	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-35	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-36	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【 0 0 6 2 】
【 化 3 8 】



表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
C-37	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-38	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-39	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-40	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

10

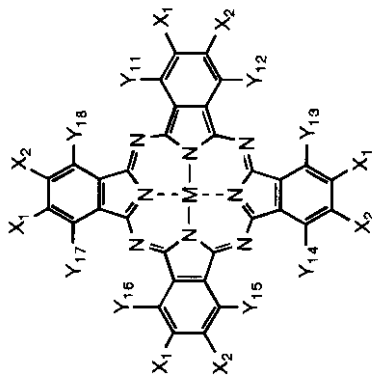
20

30

40

【 0 0 6 3 】

【 化 3 9 】



表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
C-41	Cu	$\text{---SO}_2\text{NH---CH---CH}_2\text{---CO---N---(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_2$ <p style="text-align: center;">COONa </p>	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-42	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-43	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-44	Cu	$\text{---SO}_2\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---NH---CO---}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
C-45	Cu	$\text{---SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【 0 0 6 4 】
【 化 4 0 】

M-Pc(R₁)_m(R₂)_n 表中(R₁)、(R₂)の各置換基のβ位置換基型内で導入位置の順序は順不同である。

化合物No.	M	R ₁	m	R ₂	n
C-46	Cu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$	3	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	1
C-47	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	1
C-48	Cu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$	3	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
C-49	Cu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$	2	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	2
C-50	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COONa}$	3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	1
C-51	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
C-52	Cu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$	2.5	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1.5
C-53	Cu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{SO}_3\text{Na} \end{array}$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	2
C-54	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	1
C-55	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOK}$	2	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOK} \end{array}$	2
C-56	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$	1
C-57	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	2	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOK} \end{array}$	2

【 0 0 6 5 】

【 化 4 1 】


M-Pc(R₁)_m(R₂)_n 表中(R₁)、(R₂)の各置換基のβ位置換基の順序は順不同である。

化合物No.	M	R ₁	m	R ₂	n
C-58	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
C-59	Cu	$-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
C-60	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\overset{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COONa}}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{COONa}$	1
C-61	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	1
C-62	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2
C-63	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$	3	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
C-64	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	2
C-65	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{K}$	3	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
C-66	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COONa}$	3	$-\text{CO}-\overset{\text{OH}}{\text{NH}}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$	1
C-67	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$	2.5	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	1.5
C-68	Cu	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	2	$-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	2
C-69	Cu	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
C-70	Cu	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COOK}$	2	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOK}$	2

【 0 0 6 6 】

【 化 4 2 】

M-Pc(R₁)_m(R₂)_n 表中(R₁)、(R₂)の各置換基のβ位置換基型内で導入位置の順序は順不同である。

化合物 No.	M	R ₁	m	R ₂	n
C-71	Cu	-CO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Na	3	 -SO ₂ NH-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -OH	1
C-72	Cu	-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ O-CH ₂ CH ₂ SO ₃ K	2	-CO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -COOK	2
C-73	Cu	-SO ₂ (CH ₂) ₃ SO ₂ NHCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	2	-CO ₂ -CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -SO ₃ Li	2
C-74	Cu	-SO ₂ (CH ₂) ₃ SO ₂ NHCH ₂ -CH(OH)-CH ₂ SO ₃ K	3	-CO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -CH ₃	1
C-75	Cu	-SO ₂ (CH ₂) ₃ SO ₂ NH(CH ₂) ₃ N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	2	-CO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO-N(CH ₂ -COOLi) ₂	2
C-76	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -CH ₃	3	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH(CH ₂ CH ₃)-CH ₂ CH ₃	1
C-77	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃	2	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH(OH)-CH ₃	1
C-78	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OH	3	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₂ -CH(CH ₂ CH ₃)-CH ₂ CH ₃	1
C-79	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ CH ₃	2	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH(O-CH ₃)-CH ₃	2
C-80	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH(O-CH ₃)-CH ₃	3	-SO ₂ NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OH	1
C-81	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ -NH-CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₃	3	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH(CH ₃) ₂	1
C-82	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -CH ₃	2.5	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ -NH-CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₃	1.5

【 0 0 6 7 】
【 化 4 3 】

M-Pc(R₁)_m(R₂)_n 表中(R₁)、(R₂)の各置換基のβ位置換基型内で導入位置の順序は順不同である。

化合物No.	M	R ₁	m	R ₂	n
C-83	Cu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$	2
C-84	Cu	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
C-85	Cu	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
C-86	Cu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
C-87	Cu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ -\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	1
C-88	Cu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
C-89	Cu	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ -\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ -\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	1
C-90	Cu	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ -\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	3	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1

【 0 0 6 8 】

〔インクジェット記録用インク〕

インクジェット記録用インクは、親油性媒体や水性媒体中に前記フタロシアニン系色素を溶解及び/又は分散させることによって作製することができる。好ましくは、水性媒体を用いる場合である。必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果を書しない範囲内において含有される。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤（湿潤剤）、褪色防止剤

10

20

30

40

50

、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油溶性染料を分散物の形で用いる場合には、染料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相または水相に添加してもよい。

【0069】

前記乾燥防止剤はインクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において該インクジェット用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

【0070】

前記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-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-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-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。

【0071】

前記浸透促進剤は、インクジェット用インクを紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。前記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(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を用いることができる。これらはインク中に5~30質量%含有すれば通常十分な効果があり、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。

【0072】

前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記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号公報、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化合物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。

【0073】

前記褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、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VIIのIないしJ項、同No.15162、同No.18716の650頁左欄、同No.36544の527頁、同N

10

20

30

40

50

o . 3 0 7 1 0 5 の 8 7 2 頁、同 No . 1 5 1 6 2 に引用された特許に記載された化合物や特開昭 6 2 - 2 1 5 2 7 2 号公報の 1 2 7 頁 ~ 1 3 7 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。

【 0 0 7 4 】

前記防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン - 1 - オキシド、p - ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2 - ベンズイソチアゾリン - 3 - オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に 0 . 0 2 ~ 1 . 0 0 質量% 使用するのが好ましい。

【 0 0 7 5 】

前記 pH 調整剤としては前記中和剤（有機塩基、無機アルカリ）を用いることができる。前記 pH 調整剤はインクジェット用インクの保存安定性を向上させる目的で、該インクジェット用インクが pH 6 ~ 1 0 と夏用に添加するのが好ましく、pH 7 ~ 1 0 となるように添加するのがより好ましい。

【 0 0 7 6 】

前記表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。界面活性剤の例としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルピタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルピタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤である SURFYNOLS (Air Products & Chemicals 社) も好ましく用いられる。また、N, N - ジメチル - N - アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭 5 9 - 1 5 7 , 6 3 6 号の第(37) ~ (38)頁、リサーチディスクロージャー No . 3 0 8 1 1 9 (1 9 8 9 年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【 0 0 7 7 】

前記消泡剤としては、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。

【 0 0 7 8 】

本発明の染料が油溶性の場合に水性媒体に分散させる方法としては、特開平 11 - 286637 号、特願平 2000 - 78491 号、同 2000 - 80259 号、同 2000 - 62370 号のように染料と油溶性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体に分散したり、特願平 2000 - 78454 号、同 2000 - 78491 号、同 2000 - 203856 号、同 2000 - 203857 号のように高沸点有機溶媒に溶解した本発明の染料を水性媒体中に分散することが好ましい。本発明の染料を水性媒体に分散させる場合の具体的な方法、使用する油溶性ポリマー、高沸点有機溶剤、添加剤及びそれらの使用量は、前記特許に記載されたものを好ましく使用することができる。あるいは、染料を固体のまま微粒子状態に分散してもよい。分散時には、分散剤や界面活性剤を使用することができる。分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、ミル方式（例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル等）、超音波方式、高圧乳化分散方式（高圧ホモジナイザー；具体的な市販装置としてはゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、DeBEE 2000 等）を使用することができる。上記のインクジェット記録用インクの調製方法については、先述の特許以外にも特開平 5 - 1 4 8 4 3 6 号、同 5 - 2 9 5 3 1 2 号、同 7 - 9 7 5 4 1 号、同 7 - 8 2 5 1 5 号、同 7 - 1 1 8 5 8 4 号、特開平 1 1 - 2 8 6 6 3 7 号、特願 2 0 0 0 - 8 7 5 3 9 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。

【 0 0 7 9 】

前記水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。前記水混和性有機溶剤の例には、アルコール（例えば、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、t-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（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、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（例えば、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、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、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（例えば、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、トリエチレントトラミン、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（例えば、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、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）が含まれる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

【0080】

本発明のインクジェット記録用インク100質量部中、本発明の染料を0.2質量部以上10質量部以下含有するのが好ましい。また、本発明のイエロー、マゼンタ、シアンの各インクジェット用インクは、酸化電位が1.0Vより貴であれば2種類以上の染料を併用してもよい。2種類以上の染料を併用する場合は、染料の含有量の合計が前記範囲となっているのが好ましい。

近年高画質化を目的に、イエロー、マゼンタ、シアンの各インクがしばしば染料濃度の異なる2種類以上のインクから構成されるが、本発明においては、濃淡各インクで用いられる染料は、いずれも酸化電位が1.0Vより貴であることが望ましい。

【0081】

本発明のインクジェット記録用インクの粘度は一般的に25 において1以上40 mPa・s以下、好ましくは1以上30 mPa・s以下、さらに好ましくは1以上20 mPa・s以下である。また、その表面張力は動的及び静的表面張力いずれも一般的に25 において20~100 mN/m、好ましくは20~70 mN/m、さらに好ましくは20~50 mN/mである。粘度及び表面張力は、種々の添加剤、例えば、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、褪色防止剤、防黴剤、防錆剤、分散剤及び界面活性剤を添加することによって、調整できる。

【0082】

本発明のインクジェット記録用インクセットは、フルカラーの画像形成に用いるものであるが、色調を整えるために、更にブラック色調インクを用いてもよい。適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げることができる。

【0083】

〔インクジェット記録方法〕

本発明のインクジェット記録方法は、前記インクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号

10

20

30

40

50

公報、同 8 - 2 7 6 9 3 号公報、同 2 - 2 7 6 6 7 0 号公報、同 7 - 2 7 6 7 8 9 号公報、同 9 - 3 2 3 4 7 5 号公報、特開昭 6 2 - 2 3 8 7 8 3 号公報、特開平 1 0 - 1 5 3 9 8 9 号公報、同 1 0 - 2 1 7 4 7 3 号公報、同 1 0 - 2 3 5 9 9 5 号公報、同 1 0 - 3 3 7 9 4 7 号公報、同 1 0 - 2 1 7 5 9 7 号公報、同 1 0 - 3 3 7 9 4 7 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。

【 0 0 8 4 】

画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与えたり耐候性を改善する目的からポリマーラテックス化合物を併用してもよい。ラテックス化合物を受像材料に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時であってもよく、したがって 10
添加する場所も受像紙中であっても、インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用しても良い。具体的には、特願 2 0 0 0 - 3 6 3 0 9 0 号、同 2 0 0 0 - 3 1 5 2 3 1 号、同 2 0 0 0 - 3 5 4 3 8 0 号、同 2 0 0 0 - 3 4 3 9 4 4 号、同 2 0 0 0 - 2 6 8 9 5 2 号の各明細書に記載された方法を好ましく用いることができる。

【 0 0 8 5 】

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における支持体は、L B K P、N B K P 等の化学パルプ、G P、P G W、R M P、T M P、C T M P、C M P、C G P 等の機械パルプ、D I P 等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来公知の顔料、バインダー、 20
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、支持体の厚みは 1 0 ~ 2 5 0 μm 、坪量は 1 0 ~ 2 5 0 g/m^2 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、T G 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（例えば、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。 30
ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例えば、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。

【 0 0 8 6 】

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、白色顔料が好ましく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、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、多孔性無機顔料が好ましく、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。 40

【 0 0 8 7 】

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シサイド、ポリアルキレンオキシ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 50

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、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0088】

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1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215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。

10

【0089】

前記耐水化剤は、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、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。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1~15質量%が好ましく、特に3~10質量%であることが好ましい。

20

【0090】

前記耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

30

【0091】

前記界面活性剤は、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62-173463号、同62-183457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（例えば、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、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57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。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。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

40

【0092】

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、水性バインダー、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、擬ペーナイト、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

50

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。

【0093】

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。

10

【0094】

インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バックコート層を含む）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コート層に添加しても、カールを防止することができる。

【0095】

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、 piezo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。

20

【0096】

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

30

【0097】

〔実施例1〕

（水性インクの調製）

下記の成分に脱イオン水を加え1リッターとした後、30～40で加熱しながら1時間攪拌した。その後KOH 10mol/LにてpH=9に調整し、平均孔径0.25μmのマイクロフィルターを用いて減圧濾過してライトマゼンタ用インク液を調製した。

<ライトマゼンタ用インク液組成>

・染料（T-1）	7.5 g/L	40
・ジエチレングリコール	150 g/L	
・尿素	37 g/L	
・グリセリン	130 g/L	
・トリエチレングリコールモノブチルエーテル		
130 g/L		
・トリエタノールアミン	6.9 g/L	
・ベンゾトリアゾール	0.08 g/L	
・サーフィノール465（界面活性剤 エアープロダクツジャパン製）	10.5 g/L	
・PROXEL XL2（殺菌剤 ICIジャパン製）	3.5 g/L	

【0098】

50

さらに染料種、添加剤を変えることにより、マゼンタインク、ライトシアンインク、シアンインク、イエローインク、ブラックインクを調整し、表1に示す濃度のインクセット101を作製した。

【0099】

【表1】

	ライトマゼンタ	マゼンタ	ライトシアン	シアン	イエロー	ブラック
染料 (g/l)	T-1 7.5	T-1 30.0	T-2 8.75	T-2 35.0	T-3 29.0	T-4 20.0 T-5 20.0 T-6 20.0 T-3 21.0
ジエチレングリコール (g/l)	150	110	200	130	160	20
尿素(g/l)	37	46	-	-	-	-
グリセリン(g/l)	130	160	150	180	150	120
トリエチレングリコールモノファンチルエーテル (g/l)	130	140	130	140	180	-
ジエチレングリコールモノファンチルエーテル (g/l)	-	-	-	-	-	230
2-ヒドロキシプロトン(g/l)	-	-	-	-	-	81
サーフィノール465(g/l)	10.5	10.0	9.8	10.5	-	-
サーフィノールSTG(g/l)	-	-	-	-	8.5	9.8
トリエタノールアミン (g/l)	6.9	7.0	6.0	6.3	0.9	17.9
ベンゾトリアゾール (g/l)	0.08	0.07	0.08	0.08	0.06	0.06
Proxel XL2(g/l)	3.5	1.5	1.1	1.2	1.5	1.1

【0100】

次にインクセット101のライトマゼンタ、マゼンタ、ライトシアン、シアン、イエロー、ブラックの各インクについて染料種を表2に従うように変更し、インクセット102-113を作製した。尚、染料を変更する場合、等モルづつ置き換えて使用することを基準とし、各インク液の透過濃度がインクセット101と同等となるように染料濃度を調整した。また、染料を併用する場合には等モルづつ使用した。

【0101】

【表2】

10

20

30

40

インクセット	ライトマゼンタ	マゼンタ	ライトシアン	シアン	イエロー	ブラック	備考
101	T-1	T-1	T-2	T-2	T-3	T-4,T-5 T-6,T-3	比較
102	T-7	T-1	C-8	C-8	T-3	T-4,T-5 T-6,T-3	//
103	T-1	T-1	C-8	C-8	Y-2 2	Bk-7	//
104	M-3 6	M-3 6	C-8	C-8	T-3	Bk-7	//
105	M-3 6	M-3 6	C-8	C-8	Y-2 2	T-4,T-5 T-6,T-3	//
106	M-3 6	M-3 6	C-8	C-8	Y-2 2	Bk-7	本 発 明
107	M-3 6	M-4 0	C-8	C-1	Y-2 2	Bk-9	//
108	M-3 4	M-3 6	C-1 8	C-1 8	Y-2	Bk-8	//
109	M-3 6	M-5 0	C-5 4	C-5 4	Y-3 4	Bk-9	//
110	M-3 6	M-1 2	C-5 4	C-8	Y-2 6	Bk-9	//
111	M-3 6	M-3 2	C-5 4	C-5 4	Y-3 6	Bk-7	//
112	M-3 6	M-8 0	C-5 4	C-5 4	Y-5 9	Bk-9	//
113	M-3 6	M-3 7	C-5 4	C-5 4	Y-5 8	Bk-1 5	//
114	M-3 6	M-3 6	C-8	C-8	Y-2 2	黒インク A	//

10

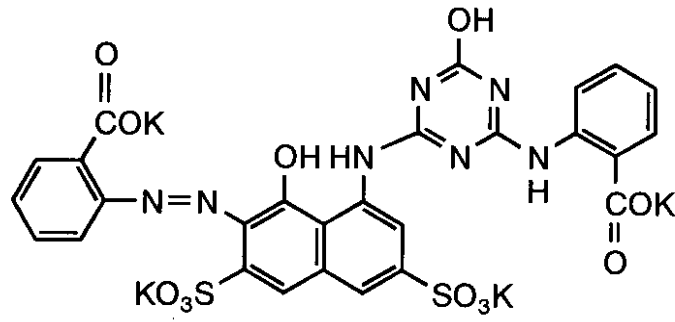
20

【 0 1 0 2 】

なお、表 1 及び 2 中の比較用の染料 T - 1 ~ T - 7 は下記の通りである。

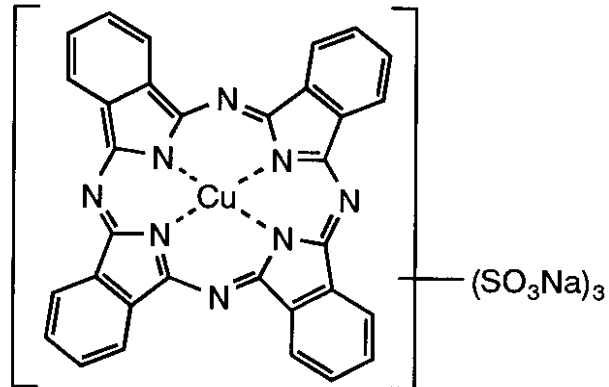
【 化 4 4 】

(T-1)



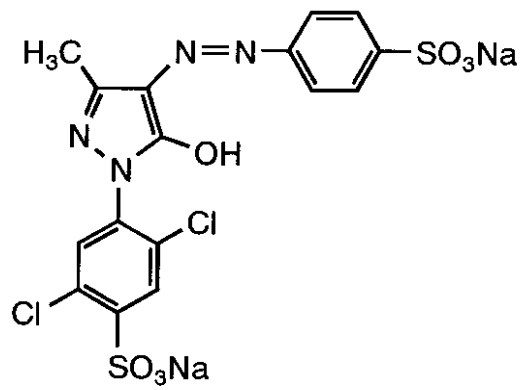
10

(T-2)



20

(T-3)

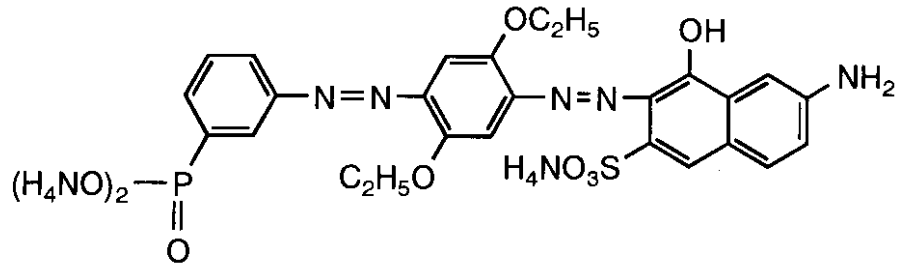


30

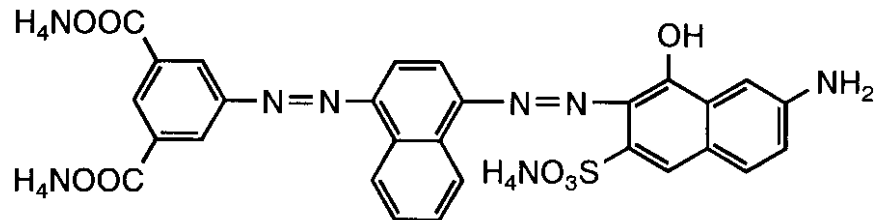
【 0 1 0 3 】

【 化 4 5 】

(T-4)

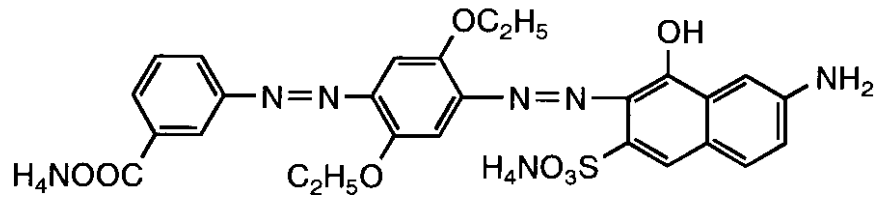


(T-5)



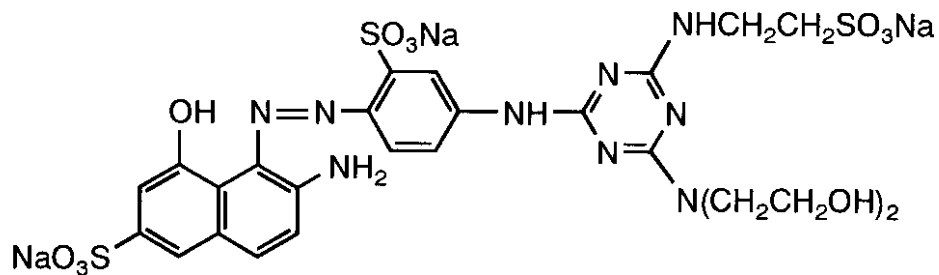
10

(T-6)



20

(T-7)



30

【 0 1 0 4 】

(画像記録及び評価)

インクセット101-113をインクジェットプリンターPM-770C(セイコーエプソン(株)製)のカートリッジに詰め、同機にてセイコーエプソン(株)製インクジェットペーパーPM写真用紙に画像および文字を印刷し、以下の評価を行った。

40

< 光堅牢性 >

印字直後の色度(a*1、 b*1)および明度(L1)をグレッグ社製SPM100-IIにて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用いてキセノン光(85000ルクス)を7日間照射したのち、再び色度(a*2、 b*2)、明度(L2)を測定し、光照射前後の色差(E)を以下の式に従い求め評価した。

$$E = \{ (a^*1 - a^*2)^2 + (b^*1 - b^*2)^2 + (L1 - L2)^2 \}^{1/2}$$

色差について反射濃度が1.0、1.3、1.6の3点にて評価し、いずれの濃度でも色差が5未満の場合をA、2点の濃度において色差が5未満の場合をB、1点の濃度において色差が5未満である場合をC、すべての濃度で5以上の場合をDとした。

【 0 1 0 5 】

50

< 熱堅牢性 >

80 条件下に6日間試料を保存する前後での色差を、光堅牢性と同様の方法により評価した。染料残存率について反射濃度が1.0、1.3、1.6の3点にて評価し、いずれの濃度でも色差が3未満の場合をA、2点の濃度において色差が3未満の場合をB、1点の濃度において色差が3未満である場合をC、すべての濃度で3以上の場合をDとした。

< 耐オゾン性 >

オゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に7日間試料を保存する前後での色差を、光堅牢性と同様の方法により評価した。染料残存率について反射濃度が1.0、1.3、1.6の3点にて評価し、いずれの濃度でも色差が10未満の場合をA、2点の濃度において色差が10未満の場合をB、1点の濃度において色差が10未満である場合をC、すべての濃度で10以上の場合をDとした。尚、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。

10

【0106】

【表3】

インクセット	耐光性	耐熱性	耐オゾン性
101	D	D	D
102	C	C	C
103	C	B	C
104	B	B	C
105	B	B	B
106	A	A	A
107	A	A	A
108	A	A	A
109	A	A	A
110	A	A	A
111	A	A	A
112	A	A	A
113	A	A	A
114	A	A	A

20

【0107】

表3に示される結果より、本発明のインク組成物を使用した場合、堅牢性について特に優れた性能を示すことがわかる。

なお、本発明において使用する受像紙を富士写真フイルム社製インクジェットペーパー画彩 写真仕上げ、キャノン社製PR101に変更した場合でも上記結果と同様の効果が見られる。

【0108】

〔実施例2〕

実施例1で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850(キャノン社製)に詰め、同機にて画像を富士写真フイルム製インクジェットペーパー画彩 写真仕上げにプリントし、実施例1と同様な評価を行なったところ、実施例1と同様な結果が得られた。また受像紙がエプソン社製PM写真用紙、キャノン社製PR101の場合でも同様の効果が見られた。

40

【0109】

〔実施例3〕

(黒インクの調製)

Bonjet Black CW-1(オリエント化学社製)を顔料濃度が10質量%とな

50

るように水で希釈した後、遠心分離処理（7,000 r.p.m.、30分）して、顔料分散液（顔料濃度8.3質量%）を得た。

【0110】

上記顔料分散体	50質量%
ジエチレングリコール	15質量%
尿素	5質量%
$C_4H_9(C_2H_4O)_2H$	2質量%
界面活性剤 （オリフィンE1010：日信化学社製）	1質量%
純水	27質量%

10

【0111】

上記の各成分を充分混合しながら、1規定の水酸化ナトリウム水溶液をpHが7.5となるまで滴下した。その後、1 μ mフィルターで加圧ろ過し、自己分散性顔料からなる黒インクAを調製した。

実施例1のインクセット106の黒インクを上記の自己分散性顔料を用いた黒インクAに換える以外は同様にしてインクセット114を調製し、実施例1と同様な印刷を行い評価した。結果を上記表3に示すが、黒染料として顔料を用いた場合でも、光やオゾン褪色により大きく色バランスが崩れないことがわかる。

【0112】

〔実施例4〕

20

実施例1のインクセット101から、ライトマゼンタ、マゼンタ、ライトシアン、シアン、イエローを以下の方法により調製した油溶性染料インクに変更し、インクセット201を調製した。

染料（M-26）8g、界面活性剤（花王製、商品名エマール20C）60gを、高沸点有機溶剤（S-1）6g、高沸点有機溶剤（S-2）10g、添加剤（A-1）1.0gおよび酢酸エチル50mL中に70にて溶解させた。この溶液に500mLの脱イオン水をマグネティックスターラーで撹拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。

次に、この粗粒分散物をマイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEXINC）にて60MPaの圧力で5回通過させることで微粒子化を行なった。さらに出来上がった乳化物をロータリ-エバポレーターにて酢酸エチルの臭気なくなるまで脱溶媒を行なった。

30

上記のようにして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール140g、グリセリン64g、および尿素などの添加剤を加えた後、脱イオン水を全体量が1リットルになるように加え、KOH 10mol/LにてpH=9に調整することにより表4の濃度に従うライトマゼンタインクを作成した。得られた乳化分散インクの体積平均粒子サイズをマイクロトラックUPA（日機装(株)製）を用いて測定したところ40nmであった。

さらに使用する染料の種類、量、高沸点有機溶剤の量および各種添加剤の種類、量を変更し、表4に示すインクセット201のマゼンタインク、ライトシアンインク、シアンインク、イエローインクを調製した。尚、表4に示すのは、溶剤蒸発後の最終組成物の組成である。

40

黒インクは実施例3に示した自己分散性顔料であるBonjet Black CW-1（オリエント化学社製）を用いた。

【0113】

【表4】

	ライトマゼンタ	マゼンタ	ライトシア	シア	イエロー
染料 (g/l)	M-26 5.00	M-26 20.0	C-26 11.2	C-26 44.6	Y-42 27.2
高沸点有機溶剤(g/l)	S-1 3.75 S-2 6.25	14.52 25.52	8.1 14.3	32.4 57.1	20.0 34.5
添加剤 A-1 (g/l)	0.625	2.5	1.2	4.8	3.2
エマール 20C(g/l)	38.0	120	46.5	186.0	150
ジエチレングリコール(g/l)	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5
グリセリン(g/l)	40	40	40	40	40
サーフィノール 465(g/l)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
トリエタノールアミン(g/l)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
ベンゾトリアゾール(g/l)	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
Proxel XL2(g/l)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
脱イオン水を加え 1 リッターとする。					
体積平均粒子サイズ	40nm	45nm	35nm	41nm	38nm

10

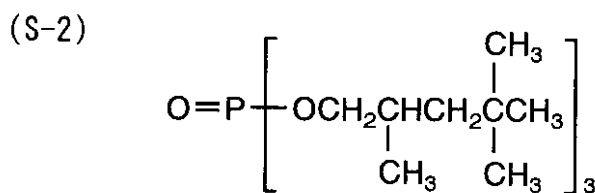
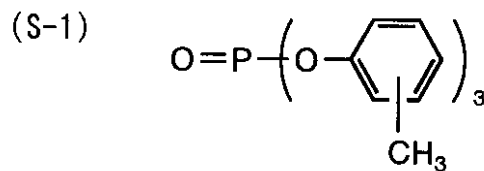
【0114】

なお、表 4 の溶剤 S - 1 及び 2、添加剤 A - 1 は、下記の通りである。

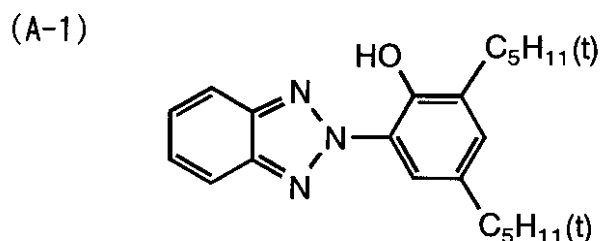
20

【0115】

【化 4 6】



30



40

【0116】

各インクについて、下記表 5 のように染料種を変更する以外は 201 と同様にして、インクセット 202 - 212 を作製した。染料を変更する場合、等モルづつ置き換えて使用することを基準とし、各インク液の透過濃度がインクセット 201 と同等になるように染料濃度を調節した。

【0117】

【表 5】

50

インレット	ライトマゼンタ	マゼンタ	ライトシア	シア	イエロー	備考
201	M-26	M-26	C-26	C-26	Y-42	本発明
202	M-28	M-28	C-26	C-26	Y-42	//
203	M-29	M-26	C-27	C-26	Y-42	//
204	M-31	M-31	C-26	C-26	Y-42	//
205	M-41	M-26	C-26	C-26	Y-42	//
206	M-26	M-26	C-32	C-26	Y-43	//
207	M-27	M-27	C-26	C-78	Y-43	//
208	M-26	M-26	C-76	C-84	Y-44	//
209	M-59	M-59	C-26	C-26	Y-45	//
210	T-8	T-8	C-26	C-26	T-9	比較例
211	T-10	T-10	C-26	C-26	T-9	//
212	T-8	T-8	T-11	T-11	T-9	//

10

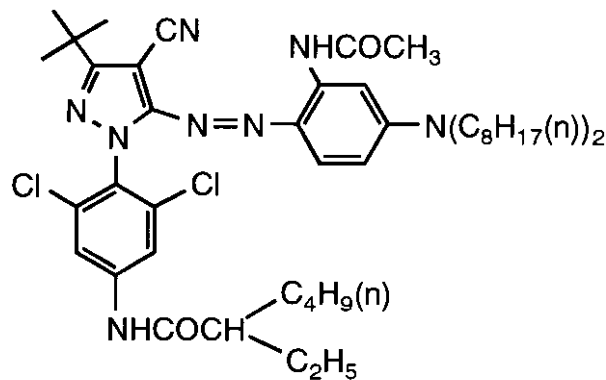
【0118】

なお、表5中の比較用の染料T-8～T-11は下記の通りである。

【0119】

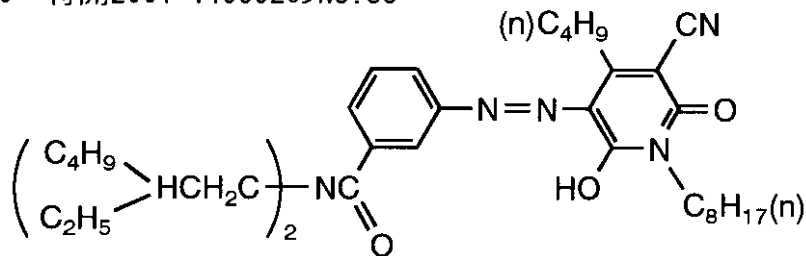
【化47】

T-8 特開2002-121440 化合物例 M-21



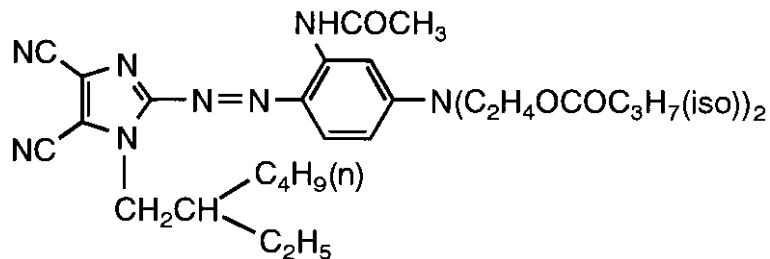
10

T-9 特開2001-146562のNo.83



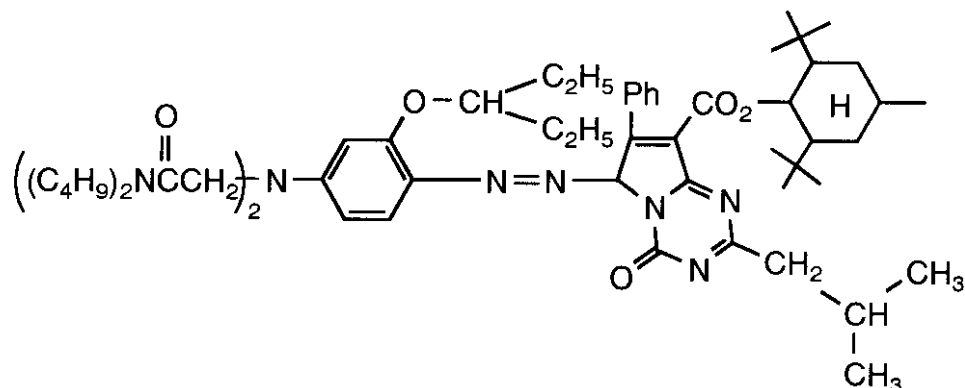
20

T-10 特開2001-40235の色素25



30

T-11 特開2002-20641の実施例12の化合物 36-(7)



40

【 0 1 2 0 】

次にインクセット201-209をインクジェットプリンターPM-770C(セイコーエプソン(株)製)のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フィルム製インクジェットペーパー画彩 写真仕上げに画像を印刷し、以下の評価を行った。実施例1のサンプル101についても同様な条件で評価した。

< 耐水性 >

得られた画像を60秒間脱イオン水に浸せきした後、画像の滲みを目視にて評価した。

まったく滲みが認められないものをA、すこし滲みが認められるものをB、許容できない

50

滲みであるものをCと評価した。

【0121】

画像堅牢性についてはグレーの印字サンプルを作製し、以下の評価を行った。＜光堅牢性（耐光性）＞

印字直後の色度（ a^*1 、 b^*1 ）および明度（ $L1$ ）をグレッグ社製SPM100-IIにて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用いてキセノン光（85000ルクス）を14日間照射したのち、再び色度（ a^*2 、 b^*2 ）、明度（ $L2$ ）を測定し、光照射前後の色差（ E ）を以下の式に従い求め評価した。

$$E = \{ (a^*1 - a^*2)^2 + (b^*1 - b^*2)^2 + (L1 - L2)^2 \}^{1/2}$$

色差について反射濃度が1.0, 1.3, 1.6の3点にて評価し、いずれの濃度でも色差が5未満の場合をA、2点の濃度において色差が5未満の場合をB、1点の濃度において色差が5未満である場合をC、すべての濃度で5以上の場合をDとした。

10

【0122】

＜熱堅牢性（耐熱性）＞

85条件下に6日間試料を保存する前後での色差を、光堅牢性と同様の方法により評価した。染料残存率について反射濃度が1.0, 1.3, 1.6の3点にて評価し、いずれの濃度でも色差が3未満の場合をA、2点の濃度において色差が3未満の場合をB、1点の濃度において色差が3未満である場合をC、すべての濃度で3以上の場合をDとした。

＜耐オゾン性＞

オゾンガス濃度が1.0ppmに設定されたボックス内に7日間試料を保存する前後での色差を、光堅牢性と同様の方法により評価した。染料残存率について反射濃度が1.0, 1.3, 1.6の3点にて評価し、いずれの濃度でも色差が10未満の場合をA、2点の濃度において色差が10未満の場合をB、1点の濃度において色差が10未満である場合をC、すべての濃度で10以上の場合をDとした。尚、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。

20

【0123】

【表6】

インセット	耐水性	耐光性	耐熱性	耐オゾン性
201	A	A	A	A
202	A	A	A	A
203	A	A	A	A
204	A	A	A	A
205	A	A	A	A
206	A	A	A	A
207	A	A	A	A
208	A	A	A	A
209	A	A	A	A
210	A	B	B	D
211	A	B	B	D
212	A	C	C	D
101	B	D	D	D

30

40

【0124】

表6に示される結果から、本発明のインク組成物を油溶性染料分散物として使用した場合、堅牢性について特に優れた性能を示すことがわかる。また、水溶性インクで問題である耐水性においても優れていることがわかる。

尚、本発明において使用する受像紙をエプソン社製PM写真用紙、キャノン社製PR10

50

1 に変更した場合でも上記結果と同様の効果が見られる。

【 0 1 2 5 】

〔実施例 5〕

実施例 4 で作製した同じインクを、インクジェットプリンター-BJ-F850 (キヤノン社製) に詰め、同機にて画像を富士写真フイルム製インクジェットペーパー画彩 写真仕上げにプリントし、実施例と同様な評価を行なったところ、実施例 3 と同様な結果が得られた。また受像紙がエプソン社製 P M 写真用紙、キヤノン社製 P R 1 0 1 の場合でも同様の効果が見られた。

【 0 1 2 6 】

【 発明の効果 】

本発明によれば、インクを構成する染料としてオゾン褪色を抜本的に解決できる特定構造のアゾ染料を用いることにより、オゾンガスに対する堅牢性に優れたカラー着色画像を与えるインクジェット記録用インクが提供され、しかも色再現性に優れ、光堅牢性も高い画像を形成することができるインクジェット記録用インクセット及びインクジェット記録方法が提供される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 B 29/42 (2006.01) C 0 9 B 29/42 B
C 0 9 B 29/46 (2006.01) C 0 9 B 29/46
C 0 9 B 31/143 (2006.01) C 0 9 B 31/143
C 0 9 B 33/16 (2006.01) C 0 9 B 33/16

(72)発明者 原田 徹
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 茅野 智裕
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 天野 宏樹

(56)参考文献 特開2002-220556(JP,A)
特開2002-192828(JP,A)
特開2002-121451(JP,A)
特開2002-053777(JP,A)
特開2001-316606(JP,A)
特開2001-098179(JP,A)
米国特許第06187084(US,B1)
特開2000-355668(JP,A)
国際公開第99/050363(WO,A1)
特開平11-158424(JP,A)
特開平11-140359(JP,A)
国際公開第97/016496(WO,A1)
特開2003-238865(JP,A)
特開2003-128953(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C09D11

CA(STN)

REGISTRY(STN)