

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-1881

(P2008-1881A)

(43) 公開日 平成20年1月10日(2008.1.10)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/00 (2006.01)	C09D 11/00	2C056
B41M 5/00 (2006.01)	B41M 5/00 E	2H186
C09B 31/153 (2006.01)	C09B 31/153 C L A	4J039
C09B 33/22 (2006.01)	C09B 33/22	
C09B 33/26 (2006.01)	C09B 33/26	

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 121 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-286022 (P2006-286022)	(71) 出願人	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
(22) 出願日	平成18年10月20日 (2006.10.20)	(74) 代理人	100108589 弁理士 市川 利光
(31) 優先権主張番号	特願2005-306439 (P2005-306439)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(32) 優先日	平成17年10月20日 (2005.10.20)	(74) 代理人	100132986 弁理士 矢澤 清純
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	東條 薫 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2006-145475 (P2006-145475)	(72) 発明者	中野 良一 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内
(32) 優先日	平成18年5月25日 (2006.5.25)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク組成物、インクセット、並びに記録方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】優れた黒色調と高濃度の印刷が可能となり、かつ、画像堅牢性に優れた、インクジェット用黒インク組成物、それを含有してなるインクセット並びにそれらを用いたインクジェット記録方法を提供すること。

【解決手段】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、該水溶性染料の少なくとも1種が特定構造を有するジスアゾ化合物及びその塩、または少なくとも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からなる群から選ばれることを特徴とするインク組成物。前記インク組成物を少なくとも1種含むインクセット。前記インク組成物を記録媒体上に付与して記録することを特徴とする記録方法。前記インクセ

ットを記録装置に装填し、記録装置から記録媒体上にインクを付与して記録する記録方法。

【選択図】なし

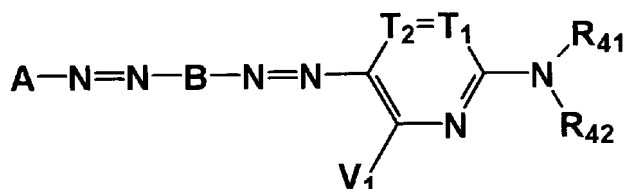
【特許請求の範囲】

【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 ~ 700 nm である水溶性染料を少なくとも 2 種含有するインク組成物であって、該水溶性染料の少なくとも 1 種が一般式 (L-1) で表される化合物及びその塩、または少なくとも 1 つのヒドロキシ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からなる群から選ばれることを特徴とするインク組成物。

【化 1】

一般式 (L-1) :



10

一般式 (L-1) 中、A、B は、各々独立に、置換されていてもよい芳香族基または置換されていてもよいヘテロ環基を表す (A は一価の基であり、B は二価の基である)。

T₁ および T₂ は、各々 =CR₄₃ - および -CR₄₄ = を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が =CR₄₃ - または -CR₄₄ = を表す。

20

V₁、R₄₃ および R₄₄ 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、またはスルホ基を表し、各基は更に置換されていても良い。R₄₁、R₄₂、R₄₃ 及び R₄₄ 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、R₄₁、R₄₂ が同時に水素原子であることはない。また、R₄₃ と R₄₁、あるいは R₄₁ と R₄₂ が結合して 5 乃至 6 員環を形成しても良い。ただし、一般式 (L-1) は少なくともひとつのイオン性親水性基を含む。

30

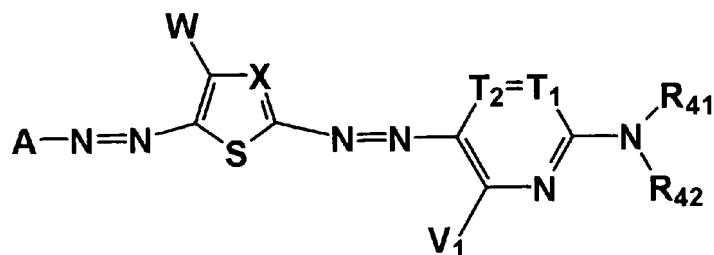
【請求項 2】

前記一般式 (L-1) で表される化合物が、下記一般式 (L-2) で表される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。

40

【化2】

一般式 (L-2):



10

一般式 (L-2) 中、X は、N 原子または =C W₁ - を表す。W₁ は、ハメットの置換基定数 p 値が 0.20 以上の電子吸引性基を表す。A、V₁、T₁、T₂、R₄₁ 及び R₄₂ は、前記一般式 (L-1) 中の A、V₁、T₁、T₂、R₄₁ 及び R₄₂ と同義である。

W は、前記一般式 (L-1) 中の V₁ と同義である。

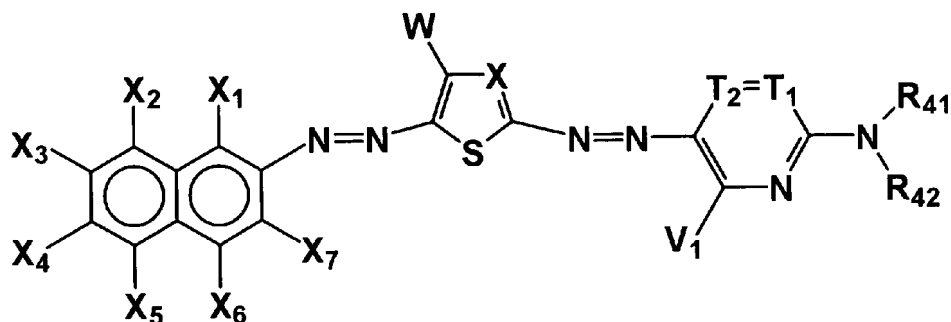
【請求項3】

前記一般式 (L-2) で表される化合物が、下記一般式 (L-3) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のインク組成物。

20

【化3】

一般式 (L-3):



30

一般式 (L-3) 中、V₁、W、X、T₁、T₂、R₄₁ 及び R₄₂ は、前記一般式 (L-2) 中の V₁、W、X、T₁、T₂、R₄₁ 及び R₄₂ と同義である。X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆ 及び X₇ は、一価の基を表す。

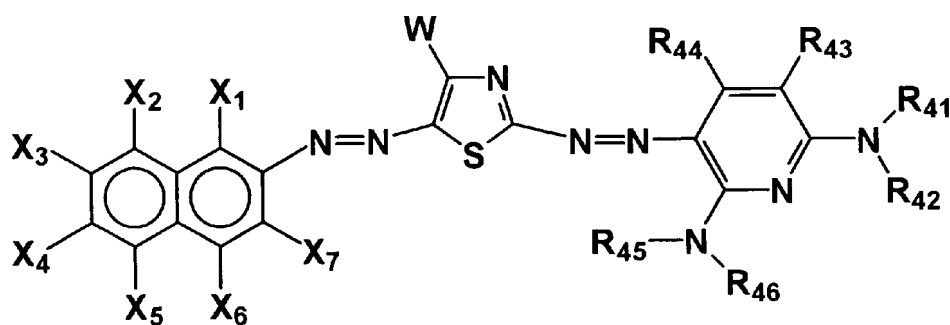
【請求項4】

前記一般式 (L-1) で表される化合物と、下記一般式 (L-4) で表される化合物とを互いに構造の異なる少なくとも 1 種ずつ含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のインク組成物。

40

【化 4】

一般式 (L-4):



10

一般式 (L-4) 中、R₄₃ は前記一般式 (L-1) 中の R₄₃ と同義である。R₄₄ は、前記一般式 (L-1) 中の R₄₄ と同義である。R₄₅、R₄₆ は、前記一般式 (L-1) 中の R₄₁ 及び R₄₂ と同義である。R₄₁ 及び R₄₂ は、前記一般式 (L-1) 中の R₄₁ 及び R₄₂ と同義である。

W は、前記一般式 (L-1) 中の V₁ と同義である。X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆ 及び X₇ は一価の基を表す。

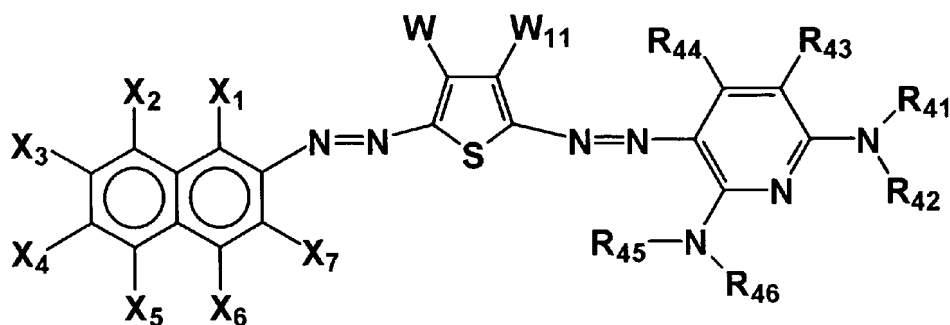
【請求項 5】

20

前記一般式 (L-1) で表される化合物と、下記一般式 (L-5) で表される化合物とを互いに構造の異なる少なくとも 1 種ずつ含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のインク組成物。

【化 5】

一般式 (L-5):



30

一般式 (L-5) 中、R₄₃ は前記一般式 (L-1) 中の R₄₃ と同義である。R₄₄ は、前記一般式 (L-1) 中の R₄₄ と同義である。R₄₅、R₄₆ は、前記一般式 (L-1) 中の R₄₁ 及び R₄₂ と同義である。R₄₁ 及び R₄₂ は、前記一般式 (L-1) 中の R₄₁ 及び R₄₂ と同義である。W は、前記一般式 (L-1) 中の V₁ と同義である。W₁₁ は、ハメットの置換基定数 p 値が 0.20 以上の電子吸引性基を表す。X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆ 及び X₇ は一価の基を表す。

40

【請求項 6】

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が有するアゾ基の数が 5 つ以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のインク組成物

【請求項 7】

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が、スルホ基を 1 つ以上、カルボキシル基を 1 つ以上、またはスルホ基を 1 つ以上かつカルボキシル基を 1 つ以上含有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記

50

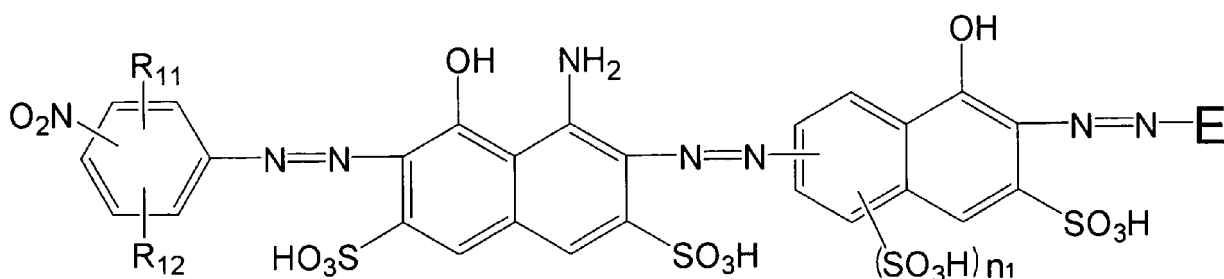
載のインク組成物。

【請求項 8】

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が一般式 (L - 6)、(L - 6 a)、(L - 7) 及び (L - 8) で表される化合物及びその塩からなる群から選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のインク組成物。

【化 6】

一般式 (L - 6) :



10

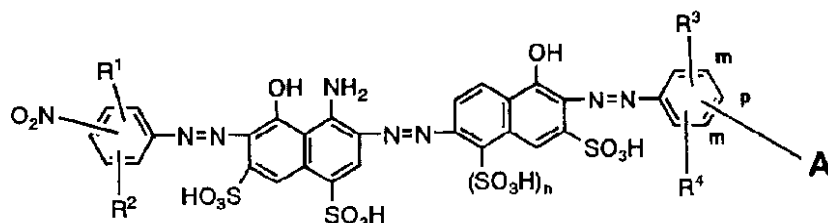
一般式 (L - 6) 中、 R_{11} 及び R_{12} は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基、アルキル基若しくはフェニル基で置換されても良いスルファモイル基、リン酸基、ニトロ基、アシル基、ウレイド基、ヒドロキシル基若しくは炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基で置換されても良い炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、ヒドロキシル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、スルホ基若しくはカルボキシル基で置換されても良い炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基またはアシルアミノ基であり、E はフェニル基またはナフチル基を示し、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基、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 のアルコキシ基またはアシルアミノ基によって置換されていても良い。 n_1 は 0 又は 1 である。

20

30

一般式 (L - 6 a) :

【化 7】



40

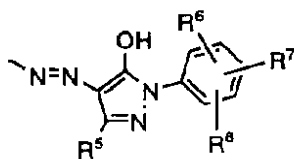
一般式 (L - 6 a) 中、A は下記式 (L - 6 a - 1) を表し、A の置換位置はアゾ基に対して m - 位又は p - 位であり、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して水素原子；ハロゲン原子；シアノ基；カルボキシル基；スルホ基；スルファモイル基；N - アルキルアミノスルホニル基；N - フェニルアミノスルホニル基；ホスホ基；ニトロ基；アシル基；ウレイド基；ヒドロキシル基若しくは炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基で置換されても良い炭素数 1 ~ 4 のアルキル基；ヒドロキシル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、スルホ基若しくはカルボキシル基で置換されても良い炭素数 1 ~ 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^3

50

及び R^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 は 0 又は 1 である。

一般式 (L - 6 a - 1)

【化 8】



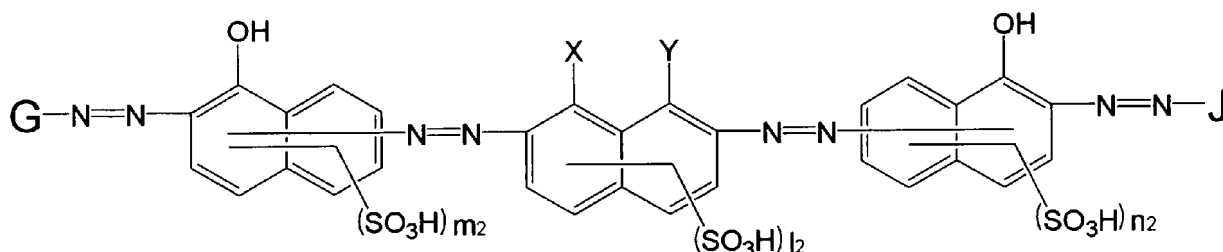
10

式 (L - 6 a - 1) 中、 R^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またはフェニル基を表し、 R^6 、 R^7 及び R^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。

20

【化 9】

一般式 (L - 7) :

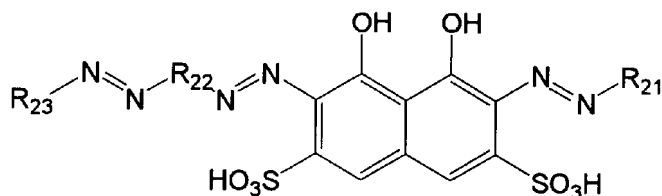


30

一般式 (L - 7) 中、 G 及び J 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 、 Y の一方はヒドロキシル基、他方はアミノ基であり、 l_2 、 m_2 及び n_2 は 1 又は 2 を表す。

【化 10】

一般式 (L - 8) :



40

前記一般式 (L - 8) 中、 R_{21} は置換基を有するフェニル基または置換基を有するナフチル基を表し、 R_{22} は置換基を有するフェニレン基または置換基を有するナフチレン基を表し、 R_{23} 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。さらに前記 R_{21} ~ R_{23} 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、置換基を有する炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、置換基を有する炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基

50

、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。

【請求項 9】

水溶媒における吸収スペクトルの極大波長が 550 ~ 700 nm である水溶性染料を少なくとも 2 種含有するインク組成物であって、前記水溶性染料として請求項 1 記載の一般式 (L-1)、請求項 2 記載の一般式 (L-2)、請求項 3 記載の一般式 (L-3)、請求項 4 記載の一般式 (L-4)、または請求項 5 記載の一般式 (L-5) で表される化合物の少なくとも 1 種と、請求項 8 記載の一般式 (L-6)、(L-6a)、(L-7) または (L-8) で表される化合物の少なくとも 1 種とを含有することを特徴とするインク組成物。

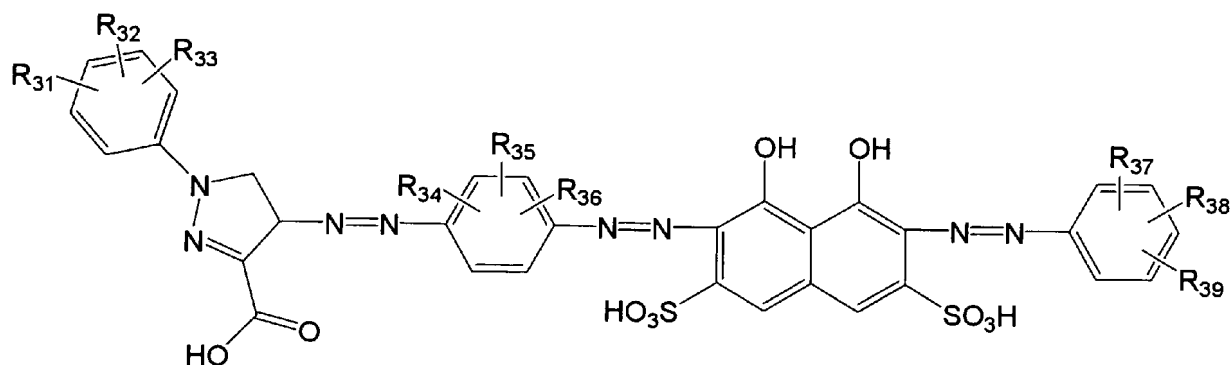
10

【請求項 10】

前記一般式 (L-8) で表される化合物が一般式 (L-9) で表される化合物であることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載のインク組成物。

【化 11】

一般式 (L-9) :



20

一般式 (L-9) 中、 $R_{31} \sim R_{39}$ 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。

【請求項 11】

水溶媒における吸収スペクトルの極大波長が 400 nm ~ 520 nm である水溶性染料を少なくとも 1 種含有することを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のインク組成物。

30

【請求項 12】

水溶媒における吸収スペクトルの極大波長が 400 nm ~ 520 nm である前記水溶性染料を 0.1 ~ 4 質量% 含有することを特徴とする請求項 11 に記載のインク組成物。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載のインク組成物を少なくとも 1 種含むことを特徴とするインクセット。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載のインク組成物を記録媒体上に付与して記録することを特徴とする記録方法。

40

【請求項 15】

請求項 13 に記載のインクセットを記録装置に装填し、記録装置から記録媒体上にインクを付与して記録することを特徴とする記録方法。

【請求項 16】

インクジェットノズルよりインク組成物を記録媒体上に吐出させて記録することを特徴とする、請求項 14 または 15 に記載の記録方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、インク組成物、インクセット、記録方法に関し、特に高堅牢で高濃度の画像を形成することができるインク組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、コンピュータの普及に伴い、インクジェットプリンタがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。

インクジェット記録方法には、 piezo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。これらのインクジェット記録用インク組成物としては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶解型）インクが用いられる。これらのインクのうち、製造、取り扱い性・臭気・安全性等の点から水性インクが主流となっている。

10

【0003】

これらの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が高いこと、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、空気、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、さらには、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。

20

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トリスアゾ色素やテトラキスアゾ色素が検討されており、特許文献1～4などが提案されているが、特にガス、光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。

【0005】

発明者らは、これまで、良好な色相を有し堅牢な染料について検討を進め、インクジェット用染料として優れたものの開発を進めてきた。この中で我々は、特許文献5に記載されているように、画像の堅牢性を向上させるためには会合性の高い染料を使用することが有効であることがわかった。

30

【0006】

しかしながら、会合性の染料を使用した場合、高濃度部でブロンズ（異常光沢）が起こりやすいことや、会合性でない染料と比較して画像濃度が低くなる事などの問題があることがわかった。

【0007】

【特許文献1】特開2005-220211号公報

40

【特許文献2】特開2004-285351号公報

【特許文献3】特開2005-2271号公報

【特許文献4】国際出願公開WO03/106572号パンフレット

【特許文献5】特開2005-162823号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明が解決しようとする課題は、優れた黒色調と高濃度の印刷が可能となり、かつ、画像堅牢性に優れ、ブロンズ光沢を抑制する共ににじみのない、退色バランスの優れた、インクジェット用黒インク組成物、それを含有してなるインクセット並びにそれらを用い

50

たインクジェット記録方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

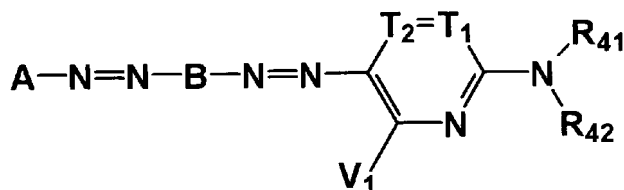
【0009】

(1) 水溶媒における吸収スペクトルの極大波長が550～700nmである水溶性染料を少なくとも2種含有するインク組成物であって、該水溶性染料の少なくとも1種が一般式(L-1)で表される化合物及びその塩、または少なくとも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からなる群から選ばれることを特徴とするインク組成物。

【0010】

【化1】

一般式(L-1):



10

【0011】

一般式(L-1)中、A、Bは、各々独立に、置換されていてもよい芳香族基または置換されていてもよいヘテロ環基を表す(Aは一価の基であり、Bは二価の基である)。

20

T₁およびT₂は、各々=C R_{4 3}-および-C R_{4 4}=を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が=C R_{4 3}-または-C R_{4 4}=を表す。

V₁、R_{4 3}およびR_{4 4}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、またはスルホ基を表し、各基は更に置換されていても良い。R_{4 1}、R_{4 2}、R_{4 3}及びR_{4 4}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_{4 1}、R_{4 2}が同時に水素原子であることはない。また、R_{4 3}とR_{4 1}、あるいはR_{4 1}とR_{4 2}が結合して5乃至6員環を形成しても良い。ただし、一般式(L-1)は少なくともひとつのイオン性親水性基を含む。

30

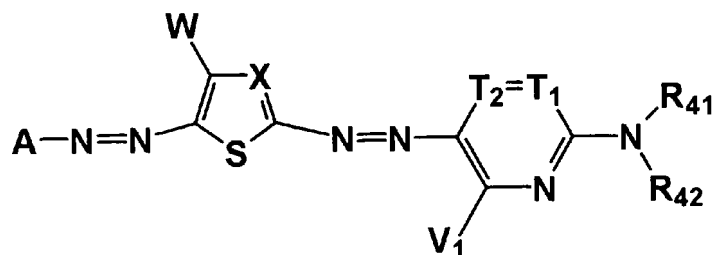
40

(2) 前記一般式(L-1)で表される化合物が、下記一般式(L-2)で表される化合物であることを特徴とする前記(1)に記載のインク組成物。

【0012】

【化2】

一般式 (L-2):



10

【0013】

一般式 (L-2) 中、X は、N 原子または =C W₁ - を表す。W₁ は、ハメットの置換基定数 p 値が 0.20 以上の電子吸引性基を表す。A、V₁、T₁、T₂、R₄₁ 及び R₄₂ は、前記一般式 (L-1) 中の A、V₁、T₁、T₂、R₄₁ 及び R₄₂ と同義である。W は、前記一般式 (L-1) 中の V₁ と同義である。

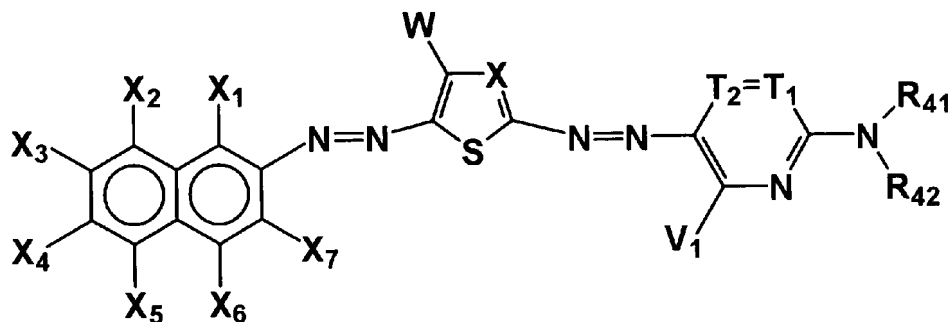
(3) 前記一般式 (L-2) で表される化合物が、下記一般式 (L-3) で表される化合物であることを特徴とする前記 (1) または (2) に記載のインク組成物。

【0014】

20

【化3】

一般式 (L-3):



30

【0015】

一般式 (L-3) 中、V₁、W、X、T₁、T₂、R₄₁ 及び R₄₂ は、前記一般式 (L-2) 中の V₁、W、X、T₁、T₂、R₄₁ 及び R₄₂ と同義である。X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆ 及び X₇ は、一価の基を表す。

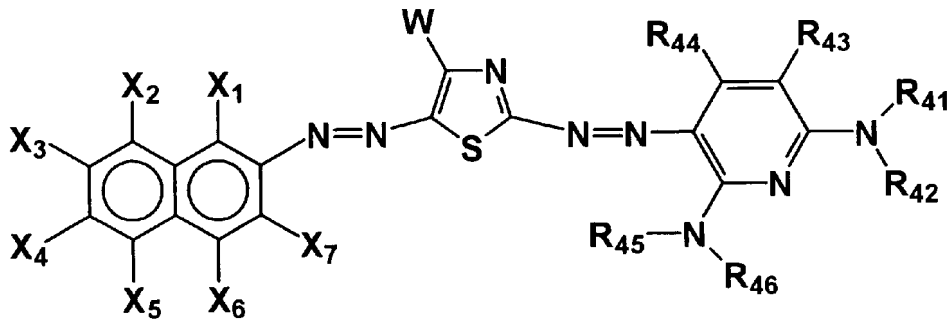
(4) 前記一般式 (L-1) で表される化合物と、下記一般式 (L-4) で表される化合物とを互いに構造の異なる少なくとも 1 種ずつ含有することを特徴とする前記 (1) ~ (3) のいずれかに記載のインク組成物。

40

【0016】

【化4】

一般式(L-4):



10

【0017】

一般式(L-4)中、R₄₃は前記一般式(L-1)中のR₄₃と同義である。R₄₄は、前記一般式(L-1)中のR₄₄と同義である。R₄₅、R₄₆は、前記一般式(L-1)中のR₄₁及びR₄₂と同義である。R₄₁及びR₄₂は、前記一般式(L-1)中のR₄₁及びR₄₂と同義である。

Wは、前記一般式(L-1)中のV₁と同義である。X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆及びX₇は一価の基を表す。

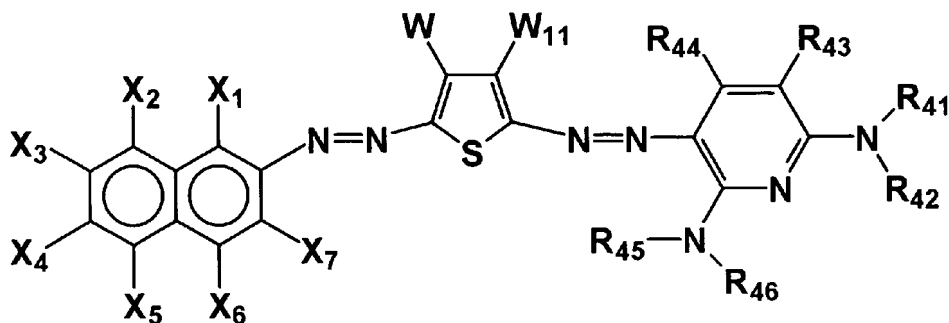
(5)前記一般式(L-1)で表される化合物と、下記一般式(L-5)で表される化合物とを互いに構造の異なる少なくとも1種ずつ含有することを特徴とする前記(1)~(3)のいずれかに記載のインク組成物。

20

【0018】

【化5】

一般式(L-5):



30

【0019】

一般式(L-5)中、R₄₃は前記一般式(L-1)中のR₄₃と同義である。R₄₄は、前記一般式(L-1)中のR₄₄と同義である。R₄₅、R₄₆は、前記一般式(L-1)中のR₄₁及びR₄₂と同義である。R₄₁及びR₄₂は、前記一般式(L-1)中のR₄₁及びR₄₂と同義である。Wは、前記一般式(L-1)中のV₁と同義である。W₁₁は、ハメットの置換基定数p値が0.20以上の電子吸引性基を表す。X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆及びX₇は一価の基を表す。

40

(6)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が有するアゾ基の数が5つ以下であることを特徴とする前記(1)~(5)のいずれかに記載のインク組成物

(7)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が、スルホ基を1つ以上、カルボキシル基を1つ以上、またはスルホ基を1つ以上かつカルボキシル基を1つ以上含有することを特徴とする前記(1)~(6)のいずれかに記載のインク組成物。

(8)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

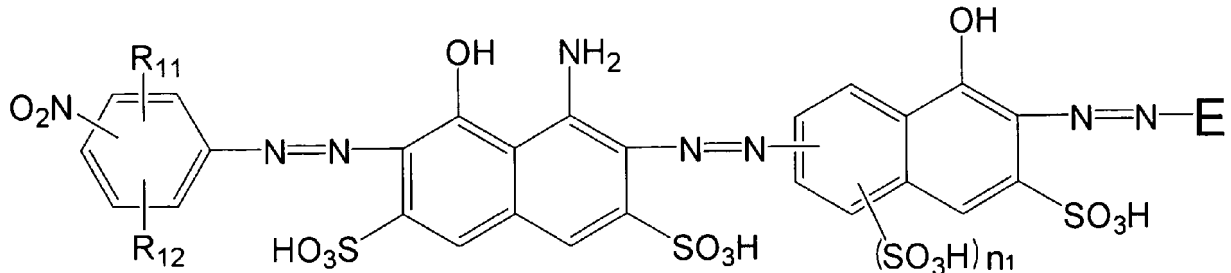
50

有する化合物が一般式 (L - 6)、(L - 6 a)、(L - 7) 及び (L - 8) で表される化合物及びその塩からなる群から選ばれる化合物であることを特徴とする前記 (1) ~ (7) のいずれかに記載のインク組成物。

【 0 0 2 0 】

【 化 6 】

一般式 (L - 6) :



10

【 0 0 2 1 】

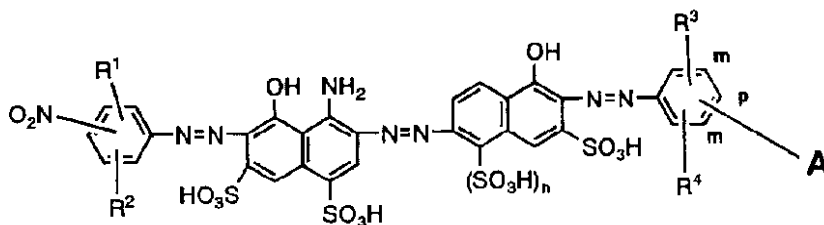
一般式 (L - 6) 中、 R_{11} 及び R_{12} は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基、アルキル基若しくはフェニル基で置換されても良いスルファモイル基、リン酸基、ニトロ基、アシル基、ウレイド基、ヒドロキシル基若しくは炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基で置換されても良い炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、ヒドロキシル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、スルホ基若しくはカルボキシル基で置換されても良い炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基またはアシルアミノ基であり、E はフェニル基またはナフチル基を示し、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基、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 のアルコキシ基またはアシルアミノ基によって置換されていても良い。 n_1 は 0 又は 1 である。

20

【 0 0 2 2 】

一般式 (L - 6 a) :

【 化 7 】



30

【 0 0 2 3 】

一般式 (L - 6 a) 中、A は下記式 (L - 6 a - 1) を表し、A の置換位置はアゾ基に対して m - 位又は p - 位であり、 R^1 及び R^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^3 及び R^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

40

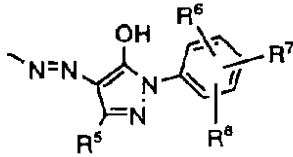
50

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 は 0 又は 1 である。

【 0 0 2 4 】

一般式 (L - 6 a - 1)

【 化 8 】



10

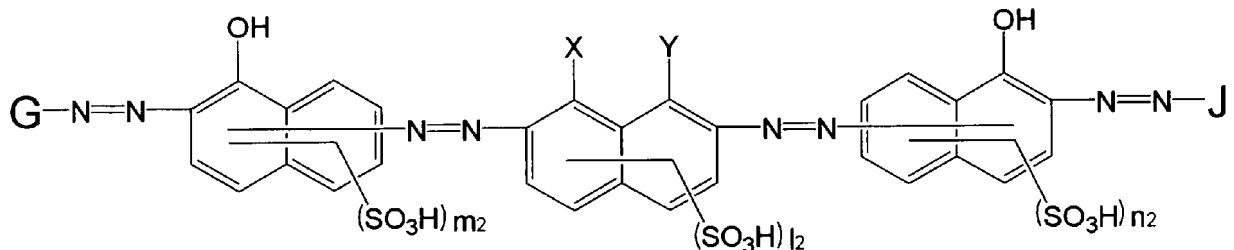
【 0 0 2 5 】

式 (L - 6 a - 1) 中、R⁵ 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またはフェニル基を表し、R⁶、R⁷ 及び R⁸ 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。

【 0 0 2 6 】

【 化 9 】

一般式 (L - 7) :



20

【 0 0 2 7 】

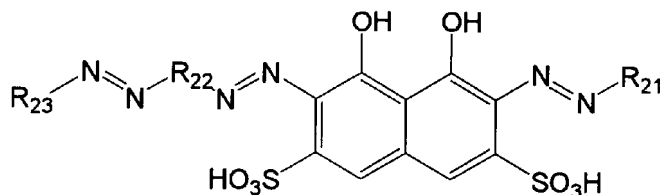
一般式 (L - 7) 中、G 及び J はそれぞれ独立に置換されていても良いフェニル基、ナフチル基、アゾ基に炭素原子で結合する 5 員又は 6 員の芳香族ヘテロ環基を表し、各々の成分にはそれぞれ少なくとも 1 つ以上のカルボキシル基又はスルホ基を含む。X、Y の一方はヒドロキシル基、他方はアミノ基であり、l₂、m₂ 及び n₂ は 1 又は 2 を表す。

30

【 0 0 2 8 】

【 化 1 0 】

一般式 (L - 8) :



40

【 0 0 2 9 】

前記一般式 (L - 8) 中、R₂₁ は置換基を有するフェニル基または置換基を有するナフチル基を表し、R₂₂ は置換基を有するフェニレン基または置換基を有するナフチレン基を表し、R₂₃ 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。さらに前記 R₂₁ ~ R₂₃ における前記置換基は独立して、OH、SO₃H、PO₃H₂、CO₂H、NO₂、NH₂、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、置換基を有する炭素数 1 ~ 4

50

のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、置換基を有する炭素数1~4のアルコキシ基、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。

(9) 水溶媒における吸収スペクトルの極大波長が550~700nmである水溶性染料を少なくとも2種含有するインク組成物であって、前記水溶性染料として前記(1)記載の一般式(L-1)、前記(2)記載の一般式(L-2)、前記(3)記載の一般式(L-3)、前記(4)記載の一般式(L-4)、または前記(5)記載の一般式(L-5)で表される化合物の少なくとも1種と、前記(8)記載の一般式(L-6)、(L-6a)、(L-7)または(L-8)で表される化合物の少なくとも1種とを含有することを特徴とするインク組成物。

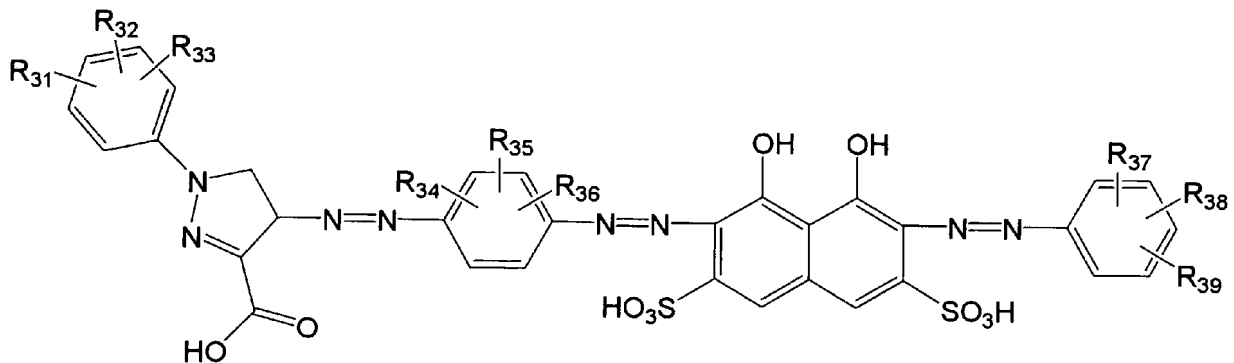
10

(10) 前記一般式(L-8)で表される化合物が一般式(L-9)で表される化合物であることを特徴とする前記(8)または(9)に記載のインク組成物。

【0030】

【化11】

一般式(L-9):



20

【0031】

一般式(L-9)中、 $R_{31} \sim R_{39}$ 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。

(11) 水溶媒における吸収スペクトルの極大波長が400nm~520nmである水溶性染料を少なくとも1種含有することを特徴とする前記(1)~(10)のいずれかに記載のインク組成物。

30

(12) 水溶媒における吸収スペクトルの極大波長が400nm~520nmである前記水溶性染料を0.1~4質量%含有することを特徴とする前記(11)項に記載のインク組成物。

(13) 前記(1)~(12)項のいずれかに記載のインク組成物を少なくとも1種含むことを特徴とするインクセット。

(14) 前記(1)~(12)のいずれかに記載のインク組成物を記録媒体上に付与して記録することを特徴とする記録方法。

(15) 前記(12)に記載のインクセットを記録装置に装填し、記録装置から記録媒体上にインクを付与して記録することを特徴とする記録方法。

40

(16) インクジェットノズルよりインク組成物を記録媒体上に吐出させて記録することを特徴とする、前記(14)または(15)に記載の記録方法。

【発明の効果】

【0032】

本発明のインクは、光及びオゾンガスなどに対して堅牢であるために、画像の経時での保存性に優れると共に、高濃度の画像を得ることができる。

また、本発明のインクは耐候性に優れ、かつ色相の安定性に優れた高濃度の画像を提供することができる。

更に、本発明のインクはブロンズ光沢を抑制する共ににじみのない、退色バランスの優

50

れた高濃度の画像を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

以下、本発明についてより詳細に説明する。

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である該水溶性染料（以下、水溶性長波染料Lと記す。）を少なくとも2種含有し、該水溶性染料の少なくとも1種が一般式（L-1）で表される化合物及びその塩、または少なくとも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からなる群から選ばれることを特徴とする。本発明のインク組成物は、黒インクとして好ましく用いられる。

10

【0034】

（水溶性長波染料L）

本発明において水溶性長波染料Lとは、水溶媒における吸収スペクトルの極大（吸収極大）が550～700nmであることを特徴とする。水溶性長波染料Lの水溶媒における吸収スペクトルの極大（吸収極大）は、560～680nmにあることが好ましく、570～650nmにあることが更に好ましい。また、それらの吸収スペクトルは可視域で幅広い吸収を有することが好ましく、その色相はマゼンタやシアンなどの鮮やかな色相ではなく黒色であることが好ましい。その吸収スペクトルの半値幅は100nm以上（好ましくは120～500nm、更に好ましくは120～350nm）であることが好ましい。ここで、水溶媒とは水を主溶媒とし、水混和性有機溶剤を適度に含んでもよい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1cm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、後述の水溶性長波染料Sについても同様である。

20

前記水溶性長波染料L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、本発明の水溶性長波染料L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により所望の吸収極大およ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。なお、本発明において、前記水溶性長波染料L（以下、「長波染料L」とも記す。）として前記吸収スペクトルを満たすものであれば、互いに構造の異なる化合物を併用しても差し支えないことは明らかである。更に本発明は、前記吸収スペクトル特性を示す長波染料L以外の染料を併用してもかまわない。

30

【0035】

さらに、長波染料Lとしては、会合性を有し、物理的に反応を抑制できる性質を有するものが更に好ましい。

染料が会合状態であるかどうかについては、染料濃度を変化させて可視吸収スペクトルを測定し、その吸収極大波長、モル吸光係数および波形の変化を調べることで染料が会合性を有するかどうかを判断し、それらの溶液物性と受像材料上での染料の吸収スペクトルとの比較から容易に判断できる。

具体的には、特開2004-307831号で定義されている、0.1mmol/l染料水溶液を光路長1cmのセルを使用して測定した可視域吸収の極大波長におけるモル吸光係数（1）と、0.2mol/l水溶液を光路長5μmの液晶セルを使用して測定した時のモル吸光係数（2）の間で、 $1/2 > 1.2$ の関係が成り立つ染料が好ましい。

40

【0036】

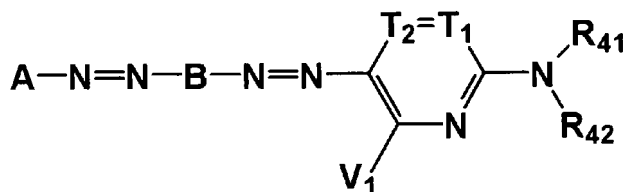
本発明では、長波染料Lとして以下の一般式（L-1）で表される化合物及びその塩、または少なくとも1つのヒドロキシル基で置換されたナフタレン環と3つ以上のアゾ基を有する化合物からなる群から選ばれる化合物を少なくとも一種含有することを特徴とする。

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。

【0037】

【化 1 2】

一般式(L-1):



10

【0038】

一般式(L-1)中、A、Bは、各々独立に、置換されていてもよい芳香族基または置換されていてもよいヘテロ環基を表す(Aは一価の基であり、Bは二価の基である)。

T₁およびT₂は、各々=C R_{4 3}-および-C R_{4 4}=を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が=C R_{4 3}-または-C R_{4 4}=を表す。

V₁、R_{4 3}およびR_{4 4}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、またはスルホ基を表し、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_{4 1}、R_{4 2}、R_{4 3}及びR_{4 4}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_{4 1}、R_{4 2}が同時に水素原子であることはない。また、R_{4 3}とR_{4 1}、あるいはR_{4 1}とR_{4 2}が結合して5乃至6員環を形成しても良い。

20

30

【0039】

本発明の前記一般式(L-1)について詳細に説明する。

【0040】

一般式(L-1)において、好ましいAは、置換されていてもよい一価の芳香族基または置換されていてもよい一価のヘテロ環基が挙げられ、更に詳しくは置換されたフェニル基、置換されたナフチル基、置換または無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でもイオン性親水性基で置換されたフェニル基、ナフチル基、置換基を有する5~6員の含窒素ヘテロ環が好ましく、特にスルホ基(それらの塩を含む)、カルボキシル基(それらの塩を含む)で置換されたフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に2つ以上のスルホ基(それらの塩を含む)、カルボキシル基(それらの塩を含む)で置換されたフェニル基、ナフチル基が好ましく、2または3個のスルホ基(それらの塩を含む)で置換されたナフチル基が最も好ましい。

40

【0041】

一般式(L-1)中、Bは、置換されていてもよい二価の芳香族基または置換されていてもよい二価のヘテロ環基が挙げられ、更に詳しくは置換基を有する5~6員ヘテロ環基

50

が好ましく、その中でも置換基を有する5員ヘテロ環基が好ましい。5～6員ヘテロ環とはヘテロ原子を含む5～6員環を意味する。ヘテロ環のヘテロ原子としてはN、SおよびO原子を挙げることができる。

【0042】

Bが表すヘテロ環は、脂肪族基、芳香族環または他のヘテロ環が縮合していても良く、更に縮環上に置換基を有していても良い。また、Bが表すヘテロ環は、飽和ヘテロ環、不飽和ヘテロ環の両方を意味するが、好ましくは不飽和ヘテロ環が好ましい。含窒素ヘテロ環の場合は、N原子が4級化されていても良い。また、互変異性となりう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。

10

【0043】

特に好ましいBが表すヘテロ環は、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、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挙げられる。

【0044】

一般式(L-1)中、 T_1 および T_2 は、各々 $=CR_{43}$ -および $-CR_{44}=$ を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が $=CR_{43}$ -または $-CR_{44}=$ を意味するが、好ましくは T_1 および T_2 は、各々 $=CR_{43}$ -および $-CR_{44}=$ を表す場合がより優れた性能を発揮できる点で好ましい。

【0045】

一般式(L-1)中、 R_{41} 、 R_{42} 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、アルキルまた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、アルキルまた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_{41} 、 R_{42} が同時に水素原子であることはない。また、 R_{43} と R_{41} 、あるいは R_{41} と R_{42} が結合して5乃至6員環を形成しても良い。

20

【0046】

一般式(L-1)中、好ましい V_1 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。

30

【0047】

更に好ましい V_1 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。

40

【0048】

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。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、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、およ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

50

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。

【0049】

本発明の一般式(L-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。

【0050】

(イ) Aは、置換されたフェニル基、置換されたナフチル基、置換または無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でもイオン性親水性基で置換されたフェニル基、ナフチル基、置換基を有する5~6員の含窒素ヘテロ環が好ましく、特にスルホ基(それらの塩を含む)、カルボキシル基(それらの塩を含む)で置換されたフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に2つ以上のスルホ基(それらの塩を含む)、カルボキシル基(それらの塩を含む)で置換されたフェニル基、ナフチル基が好ましく、2または3個のスルホ基(それらの塩を含む)で置換されたナフチル基が最も好ましい。

10

【0051】

(ロ) Bは、置換基を有する5~6員ヘテロ環基が好ましく、その中でも置換基を有する5員ヘテロ環基が好ましい。特に好ましいヘテロ環は、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、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挙げられる。

【0052】

(ハ) T_1 および T_2 は、各々 $=CR_{43}$ -および $-CR_{44}$ =を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が $=CR_{43}$ -または $-CR_{44}$ =を意味するが、好ましくは T_1 および T_2 は、各々 $=CR_{43}$ -および $-CR_{44}$ =を表す場合がより優れた性能を発揮できる点で好ましい。

20

【0053】

(ニ) R_{41} 、 R_{42} は、水素原子、アルキル基、アリアル基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルまたはアリアルスルホニル基が好ましく、更に水素原子、アルキル基、アリアル基、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アル基、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アル基が最も好ましい。但し、 R_{41} 、 R_{42} が同時に水素原子であることはない。また、 R_{43} と R_{41} 、あるいは R_{41} と R_{42} が結合して5乃至6員環を形成しても良い。

30

【0054】

(ホ) V_1 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、アリアルオキシ基、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ア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。

【0055】

本発明の一般式(L-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。

40

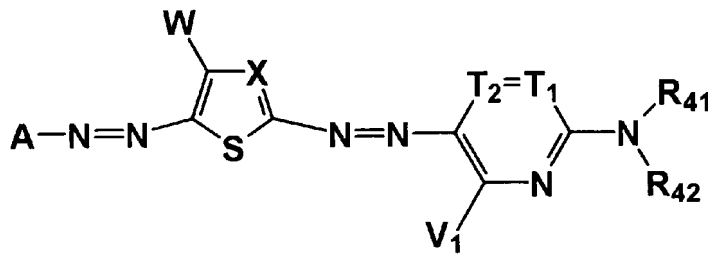
【0056】

本発明では、一般式(L-1)で表される化合物のうち、下記一般式(L-2)で表される化合物が好ましい。

【0057】

【化 1 3】

一般式 (L-2):



10

【0058】

前記一般式 (L-2) 中、X は、N 原子または $=C W_1-$ を表す。W₁ は、ハメットの置換基定数 p 値が 0.20 以上の電子吸引性基を表す。A、V₁、T₁、T₂、R₄₁ 及び R₄₂ は、前記一般式 (L-1) 中の A、V₁、T₁、T₂、R₄₁ 及び R₄₂ と同義である。W は、前記一般式 (L-1) 中の V₁ と同義である。

【0059】

一般式 (L-2) について詳細に説明する。

【0060】

本発明の前記一般式 (L-2) において、好ましい W は、置換フェニル基、置換または無置換のナフチル基、置換また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、ピリジン環またはピリダジン環) 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)、置換または無置換の -ナフチル基、ピリジン環またはチアゾール環である。

20

【0061】

一般式 (L-2) において X は、N 原子または $=C W_1-$ を表し、W₁ は、ハメットの置換基定数 p 値が 0.20 以上の電子吸引性基を表す。その中でも、p 値が 0.30 以上の電子吸引性基であるのが好ましく、0.45 以上の電子吸引性基が更に好ましく、0.60 以上の電子吸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。

30

【0062】

一般式 (L-2) において A は、前記一般式 (L-1) 中の A と同義であり、好ましい例も同じである。

【0063】

一般式 (L-2) において、T₁ および T₂ は前記一般式 (L-1) 中の T₁ および T₂ と同義であり、好ましい例も同じである。

40

【0064】

一般式 (L-2) において、R₄₁、R₄₂ は前記一般式 (L-1) 中の R₄₁、R₄₂ と同義であり、好ましい例も同じである。

【0065】

一般式 (L-2) において、V₁ は前記一般式 (L-1) 中の V₁ と同義であり、好ましい例も同じである。

【0066】

本発明の一般式 (L-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

50

(イ) ~ (へ) を含むものである。

【0067】

(イ) 好ましいWは、置換フェニル基、置換または無置換のナフチル基、置換また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、ピリジン環またはピリダジン環）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）、置換または無置換の - ナフチル基、ピリジン環またはチアゾール環である。

【0068】

(ロ) Xは、N原子または $=C W_1 -$ を表し、 W_1 は、ハメットの置換基定数 p 値が0.20以上の電子吸引性基を表す。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。

【0069】

(ハ) Aは、置換されたフェニル基、置換されたナフチル基、置換または無置換のヘテロ環基が好ましく、その中でもイオン性親水性基で置換されたフェニル基、ナフチル基、置換基を有する5~6員の含窒素ヘテロ環が好ましく、特にスルホ基(それらの塩を含む)、カルボキシル基(それらの塩を含む)で置換されたフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に2つ以上のスルホ基(それらの塩を含む)、カルボキシル基(それらの塩を含む)で置換されたフェニル基、ナフチル基が好ましく、2または3個のスルホ基(それらの塩を含む)で置換されたナフチル基が最も好ましい。

【0070】

(ニ) T_1 および T_2 は、各々 $=C R_{4,3} -$ および $-C R_{4,4} =$ を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が $=C R_{4,3} -$ または $-C R_{4,4} =$ を意味するが、好ましくは T_1 および T_2 は、各々 $=C R_{4,3} -$ および $-C R_{4,4} =$ を表す場合がより優れた性能を発揮できる点で好ましい。

【0071】

(ホ) $R_{4,1}$ 、 $R_{4,2}$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルまた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、 $R_{4,1}$ 、 $R_{4,2}$ が同時に水素原子であることはない。また、 $R_{4,3}$ と $R_{4,1}$ 、あるいは $R_{4,1}$ と $R_{4,2}$ が結合して5乃至6員環を形成しても良い。

【0072】

(へ) V_1 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。

【0073】

本発明の一般式(L-2)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。

【0074】

本発明では、一般式(L-2)で表される化合物のうち、下記一般式(L-3)で表される化合物が好ましい。

【0075】

10

20

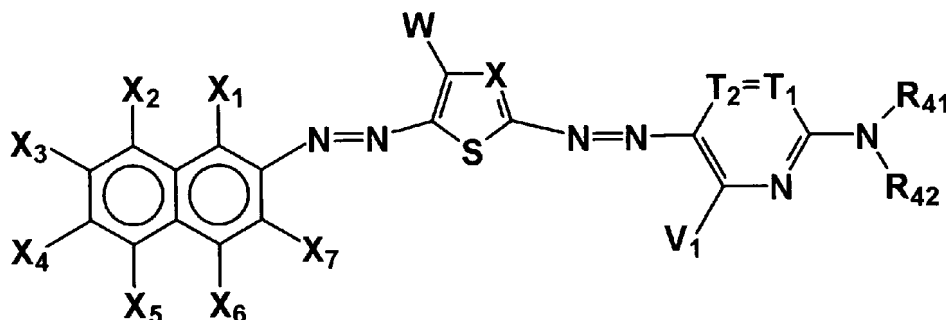
30

40

50

【化 1 4】

一般式 (L-3) :



10

【0076】

一般式 (L-3) 中、 V_1 、 W 、 X 、 T_1 、 T_2 、 R_{41} 及び R_{42} は、前記一般式 (L-2) 中の V_1 、 W 、 X 、 T_1 、 T_2 、 R_{41} 及び R_{42} と同義である。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 は、前記一般式 (L-1) 中の V_1 と同義である。

【0077】

一般式 (L-3) について詳細に説明する。

【0078】

本発明の前記一般式 (L-3) において、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 が表す一価の基としては、水素原子、また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基、アミノ基 (アルキルアミノ基、アリルアミノ基)、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、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、またはイミド基を挙げることができ、各々はさらに置換基を有していてもよい。

20

30

【0079】

好ましい X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 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_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 のうち少なくとも 1 つがスルホ基 (それらの塩を含む) またはカルボキシ基 (それらの塩を含む) であることが好ましい。

40

【0080】

一般式 (L-3) において W は、前記一般式 (L-2) 中の W と同義であり、好ましい例も同じである。

50

【0081】

一般式(L-3)においてXは、前記一般式(L-2)中のXと同義であり、好ましい例も同じである。

【0082】

一般式(L-3)において、 T_1 および T_2 は前記一般式(L-2)中の T_1 および T_2 と同義であり、好ましい例も同じである。

【0083】

一般式(L-3)において、 R_{41} 、 R_{42} は前記一般式(L-2)中の R_{41} 、 R_{42} と同義であり、好ましい例も同じである。

【0084】

一般式(L-3)において、 V_1 は前記一般式(L-2)中の V_1 と同義であり、好ましい例も同じである。

【0085】

本発明の一般式(L-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)~(へ)を含むものである。

【0086】

(イ) X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 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_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 のうち少なくとも1つがスルホ基(それらの塩を含む)またはカルボキシル基(それらの塩を含む)であることが好ましい。

【0087】

(ロ) 好ましいWは、置換フェニル基、置換または無置換のナフチル基、置換また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、ピリジン環またはピリダジン環)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)、置換または無置換のナフチル基、ピリジン環またはチアゾール環である。

【0088】

(ハ) Xは、N原子または $=CW_1-$ を表し、 W_1 は、ハメットの置換基定数p値が0.20以上の電子吸引性基を表す。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。

【0089】

(ニ) T_1 および T_2 は、各々 $=CR_{43}-$ および $-CR_{44}=$ を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が $=CR_{43}-$ または $-CR_{44}=$ を意味するが、好ましくは T_1 および T_2 は、各々 $=CR_{43}-$ および $-CR_{44}=$ を表す場合がより優れた性能を発揮できる点で好ましい。

【0090】

(ホ) R_{41} 、 R_{42} は、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルまた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

10

20

30

40

50

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_{41} 、 R_{42} が同時に水素原子であることはない。また、 R_{43} と R_{41} 、あるいは R_{41} と R_{42} が結合して 5 乃至 6 員環を形成しても良い。

【0091】

(へ) V_1 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、ヘテロ環アミノ基を含む）、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。

10

【0092】

本発明の一般式（L-3）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。

【0093】

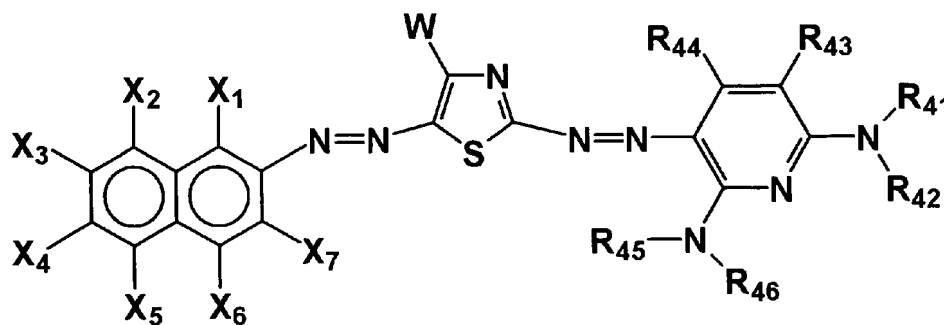
本発明では、一般式（L-3）で表される化合物のうち、下記一般式（L-4）及びまたは（L-5）で表される化合物が好ましい。

【0094】

20

【化15】

一般式（L-4）:



30

【0095】

一般式（L-4）中、 R_{43} は前記一般式（L-1）中の R_{43} と同義である。 R_{44} は、前記一般式（L-1）中の R_{44} と同義である。 R_{45} 、 R_{46} は、前記一般式（L-3）中の R_{41} 及び R_{42} と同義である。 R_{41} 及び R_{42} は、前記一般式（L-3）中の R_{41} 及び R_{42} と同義である。

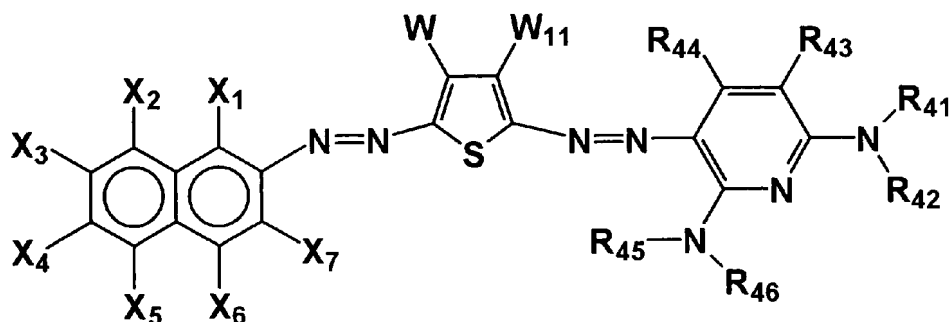
W は、前記一般式（L-3）中の W と同義である。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 は、前記一般式（L-3）中の X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 と同義である。

40

【0096】

【化 16】

一般式 (L-5) :



10

【0097】

一般式 (L-5) 中、 R_{43} は、前記一般式 (L-1) 中の R_{43} と同義である。 R_{44} は、前記一般式 (L-1) 中の R_{44} と同義である。 R_{45} 、 R_{46} は、前記一般式 (L-3) 中の R_{41} 及び R_{42} と同義である。 R_{41} 及び R_{42} は、前記一般式 (L-3) 中の R_{41} 及び R_{42} と同義である。 W は、前記一般式 (L-3) 中の W と同義である。 W_{11} は、前記一般式 (L-2) 中の W_1 と同義である。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 は、前記一般式 (L-3) 中の X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 と同義である。

20

【0098】

一般式 (L-4) について詳細に説明する。

【0099】

一般式 (L-4) において、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 は、前記一般式 (L-3) 中の X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 と同義であり、好ましい例も同じである。

【0100】

一般式 (L-4) において W は、前記一般式 (L-3) 中の W と同義であり、好ましい例も同じである。

30

【0101】

一般式 (L-4) において、 R_{41} 、 R_{42} は前記一般式 (L-3) 中の、 R_{41} 、 R_{42} と同義であり、好ましい例も同じである。

【0102】

一般式 (L-4) において R_{43} 、 R_{44} は、前記一般式 (L-1) 中の R_{43} 、 R_{44} と同義であり、好ましい例も同じである。

【0103】

一般式 (L-4) において、 R_{45} 、 R_{46} は前記一般式 (L-3) 中の R_{41} 、 R_{42} と同義であり、好ましい例も同じである。

40

【0104】

本発明の一般式 (L-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) ~ (ホ) を含むものである。

【0105】

(イ) X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 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

50

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_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 のうち少なくとも1つがスルホ基（それらの塩を含む）またはカルボキシル基（それらの塩を含む）であることが好ましい。

【0106】

（ロ）好ましいWは、置換フェニル基、置換または無置換のナフチル基、置換また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、ピリジン環またはピリダジン環）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）、置換または無置換の - ナフチル基、ピリジン環またはチアゾール環である。

10

【0107】

（ハ） R_{41} 、 R_{42} は、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルまた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_{41} 、 R_{42} が同時に水素原子であることはない。また、 R_{43} と R_{41} 、あるいは R_{41} 、 R_{42} が結合して5乃至6員環を形成しても良い。

【0108】

（ニ） R_{43} および R_{44} 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、アルキルも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。

20

【0109】

更に好ましい R_{43} 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。

30

【0110】

更に好ましい R_{44} 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、アルキルも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。

40

【0111】

（ホ） R_{45} 、 R_{46} は、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルまた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_{45} 、 R_{46} が同時に水素原子であることはない。また、 R_{45} と R_{46} が結合して5乃至6員環を形成しても良い。

【0112】

本発明の一般式（L-4）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、

50

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。

【0113】

本発明の前記一般式(L-5)について詳細に説明する。

【0114】

本発明の前記一般式(L-5)において、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 は、前記一般式(L-3)中の X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 と同義であり、好ましい例も同じである。

【0115】

一般式(L-5)においてWは、前記一般式(L-3)中のWと同義であり、好ましい例も同じである。

【0116】

一般式(L-5)において W_{11} は、前記一般式(L-2)中の W_1 と同義であり、好ましい例も同じである。

【0117】

一般式(L-5)において、 R_{41} 、 R_{42} は前記一般式(L-3)中の R_{41} 、 R_{42} と同義であり、好ましい例も同じである。

【0118】

一般式(L-5)において R_{43} 、 R_{44} は、前記一般式(L-1)中の R_{43} 、 R_{44} と同義であり、好ましい例も同じである。

【0119】

一般式(L-5)において、 R_{45} 、 R_{46} は前記一般式(L-3)中の R_{41} 、 R_{42} と同義であり、好ましい例も同じである。

【0120】

本発明の一般式(L-5)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。

【0121】

(イ) X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリアル基、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、アリア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、アリアルスルホニル基、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_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 のうち少なくとも1つがスルホ基(それらの塩を含む)またはカルボキシル基(それらの塩を含む)であることが好ましい。

【0122】

(ロ)好ましいWは、置換フェニル基、置換または無置換のナフチル基、置換また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、ピリジン環またはピリダジン環)であり、特に好ましくは、置換フェニル基(特にパラ位置置換のフェニル基)、置換または無置換のナフチル基、ピリジン環またはチアゾール環である。

【0123】

(ハ)好ましい W_{11} は、ハメットの置換基定数p値が0.20以上の電子吸引性基を表す。その中でも、p値が0.30以上の電子吸引性基であるのが好ましく、0.45以上の電子吸引性基が更に好ましく、0.60以上の電子吸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~

10

20

30

40

50

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。

【0124】

(ニ) R_{41} 、 R_{42} は、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルまた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_{41} 、 R_{42} が同時に水素原子であることはない。また、 R_{43} と R_{41} 、あるいは R_{41} と R_{42} が結合して5乃至6員環を形成しても良い。

10

【0125】

(ホ) R_{43} および R_{44} 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、アルキルも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。

20

【0126】

更に好ましい R_{43} 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。

【0127】

更に好ましい R_{44} 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、アルキルも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。

30

【0128】

(ヘ) R_{45} 、 R_{46} は、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルまた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_{45} 、 R_{46} が同時に水素原子であることはない。また、 R_{45} と R_{46} が結合して5乃至6員環を形成しても良い。

40

【0129】

本発明の一般式(L-5)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。

【0130】

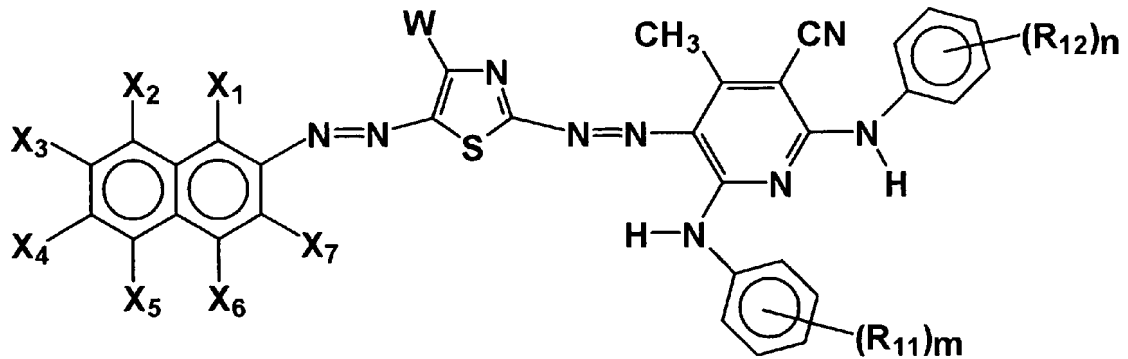
本発明では、前記一般式(L-4)及びまたは(L-5)で表される化合物のうち、特に下記一般式(L-4-I)及びまたは(L-5-I)で表される化合物がより優れた性能を発揮できる点で好ましい。

50

【 0 1 3 1 】

【 化 1 7 】

一般式(L-4-I):



10

【 0 1 3 2 】

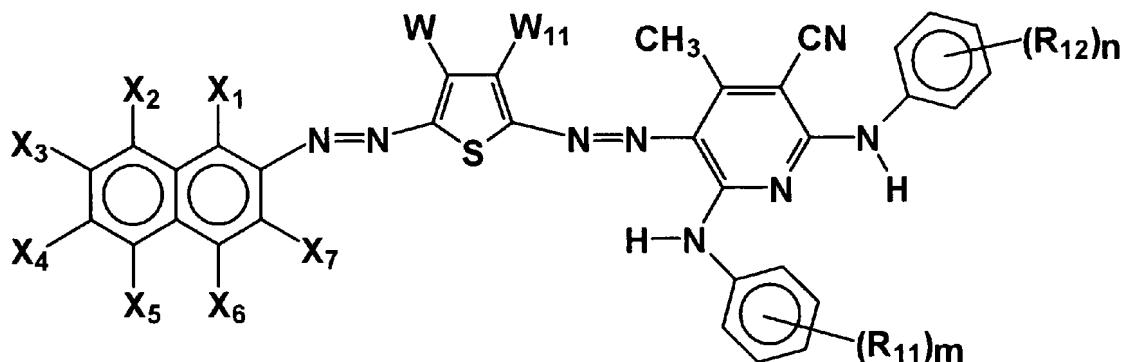
一般式(L-4-I)中、 R_{11} 、 R_{12} はイオン性親水性基を表す。特に好ましくはスルホ基(それらの塩を含む)、カルボキシル基(それらの塩を含む)であり、その中でもスルホ基が好ましい。 m 、 n は、1~3の整数を表す。特に好ましくは1~2の整数を表し、 $m=1$ およびまたは $n=1$ が最も好ましい。 W は、前記一般式(L-4)中の W と同義であり好ましい例も同じである。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 は、前記一般式(L-4)中の X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 と同義であり好ましい例も同じである。

20

【 0 1 3 3 】

【 化 1 8 】

一般式(L-5-I):



30

40

【 0 1 3 4 】

一般式(L-5-I)中、 R_{11} 、 R_{12} 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 、 n は、1~3の整数を表す。特に好ましくは1~2の整数を表し、 $m=1$ およびまたは $n=1$ が最も好ましい。 W は、前記一般式(L-5)中の W と同義であり好ましい例も同じである。 W_{11} は、前記一般式(L-5)中の W_{11} と同義であり好ましい例も同じである。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 は、前記一般式(L-5)中の X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 と同義であり好ましい例も同じである。

50

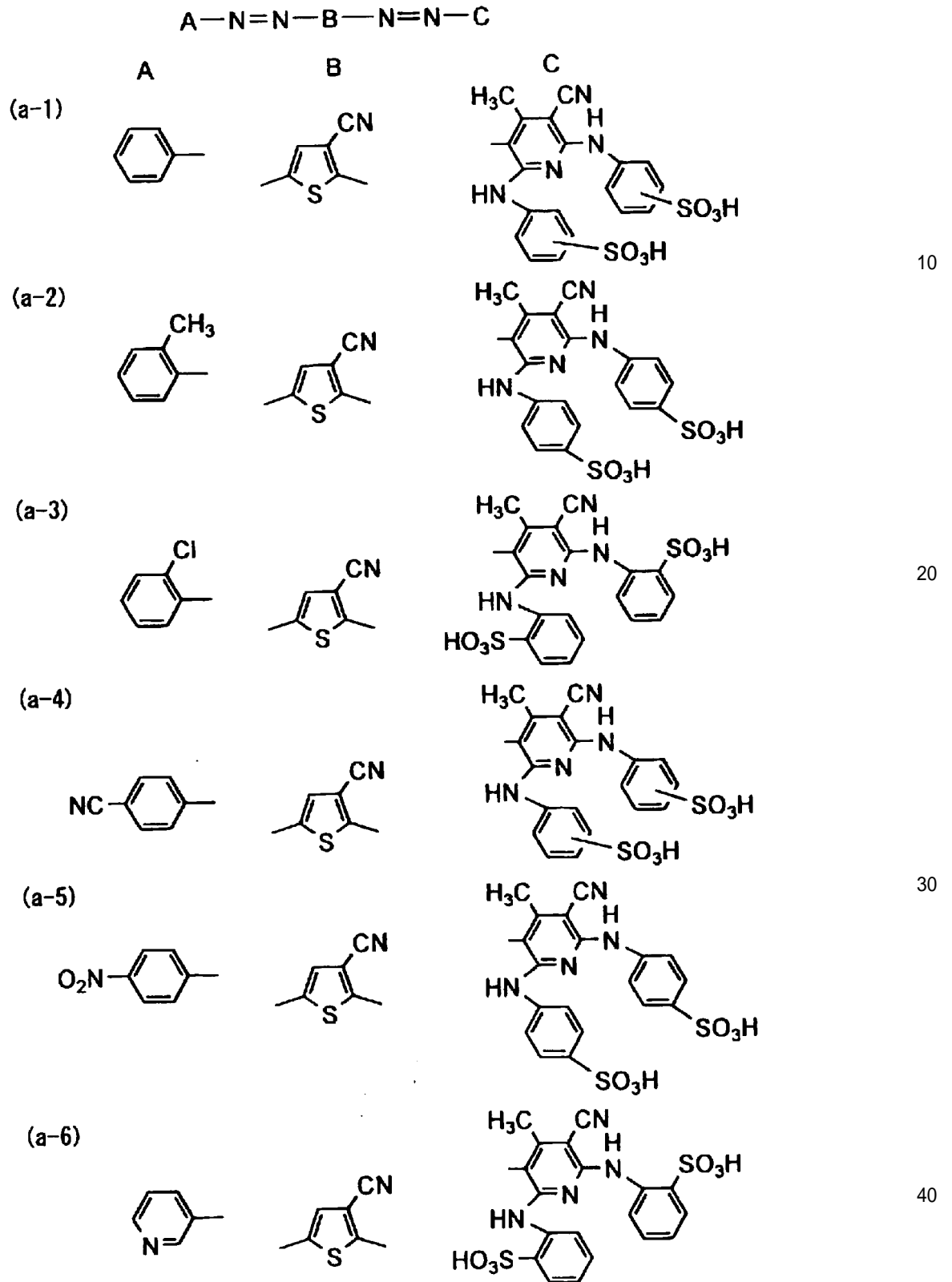
【 0 1 3 5 】

一般式 (L - 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。

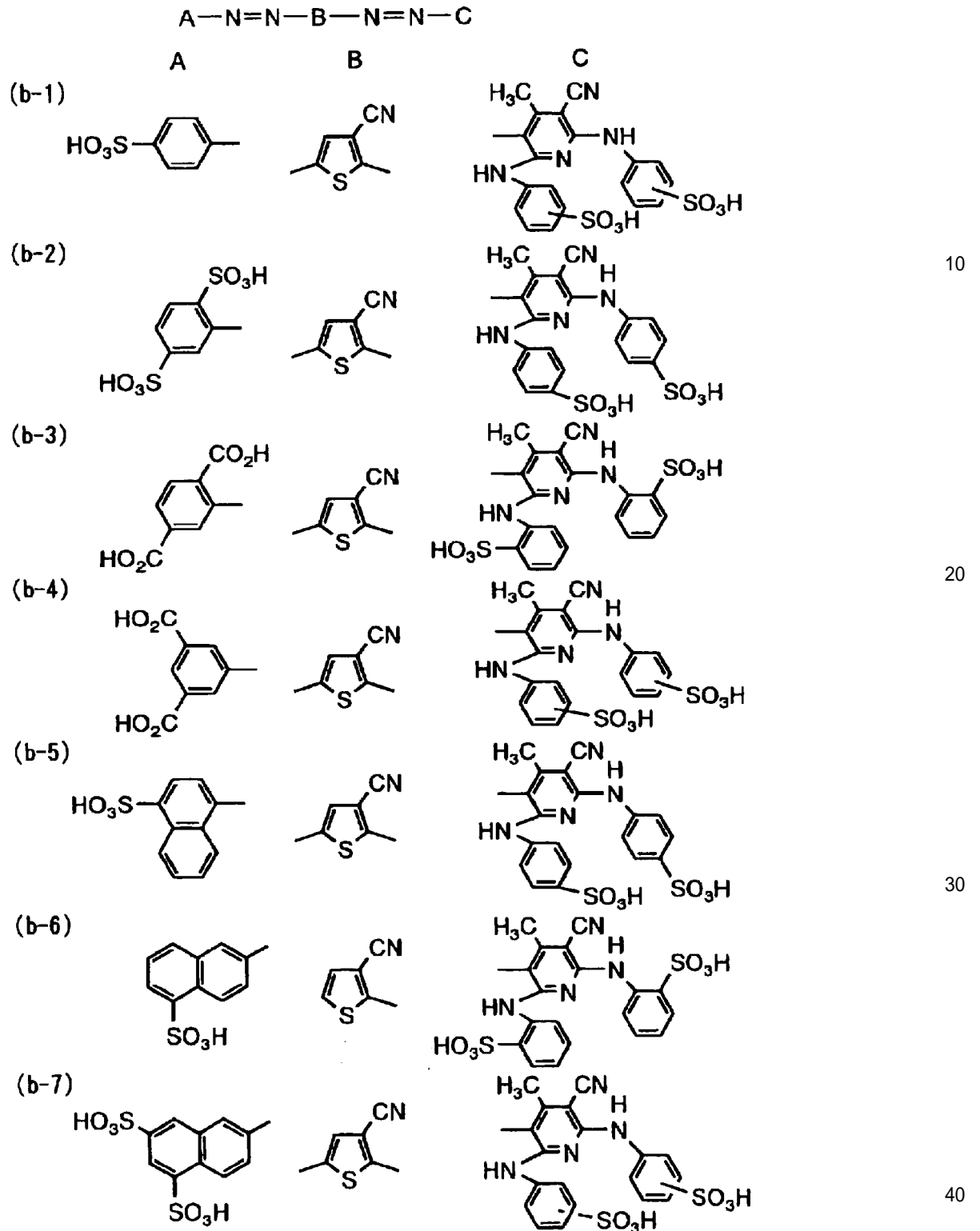
【 0 1 3 6 】

【化 1 9】



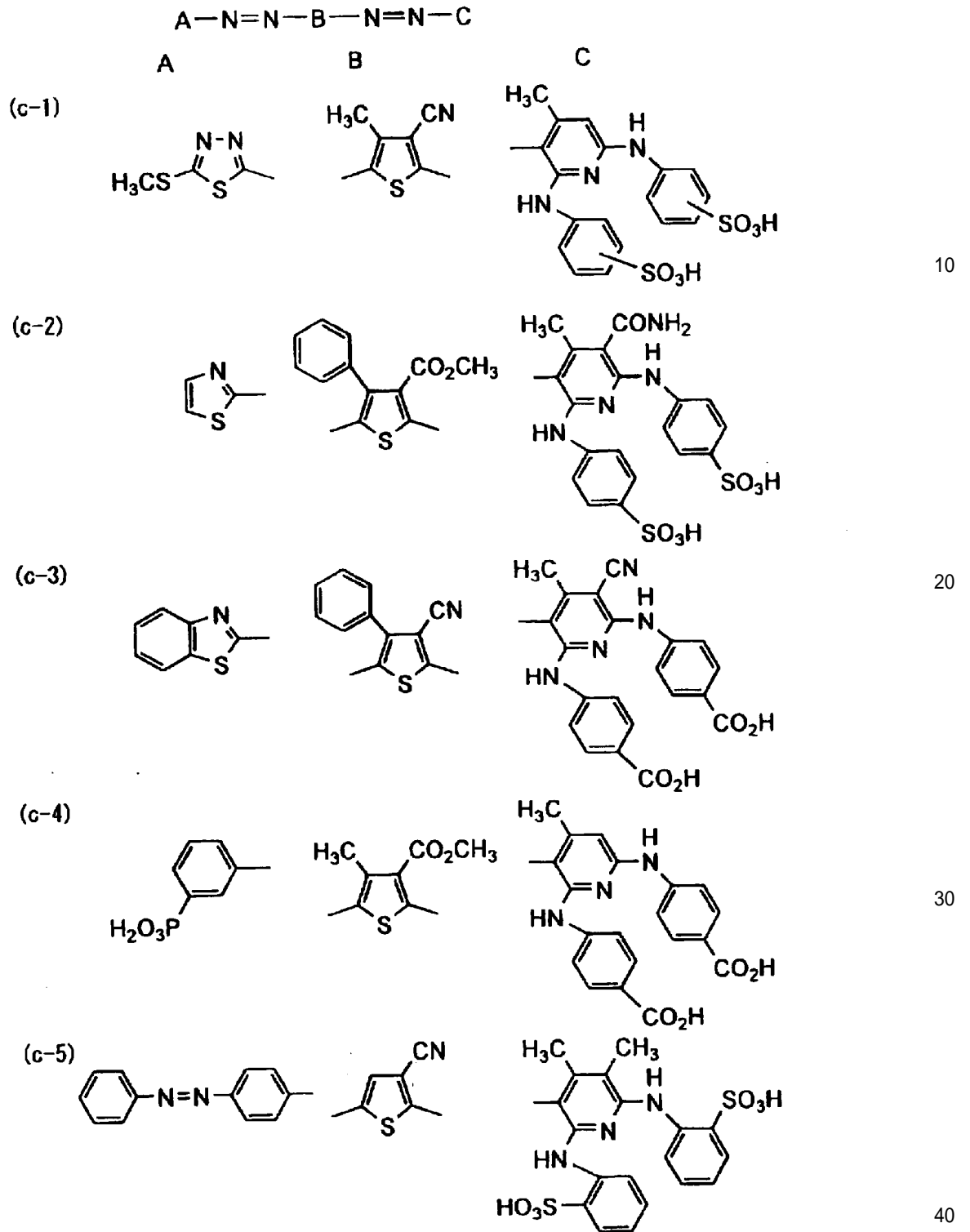
【0 1 3 7】

【化 2 0】



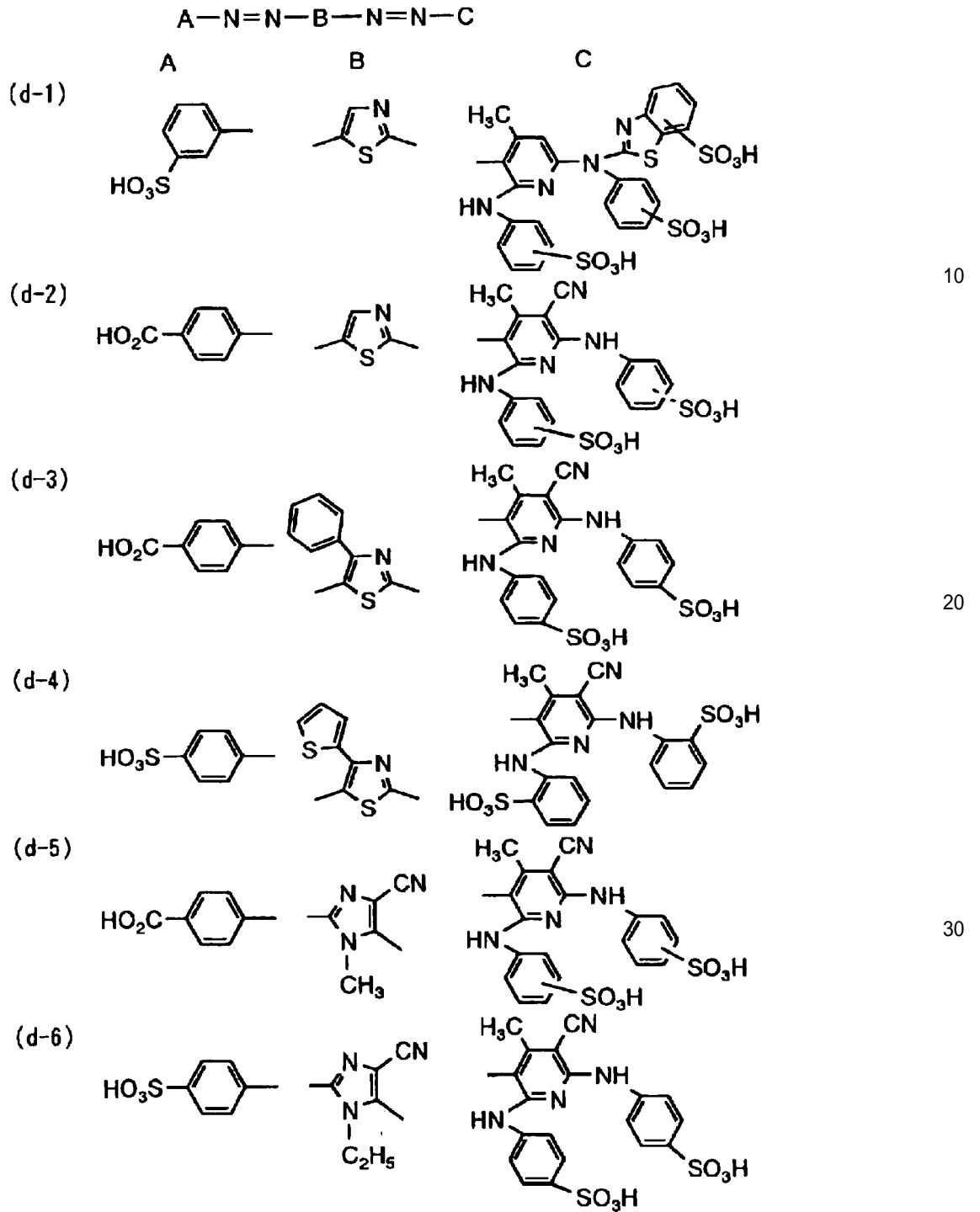
【 0 1 3 8】

【化 2 1】



【 0 1 3 9 】

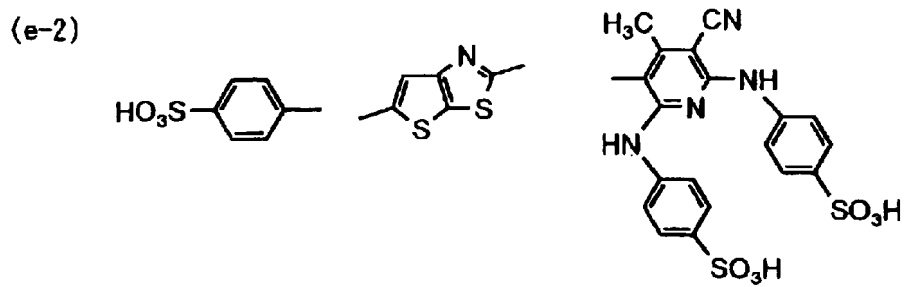
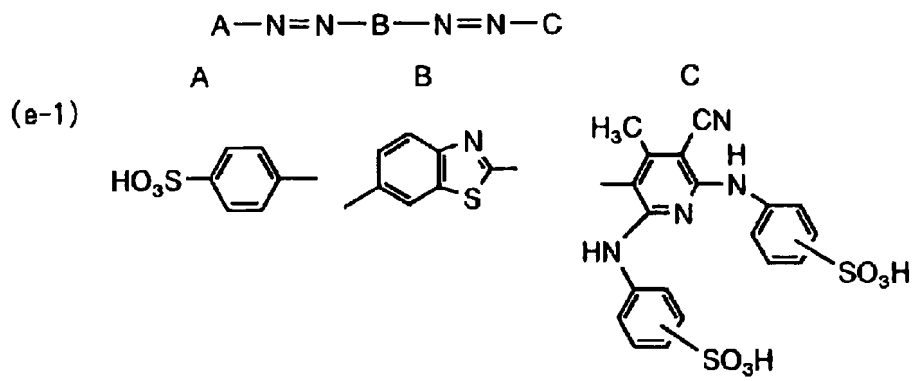
【化 2 2】



【 0 1 4 0 】

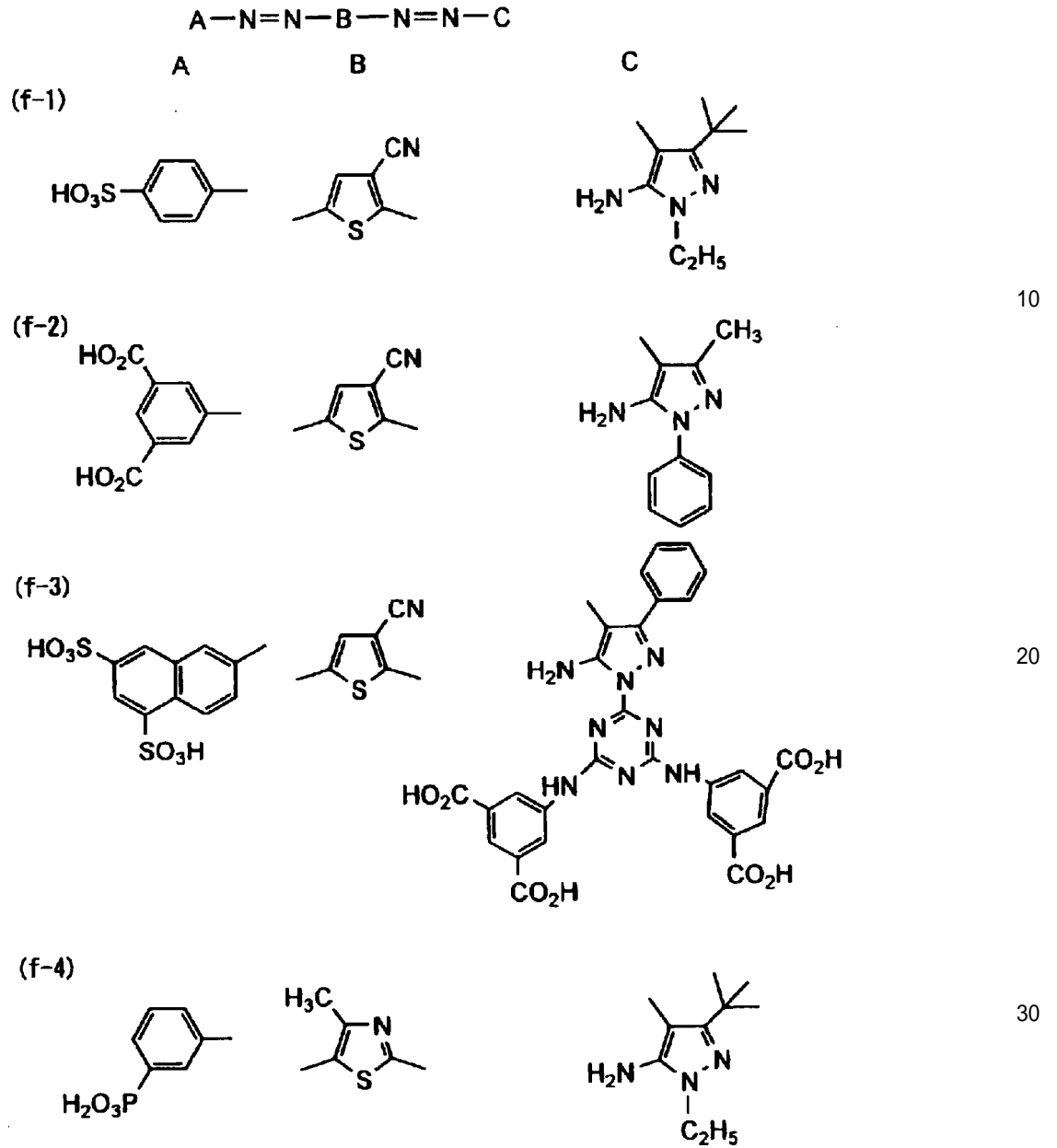
40

【化 2 3】



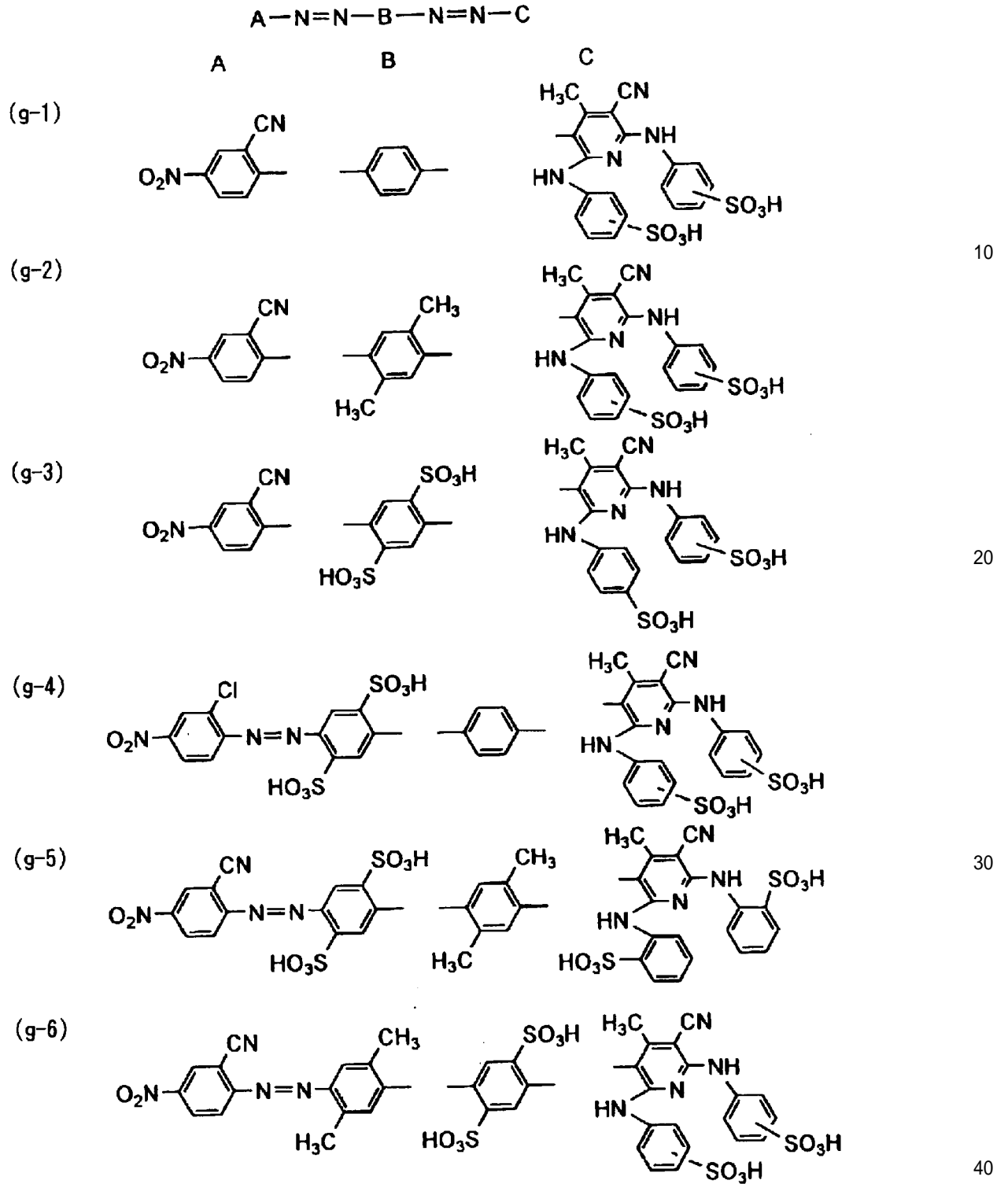
【 0 1 4 1 】

【化 2 4】



【 0 1 4 2】

【化 2 5】



10

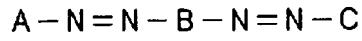
20

30

40

【 0 1 4 3 】

【化 2 6】

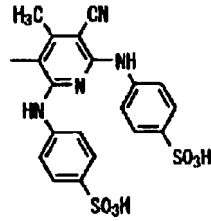
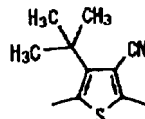
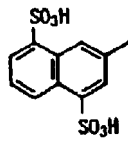


A

B

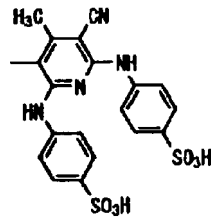
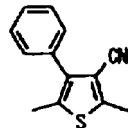
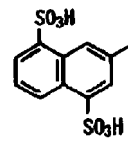
C

(h-1)

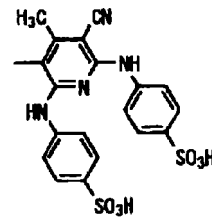
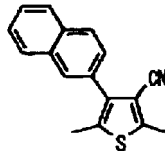
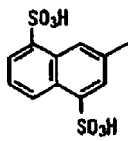


10

(h-2)

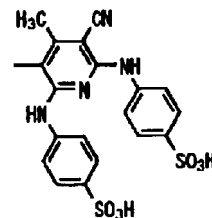
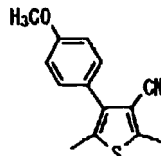
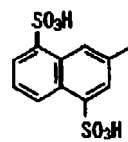


(h-3)



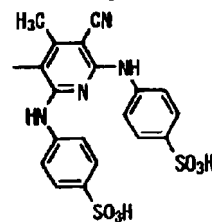
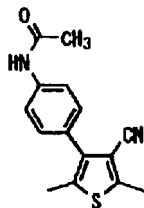
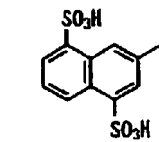
20

(h-4)

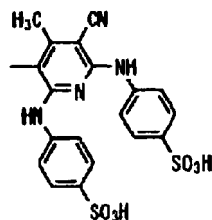
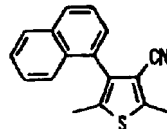
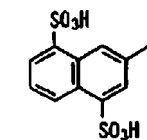


30

(h-5)



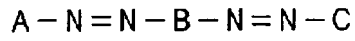
(h-6)



40

【 0 1 4 4 】

【化 2 7】

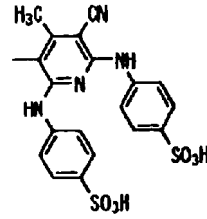
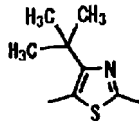
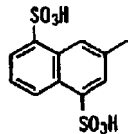


A

B

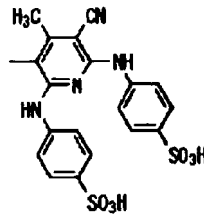
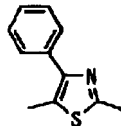
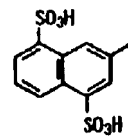
C

(i-1)

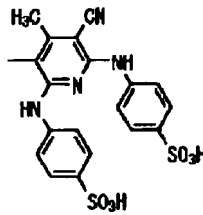
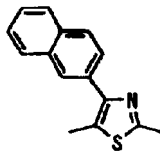
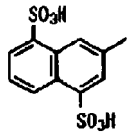


10

(i-2)

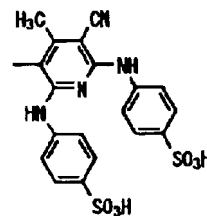
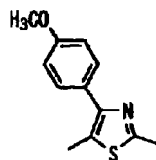
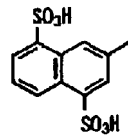


(i-3)



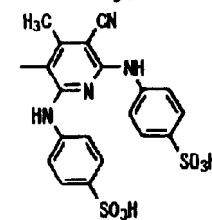
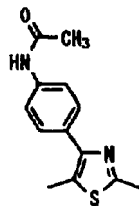
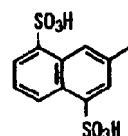
20

(i-4)

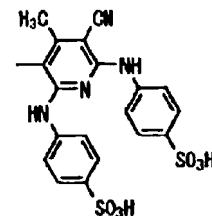
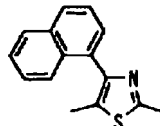
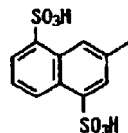


30

(i-5)



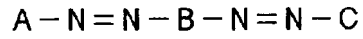
(i-6)



40

【 0 1 4 5 】

【化 2 8】

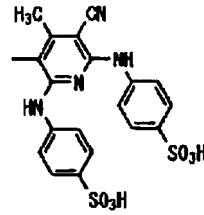
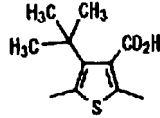
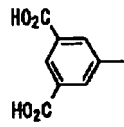


A

B

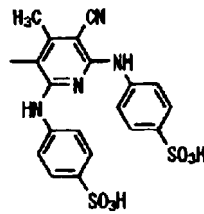
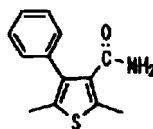
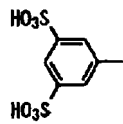
C

(j-1)

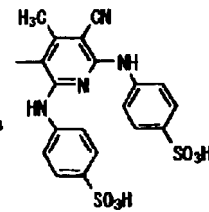
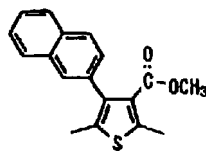
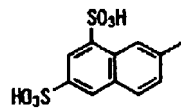


10

(j-1)

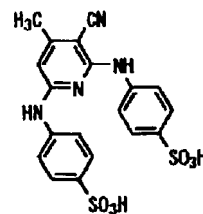
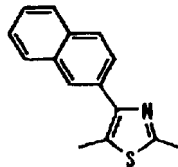
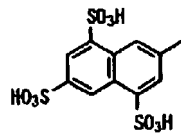


(j-1)



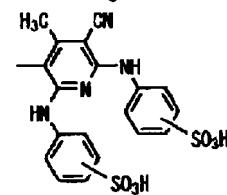
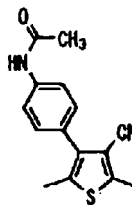
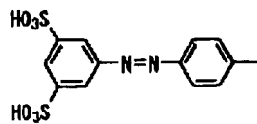
20

(j-1)

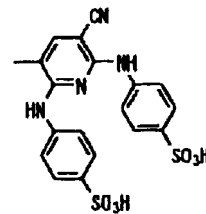
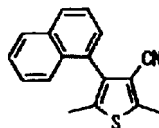
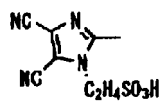


30

(j-1)



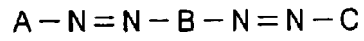
(j-1)



40

【 0 1 4 6 】

【化 2 9】

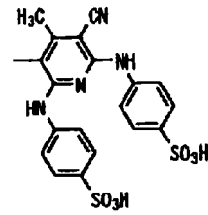
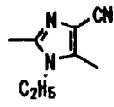
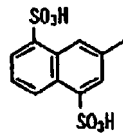


A

B

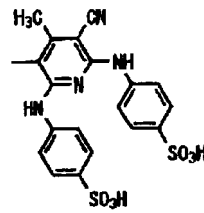
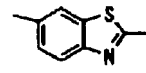
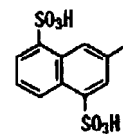
C

(k-1)

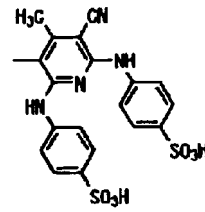
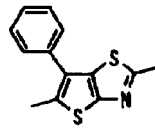
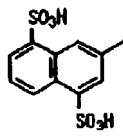


10

(k-2)

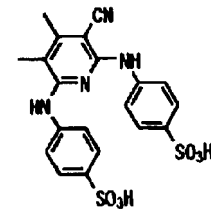
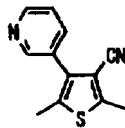
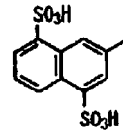


(k-3)



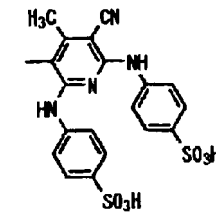
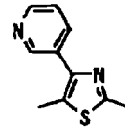
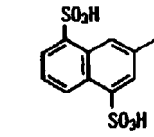
20

(k-4)

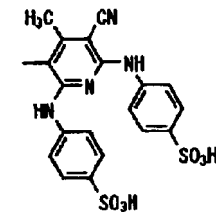
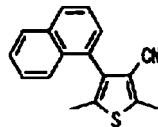
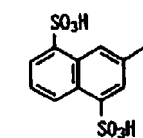


30

(k-5)



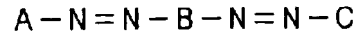
(k-6)



40

【 0 1 4 7 】

【化 3 0】

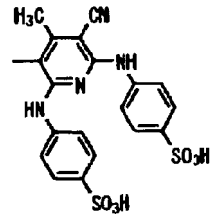
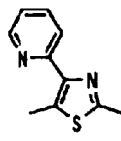
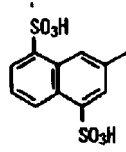


A

B

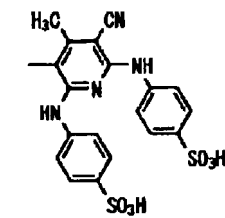
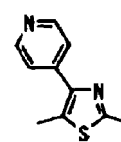
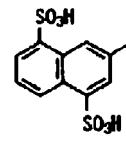
C

(1-1)

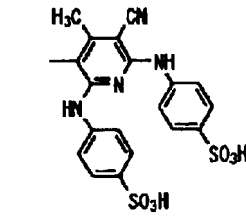
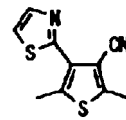
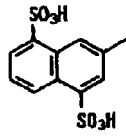


10

(1-2)

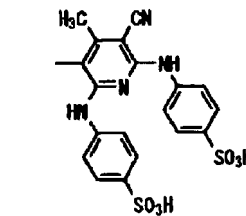
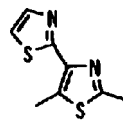
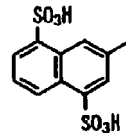


(1-3)



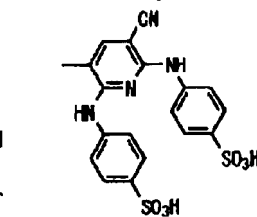
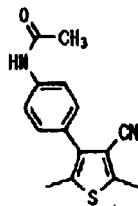
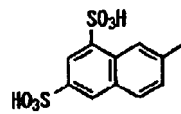
20

(1-4)

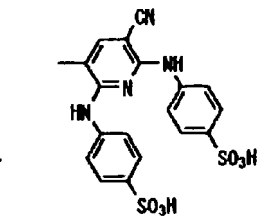
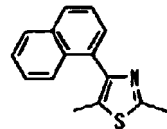
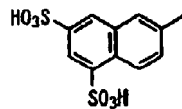


30

(1-5)



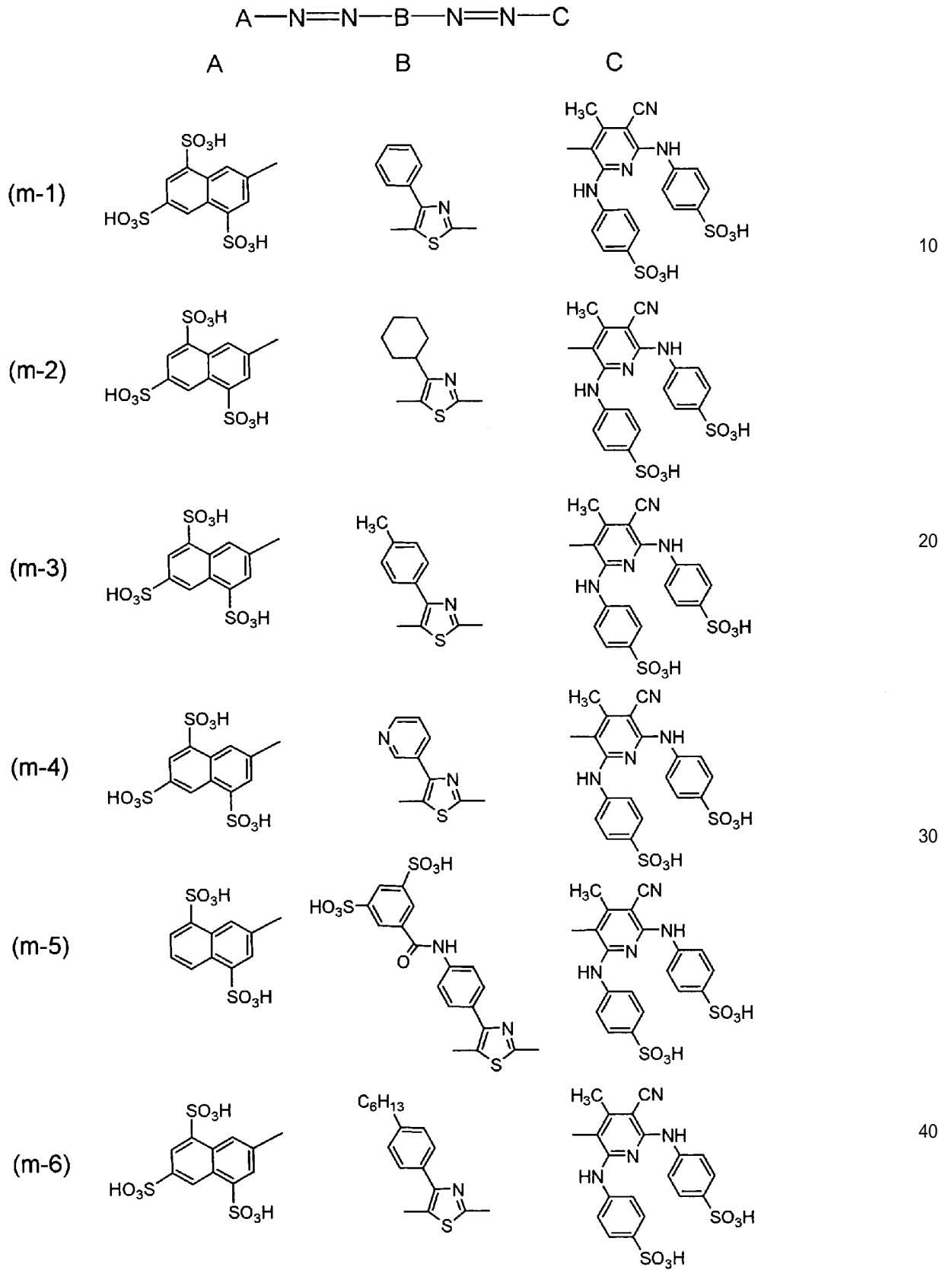
(1-6)



40

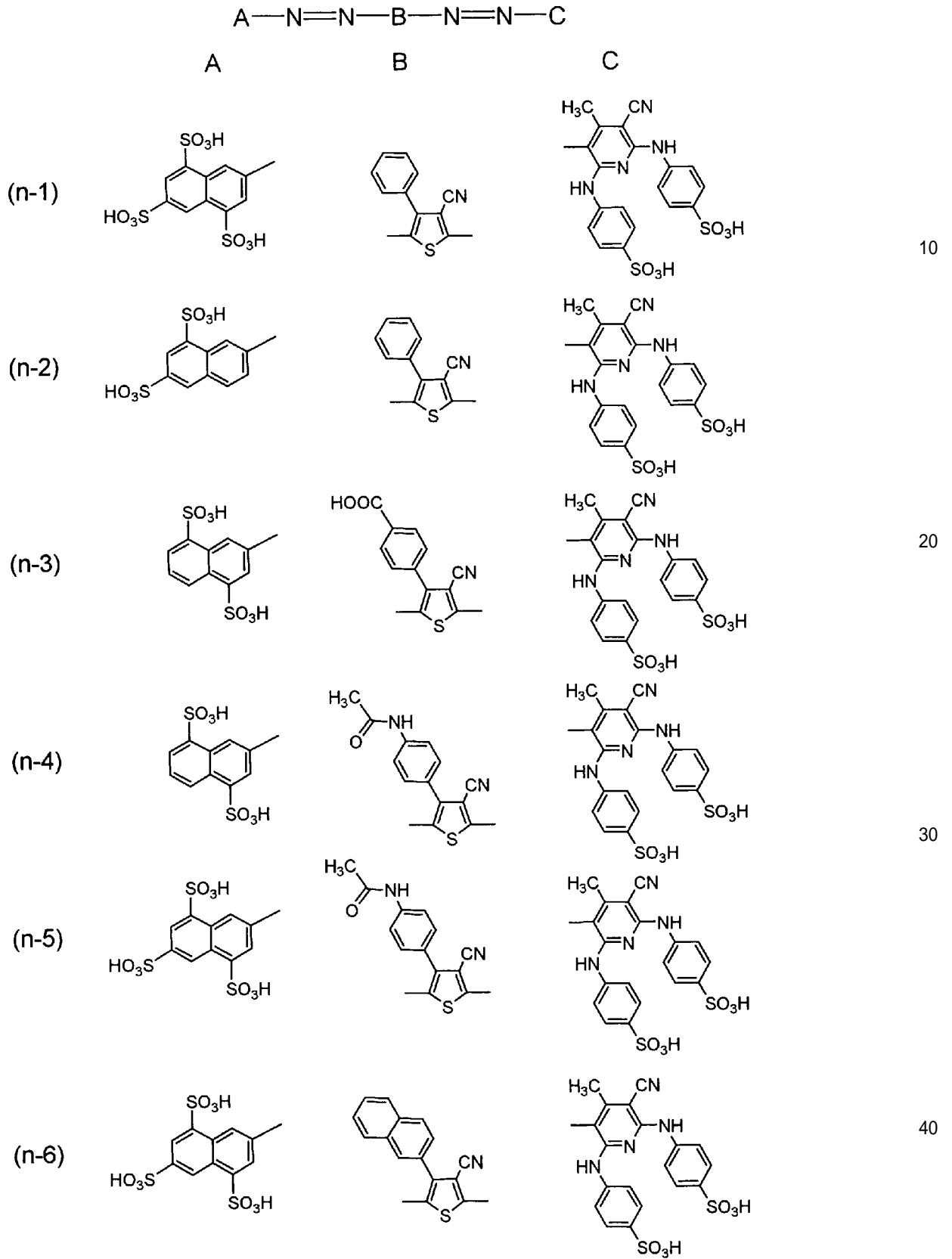
【 0 1 4 8 】

【化 3 1】



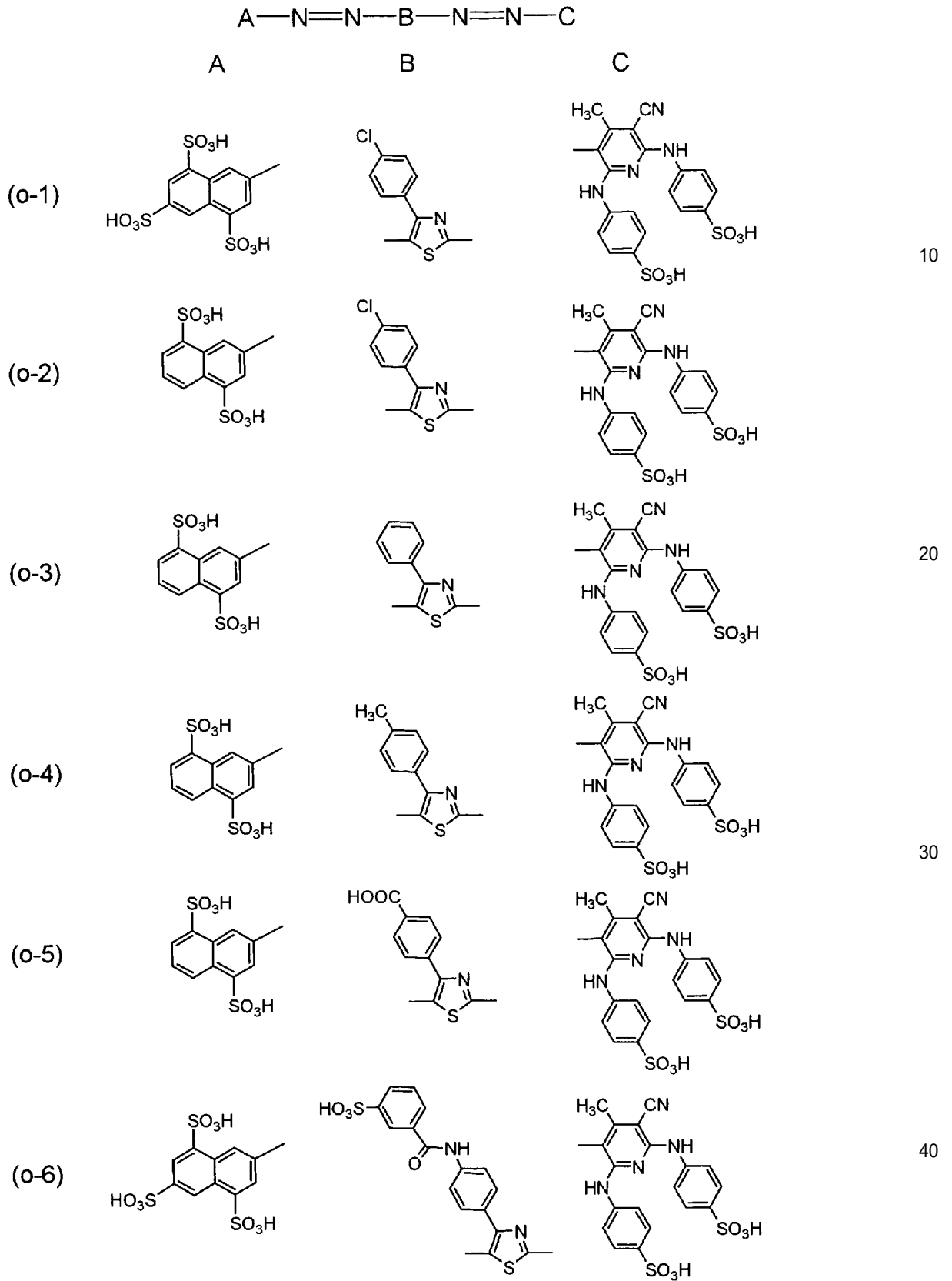
【 0 1 4 9 】

【化 3 2】



【 0 1 5 0 】

【化 3 3】



【0151】

本発明では、少なくとも1種の一般式(L-1)で表される化合物及びその塩、または少なくとも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に加えて、少なくとも1種の構造の異なる他の水溶性長波染料Lとを併用することを特徴とする。

【0152】

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、高湿保存でのにじみの少ない画像を得ることができる。

【0153】

アゾ基数の多い化合物ほど、分子量が大きく、高湿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。

【0154】

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。 10

【0155】

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、および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、およ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。

【0156】

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、対塩も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。 20

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(L-6)、(L-6a)、(L-7)及び(L-8)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。

【0157】

本発明では、少なくとも1種の一般式(L-1)で表される化合物及びその塩、または少なくとも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に加えて、少なくとも1種の構造の異なる一般式(L-1)～(L-5)で表される化合物とを併用すること、または一般式(L-1)～(L-5)で表される化合物と一般式(L-6)～(L-8)で表される化合物とを併用することが好ましい。併用できる水性長波染料Lとしては前記水溶性長波染料Lの条件を満たすものであれば特に限定はない。 30

【0158】

一般式(L-1)で表される化合物と互いに構造の異なる水溶性長波染料Lとを併用することで、一般式(L-1)単独で使用する場合と比較して高濃度の黒画像が得られ、また高濃度部におけるブロンズ光沢を抑制することができる。その効果の原因は明確ではないが、会合性の染料である一般式(L-1)であらわされる化合物と構造の異なる水溶性長波染料Lとを併用することで、画像堅牢性を損なわない程度に一般式(L-1)の化合物の会合がほぐされるためではないかと推測している。 40

【0159】

画像堅牢性を損なわないために、併用する水溶性長波染料Lは、耐光及びオゾンガスに対して堅牢であることが好ましい。また、光やオゾンなどでの画像が劣化する時の色相変化を小さくするために、併用する水溶性長波染料Lについてはその退色速度定数が一般式(L-1)の退色速度定数と近い値であることが好ましく、具体的にはそれらの比が0.5以上2.0以下の範囲であることがさらに好ましいが、これに限定されるものではない。退色速度定数としては特開2004-107638号公報(段落番号[0011]～[0012])に記載の方法を用いて、耐光性、耐オゾン性それぞれについて求めることが 50

できる。

【0160】

一般式(L-1)で表される化合物と、併用する水溶性長波染料Lとの混合の比率は、「一般式(L-1)の添加量(g)」/「併用する水溶性長波染料Lの添加量(g)」が0.3~100となることが好ましく、0.6~20となることがさらに好ましく、1.0~10となることが更に好ましい。0.3未満では一般式(L-1)の添加量が少なく、画像堅牢性に劣ることがあり。100より大きいと併用染料の添加量が少なく、画像濃度、ブロンズ光沢抑制の効果が十分でないことがある。

【0161】

本発明では一般式(L-1)で表される化合物を2種以上併用することも可能である。その場合は先述([0031]に記載)の可視吸収スペクトルから会合性を判断する方法において、会合性が最も強い染料を一般式(L-1)で表される化合物、その他の染料を、併用する水溶性長波染料Lと定義して、先述の染料の混合比率となることが好ましい。

10

【0162】

光及びオゾンガスに対して堅牢で、先述の退色速度定数が一般式(L-1)と近い値であるという観点から、併用する水溶性長波染料Lは一般式(L-4)、(L-5)、(L-6)、(L-6a)、(L-7)及び(L-8)から選択されることが好ましい。

【0163】

一般式(L-4)、(L-5)については前記一般式(L-4)、(L-5)と同義であり、好ましい例も同様である。一般式(L-4)、(L-5)で表される化合物は一般式(L-1)の化合物として好ましく用いることができ、一般式(L-4)で表される化合物に対して併用する水溶性染料Lとして一般式(L-4)の化合物を使用しても良い(一般式(L-5)についても同様)。このとき、併用する染料としては会合の程度が小さいものが好ましい。

20

【0164】

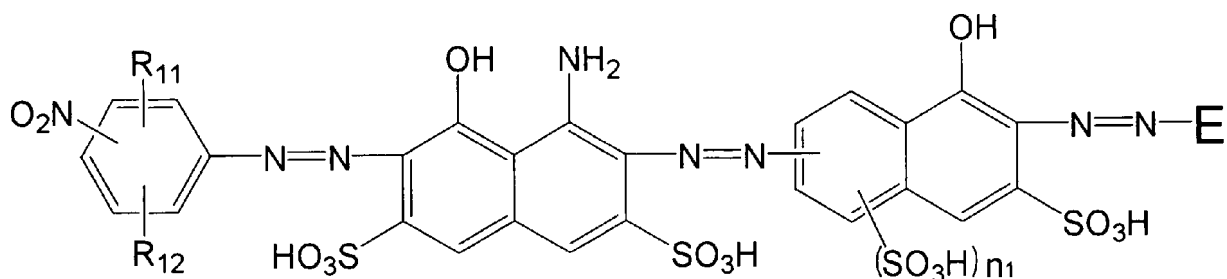
一般式(L-4)、(L-5)の化合物を併用する水溶性長波染料Lとして添加する場合、一般式(L-1)の化合物と併用する水溶性長波染料Lとの構造の差異については一般式を満たすものであれば特に限定はないが、なかでも一般式(L-1)においてBの部位が異なることが好ましい。その例としては一般式(L-4)の化合物と一般式(L-5)の化合物の組合せが挙げられるが、これに限定されるものではない。また、一般式(L-4)の化合物を2種以上併用する場合には、一般式(L-4)においてWの部位の構造が異なることが好ましい。一般式(L-5)の化合物を2種以上併用する場合も一般式(L-4)の化合物の場合と同様にWの部位の構造が異なることが好ましい。

30

【0165】

【化34】

一般式(L-6):



40

【0166】

一般式(L-6)中、R₁₁及びR₁₂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、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

50

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基で置換されても良い炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基またはアシルアミノ基であり、E はフェニル基またはナフチル基を示し、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、スルホ基、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 のアルコキシ基またはアシルアミノ基によって置換されていても良い。n₁ は 0 又は 1 である。

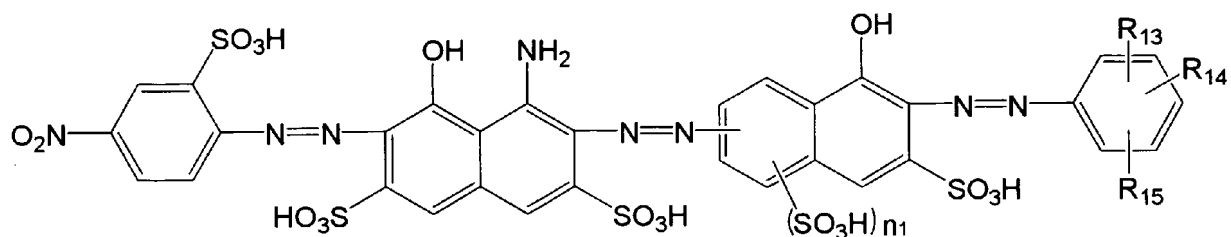
【0167】

一般式 (L - 6) で表される化合物のうち、下記一般式 (L - 10) で表される化合物が好ましい。 10

【0168】

【化35】

一般式 (L - 10) :



20

【0169】

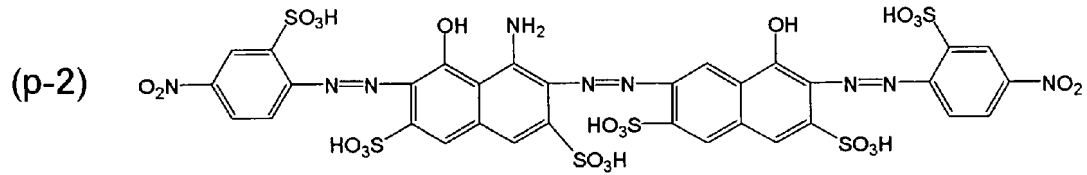
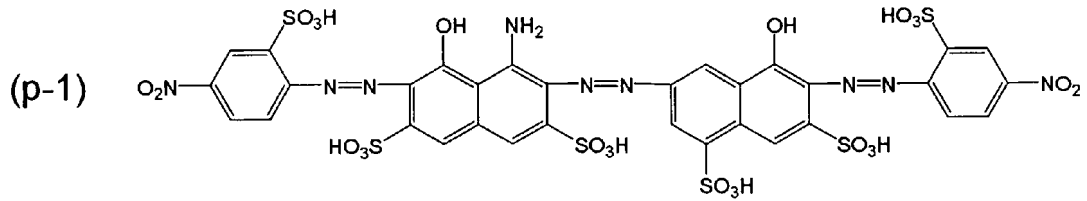
一般式 (L - 10) 中、R₁₃, R₁₄ 及び R₁₅ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、スルホ基、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基若しくはフェニル基で置換されても良いスルファモイル基、リン酸基、ニトロ基、アシル基、ウレイド基、ヒドロキシ基若しくは炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基で置換されても良い炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、スルホ基若しくはカルボキシ基で置換されても良い炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基またはアシルアミノ基であり、R₁₃, R₁₄ 及び R₁₅ のうち少なくとも一つはスルホ基またはカルボキシ基である。n₁ は 0 又は 1 である。 30

【0170】

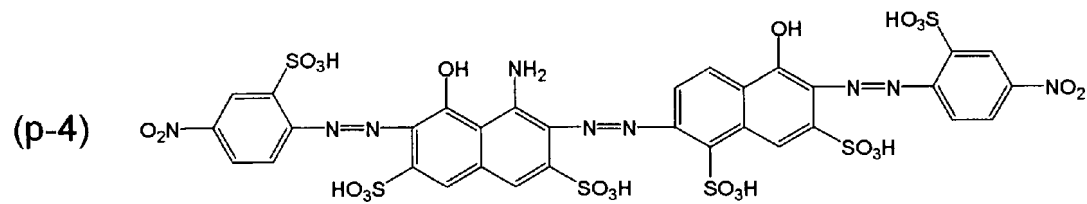
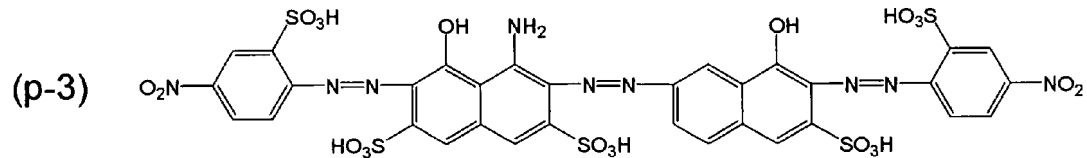
一般式 (L - 6) で表される化合物及びその塩の好ましい化合物の具体例を以下に示すが、これに限定されるものではない。また、下記具体例は遊離の酸の構造で示すが、任意の塩として用いても良いことは言うまでもない。

【0171】

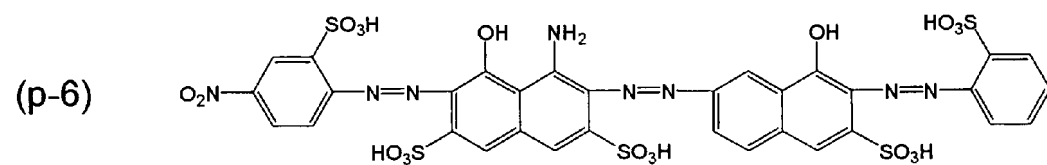
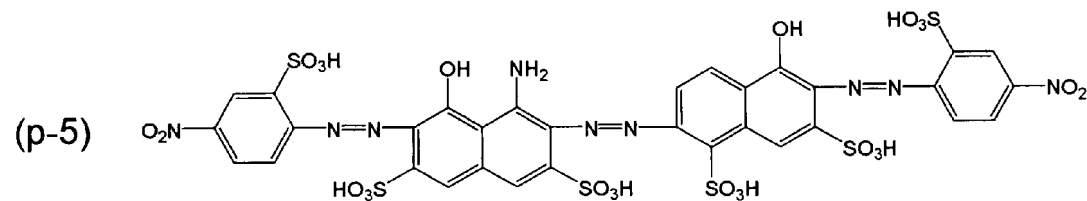
【化 3 6】



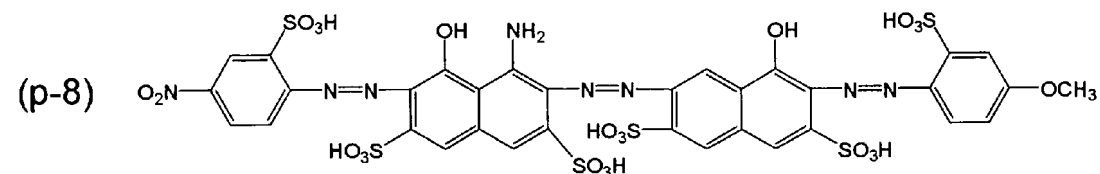
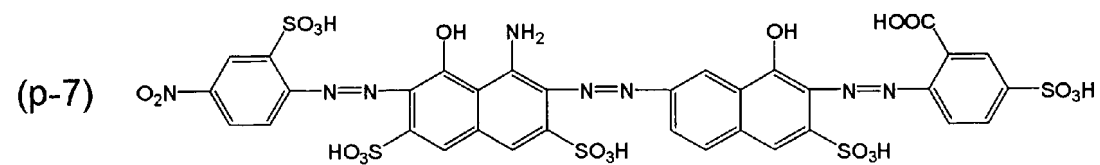
10



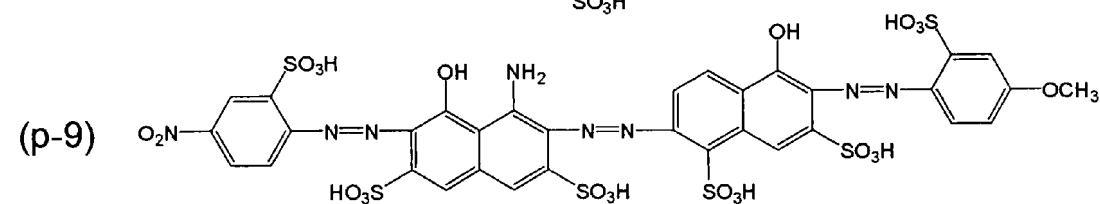
20



30



40



【0172】

一般式(L-6)で表される化合物及びその塩の詳細の説明は特開2005-220211号公報に記載されており、前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

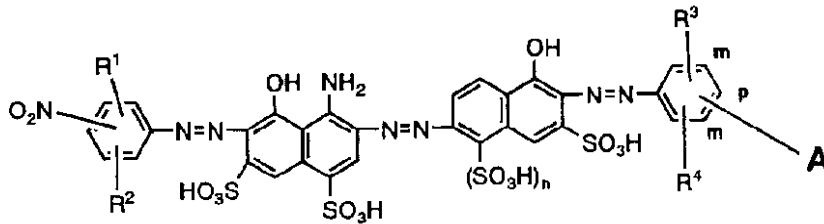
50

。

【0173】

一般式 (L - 6 a) :

【化37】



10

【0174】

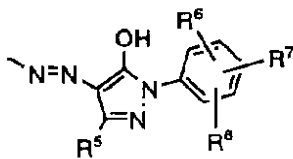
一般式 (L - 6 a) 中、A は下記式 (L - 6 a - 1) を表し、A の置換位置はアゾ基に対して m - 位又は p - 位であり、R¹ 及び R² は、それぞれ独立して水素原子；ハロゲン原子；シアノ基；カルボキシル基；スルホ基；スルファモイル基；N - アルキルアミノスルホニル基；N - フェニルアミノスルホニル基；ホスホ基；ニトロ基；アシル基；ウレイド基；ヒドロキシル基若しくは炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基で置換されても良い炭素数 1 ~ 4 のアルキル基；ヒドロキシル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、スルホ基若しくはカルボキシル基で置換されても良い炭素数 1 ~ 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、R³ 及び R⁴ 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 は 0 又は 1 である。

20

【0175】

一般式 (L - 6 a - 1)

【化38】



30

【0176】

式 (L - 6 a - 1) 中、R⁵ 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またはフェニル基を表し、R⁶、R⁷ 及び R⁸ 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。

40

【0177】

一般式 (L - 6 a) 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 . 1 ~ 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。

【0178】

【化 3 9】

化合物 No.	構造式
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	

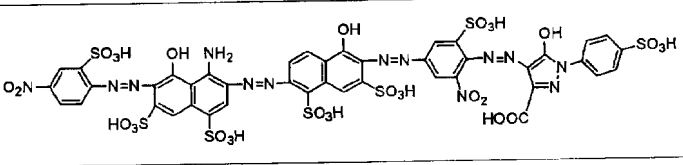
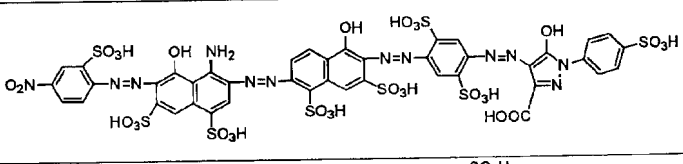
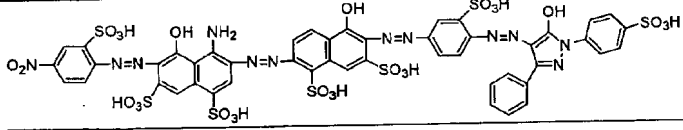
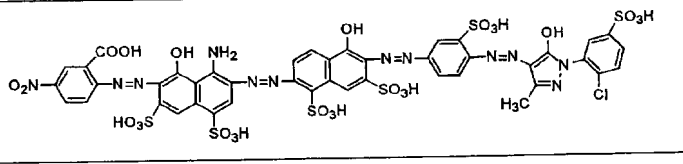
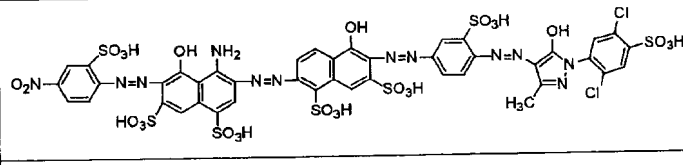
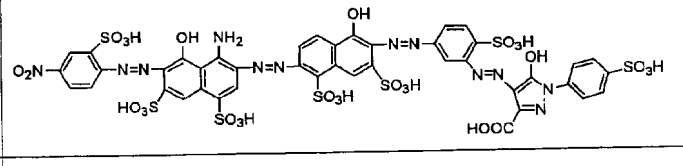
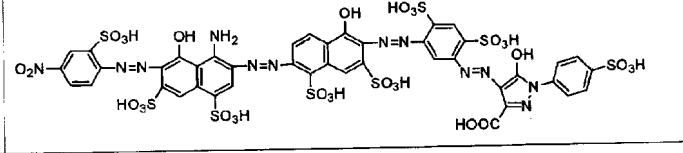
10

20

30

【 0 1 7 9 】

【化 4 0】

化合物 No.	構造式
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	

10

20

30

【 0 1 8 0】

【化 4 1】

化合物 No.	構造式
1 5	
1 6	
1 7	
1 8	
1 9	
2 0	

10

20

【 0 1 8 1 】

【化 4 2】

化合物 No.	構造式
2 1	
2 2	
2 3	
2 4	
2 5	
2 6	
2 7	

10

20

30

40

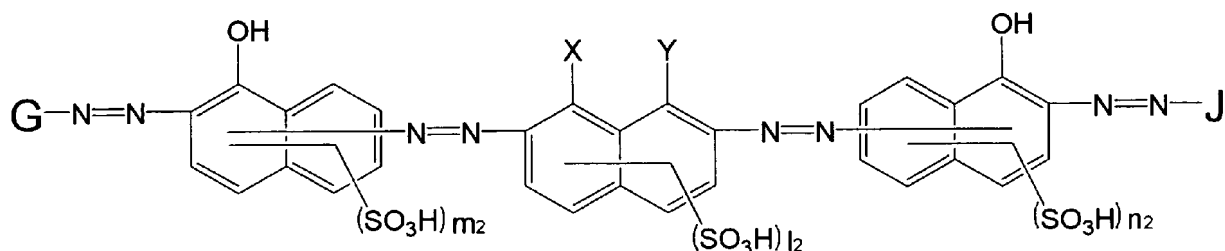
【0182】

一般式(L-6a)で表される化合物及びその塩の詳細の説明はWO2005/097912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。

【0183】

【化43】

一般式(L-7):



10

【0184】

一般式(L-7)中、G及びJ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、Yの一方はヒドロキシル基、他方はアミノ基であり、 l_2 、 m_2 及び n_2 はそれぞれ独立に1又は2を表す。

【0185】

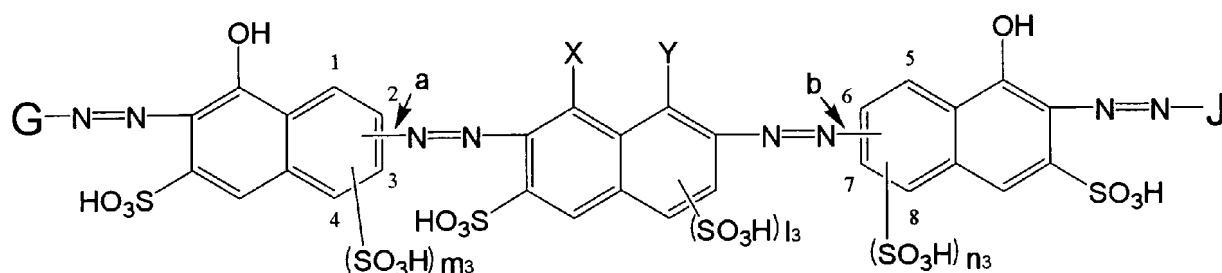
一般式(L-7)で表される化合物のうち、下記一般式(L-11)で表される化合物が好ましい。

20

【0186】

【化44】

一般式(L-11):



30

【0187】

一般式(L-11)中G及びJ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、Yの一方はヒドロキシル基を、他方はアミノ基を、 l_3 、 m_3 、 n_3 はそれぞれ独立に0又は1を表す。

【0188】

一般式(L-11)において、G及びJ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。G及びJを置換する置換基の例としてはハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、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、ヒドロキシル基、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いるアルキル基、ヒドロキシル基、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いるアルコキシ基、カルボキシル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が挙げられる。

40

【0189】

50

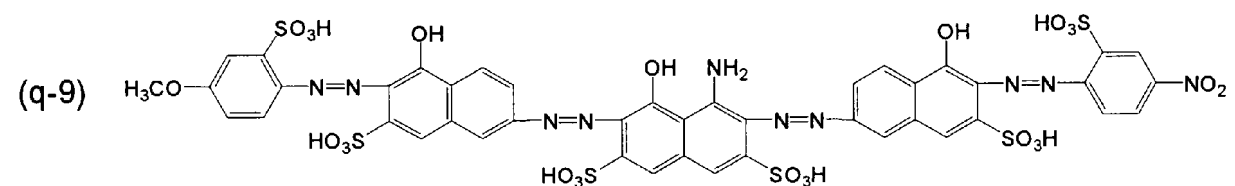
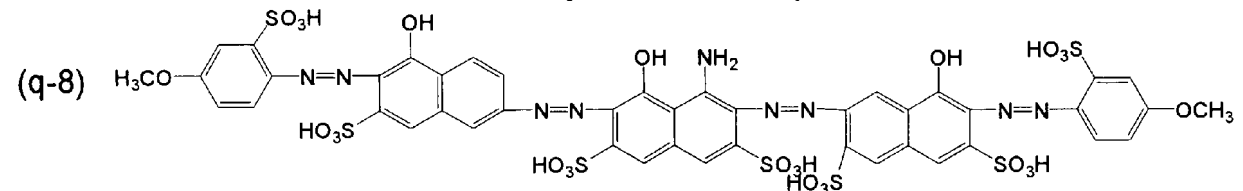
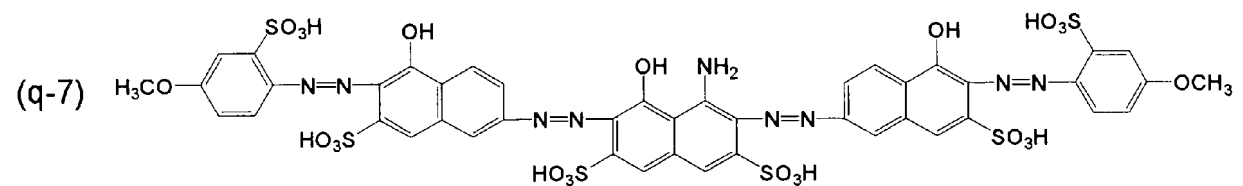
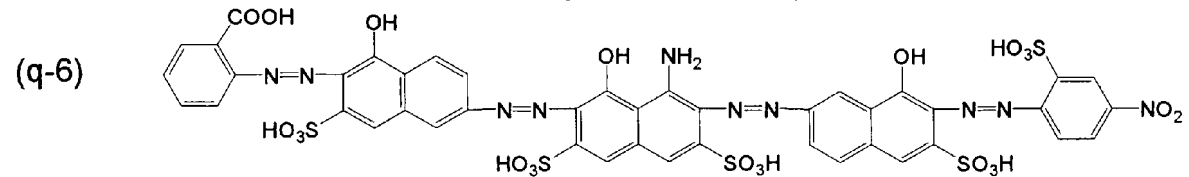
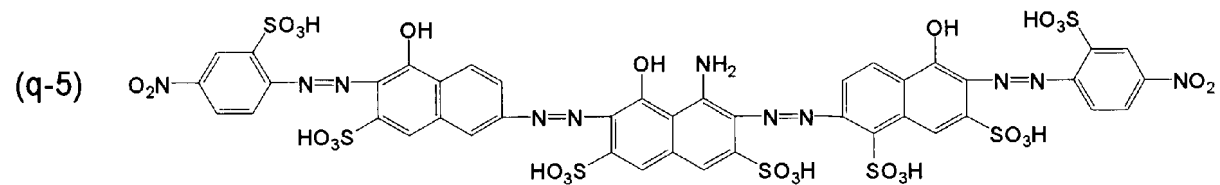
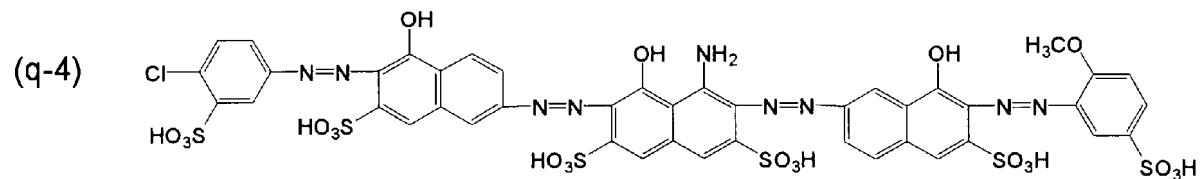
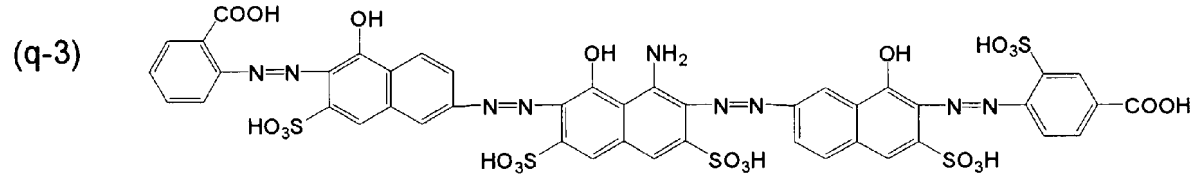
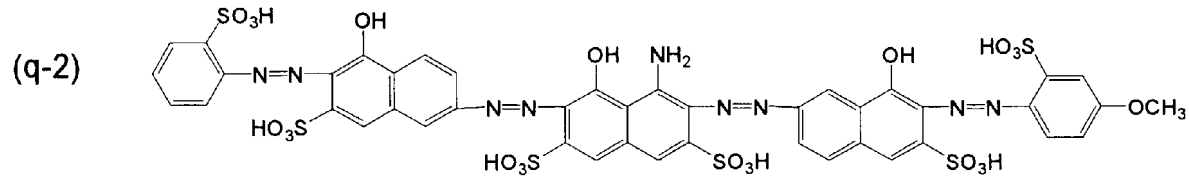
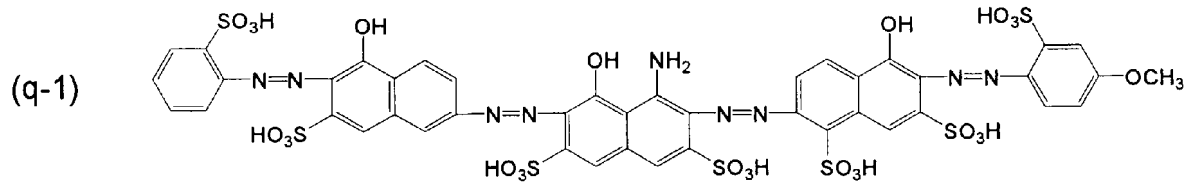
一般式 (L - 1 1) において、G及びJがそれぞれ独立に、アゾ基に対してo位にスルホ基を有し、さらにニトロ基、アルコキシ基、スルホ基で置換されていてもよいフェニル基であることが好ましい。

【 0 1 9 0 】

一般式 (L - 7) 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。

【 0 1 9 1 】

【化45】



10

20

30

40

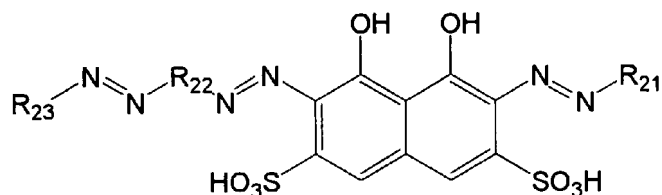
【0192】

一般式(L-7)で表される化合物及びその塩の詳細の説明は特開2004-285351号公報に記載されており、前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。

【0193】

【化 4 6】

(L-8):



【0194】

10

前記式 (L-8) 中、 R_{21} は置換基を有するフェニル基または置換基を有するナフチル基を表し、 R_{22} は置換基を有するフェニレン基または置換基を有するナフチレン基を表し、 R_{23} 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。さらに前記 R_{21} ~ R_{23} 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。

【0195】

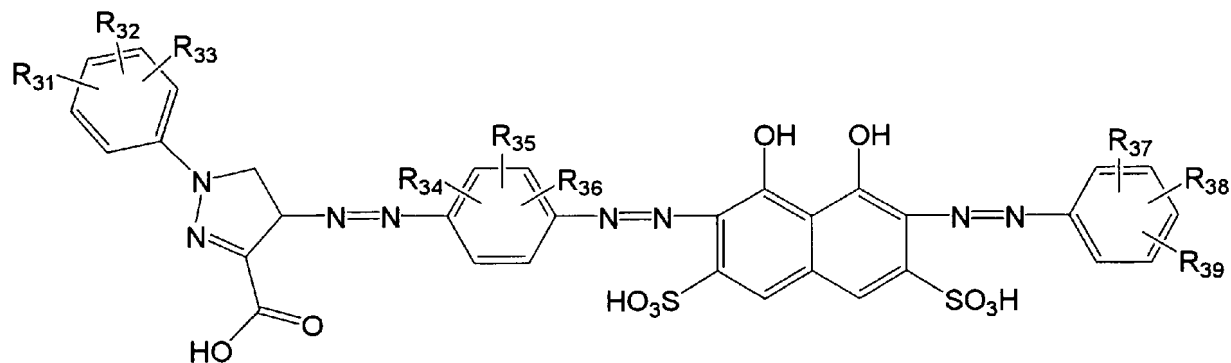
一般式 (L-8) で表される化合物が一般式 (L-9) で表される化合物及びその塩からなる群から選ばれる化合物であることが好ましい。

20

【0196】

【化 4 7】

(L-9):



30

【0197】

前記式 (L-9) 中、 R_{31} ~ R_{39} 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。

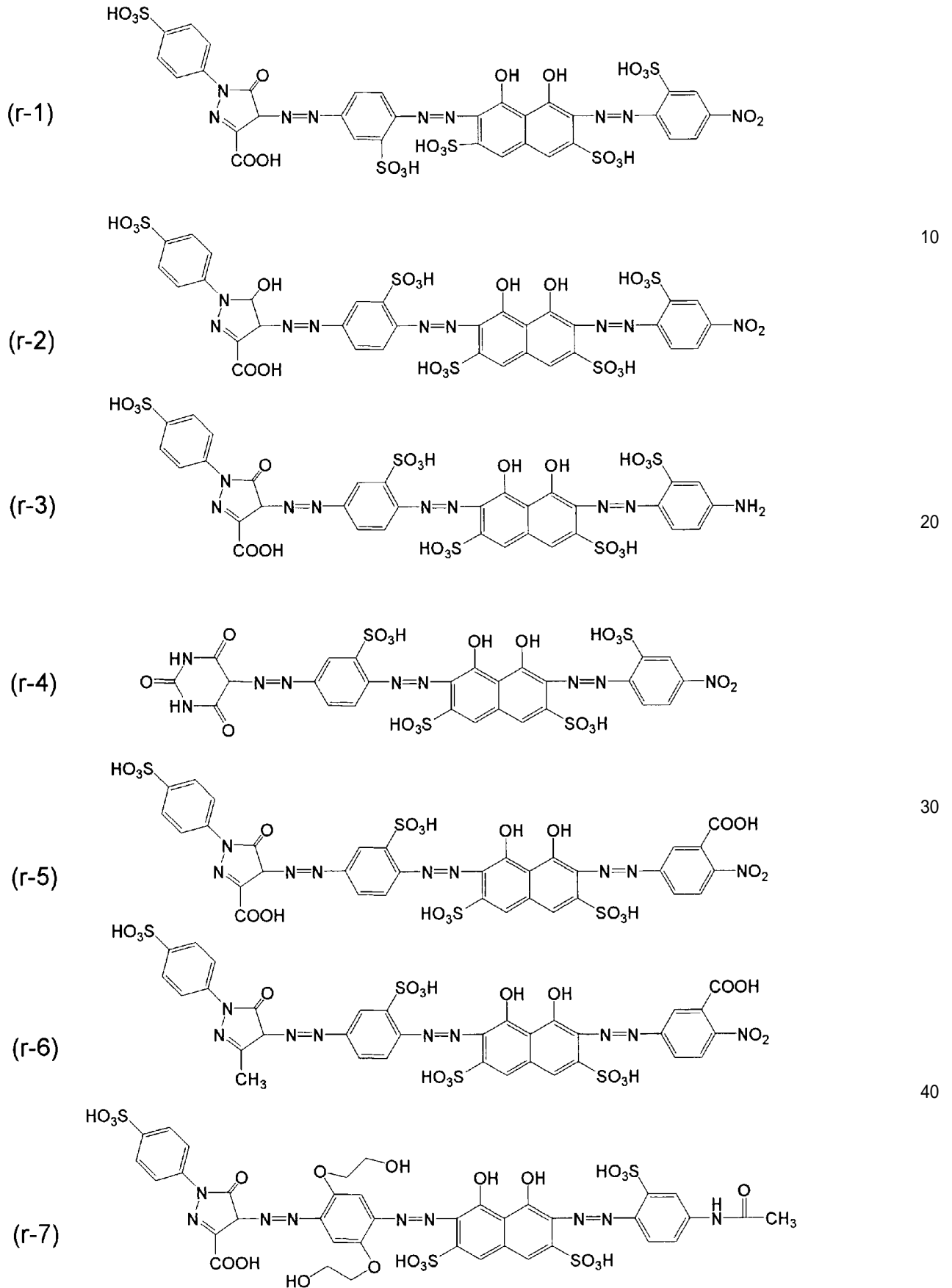
【0198】

一般式 (L-8)、及び (L-9) 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。

40

【0199】

【化48】



【0200】

一般式(L-8)、及び(L-9)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WO03/106572パンフレット、及び特開2005-2271号公報に記載

されており、前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。

【0201】

本発明では色補正染料として後述する水溶性短波染料Sを併用することが出来る。

【0202】

(水溶性短波染料S)

本発明で用いることのできる水溶性短波染料Sは、水溶媒における吸収スペクトルの極大(吸収極大: max)が400nm~540nmである。さらに吸収スペクトルの半値幅が90nm~200nmで、ブロードな吸収を達成する染料であることが好ましい。

前記水溶性短波染料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、本発明の水溶性短波染料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により所望の吸収極大およ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。なお、本発明において、前記水溶性短波染料S(以下、「短波染料S」とも記す。)として前記吸収スペクトルを満たすものであれば、互いに構造の異なる化合物を併用しても差し支えないことは明らかである。

短波染料Sは、かかる吸収特性を有している為、ジスアゾ染料またはトリスアゾ染料などの水溶性長波染料Lの吸収スペクトルで不足となりがちな、青色から緑色にかけて広い範囲の光を吸収することができ、補色染料として好ましい吸収特性を有する。

短波染料Sの吸収極大としては、400nm~540nmの間であることが好ましく、460nm~500nmにあることが特に好ましい。

短波染料Sの吸収極大における半値幅としては、100nm~180nmの間にあることが好ましく、110nm~160nmの間にあることが特に好ましい。

【0203】

また、本発明の短波染料Sは、一般的な色素に存在する解離性のフェノール性水酸基を有しないことが好ましく、かかる構造により、使用する受像材料に依存した色調変化が少ない、空気中のオゾン等の酸化性ガスに対する反応性が低く耐ガス性に優れる、といった好ましい性能を有する。

ここで、解離性のフェノール性水酸基とは、アリアル基に置換されている解離性の水酸基を意味する。このアリアル基は、他の置換基で置換されていてもよい。

さらに、本発明の短波染料Sは、1分子中に2~6個のアゾ基を有することが好ましく、かかる構造により、発色性を増強させ、また、色素平面が大きく広がっているために定着性の良い画像を与えることができる。

また、該アゾ基の数は、発色性、定着性の観点から、1分子中4~6個であることがより好ましい。

【0204】

かかる短波染料Sとしては、本明細書で定義される物性を有し、前記課題を解決するものであれば特に限定されないが、下記一般式で表されたポリアゾ染料を挙げることができる。

(D)n-Y

前記一般式において、Dは互いに共役した1~3個のアゾ基と、合計で20個以上の電子を有する3~4個の芳香族環より構成される発色団からなる色素残基を表し、nは1もしくは2であり、nが1の時、Yは水素原子を表し、nが2の時、Yは2価の連結基を表す。なお、発色団を構成する芳香族環はヘテロ環であっても炭化水素環であっても良いが、好ましくは炭化水素環である。芳香族環上の電子の数は、発色団を構成する芳香族環が縮合環である場合には縮合環全体としての電子の数を数えるものとし、例えばナフタレン環は10個の電子である。Yで表される2価の連結基は、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環残基、-CO-、-SON-(nは0、1、2)、-NR-(Rは水素原子、アルキル基、アリアル基を表す)、-O-、およびこれらの連結基を組み合わせた二価の基であり、さらにそれらはアルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、スルファモイル基、

カルバモイル基、スルホンアミド基等の置換基を有していても良い。中でも好ましい連結基の例としては、 $-NH-CO-NH-$ 、 $-NH-CS-NH-$ 、及び下記一般式の基を挙げることができる。

【0205】

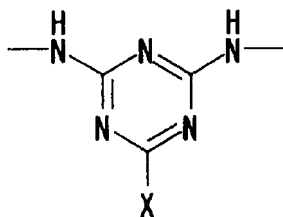
本願明細書において、アルキル基とは、直鎖状、分岐状、環状（単環でも多環でもよく、多環の場合は有橋でもスピロでもよい）あるいはこれらを組合せて得られる1価飽和炭化水素基を意味し、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基等を包含する概念であり、更に置換基により置換されていてもよい場合は、置換アルキル基を包含する。

本願明細書において、アルケニル基とは、直鎖状、分岐状、環状（単環でも多環でもよく、多環の場合は有橋でもスピロでもよい）あるいはこれらを組合せて得られる芳香族を除く炭素-炭素二重結合を1以上含む1価不飽和炭化水素基を意味する概念であり、更に置換基により置換されていてもよい場合は、置換アルケニル基を包含する。

本願明細書において、例えば、置換アルキル基とは、アルキル基の水素原子が他の置換基で置換されているアルキル基を意味し、該置換基は1種以上を各々1個以上置換し得る。他の置換アリール基等も前記と同様である。

【0206】

【化49】



【0207】

前記一般式において、Xは水酸基、スルホ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含む）、またはアルキルもしくはアリールスルフェニル基を表し、各基はさらに置換基を有していても良い。

【0208】

例えば、かかる短波染料Sとしては、市販のC.I.Direct Red 84、同Brown 106、同Brown 202が有用であり、中でも多くの黒染料の色調調整に使用でき発色性、堅牢性、定着性にも優れるC.I.Direct Red 84が特に有用である。

【0209】

さらに、以下に本発明で好ましく用いられる短波染料Sの例を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。

好ましいカウンターカチオンとしては、アルカリ金属（例えば、リチウム、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）を挙げることができる。

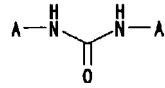
【0210】

10

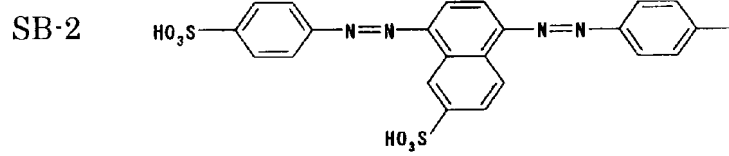
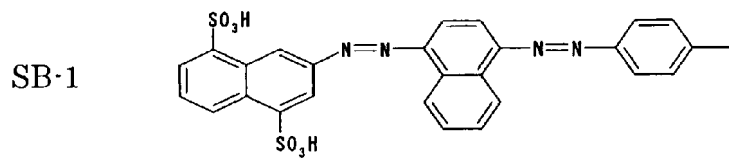
20

30

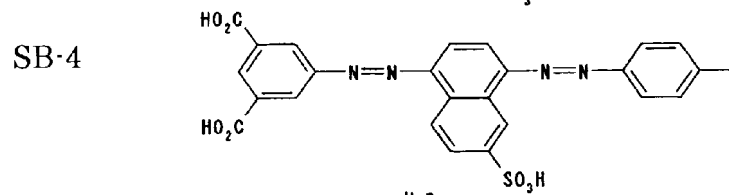
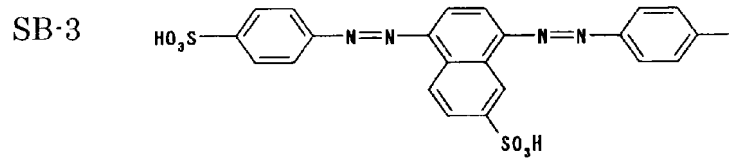
【化 5 0】



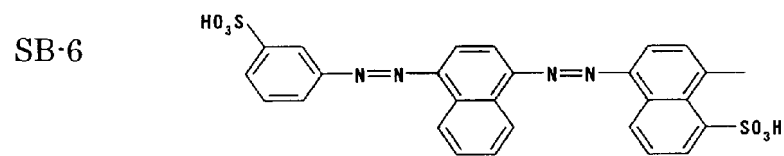
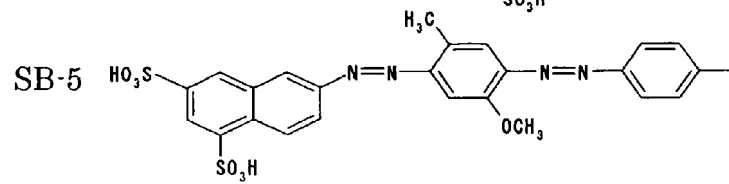
A



10



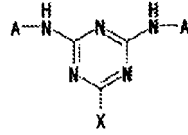
20



30

【 0 2 1 1 】

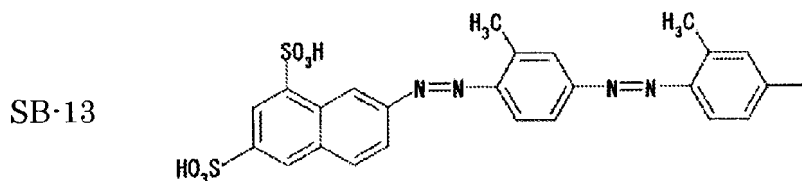
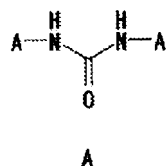
【化 5 1】



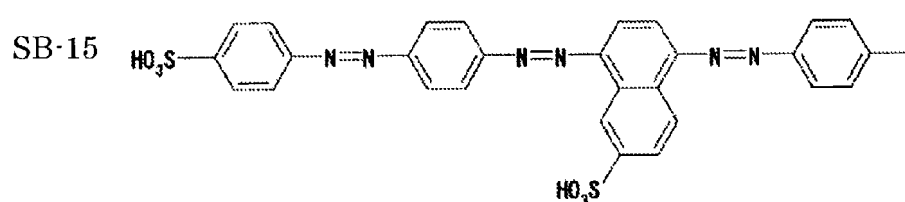
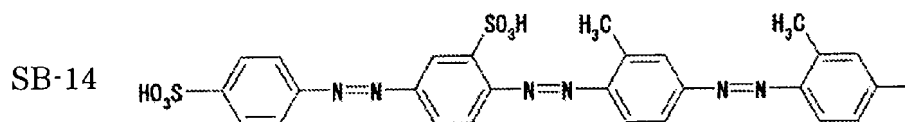
	A	X	
SB-7			-NH ₂ C ₂ H ₄ OH
SB-8			-NH ₂ C ₂ H ₄ OH
SB-9			-NH ₂ C ₂ H ₄ OH
SB-10			-N(C ₂ H ₄ OH) ₂
SB-11			-N(C ₂ H ₄ OH) ₂
SB-12			-NH ₂ C ₂ H ₄ OH

【 0 2 1 2 】

【化52】



10



20

【0213】

中でも、C.I.Direct Red 84 (前記化合物例SB-2のナトリウム塩)、同Brown 106 (前記化合物例SB-14のナトリウム塩)は、市販染料として入手可能であるため好適であり、中でも多くの黒染料の色調調整に使用でき、発色性、堅牢性、定着性にも優れるC.I. Direct Red 84が特に有用である。

30

【0214】

また、前記C.I.Direct Red 84、同Brown 106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)などが挙げられる。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い。ナトリウム塩は前記のように市販染料として入手可能であるため好適である。リチウム塩とすると染料の水溶性が向上することがわかっており、インク状態で経時での安定性や析出の観点から特に好ましい。

【0215】

尚、市販の染料以外の前記短波染料Sについても、カラーインデックス第4巻(The Society of Dyers and Colourists 発行)に記載されているC.I.Direct Red 84、もしくは同Brown 106の合成ルートに従って、市販の原料から容易に合成できる。

40

【0216】

本発明の黒インク組成物は、前記短波染料Sを0.1~4質量%、好ましくは0.5~3.0質量%、特に好ましくは1.0~2.5質量%含有することが好ましいが、所望により、適宜変更することも可能である。

【0217】

(その他の染料)

さらにまた、本発明においては、ブラックインク組成物の色調などを調整するために耐光性・耐オゾン性を大きく損ねない範囲で、さらにその他の染料を併用することもできる

50

。

【0218】

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も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よく、さら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よい。

10

【0219】

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も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、キサントレ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色素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よく、さら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よい。

20

【0220】

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、キサントレ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も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よく、さら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よい。

30

【0221】

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。

【0222】

また、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料等の水溶性染料を併用することもできる。なかでも好ましいものとしては、C.I. ダイレクトレッド1、2、4、9、11、23、26、31、37、39、62、63、72、75、76、79、80、81、83、84、87、89、92、95、111、173、184、207、211、212、214、218、219、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243、247、254、C.I. 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.I. ダイレクトイエロー4、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、120、130、132、142、144、157、161、163、C.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、

40

50

280、288、289、290、291、C.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、199、C.I. アシッドレッド1、8、35、42、52、57、62、80、81、82、87、94、111、114、115、118、119、127、128、131、143、144、151、152、154、158、186、245、249、254、257、261、263、266、289、299、301、305、336、337、361、396、397、C.I. アシッドバイオレット5、34、43、47、48、90、103、126、C.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、227、C.I. アシッドブルー9、25、40、41、62、72、76、78、80、82、87、92、106、112、113、120、127: 1、129、138、143、175、181、185、205、207、220、221、230、232、247、249、258、260、264、271、277、278、279、280、288、290、326、C.I. アシッドブラック7、24、29、48、52: 1、172、C.I. リアクティブレッド3、6、13、17、19、21、22、23、24、29、35、37、40、41、43、45、49、55、63、106、107、112、113、114、126、127、128、129、130、131、137、160、161、174、180、C.I. リアクティブバイオレット1、3、4、5、6、7、8、9、16、17、22、23、24、26、27、33、34、C.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、42、C.I. リアクティブブルー2、3、5、7、8、10、13、14、15、17、18、19、21、25、26、27、28、29、38、82、89、158、182、190、203、216、220、244、C.I. リアクティブブラック4、5、8、14、21、23、26、31、32、34、C.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、46、C.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、48、C.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、40、C.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、71、C.I. ベーシックブラック8、等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0223】

前記で表される染料以外に、下記各公報に記載の染料も併用することもできる。WO 01/48090、WO 2004/087815、WO 02/090441、WO 03/027185、WO 2004/085541、特開2003-321627号、特開2002-332418号、特開2002-332419号、WO 02/059216、WO 02/059215、WO 2004/087814、WO 00/58407、特許第3558211号、特許第3558212号、特許第3558213号、特開2004-323605号、WO 04/104108、等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0224】

本発明のブラックインク組成物は、水溶性染料少なくとも2種を着色剤として含み、その着色剤の合計量がブラックインク組成物の総重量に対して0.5~12重量%含まれることが好ましく、3.0~10.0重量%含まれることがさらに好ましい。特に好ましくは5.0~8.0重量%である。

【0225】

ブラックインク組成物中に含まれる前記の染料の合計量が0.5重量%以上の場合、そのインク組成物を用いて記録媒体に画像等を記録したときに、充分良好な発色や高い画像濃度を得ることができる。

【0226】

また、ブラックインク組成物中に含まれる前記の染料の合計量を12重量%以下にすることにより、そのインク組成物の粘度を好ましい値に調節することができ、またインクジェットヘッドからのインク組成物の吐出量を安定化することができ、さらにインクジェットヘッドの目詰まりを防止することができる。

【0227】

本発明のインク組成物において用いることができる水混和性有機溶剤は、乾燥防止剤、浸透促進剤、湿潤剤などの機能を有する材料であり、主に高沸点の水混和性有機溶媒が使用される。このような化合物の具体例は、特開2004-331871号公報の[041

9] ~ [0423]に記載されている。

本発明では水混和性有機溶剤の中でも、アルコール系溶媒が特に好ましい。また、本発明のインク組成物では沸点150以上の水混和性有機溶剤を含むことが好ましい。

これらの水混和性有機溶剤は、総量でインク組成物中に5~60質量%含有することが好ましく、特に好ましくは10~45質量%である。

【0228】

本発明のインク組成物の吐出安定性や印字品質、画像の耐久性等を向上させる目的で、特開2004-331871号公報等に記載の界面活性剤や乾燥防止剤、浸透促進剤、尿素系添加剤、キレート剤、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、防腐剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、ポリマー材料、酸ブ
10
レカーサー等の添加剤を適宜選択して使用する事ができる。これらの添加剤の好ましい使用量は、前記特開2004-331871号公報等に記載の通りである。

【0229】

また本発明の黒インク組成物は、前記成分に加えて更に滲み防止剤、ブロンズ改良剤、耐オゾン性向上剤、からなる群から選択される添加剤の1種以上を必要に応じて含有することが好ましい。

【0230】

(滲み防止剤)

滲み防止剤としては、ベタイン系界面活性剤が挙げられる。ベタイン系界面活性剤については特開2005-111699号公報の[0017]~[0044]に記載の化合物
20
を適宜選択して使用することができる。

【0231】

(ブロンズ改良剤)

本発明に用いられるブロンズ改良剤は、黒インク組成物を含むインクセットを用いてベタ印刷した場合に見られるブロンズ現象を弱める、もしくは無くする機能を有するものであり、例えば、ブロンズ改良剤としてはカルボキシル基を有する芳香族化合物又はその塩が挙げられる。

本発明で使用されるカルボキシル基を有する芳香族化合物又はその塩としては、特開2004-263155号公報の[0044]に記載の化合物を適宜選択して使用することが
30
できる。

【0232】

これらのカルボキシル基を有する芳香族化合物及び/又はその塩の含有総量は、カルボキシル基を有する芳香族化合物及び/又はその塩の種類、染料の種類、溶媒成分の種類等により決められる

【0233】

また、他のブロンズ改良剤としては、1分子中に10を超える非局在化電子を有する無色の水溶性平面状化合物が好ましい。

この水溶性平面状化合物については特開2005-105261号公報の[0012]~[0026]に記載の化合物を適宜選択して使用することができる。

【0234】

これらのブロンズ改良剤は、黒インク組成物全重量に対し、好ましくは0.1~10重量%、さらに好ましくは、0.5~5重量%の範囲である。

【0235】

(耐オゾン性向上剤)

耐オゾン性向上剤は、染料の酸化を抑制する機能を有する化合物であり、例えば、チオール系化合物、アミジン系化合物、カルバジド系化合物、ヒドラジド系化合物、グアニジン系化合物等が挙げられる。

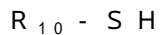
【0236】

(チオール系化合物)

本発明に用いられるチオール系化合物とは、SH基を有する化合物であり、芳香族チオ
50

ール、脂肪族チオールが好ましく、一般式 (B) で表される化合物が好ましい。

一般式 (B) :



(式中、R はアルキル基、アリール基、又はヘテロ環基である。)

前記 R_{10} につき説明する。

アルキル基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 12 個、更に好ましくは炭素数 1 ~ 6 個のものが挙げられる。

アリール基としては、好ましくは炭素数 6 ~ 18 個、更に好ましくは炭素数 6 ~ 10 個のものが挙げられる。

ヘテロ環基としては、フリル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピロリル基、ピロリニル基、ピロリジル基、ジオキソリル基、ピラゾリル基、ピラゾリニル基、ピラゾリジル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、オキサジアゾリル基、トリアゾリル基、チアジアゾリル基、ピリル基、ピリジル基、ピペリジル基、ジオキサニル基、モルホリル基、ピリダジル基、ピラジル基、ピペラジル基、トリアジル基、トリチアニル基等が挙げられる。

R_{10} で示される前記置換基は、上述のようにその水素原子が更に他の任意の置換基により置換されたものを包含する。そのような置換基としては、カルボキシル基、オキソ基、アミノ基、アミノ酸残基 (好ましくは炭素数 2 ~ 8 個)、アンモニウム基、ヒドロキシル基、チオール基、アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 12 個)、アシルアミノ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 12 個、カルボキシル基、アミノ基等が置換されていてよい)、カルバモイル基等が挙げられ、これら置換基は 2 種以上が同一分子に置換されていてよい。

【 0 2 3 7 】

一般式 (B) で表される化合物の合成方法としては、例えば、該当するアリールグリニヤール試薬と単体硫黄との反応により R がアリール基であるチオールが得られ、また、該当するハロゲン化アルキルと硫化水素ナトリウム又はチオ尿素の反応により R_{10} がアルキル基であるチオールが得られる。

【 0 2 3 8 】

(アミジン系化合物)

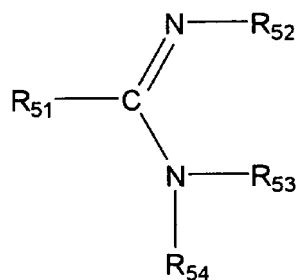
本発明に用いられるアミジン系化合物とは、 $-C(=NH)-NH_2$ 基 (アミジノ基) が炭素含有基の炭素原子に結合した構造を示すものを意味し、前記 $-C(=NH)-NH_2$ 基の水素原子の 1 以上は置換基により置換されてもよい。

アミジン系化合物としては、一般式 (C) で表される化合物が好ましい。

【 0 2 3 9 】

【 化 5 3 】

一般式 (C) :



【 0 2 4 0 】

(式中、 R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} 、又は R_{54} は、各々独立に水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を示し、 R_{51} が窒素原子を含む場合、該窒素原子は式中に示された C と結合することはない。)

アルキル基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 12 個、更に好ましくは炭素数 1 ~ 6 個の

ものが挙げられる。

アリール基としては、好ましくは炭素数 6 ~ 18 個、更に好ましくは炭素数 6 ~ 10 個のものが挙げられる。

ヘテロ環基としては、フリル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピロリル基、ピロリニル基、ピロリジル基、ジオキソリル基、ピラゾリル基、ピラゾリニル基、ピラゾリジル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、オキサジアゾリル基、トリアゾリル基、チアジアゾリル基、ピリル基、ピリジル基、ピベリジル基、ジオキサニル基、モルホリル基、ピリダジル基、ピラジル基、ピペラジル基、トリアジル基、トリチアニル基等が挙げられる。

$R_{51} \sim R_{54}$ で示される置換基は、その水素原子が更に他の任意の置換基により置換されていてもよい。そのような置換基としては、塩素などのハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アミジノ基、アリールオキシ基（アリール部分は、ここで列記する置換基により更に置換されていてもよい）等が挙げられ、これら置換基は 2 種以上が同一分子に置換されていてもよい。また、前記アミノ基、カルバモイル基、アミジノ基は、その水素原子が前記 $R_{51} \sim R_{54}$ で示されるアルキル基、アリール基、又はヘテロ環基で置換されていてもよい。

【0241】

アミジン系化合物は、塩酸塩などの塩の形態であっても良い。

【0242】

一般式 (C) で表される化合物の合成方法としては、例えば、該当するイミノエーテルの塩酸塩にアンモニアを作用させる工程を少なくとも経ることにより得られる。

【0243】

(カルバジド系化合物)

本発明に用いられるカルバジド系化合物とは、カルバジド及びその誘導体を意味し、好ましくは一般式 (D) $R_{55}R_{56}NCONHR_{57}R_{58}$ ($R_{55} \sim R_{58}$ は、それぞれ独立に、水素原子または有機基である。) で表される化合物である。

前記有機基としては、前記 $R_{51} \sim R_{54}$ で挙げられたものが好ましい。

$R_{55} \sim R_{58}$ で示される置換基は、その水素原子が更に他の任意の置換基により置換されたものを包含する。そのような置換基としては、前記 $R_{51} \sim R_{54}$ に置換し得るものとして例示したものの他に、 $-HNCONHR_{59}R_{60}$ (ここで、 R_{59} 、 R_{60} は、有機基であり、その好ましい例は、 $R_{51} \sim R_{54}$ と同様である。) が好ましいものとして挙げられる。本発明において、 $-HNCONHR_{59}R_{60}$ をカルバジド構造という。本発明で用いられるカルバジド系化合物としては、同一分子中にカルバジド構造を好ましくは 2 つ以上 (更に好ましくは 2 ~ 6 つ) 有するものである。

【0244】

一般式 (D) で表されるカルバジド系化合物は、具体的には、該当するイソシアネートやジイソシアネート、尿素誘導体等と、 $NH_2NR_{57}R_{58}$ (R_{57} 及び R_{58} は、前記と同義である) で表されるヒドラジン化合物類との縮合反応等によって得られる。

【0245】

(ヒドラジド系化合物)

本発明に用いられるヒドラジド系化合物とは、ヒドラジド及びその誘導体を意味し、好ましくは一般式 (E) $R_{61}CONHR_{62}R_{63}$ ($R_{61} \sim R_{63}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ヒドラジノ基、または有機基である。また、 R_{61} と R_{62} または R_{63} と結合することにより環を形成してもよい。) で表される化合物である。

前記有機基としては、前記一般式 (C) の $R_{51} \sim R_{54}$ で挙げられたものが好ましい。

$R_{61} \sim R_{63}$ で示される置換基は、その水素原子が更に他の任意の置換基により置換されたものを包含する。そのような置換基としては、前記 $R_{51} \sim R_{54}$ に置換し得るものとして例示したものの他に、アシル基、シアノ基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、ベンゾイル基、 $-CONHR_{64}R_{65}$ (ここで、 R_{64} 、 R_{65} は、有機基であり、その好ましい例は、 $R_{51} \sim R_{54}$ と同様である。) が好ましいものとして挙げられる。本発明において、-

CONHN₁₄R₁₅をヒドラジド構造という。本発明で用いられるヒドラジド系化合物としては、同一分子中にヒドラジド構造を好ましくは2つ以上（更に好ましくは2～6つ）有するものである。

【0246】

一般式(E)で表されるヒドラジド系化合物は、具体的には、該当するカルボン酸のエステル、酸ハロゲン化物のような酸誘導体、酸無水物等と、一般式NH₂NR₆₂R₆₃（R₆₂及びR₆₃は、前記と同義である）で表されるヒドラジン化合物類との縮合反応等によって得られる。

【0247】

耐オゾン性向上剤の中でもグアニジン系化合物が特に好ましい。以下、グアニジン系化合物について詳述する。 10

（グアニジン系化合物）

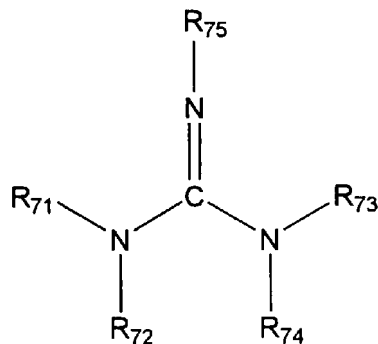
本発明に用いられるグアニジン系化合物とは、N-C(=N)-N構造を有する化合物を意味する。

グアニジン系化合物としては、一般式(F)で表される化合物が好ましい。

【0248】

【化54】

一般式(F)



20

【0249】

（式中、R₇₁、R₇₂、R₇₃、又はR₇₄は、各々独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロ環基、又はアミノ基を示し、R₇₅は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はヘテロ環基を示す。これらのアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロ環基、又はアミノ基は、置換されていても置換されていなくてもよい。） 30

アルキル基としては、好ましくは炭素数1～12個、特に好ましくは炭素数1～6個のものが挙げられる。

アルコキシ基としては、好ましくは炭素数1～12個、特に好ましくは炭素数1～6個のものが挙げられる。

アリール基としては、好ましくは炭素数6～18個、特に好ましくは炭素数6～10個のものが挙げられる。 40

ヘテロ環基としては、フリル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピロリル基、ピロリニル基、ピロリジル基、ジオキサリル基、ピラゾリル基、ピラゾリニル基、ピラゾリジル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、オキサジアゾリル基、トリアゾリル基、チアジアゾリル基、ピリル基、ピリジル基、ピペリジル基、ジオキサニル基、モルホリル基、ピリダジル基、ピラジル基、ピペラジル基、トリアジル基、トリチアニル基等が挙げられる。

R₇₁～R₇₅で示されるアルキル基、アルコキシ基、アリール基、またはヘテロ環基は、その水素原子が更に他の任意の置換基により置換されたものを包含する。そのような置換基としては、塩素などのハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、カルバモイル基、アミジノ基、グアニジノ基、アリールオキシ基（アリール部分 40 50

は、ここで列記する置換基により更に置換されていてもよい)等が挙げられ、これら置換基は2種以上が同一分子に置換されていてもよい。また、前記アミノ基、カルバモイル基、アミジノ基、グアニジノ基は、その水素原子が前記 $R_{71} \sim R_{75}$ で示されるアルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はヘテロ環基で置換されていてもよい。

$R_{71} \sim R_{74}$ で示されるアミノ基は、その水素原子が前記 $R_{71} \sim R_{75}$ で示されるアルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はヘテロ環基等で置換されていてもよい。

【0250】

グアニジン系化合物は、塩または金属錯体の形態であってもよい。例えば、塩酸塩、硝酸塩、リン酸塩、スルファミン酸塩、炭酸塩、酢酸塩等が挙げられる。

【0251】

一般式(F)で表される化合物の合成方法としては、例えば、該当するイミノエーテルの塩酸塩にアンモニアを作用させる工程を少なくとも経ることにより得られる。

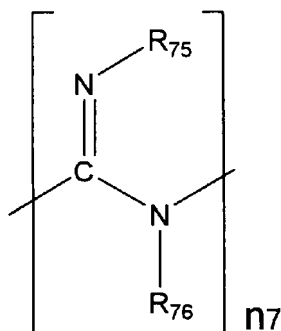
【0252】

グアニジン系化合物は、 $N-C(=N)-N$ 構造を有するポリマーであってもよい。このようなポリマーとしては、下記一般式(F-a)、一般式(F-b)、一般式(F-c)で表される繰り返し単位を含む化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。なお、該繰り返し単位を含む化合物は、オリゴマーであってもよい。一般式(F-c)で表される繰り返し単位を含む化合物は、モノマーであってもよい。また、これら化合物は、酸との塩であることが好ましい。

【0253】

【化55】

一般式(F-a):



【0254】

一般式(F-a)中、 R_{75} は前記と同義、 R_{76} は、 R_{71} 、 R_{72} 、 R_{73} 、又は R_{74} の何れかを示し、 n 個の R_{75} 及び R_{76} は各々同一でも異なってもよい。 $n7$ は2以上の整数であり、好ましくは2~30であり、更に好ましくは2~15である。一般式(F-a)で表される繰り返し単位を含む化合物は、単独重合体であっても、他の繰り返し単位、例えば、アゼチジニウム等との共重合体であってもよい。また、末端構造は適宜選定し得るが、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロ環基、又はアミノ基が好ましい。

【0255】

10

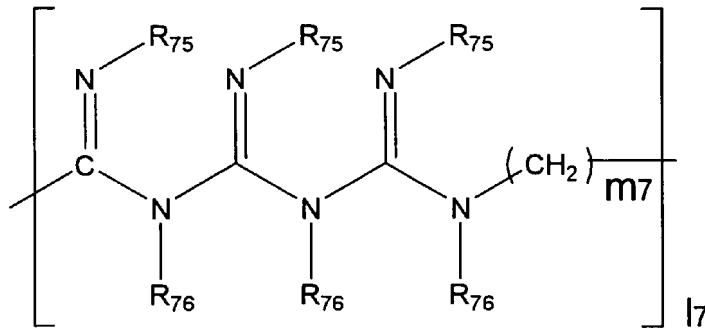
20

30

40

【化56】

一般式 (F-b):



10

【0256】

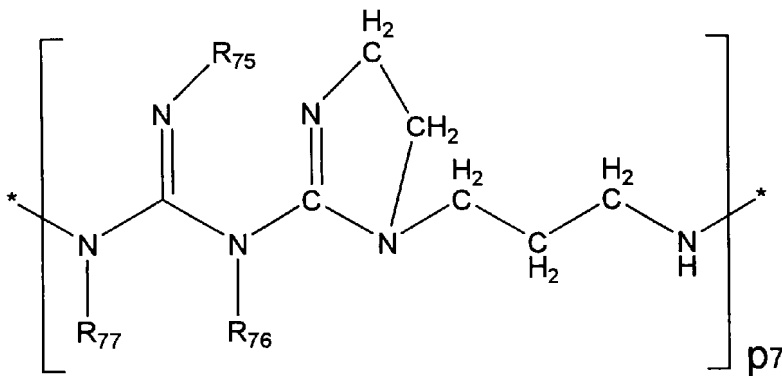
一般式 (F-b) 中、R₇₅ 及び R₇₆ は前記と同義であり、l7 個の R₇₅ 及び R₇₆ は各々同一でも異なってもよい。l7 は 2 以上の整数であり、好ましくは 2 ~ 10 であり、更に好ましくは 2 ~ 5 である。m7 は 1 以上の整数であり、好ましくは 1 ~ 6 であり、更に好ましくは 1 ~ 3 である。一般式 (F-b) で表される繰り返し単位を含む化合物は、単独重合体であっても、他の繰り返し単位、例えば、アゼチジニウム等との共重合体であってもよい。また、末端構造は適宜選定し得るが、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロ環基、又はアミノ基が好ましい。

20

【0257】

【化57】

一般式 (F-c):



30

【0258】

一般式 (F-c) 中、R₇₅ は前記と同義であり、R₇₇ は R₇₁ 又は R₇₂ と同義であり、R₇₈ は R₇₃ 又は R₇₄ と同義であり、p7 個の R₇₅、R₇₇ 及び R₇₈ は各々同一でも異なってもよい。p は 1 以上の整数であり、好ましくは 1 ~ 10 であり、更に好ましくは 1 ~ 5 である。一般式 (F-c) で表される繰り返し単位を含む化合物は、単独重合体であっても、他の繰り返し単位、例えば、アゼチジニウム等との共重合体であってもよい。また、末端構造は適宜選定し得るが、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロ環基、又はアミノ基が好ましい。

40

【0259】

耐オゾン性向上剤は、前記種々の化合物を単独または組み合わせて用いることができ、その使用総量は、黒インク組成物中 0.1 ~ 10 質量% であることが好ましい。

【0260】

本発明の黒インク組成物は、粘度が、1 ~ 20 mPa·s であることが好ましい。更に好ましくは 2 ~ 15 mPa·s であり、特に好ましくは 2 ~ 10 mPa·s である。20

50

mPa・sを超えると記録画像の定着速度が遅くなり、吐出性能も低下する。1mPa・s未満では、記録画像がにじむために品位が低下する。この粘度は、25にて測定される。粘度は、前記粘度調整剤により調整される。水混和性有機溶剤の添加量は、インクジェット記録用の場合、黒インク組成物に対して5～70質量%の範囲で用いられることが好ましく、10～60質量%の範囲で用いられることが更に好ましい。また、水混和性有機溶剤は2種以上を併用することができる。

【0261】

液体の粘度測定法はJISのZ8803に詳細に記載されているが、市販品の粘度計にて簡便に測定することができる。例えば、回転式では東京計器のB型粘度計、E型粘度計がある。本発明では山一電機の振動式VM-100A-L型により25にて測定した。

10

【0262】

本発明の黒インク組成物は、表面張力が、20～50mN/mであることが好ましく、20～40mN/mであることが更に好ましい。

この表面張力は、動的表面張力及び静的表面張力の両者を意味し、いずれも、25において測定される。表面張力が50mN/mを超えると吐出安定性、混色時のにじみ、ひげ等印字品質が著しく低下する。また、インクの表面張力を20mN/m以下にすると吐出時、ハード表面へのインクの付着等により印字不良となる場合がある。表面張力の調整は、界面活性剤等を用いることが挙げられ、前記界面活性剤の項で挙げたものを用いることができる。

【0263】

静的表面張力測定法としては、毛細管上昇法、滴下法、吊環法等が知られているが、本発明においては、静的表面張力測定法として、垂直板法を用いている。

20

ガラスまたは白金の薄い板を液体中に一部分浸して垂直に吊ると、液体と板との接する長さに沿って液体の表面張力が下向きに働く。この力を上向きの力で釣り合わせて表面張力を測定することが出来る。

【0264】

また、動的表面張力測定法としては、例えば、「新実験化学講座、第18巻、界面とコロイド」[(株)丸善、p.69～90(1977)]に記載されるように、振動ジェット法、メニスカス落下法、最大泡圧法などが知られており、さらに、特開平3-2064号公報に記載されるような液膜破壊法が知られているが、本発明においては、動的表面張力測定法として、バブルプレッシャー差圧法を用いている。以下、その測定原理と方法について説明する。

30

【0265】

攪拌して均一となった溶液中で気泡を生成すると、新たな気-液界面が生成され、溶液中の界面活性剤分子が水の表面に一定速度で集まってくる。バブルレート(気泡の生成速度)を変化させたとき、生成速度が遅くなれば、より多くの界面活性剤分子が泡の表面に集まってくるため、泡がはじける直前の最大泡圧が小さくなり、バブルレートに対する最大泡圧(表面張力)が検出出来る。好ましい動的表面張力測定としては、大小二本のプローブを用いて溶液中で気泡を生成させ、二本のプローブの最大泡圧状態での差圧を測定し、動的表面張力を算出する方法を挙げることができる。

40

【0266】

本発明の黒インク組成物は、伝導度が、0.01～10S/mであることが好ましく、中でも好ましい範囲は0.05～5S/mである。この伝導度は、25において測定される。伝導度を前記範囲とすることにより、画像保存性が確保される。

伝導度の測定方法は、市販の飽和塩化カリウムを用いた電極法により測定可能である。

伝導度は主に水系溶液中のイオン濃度によってコントロール可能である。塩濃度が高い場合、限外濾過膜などを用いて脱塩することができる。また、塩等を加えて伝導度調節する場合、種々の有機物塩や無機物塩を添加することにより調節することができる。

無機物塩としては、ハロゲン化物カリウム、ハロゲン化物ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウ

50

ム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸 1 水素ナトリウム、ホウ酸、リン酸 2 水素カリウム、リン酸 2 水素ナトリウム等の無機化合物や、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酒石酸カリウム、酒石酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、p - トルエンスルホン酸ナトリウム、サッカリン酸カリウム、フタル酸カリウム、ピコリン酸ナトリウム等の有機化合物を使用することもできる。

また、前記添加剤を選定することによっても伝導度を調整し得る。

【0267】

本発明の黒インク組成物は、pH が 7 ~ 9 であることが好ましく、更に好ましくは 7 ~ 8 である。pH が 7 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、9 を超えると耐水性が劣化する傾向がある。pH の測定方法は、市販の試験紙を用いることも可能であるし、飽和塩化カリウムを用いた電極法による測定も可能である。 10

黒インク組成物の pH は、前記 pH 調整剤を用いることにより調整される。

【0268】

本発明の黒インク組成物は、その画像耐久性の高さから、種々の画像記録に使用することが可能である。イメージング用の染料としては、例えば写真感光材料への利用、熱転写材料への利用、感熱・感圧記録材料への利用、インクジェット記録への利用など種々の利用、応用が可能であるが、中でも好ましくは、インクジェット記録用の黒インク組成物としての利用が適している。

【0269】

なお、インクジェット用インク組成物の調製方法については、特開平 5 - 14843 6 号、同 5 - 295312 号、同 7 - 97541 号、同 7 - 82515 号、同 7 - 118584 号、特開 2004 - 331871 号の各工法に詳細が記載されていて、本発明のインク組成物の調製にも利用できる。 20

【0270】

本発明に好適に用いられる印字媒体である記録紙及び記録フィルムとしては、特開 2004 - 331871 号公報（段落番号 [0503] ~ [0627]）等に記載のものを用いるのが好ましい。

【0271】

インクの製造において、特開 2004 - 331871 号公報に記載のごとく、染料などの添加物の溶解工程等に超音波振動を加えることもできる。 30

【0272】

本発明のインクを作製する際には、さらに調液した後に行われる、濾過により固形分であるゴミを除く工程が重要である。前記濾過工程についても、特開 2004 - 331871 号公報に記載の通りである。

【0273】

また、本発明の黒インク組成物は、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、少なくともイエロー、マゼンタ及びシアンのインク組成物を含むインクセットであることが好ましく、各色についてそれぞれ同一色相で濃度の異なる複数色のインク組成物を用いることもできる。更には、レッド、グリーン、ブルー、さらにバイオレットと言った中間色調のインク組成物を用いることもできる。 40

【0274】

本発明のインクセットに好ましく用いることのできるインク組成物に含まれる着色剤としての染料の例を以下に挙げるが、これに限定されるものではない。

【0275】

[イエロー染料]

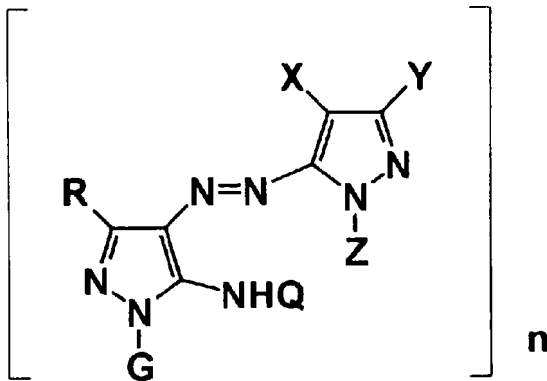
イエロー染料としては、国際特許公開 WO 2005 / 075573、特開 2004 - 83903 号（段落番号 [0024] ~ [0062]）、同 2003 - 277661 号（段落番号 [0021] ~ [0050]）、同 2003 - 277662 号（段落番号 [0042] ~ [0047]）、同 2003 - 128953 号（段落番号 [0025] ~ [0076]）、同 50

003-41160号(段落番号[0028]~[0064])、米国出願公開US2003/0213405(段落番号[0108])、に記載されたもの及び下記一般式(Y-1)であらわされる化合物が挙げられる。

【0276】

一般式(Y-1)

【化58】



10

【0277】

式中、Gはヘテロ環基を表し、nは1~3の整数を表す。nが1の時は、R、X、Y、Z、Q、Gは一価の基を表す。nが2の時は、R、X、Y、Z、Q、Gは一価または2価の置換基を表し、少なくとも1つは2価の置換基を表す。nが3の時は、R、X、Y、Z、Q、Gは一価、2価または3価の置換基を表し、少なくとも二つが2価の置換基を表すかまたは少なくとも1つが3価の置換基を表す。

20

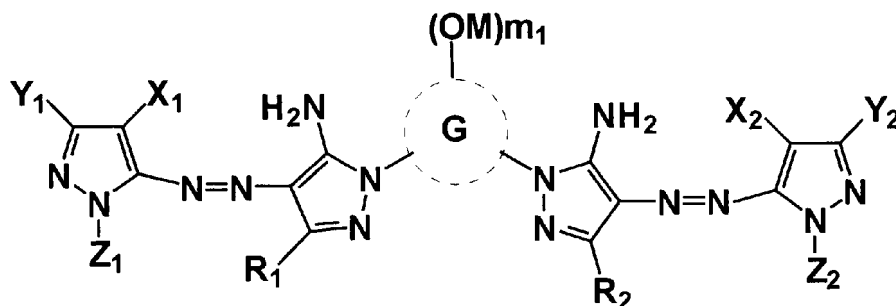
【0278】

一般式(Y-1)で表される化合物は 下記一般式(Y-2)、一般式(Y-3)、一般式(Y-4)、一般式(Y-5)又は一般式(Y-6)のいずれかで表される化合物であることが好ましい。

一般式(Y-2)

【0279】

【化59】



30

【0280】

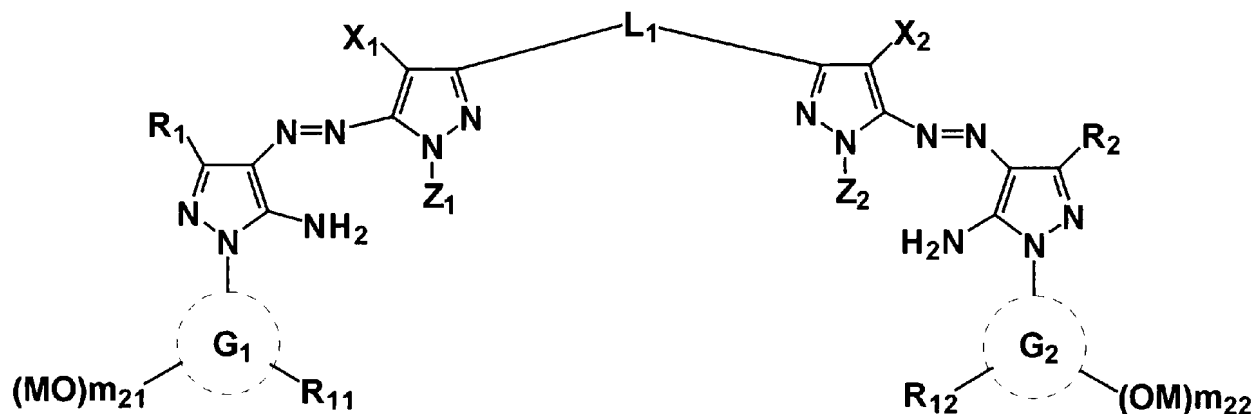
式中、R₁、R₂、X₁、X₂、Y₁、Y₂、Z₁、及びZ₂は一価の基を示し、Gは5~8員含窒素ヘテロ環を構成する原子団を示し、Mは水素原子またはカチオンを示す。m₁は0~3の整数を表す。

40

一般式(Y-3)

【0281】

【化60】



10

【0282】

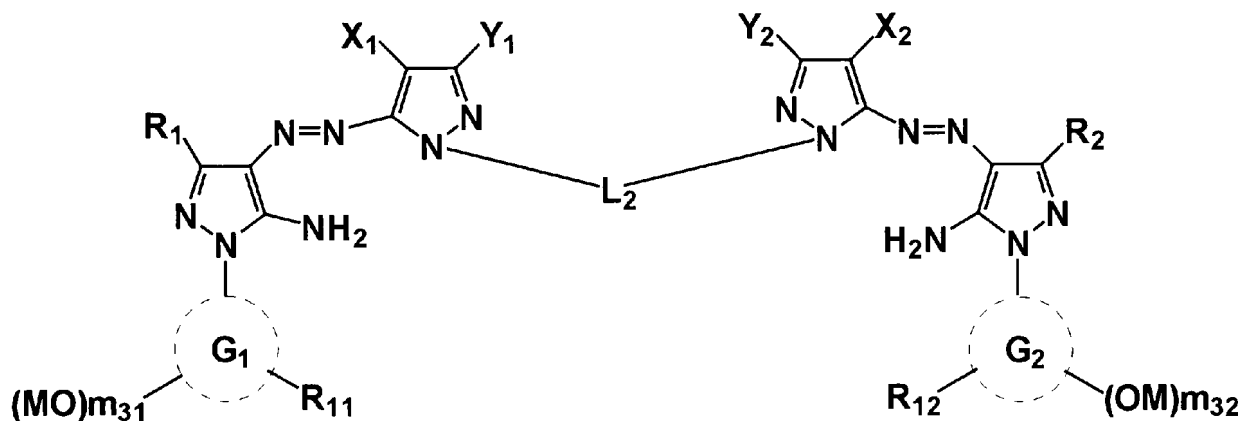
式中、 R_1 、 R_2 、 R_{11} 、 R_{12} 、 X_1 、 X_2 、 Z_1 、及び Z_2 は一価の基を示し、 L_1 は2価の連結基を示し、 G_1 、 G_2 はそれぞれ独立に5～8員含窒素ヘテロ環を構成する原子団を示し、 M は水素原子またはカチオンを示す。 m_{21} 、 m_{22} は、それぞれ独立に0～3の整数を表す。

一般式(Y-4)

【0283】

20

【化61】



30

【0284】

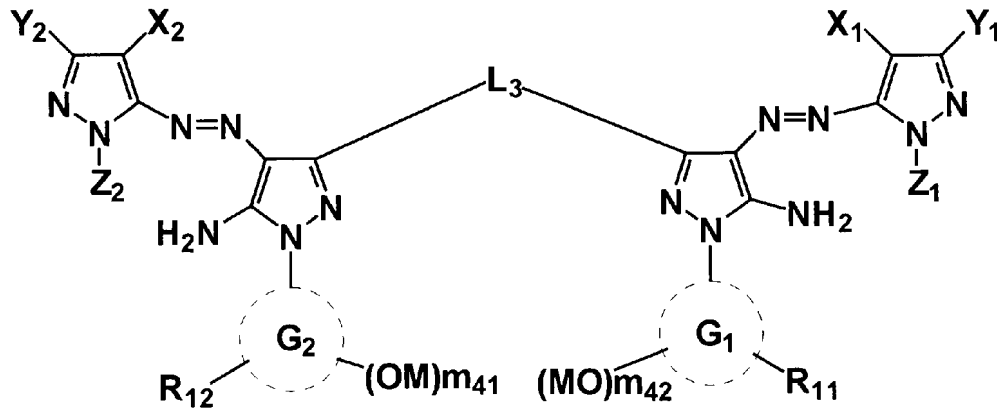
式中、 R_1 、 R_2 、 R_{11} 、 R_{12} 、 X_1 、 X_2 、 Y_1 、及び Y_2 は一価の基を示し、 L_2 は2価の連結基を示し、 G_1 、 G_2 はそれぞれ独立に5～8員含窒素ヘテロ環を構成する原子団を示し、 M は水素原子またはカチオンを示す。 m_{31} 、 m_{32} は、それぞれ独立に0～3の整数を表す。

一般式(Y-5)

【0285】

40

【化62】



10

【0286】

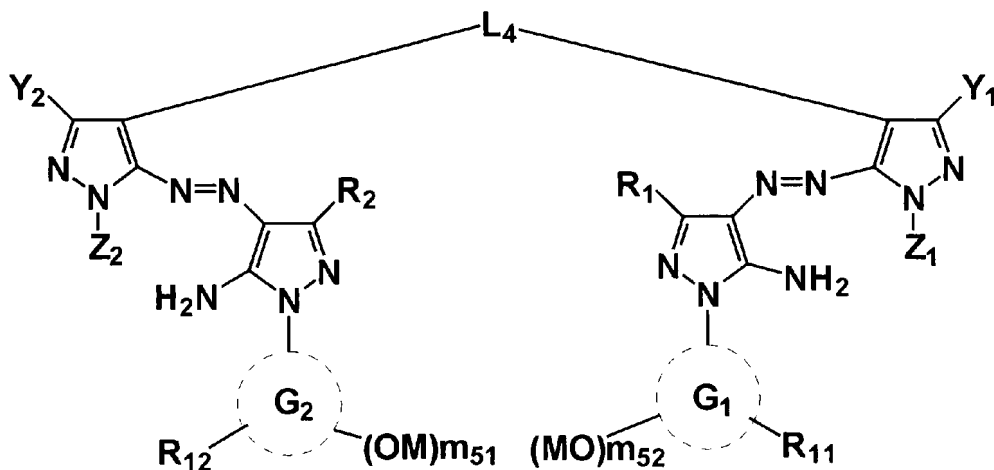
式中、 R_{11} 、 R_{12} 、 X_1 、 X_2 、 Y_1 、 Y_2 、 Z_1 、及び Z_2 は一価の基を示し、 L_3 は2価の連結基を示し、 G_1 、 G_2 はそれぞれ独立に5～8員含窒素ヘテロ環を構成する原子団を示し、 M は水素原子またはカチオンを示す。 m_{41} 、 m_{42} は、それぞれ独立に0～3の整数を表す。

一般式(Y-6)

【0287】

20

【化63】



30

【0288】

式中、 R_1 、 R_2 、 R_{11} 、 R_{12} 、 Y_1 、 Y_2 、 Z_1 、及び Z_2 は一価の基を示し、 L_4 は2価の連結基を示し、 G_1 、 G_2 はそれぞれ独立に5～8員含窒素ヘテロ環を構成する原子団を示し、 M は水素原子またはカチオンを示す。 m_{51} 、 m_{52} は、それぞれ独立に0～3の整数を表す。

40

【0289】

一般式(Y-2)、一般式(Y-3)、一般式(Y-4)、一般式(Y-5)、一般式(Y-6)中、 G 、 G_1 及び G_2 で構成される含窒素ヘテロ環がS-トリアジン環であることが好ましい。

【0290】

前記一般式(Y-1)、一般式(Y-2)、一般式(Y-3)、一般式(Y-4)、一般式(Y-5)および一般式(Y-6)で表される化合物の具体例(例示色素r-1～26)を以下に示すが、本発明に用いられる色素は、下記の例に限定されるものではない。

【0291】

また、以下の具体例の構造は遊離の酸の形で示されるが、任意の塩として用いても良い

50

ことは言うまでもない。

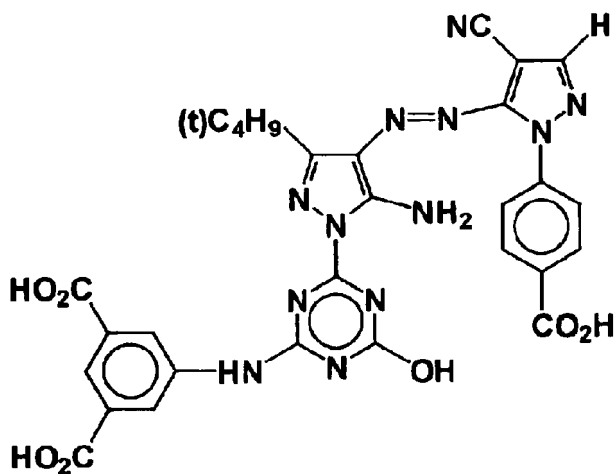
【0292】

好ましいカウンターカチオンとしては、アルカリ金属（例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム）、アンモニウム、または有機のカチオン（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）を挙げることができる。

【0293】

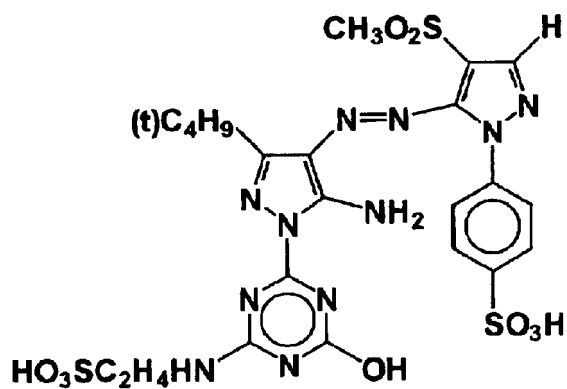
【化 6 4】

DYE-1



10

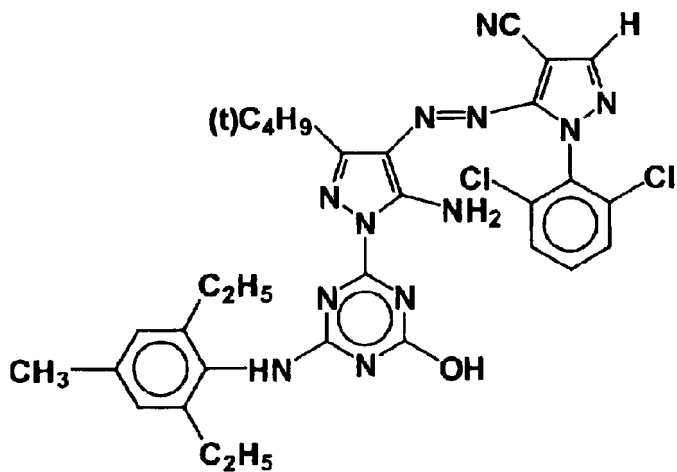
DYE-2



20

30

DYE-3

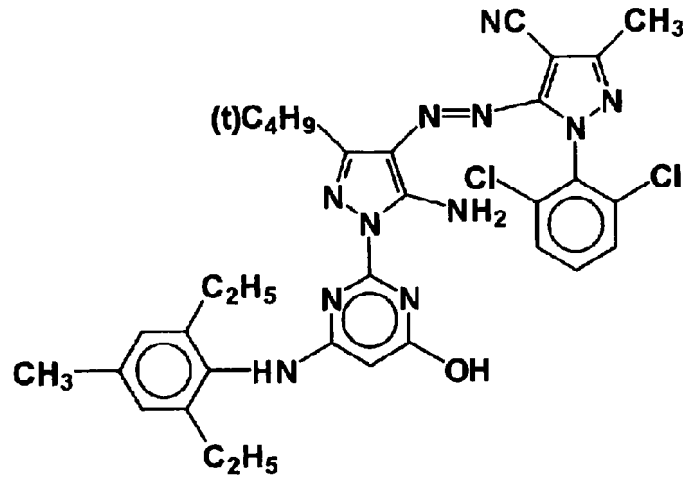


40

【 0 2 9 4 】

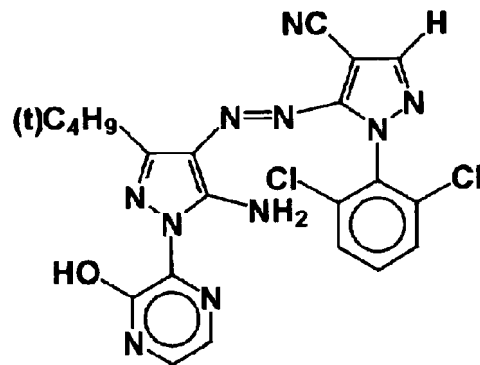
【化 6 5】

DYE-4



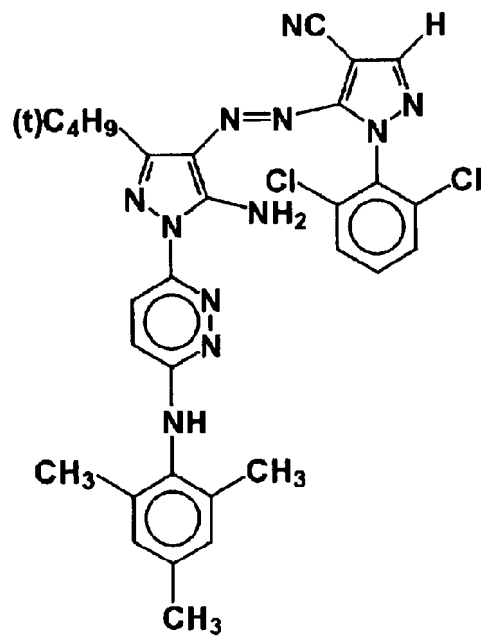
10

DYE-5



20

DYE-6



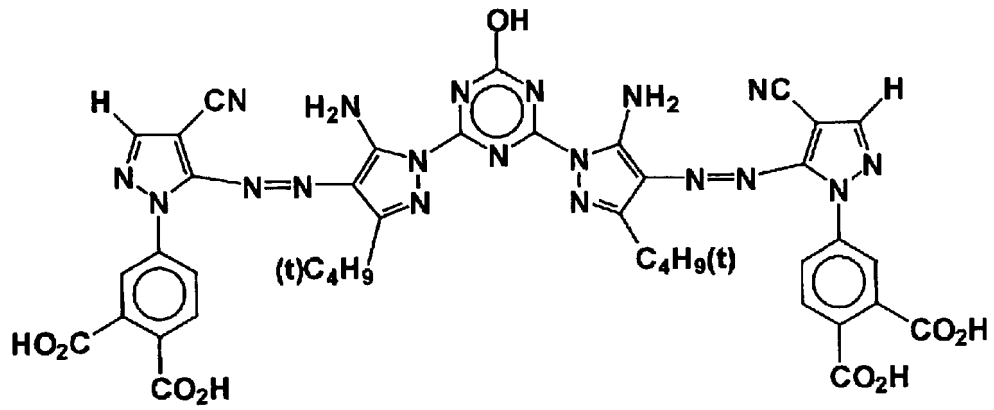
30

40

【 0 2 9 5 】

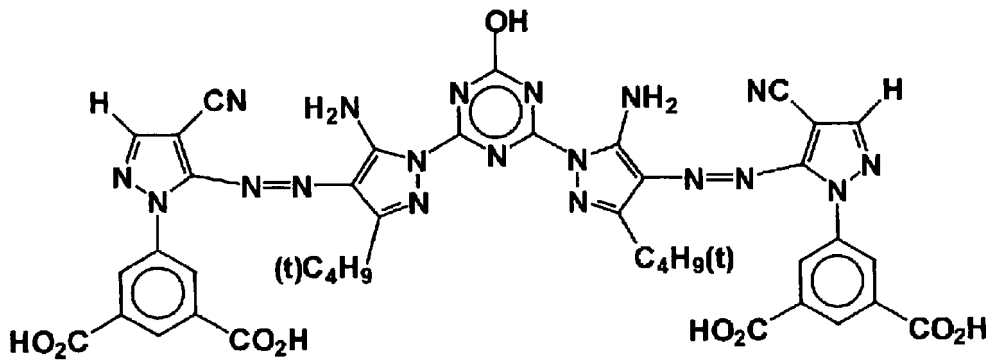
【化 6 7】

DYE-10



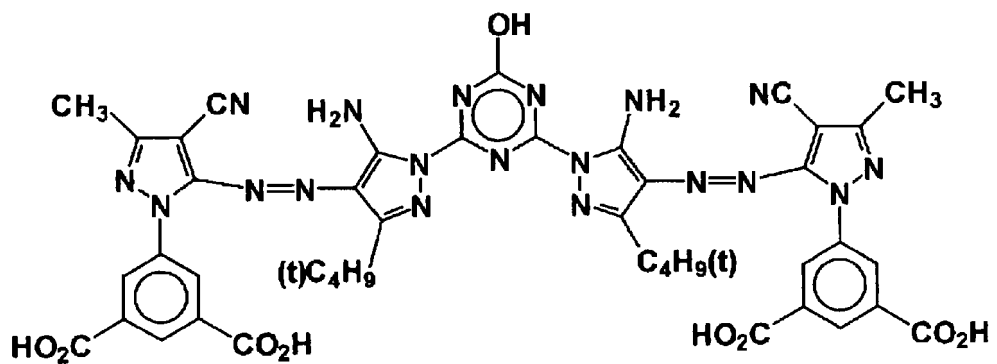
10

DYE-11



20

DYE-12



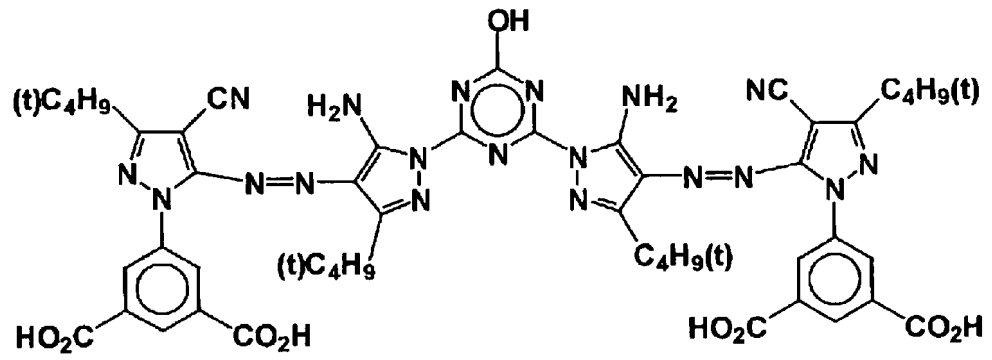
30

40

【 0 2 9 7 】

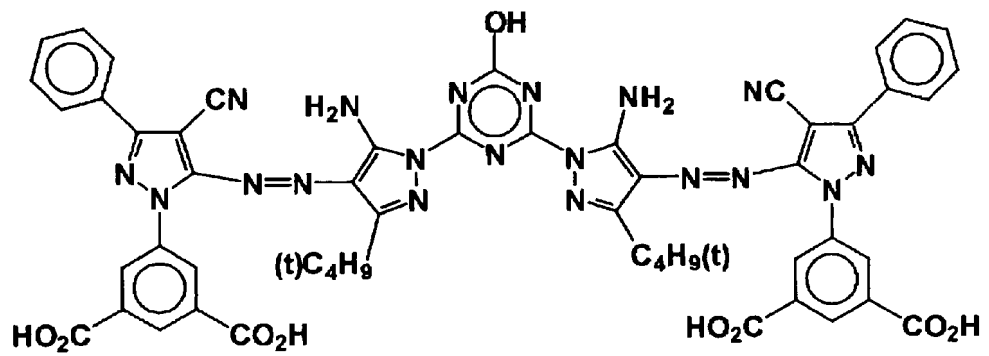
【化 6 8】

DYE-13



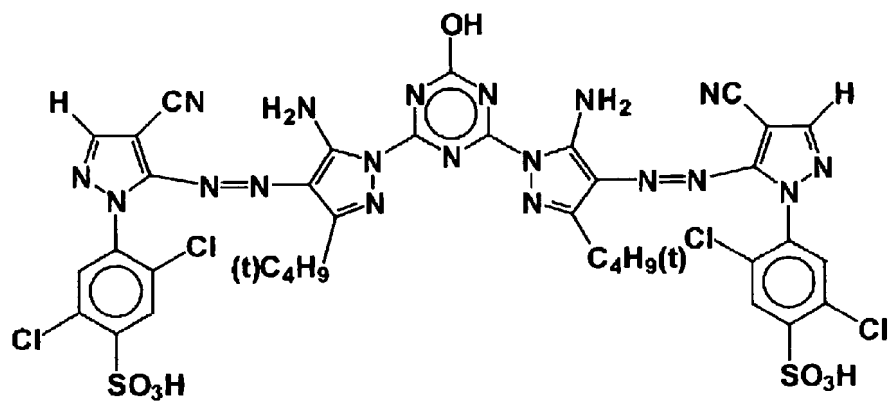
10

DYE-14



20

DYE-15



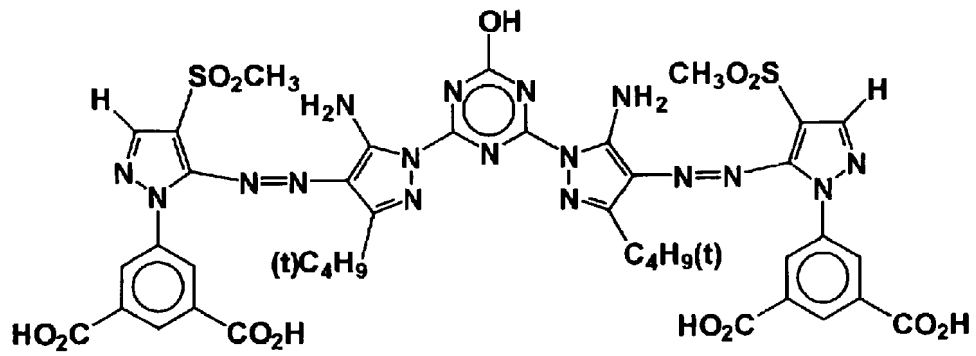
30

40

【 0 2 9 8 】

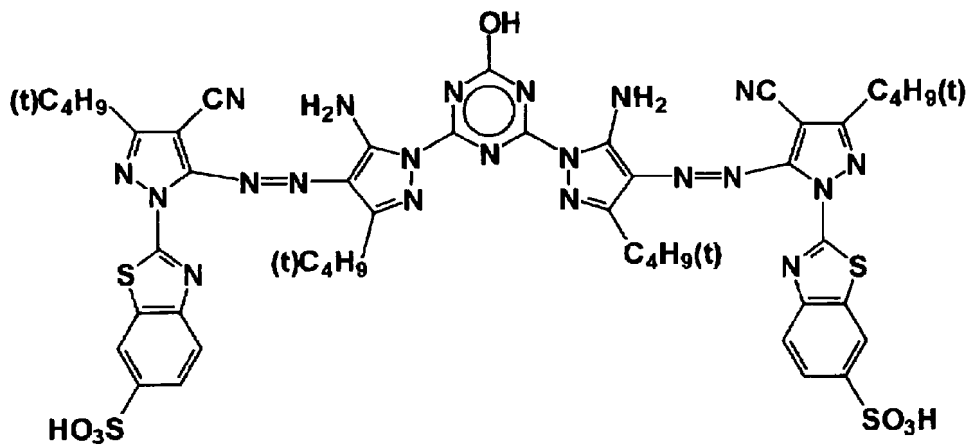
【化 6 9】

DYE-16



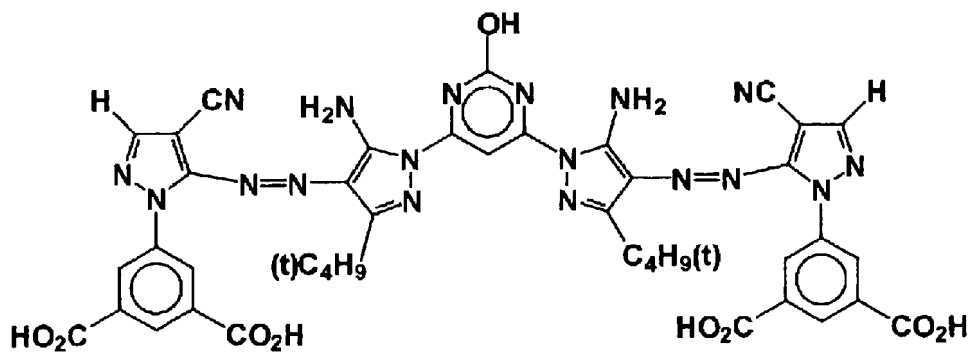
10

DYE-17



20

DYE-18



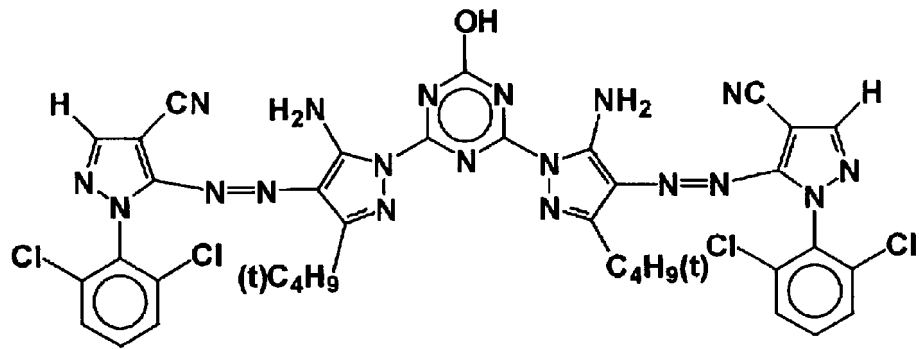
30

40

【 0 2 9 9】

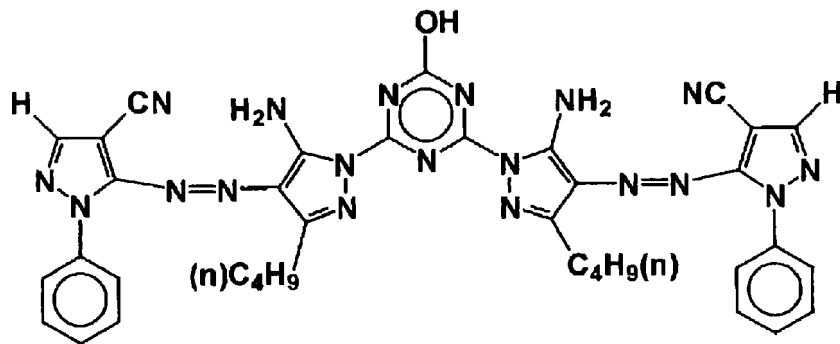
【化70】

DYE-19



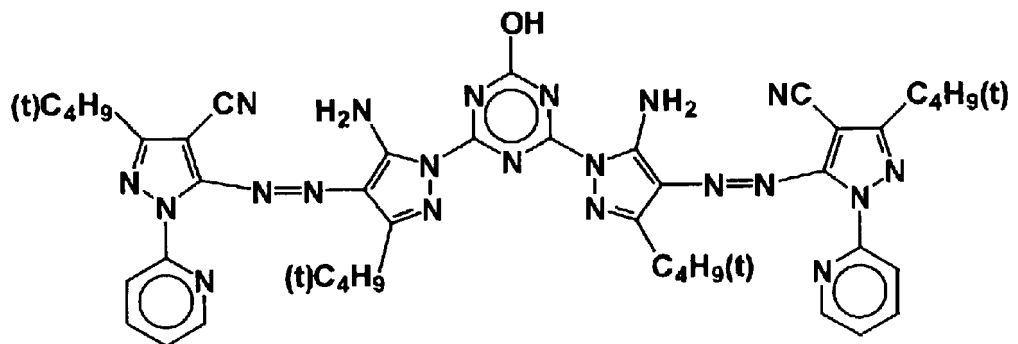
10

DYE-20



20

DYE-21



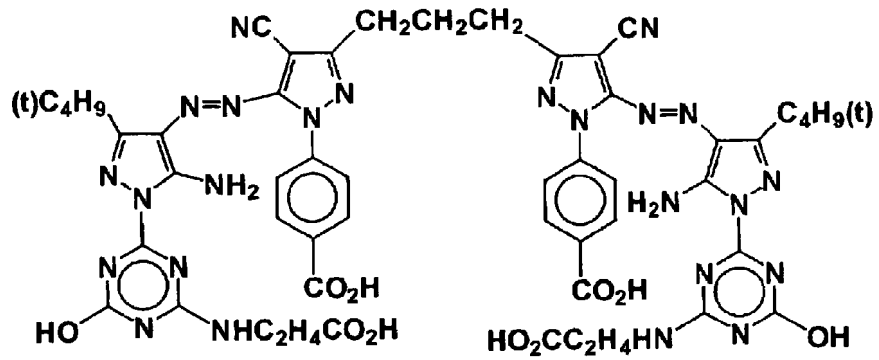
30

40

【0300】

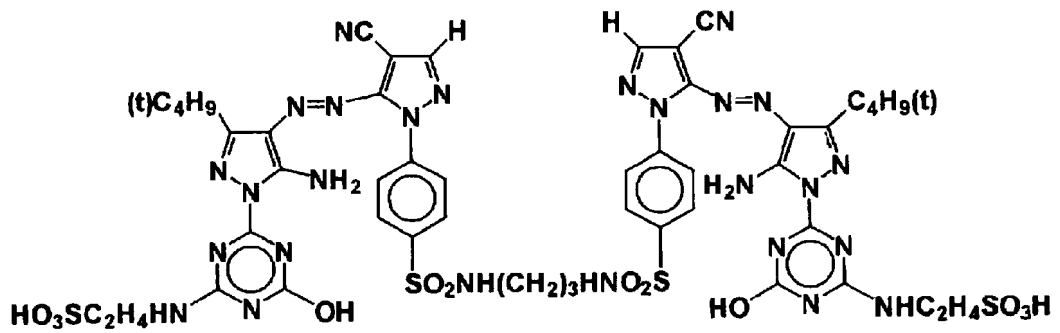
【化 7 1】

DYE-22



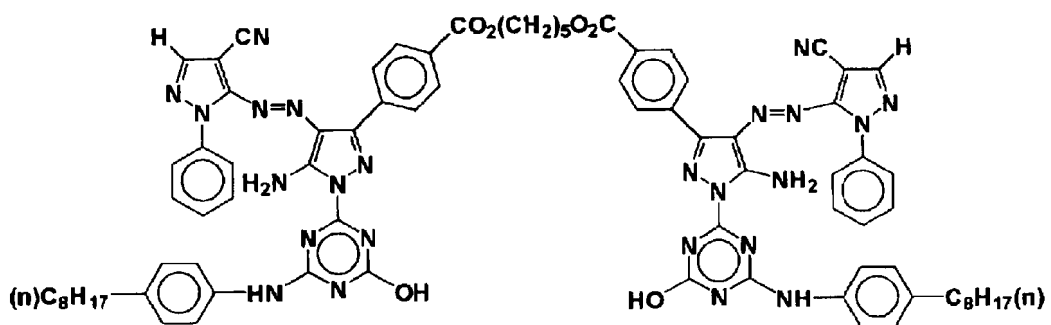
10

DYE-23



20

DYE-24



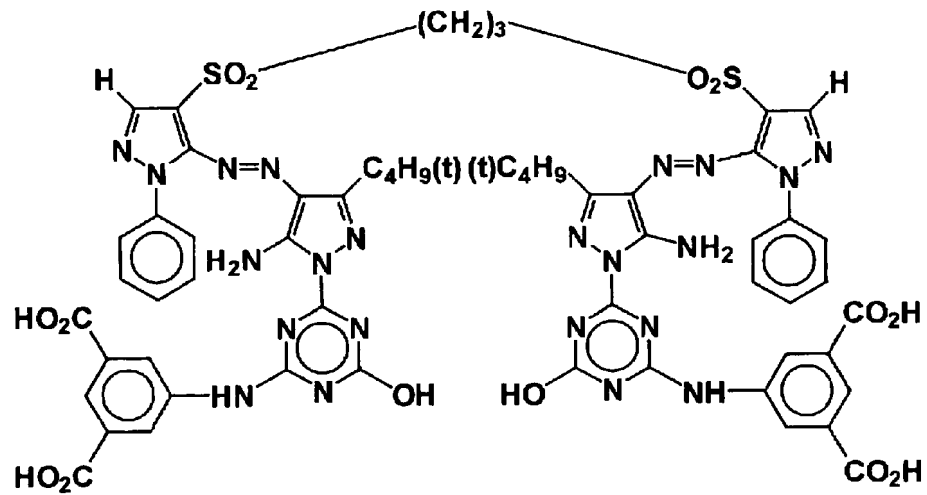
30

【 0 3 0 1】

40

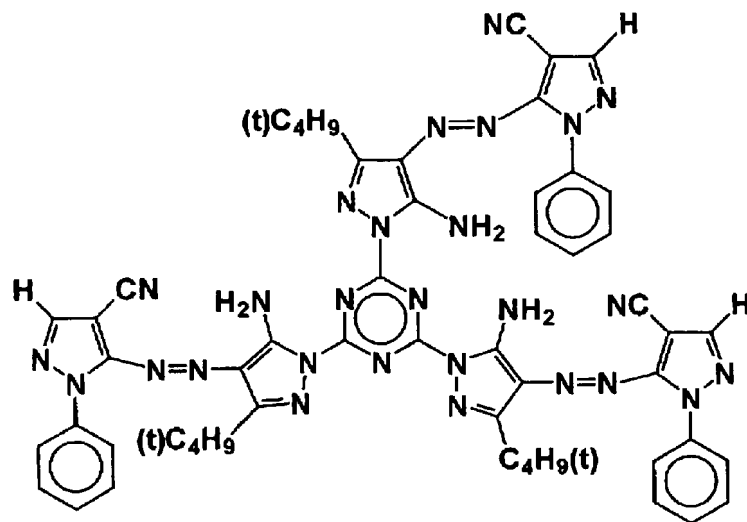
【化 7 2】

DYE-25



10

DYE-26



20

30

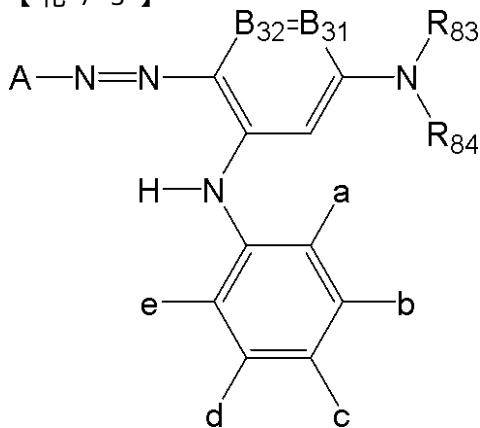
【0302】

[マゼンタ染料]

マゼンタ染料としては、ヘテロ環アゾ染料が好ましく、国際公開特許2002/83795号(35~55頁)、同2002-83662号(27~42頁)、特開2004-149560号(段落番号[0046]~[0059])、同2004-149561号(段落番号[0047]~[0060])、に記載の化合物及び下記一般式(M-1)で表されるアゾ色素が挙げられる。

【0303】

【化 7 3】



10

【0304】

上記一般式 (M - 1) 中：A は、5 員複素環ジアゾ成分 A - NH₂ の残基を表す。

B₃₁ および B₃₂ は、各々 -CR₈₁ = もしくは -CR₈₂ = を表すか、またはいずれか一方が窒素原子、他方が -CR₈₁ = もしくは -CR₈₂ = を表す。R₈₃ 及び R₈₄ 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、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、またはスルファモイル基を表わす。各基は更に置換基を有していてもよい。R₈₁、R₈₂ 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、アリアル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、アリアルオキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、複素環オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニルオキシ基、アルキルアミノ基、アリアルアミノ基、複素環アミノ基、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、アリアルオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリアルスルホニルアミノ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、ニトロ基、アルキルもしくはアリアルチオ基、アルキルもしくはアリアルスルホニル基、アルキルもしくはアリアルスルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、または複素環チオ基を表す。各基は更に置換されていてもよい。また、R₈₁ と R₈₃、または R₈₃ と R₈₄ が結合して 5 または 6 員環を形成してもよい。a および e は各々独立に、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表すが、a および e が共にアルキル基である時は、そのアルキル基を構成する炭素数の合計が 3 以上であって、それらはさらに置換されていてもよい。b、c、d は、各々独立に R₈₁、R² と同義であり、a と b、または、e と d で互いに縮環していてもよい。但し、一般式 (M - 1) は、少なくとも一つのイオン性親水性基を有する。

20

30

A は 5 員複素環ジアゾ成分 A - NH₂ の残基を表す。該 5 員複素環のヘテロ原子の例には、N、O、および S を挙げることができる。好しくは含窒素 5 員複素環であり、複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。

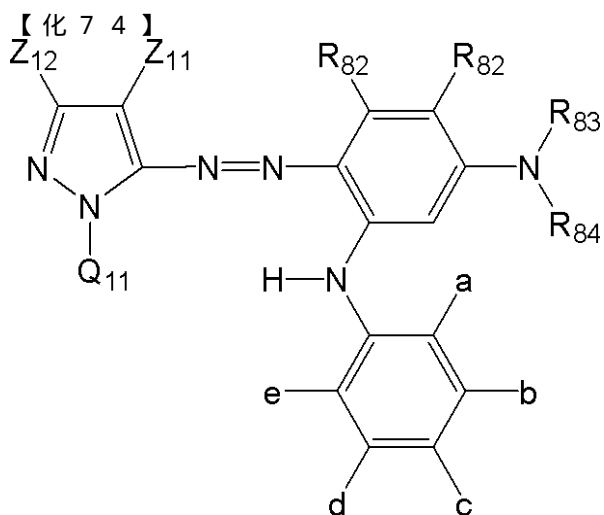
A の好ましい複素環の例には、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、またはベンゾイソチアゾール環を挙げることができる。各複素環基は更に置換基を有していてもよい。なかでもピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、またはトリアゾール環が好ましい。

40

一般式 (M - 1) アゾ色素が下記一般式 (M - 2) で表されることが好ましい。

【0305】

一般式 (M - 2)



10

【0306】

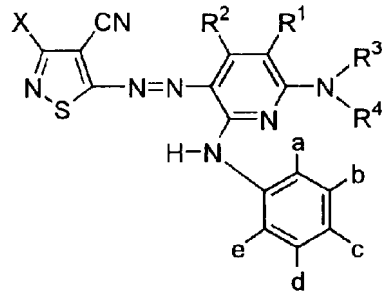
一般式(M-2)中、 Z_{11} は、ハメットの置換基定数 p 値が0.20以上の電子吸引性基を表す。 Z_{12} は、水素原子、アシル基、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。 R_{81} 、 R_{82} 、 R_{83} 、 R_{84} 、 a 、 b 、 c 、 d 及び e は、各々一般式(M-1)の場合と同義である。 Q_{11} は、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。上記 Z_{11} 、 Z_{12} 及び Q_{11} の各基は、更に置換基を有していてもよい。但し、一般式(M-2)は、少なくとも一つのイオン性親水性基を有する。

20

アゾ色素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。

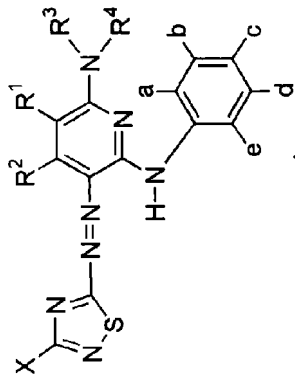
【0307】

【化 7 5】



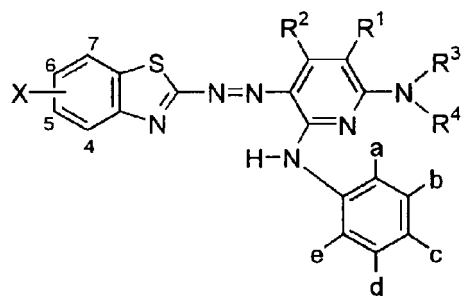
化合物	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	a	b	c	d	e	
a-1	CH ₃	CN	CH ₃	H		CH ₃	H	SO ₃ H	H	C ₂ H ₅	10
a-2	"	CONH ₂	H	"		iPr	"	"	"	iPr	20
a-3	"	H	CH ₃		"	"	"	"	"	"	20
a-4	"	"	"	"		C ₂ H ₅	"	"	"	C ₂ H ₅	
a-5	"	"	"	"		"	"	CH ₃	SO ₃ H	"	30

【0 3 0 8】



化合物	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	a	b	c	d	e
b-1	-SCH ₃	CN	CH ₃	H		CH ₃	H	SO ₃ H	H	C ₂ H ₅
b-2	-S-CH ₂ -SO ₃ H	CONH ₂	H	"		iPr	"	"	"	iPr
b-3		H	CH ₃		"	"	"	"	"	"
b-4	-S-CH ₂ -SO ₃ H	"	"	"		C ₂ H ₅	"	"	"	C ₂ H ₅
b-5	-SCH ₃	"	"	"		"	"	CH ₃	SO ₃ H	"

【化 7 7】



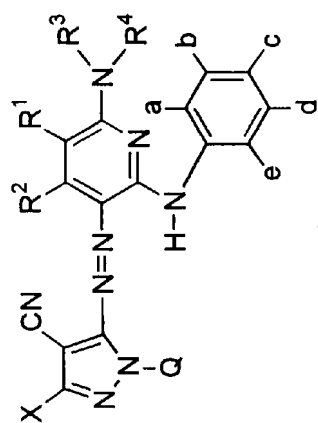
化合物	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	a	b	c	d	e
c-1	5-Cl	CN	CH ₃	H		CH ₃	H	SO ₃ H	H	C ₂ H ₅
c-2	5,6-diCl	CONH ₂	H	"		iPr	"	"	"	iPr
c-3	5-CH ₃	H	CH ₃		"	"	"	"	"	"
c-4	6-Cl	"	"	"		C ₂ H ₅	"	"	"	C ₂ H ₅
c-5	5,6-diCl	"	"	"		"	"	CH ₃	SO ₃ H	"

10

20

30

【 0 3 1 0 】



化合物	X	Q	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	a	b	c	d	e
d-1			CN	CH ₃	H		CH ₃	H	SO ₃ H	H	C ₂ H ₅
d-2	t-Bu	"	CONH ₂	H	"		iPr	"	"	"	iPr
d-3	"	"	H	CH ₃		"	"	"	"	"	"
d-4	"	"	"	"	"		C ₂ H ₅	"	"	"	C ₂ H ₅
d-5	"	"	"	"	"		"	"	CH ₃	SO ₃ H	"

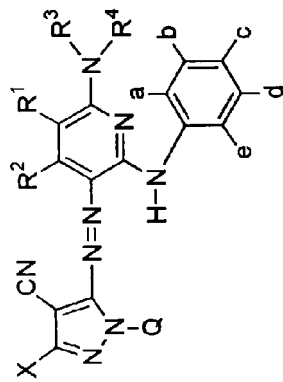
10

20

30

40

【化 7 9】



化合物 X	Q	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	a	b	c	d	e
d-6		H	CH ₃			CH ₃	H	SO ₃ H	H	iPr
d-7	"	"	"	"		"	"	"	"	OCH ₃
d-8	"	"	"	"		"	"	CH ₃	SO ₃ H	Cl
d-9		"	"			C ₂ H ₅	"	"	"	C ₂ H ₅
d-10	"	"	"	"		"	"	SO ₃ H	"	iPr

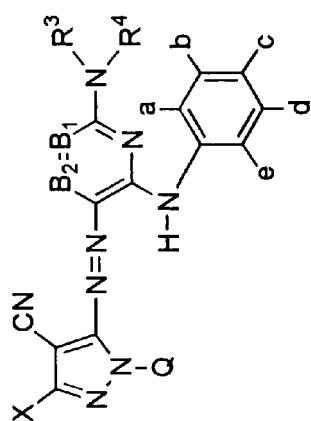
10

20

30

40

【 0 3 1 2 】



化合物	Q	B ₁	B ₂	R ³	R ⁴	a	b	c	d	e
d-11		N	C-CH ₃	H		C ₂ H ₅	H	CH ₃	SO ₃ H	C ₂ H ₅
d-12		"	C-NHC(=O)CH ₃	"	"	"	"	"	"	"
d-13	"	C-H	N	"		iPr	"	SO ₃ H	H	iPr
d-14		C-H	N			CH ₃	"	"	"	C ₂ H ₅
d-15	"	N	C-NHC(=O)CH ₃	"	"	"	"	"	"	"

10

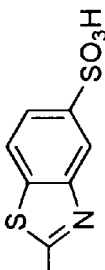
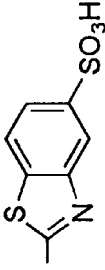
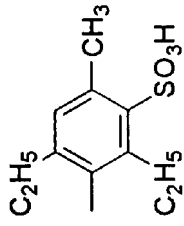
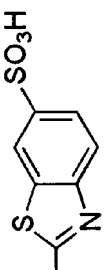
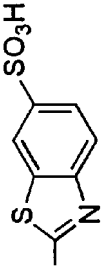
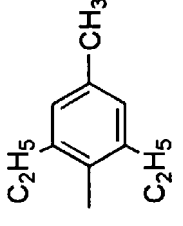
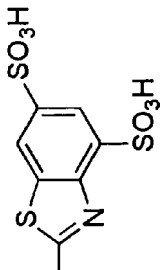
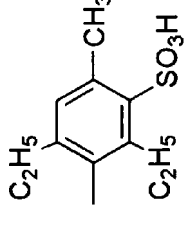
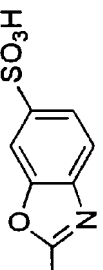
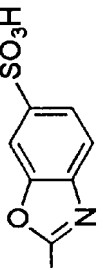
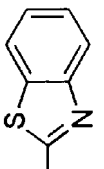
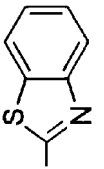
20

30

40

50

【化 8 1】

化合物	X	Q	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	a	b	c	d	e
d-16	t-Bu		H	CH ₃			C ₂ H ₅	H	CH ₃	SO ₃ H	C ₂ H ₅
d-17	"		"	"			"	"	"	"	"
d-18	"	"	"	"			"	"	"	"	"
d-19	"		"	"		"	"	"	"	"	"
d-20	"		"	"		"	"	"	"	"	"

10

20

30

40

【0314】

[シアン染料]

シアン染料としては、フタロシアニン染料としては、会合性のフタロシアニン染料が好

50

ましい。会合性のフタロシアニン染料としては、会合性基を有するものが好ましい。この会合性基とは、その基中に少なくとも分子間で水素結合が可能な結合部位（あるいは官能基）を少なくとも有する基を意味する。該結合部位は、1基中に1以上含有することができる。結合部位としては、水酸基、アミノ基、アミド結合、オキシド結合等が挙げられ、同一種もしくは異種間で水素結合が形成される。なお、会合性基は、フタロシアニン染料と任意の添加剤との間で水素結合が可能であってもよい。

求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、例えばアザフタロシアニンのようにフタロシアニン骨格の炭素原子を部分的にヘテロ原子に置換したり、電子求引性基をフタロシアニン骨格に導入したりして、酸化電位を1.0V (vs SCE) よりも貴とすることが望ましい。酸化電位は貴であるほど好ましく、酸化電位が1.1V (vs SCE) よりも貴であることがさらに好ましく、1.15V (vs SCE) よりも貴であることが特に好ましい。

10

【0315】

会合性のフタロシアニン染料としては、国際出願公開2002/60994号、同2003/811号、同2003/62324号、特開2003-213167号、同2004-75986号、同2004-323605号、同2004-315758、同2004-315807、同2005-179469号に記載されたものが挙げられる。

【0316】

フタロシアニン染料は、前述した特許の他、特開2004-315729号、同2005-41856号、同2004-323511号に従って合成することが可能である。また、出発物質、染料中間体及び合成ル-トについてはこれらにより限定されるものでない。

20

本発明のインクセットは、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、特開2004-331871号公報の[0727]～[0731]等に記載のディスプレイ画像用材料、室内装飾材料の画像形成材料およ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。

【0317】

前記の染料以外に、下記各公報に記載の染料も各色のインク組成物に好ましく用いることができる。特開平10-130557号、特開平9-255906号、特開平6-234944号、特開平7-97541号、EP 982371号、WO00/43450、WO00/43451、WO00/43452、WO00/43453、WO03/106572、WO03/104332、特開2003-238862号、特開2004-83609号、特開2002-302619号、特開2002-327131号、特開2002-265809号、WO01/48090、WO2004/087815、WO02/090441、WO03/027185、WO2004/085541、特開2003-321627号、特開2002-332418号、特開2002-332419号、WO02/059216、WO02/059215、WO2004/087814、WO2004/046252、WO2004/046265、特許第3479444号、US6652637B、WO03/106572、WO03/104332、WO00/58407、特許第3558211号、特許第3558212号、特許第3558213号、特開2004-285351号、特開2004-323605号、WO04/104108。

30

【0318】

[記録方法]

本発明の記録方法は、本発明のインク組成物を被記録材に付与することを特徴とする。本発明の好ましい記録方法は、好ましくは、インク組成物の液滴を記録媒体上に吐出させて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法で、インク組成物にエネルギーを供与して、被記録材としての公知の受像材料、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、

40

50

ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成する。なお、本発明のインクジェット記録方法として特開2003-306623号公報段落番号0093~0105の記載が適用できる。

【0319】

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、特開2002-166638号公報、特開2002-121440号公報、特開2002-154201号公報、特開2002-144696号公報、特開2002-080759号公報、特開2002-187342号公報、特開2002-172774号公報に記載された方法を好ましく用いることができる。

【0320】

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、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来公知の顔料、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、支持体の厚みは10~250 μm 、坪量は10~250 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、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。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。

【0321】

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。

【0322】

本発明の記録方法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、電歪素子の機械的変形によりインク滴を形成するインクジェットヘッドを用いる、 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。

【実施例】

【0323】

以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(インク原液作製)

染料Black-6を50gに超純水(比抵抗値18M・cm以上)850gを加えて60~65で加熱しながら1時間攪拌した。染料が完全に溶解した後、室温まで冷却し、粘度低下剤として2-ピロリドン(2-Pyrrolidone)を100g添加し、防腐剤としてPROXEL XL2を1.0g添加した。10分間の攪拌の後、平均孔径0.2μmのマイクロフィルターで減圧濾過してインク原液を作製した。

(ブラックインクの調製)

下記の成分に超純水(比抵抗値18M・cm以上)を加え100とした後、30~40で加熱しながら1時間攪拌した。その後、平均孔径0.25μmのマイクロフィルターで減圧濾過してブラックインク液をそれぞれ調製した。なお表1中において、各成分の数値はインク組成物の質量を100%とした場合の各成分の重量%を示し、さらに水の量を示す「残」は、水以外の成分とあわせて合計100%になる量を示す。

【0324】

【表 1】

	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10
Black-1	4		4	4	3	3	3	6		
Black-2		3							6	
Black-3	2	3	2				3			6
Black-4				2						
Black-5					3					
Black-7						3				
Black-6インク原液							30			
グリセリン	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
トリエチレングリコール	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
TEGmBE	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
サーフィノール465(*1)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
尿素	5	3	3	3	3	3	3	3	3	3
1,2-ヘキサジオール	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ブロンズ防止剤I							1			
PROXEL XL2(*2)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
水	残	残	残	残	残	残	残	残	残	残

*1: Air Products and Chemical, Inc. 製

*2: 7A7製

単位: 重量%

10

20

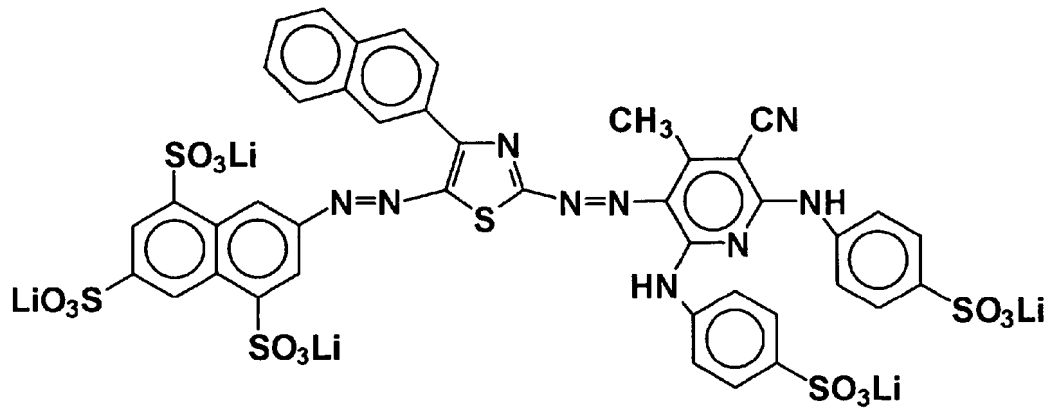
30

40

【化 8 2】

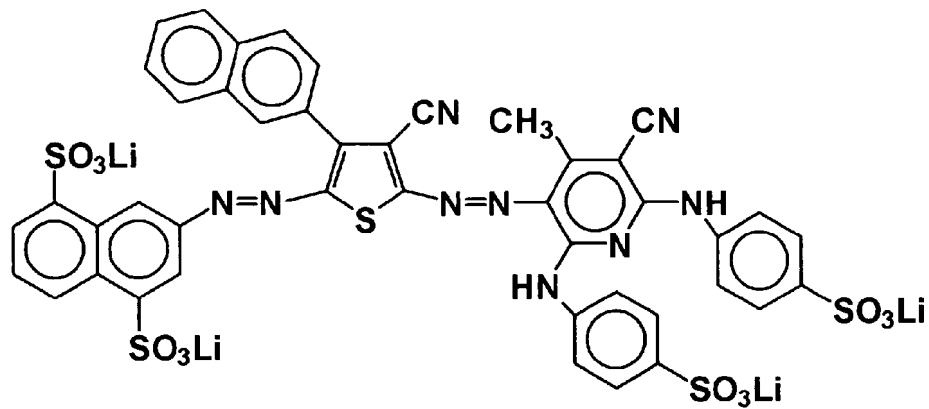
一般式(L-1)で表される水溶性長波染料L

(Black-1)



10

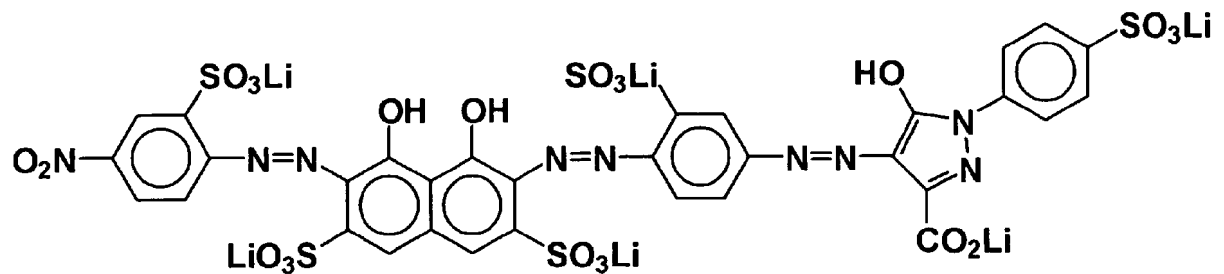
(Black-2)



20

一般式(L-8)で表される水溶性長波染料L

(Black-3)



30

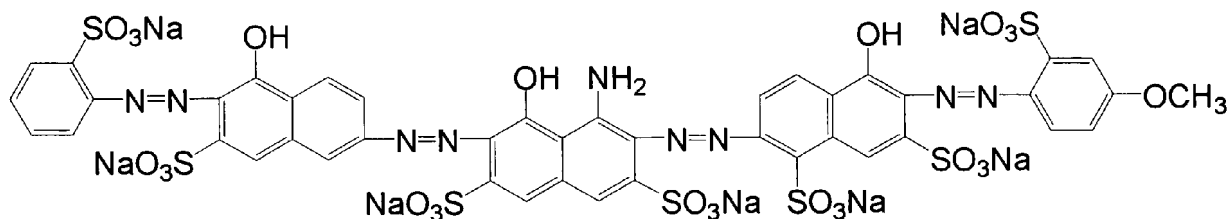
40

【 0 3 2 6 】

【化 8 3】

一般式(L-7)で表される水溶性長波染料L

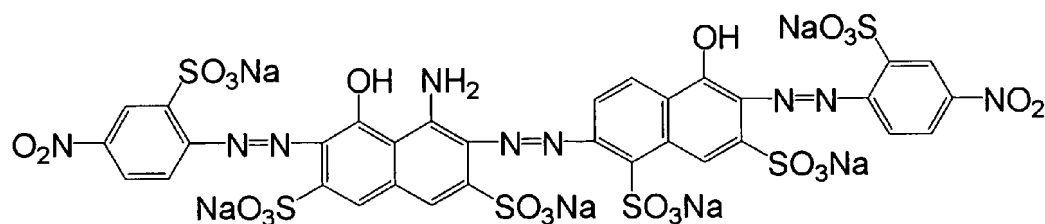
(Black-4)



10

一般式(L-6)で表される水溶性長波染料L

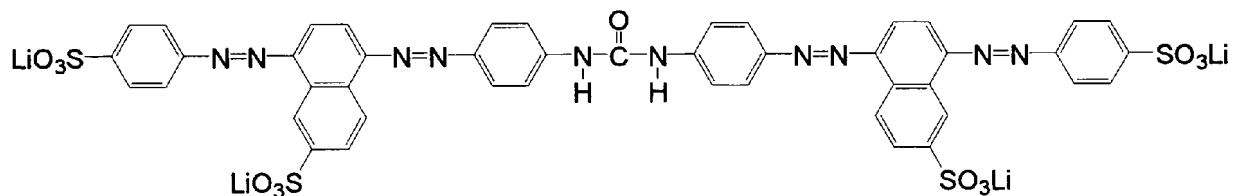
(Black-5)



20

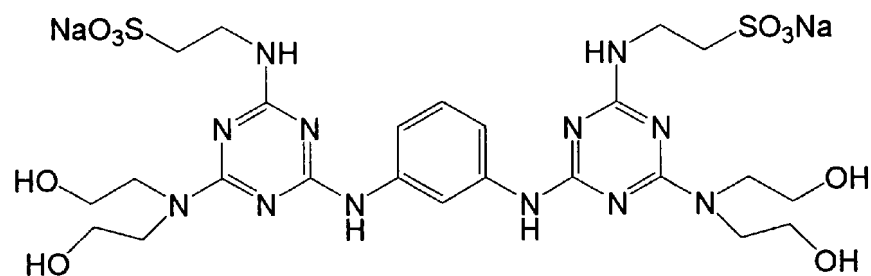
水溶性短波染料S

(Black-6)



30

(ブロンズ防止剤 I)



40

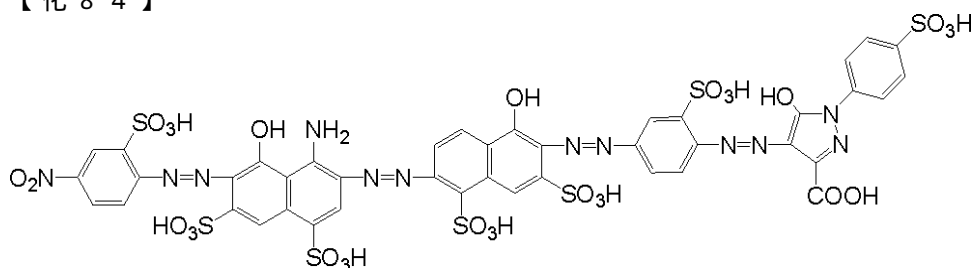
【0327】

一般式(L-6a)で表される水溶性長波染料L

(Black-7)

【0328】

【化 8 4】



【 0 3 2 9 】

(実施例 1)

これらのブラックインクをセイコーエプソン（株）社製インクジェットプリンタ P M - A 7 0 0 のブラックインクカートリッジに装填した。Adobe Systems Incorporated製の画像ソフト Photoshop を使用して R : 0、G : 0、B : 0 から R : 2 5 5、G : 2 5 5、B : 2 5 5 まで段階的に濃度が変化したグレー画像（以下、階段パターンと記す）を作成し、「黒」モードで印字させ、黒インクのみで印画した画像を得た。受像シートは、エプソン（株）製写真用紙 光沢 を用いた。

(評価)

1) 色相の評価は、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) 画像濃度については、黒ベタ（画像データ R : 0、G : 0、B : 0 部分）を X-rite 310 濃度測定機を用いて Dvis を測定した。

Dvis が 2 . 4 以上の場合を A、Dvis が 2 . 3 以上、2 . 4 未満の場合を B、Dvis が 2 . 3 未満の場合を C とした。

3) 画像保存性については、グレー印字サンプルを用いて、以下 4) ~ 5) の評価を行った。画像保存性の評価は、階段状パターンの濃度を、ステータス A フィルターを搭載した X-rite 310 濃度測定機を用いて測定し、Dvis = 1 . 0 付近の点を基準点として、その濃度変化を測定することにより行った。

4) 光堅牢性は、印字直後の極大吸収波長における濃度 Ci を gretag macbeth 社製 spectroeye を用いて測定した 380nm ~ 730nm における反射スペクトルを求めた後、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 1 0 日照射した。その後再び反射スペクトルを測定し極大吸収波長における濃度 Cf を測定し、染料残存率 (Cf/Ci) × 100 を求め評価を行った。

染料残像率が 8 0 % 以上の場合を A、7 0 ~ 8 0 % となった場合を B、7 0 % 未満となった場合を C とした。

5) 耐オゾン性は、印字直後の極大吸収波長における濃度 Ci を gretag macbeth 社製 spectroeye を用いて測定した 380nm ~ 730nm における反射スペクトルを求めた後、オゾンガス濃度が 5 p p m に設定されたボックス内で 1 7 0 時間オゾンガスに暴露した。その後再び反射スペクトルを測定し極大吸収波長における濃度 Cf を測定し、染料残存率 Cf/Ci × 100 を求め評価を行った。

ボックス内のオゾンガス濃度は、A P P L I C S 製オゾンガスモニタ（モデル：O Z G - E M - 0 1）を用いて設定した。

染料残像率が 8 0 % 以上の場合を A、7 0 ~ 8 0 % となった場合を B、7 0 % 未満となった場合を C とした。

6) 画像劣化の際の色相バランス（以下退色バランスと記す）については 4)、5) の評価の前後で gretag macbeth 社製 spectroeye で C I E L * a * b * を測定した。暴露前の値 L_i * a_i * b_i * と暴露後の値 L_f * a_f * b_f * から下記式から E a * b * をもとめ、以下の基準で評価を行った。

$$E a * b * = \{ (a _ i * - a _ f *) ^ 2 + (b _ i * - b _ f *) ^ 2 \} ^ { 1 / 2}$$

[評価基準]

10

20

30

40

50

A : 4)、5)のどちらの試験においても $E a^* b^*$ が 20 より小さい
 B : 4)、5)のどちらか一方、若しくは両方の試験において $E a^* b^*$ が 20 以上
 7) ブロンズ評価については、エプソン (株) 製写真用紙 CRISP I A 高光沢 上に、20 40 % RH、35 60 % RH、及び 35 80 % RH の 3 つの環境条件下で黒ベタ画像を印刷し、同条件で 1 晩放置後、目視によりブロンズ (プリント表面の金属光沢) の評価を以下の基準で行った。

[判定基準]

A : ブロンズ光沢は全く認められない
 B : 3 つの環境条件のうち 1 つの条件で僅かにブロンズ光沢が認められる
 C : 3 つの環境条件のうち 2 つ以上の条件で僅かにブロンズ光沢が認められる、及び 1 つ以上の環境条件で明らかにブロンズ光沢がみとめられる

8) ブラックインクの高湿下における画像にじみについては、Adobe Systems Incorporated 製の画像ソフト Photoshop を使用して、線幅が 0.2 mm、線の間隔が 0.2 mm の格子の画像を作成した。線を黒色 (R : 0、G : 0、B : 0)、線の間を白色 (R : 255、G : 255、B : 255) の黒/白格子の画像サンプルを作成し、25 90 % RH の条件下 7 日間保存後の画像にじみを目視にて判断した。

格子間の白地部分ににじみが認められないものを A、格子の線の太りが若干認められるものを B、明らかに黒染料が白地部ににじみ出したものを C とした。

評価結果を表 2 に示す。

【 0 3 3 0 】

【 表 2 】

ブラックインク	色相	濃度	耐光性	耐オゾン性	退色 バランス	ブロンズ	画像にじみ
B-1	B	A	A	A	A	A	A
B-2	B	A	A	A	A	A	A
B-3	B	A	A	A	A	A	A
B-4	B	A	A	A	A	A	A
B-5	B	A	A	A	A	A	A
B-6	B	A	A	A	A	A	A
B-7	A	A	A	A	A	A	A
B-8(比較例)	B	B	A	A	A	A	A
B-9(比較例)	B	B	B	B	A	B	A
B-10(比較例)	B	C	B	B	A	A	A

【 0 3 3 1 】

一般式 (L - 1) の化合物のみで作製したブラックインク (B - 8、B - 9、B - 10) と比較して、一般式 (L - 1) に加えて水溶性長波染料 L を併用した本発明の黒インク組成物では、退色バランスを悪化させることなく、黒ベタ部の濃度が高く、ブロンズ光沢が抑制されることが判明した。また、水溶性長波染料 L に加えて水溶性短波染料 S を使用することで好ましい黒の色相となる事が判った。

同様の試験を受像シートだけを変えて富士写真フイルム (株) 社製 画彩 写真仕上げ Pro、富士写真フイルム (株) 製画彩 写真仕上げ Advance Hi 厚手、エプソン (株) 製写真用紙 CRISP I A 高光沢、エプソン (株) 製写真用紙 光沢、キャノン (株) 製プロフェッショナルフォトペーパー、キャノン (株) 製スーパーフォトペーパー、コニカミノルタ製 Photolike QP 写真画質 超厚手を用いて同様の試験を行ったが、表 2 とほぼ同様の結果が得られた。

【 0 3 3 2 】

(実施例 2)

[各インク組成物の調製]

以下の表 3 及び表 4 に示した組成に基づき、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各インク組成物を得た。なお表 2、3 中において、各成分の数値はインク組成物の質量を 100 % とした場合の各成分の重量 % を示し、さらに水の量を示す「残」は、水以外の成分とあわせて合計 100 % になる量を示す。

10

20

30

40

50

【 0 3 3 3 】

【 表 3 】

	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
YELLOW-1	5														
YELLOW-2		5													
YELLOW-3			5												
YELLOW-4				1	1.5										
YELLOW-5					1.5										
YELLOW-6					0.5										
YELLOW-7						3.2									
MAGENTA-1							3.2								
MAGENTA-2								3.2							
MAGENTA-3									3	4					
MAGENTA-4															
MAGENTA-5															
CYAN-1											5	4.5	4	5	
CYAN-2												0.5	1		
CYAN-3															
CYAN-4															
CYAN-5															
クワリツ	12	12	12	12	12	10	10	10	10	10	12	12	12	12	12
トリチルカリヨール	10	10	10	10	10	2	2	2	2	2	11	11	11	11	11
プロピルカリヨール															
TEGmBE	10	10	10	7	5	10	10	10	10	10	9	9	9	9	9
サ-フ-ル-ル465(*1)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
尿素	2	2	2	2	2	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2	2	2	2	2
1,2-ハキサンジオール		2					2								
2,5-ジチル-2,5-ハキサンジオール		0.1			0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
WILSON-ル7ミン		0.1			0.1										
2-トロピソ		0.3			0.3										
PROXEL XL2(*2)		0.3			0.3										
水															

*1: Air Products and Chemicals, Inc. 製

*2: 株式会社 住友化学工業

単位: 重量%

10

20

30

40

50

【 0 3 3 4 】

【 表 4 】

	LM-1	LM-2	LM-3	LM-4	LM-5	LC-1	LC-2	LC-3	LC-4	LC-5
MAGENTA-1	1									
MAGENTA-2		1								
MAGENTA-3			1							
MAGENTA-4				2						
MAGENTA-5					2					
CYAN-1						1.7				
CYAN-2							1.7			
CYAN-3								1.7		
CYAN-4									1.7	
CYAN-5										1.5
グリセリン	12	12	12	12	12	11	11	11	11	11
トリエチレングリコール	10	10	10	10	8	4.5	4.5	2	4.5	3.5
プロピレングリコール					2			2.5		1
TEGmBE	11	11	11	11	11	10	10	10	10	10
サフイノール465(*1)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
尿素	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
1,2-ヘキサジオール						3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオール	0.2	3	0.2	0.2	0.2	0.2	3.4	0.2	0.2	0.2
トリエタノールアミン	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
PROXEL XL2(*2)	残	残	残	残	残	残	残	残	残	残
水										

*1: Air Products and Chemical, Inc. 製
 *2: 7A77製

単位: 重量%

10

20

30

40

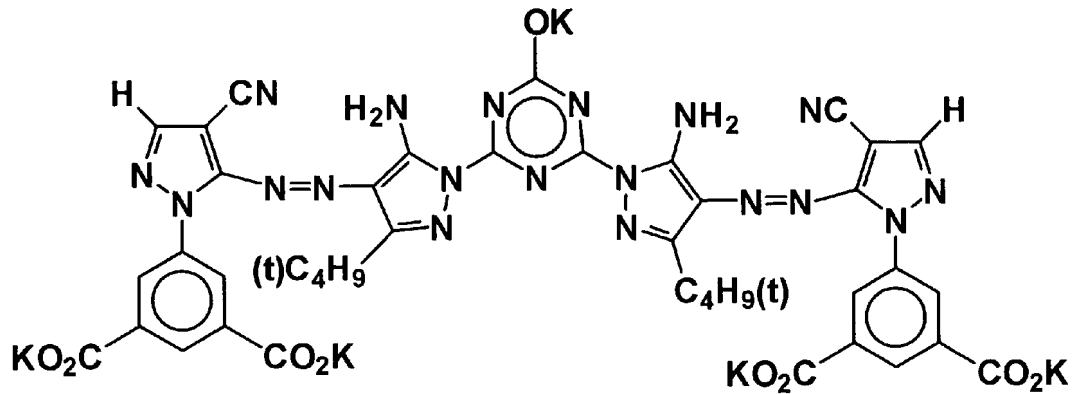
50

【0335】

(YELLOW - 1) :

【0336】

【化85】



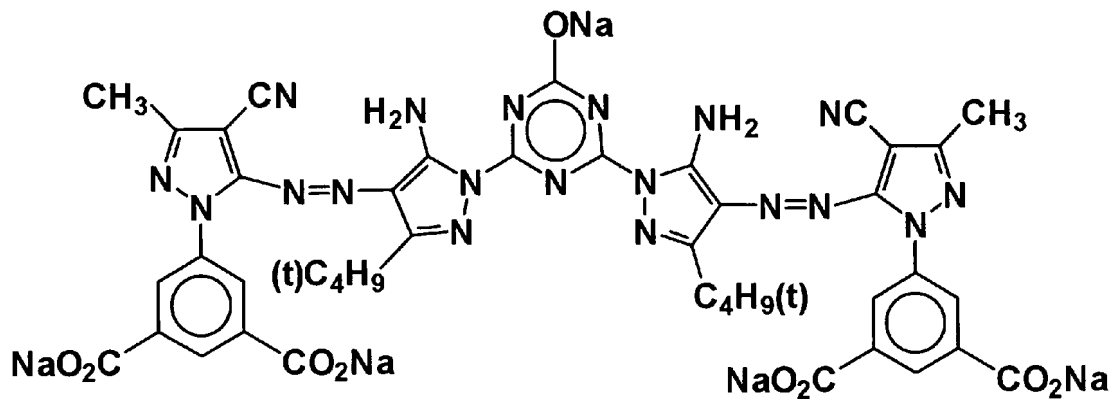
10

【0337】

(YELLOW - 2) :

【0338】

【化86】



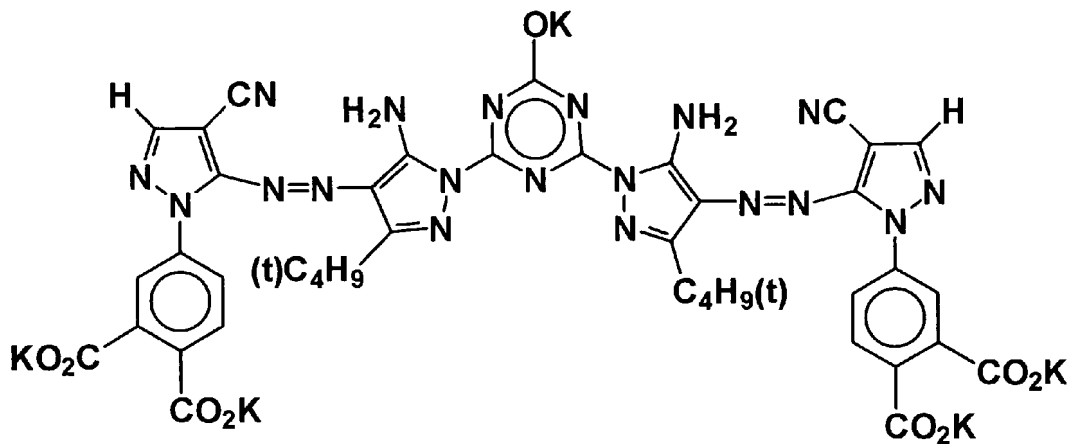
20

【0339】

(YELLOW - 3) :

【0340】

【化87】



40

【0341】

化合物 (YELLOW - 1) は下記の方法によって合成することができる。

(1) 化合物 (YELLOW - 1 b) の合成 :

50

炭酸水素ナトリウム 25.5 g およびイオン交換水 150 mL を 40 に加温し、塩化シアヌル（東京化成品）25.0 g を 10 分毎に 5 分割して添加して 1 時間攪拌した。その溶液をヒドラジン 52.8 mL とイオン交換水 47 mL の混液（8 ）に内温が 10 を超えないように滴下した。内温を 50 まで昇温し、30 分攪拌した。析出した結晶を濾過し、23.4 g の化合物 b（YELLOW - 1 b）（ヒドラジン誘導体：m.p. > 300 ）を得た。収率は 94.7% であった。

【0342】

(2) 化合物（YELLOW - 1 c）の合成：

化合物（YELLOW - 1 b）（ヒドラジン誘導体）35.0 g をエチレングリコール 420 mL に懸濁し、内温 50 で攪拌した。濃塩酸 59 mL、続いてピバロイルアセトニトリル（東京化成品）60.1 g を添加し、50 で 10 時間攪拌した。濃塩酸 95 mL、メタノール 145 mL を追添し、更に 8 時間攪拌した。室温まで冷却後、析出した結晶を濾別し、化合物 c（5 - アミノピラゾール誘導体：m.p. = 233 ~ 235 ）を 81.6 g を得た。収率は 94.2% であった。¹H-NMR（DMSO-d₆），値 TMS 基準：1.2 ~ 1.3（18H, s）

10

【0343】

(3) 化合物（YELLOW - 1 e）の合成：

化合物 d（東京化成品）90.57 g を、H₂O 500 mL に懸濁しておき、130 mL の濃塩酸を注入後内温が 5 以下になるまで冷却した。次に亜硝酸ナトリウム 36.23 g と 70 mL の水溶液を内温 4 ~ 6 の範囲で滴下し、更に内温 5 以下で 30 分間攪拌した。次に、159 g の亜硫酸ナトリウムと 636 mL の H₂O を内温 20 以下を保ちながら注入し、更に内温 25 で 250 mL の濃塩酸を注入し、引き続き内温 90 で 1 時間攪拌後、内温を室温が冷却後ろ過、200 mL の水で洗浄し風乾後 80.0 g の化合物 e を得た。

20

【0344】

(4) 化合物（YELLOW - 1 f）の合成：

化合物 e 23.3 g と 209 mL のエタノール懸濁液にトリエチルアミン 28 mL を室温で滴下後 12.2 g のエトキシメチレンマロノニトリル（ALDRICH 品）を分割添加し、3 時間還流し室温まで冷却後ろ過、400 mL のイソプロピルアルコールで洗浄し乾燥後 23.57 g の化合物 f を得た。

30

【0345】

(5) 化合物（YELLOW - 1）の合成：

内温 4 以下で硫酸 32.4 mL に酢酸 145.56 mL を注入し、引き続き内温 7 以下で攪拌しながら 40% ニトロシル硫酸 15.9 mL（ALDRICH 品）を滴下した。

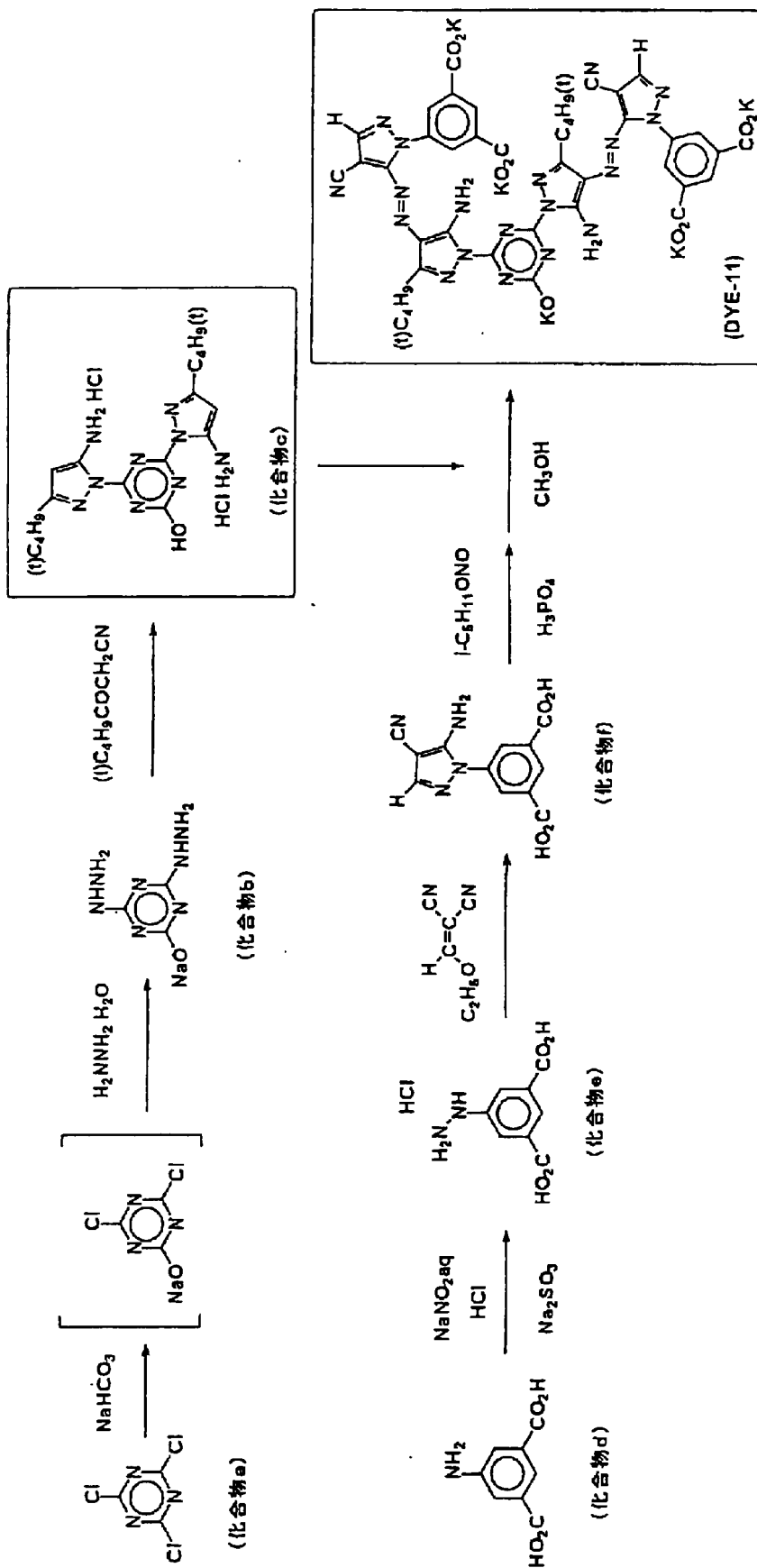
化合物（YELLOW - 1 f）32.4 g を分割添加し、内温 10 で攪拌しながら同温度で 60 分間攪拌した後、尿素 1.83 g を反応混合物の中に添加した 18.8 g の化合物 C を 470 mL のメタノールに懸濁した溶液へ、内温 < 0 でジアゾニウム塩を滴下し、そのまま同温度で 30 分間攪拌した後、反応液の内温を室温まで昇温した後、ろ過、メタノール洗浄及び H₂O 洗浄して、粗結晶を得た。引き続き粗結晶をメタノール 400 mL に懸濁して、一時間還流下で攪拌後、室温まで冷却し、ろ過、メタノール洗浄、水洗浄メタノール洗浄後、75 で一晩乾燥した後 DYE - 11 の遊離酸型結晶 34.4 g を得た。得られた結晶を 10 wt% aq（at 25 : pH 8.3 : KOHaq 調製）とした後、内温 50 で IPA を添加して晶析後、冷却、ろ過、IPA 洗浄して、乾燥後 35 g の（YELLOW - 1）（カリウム塩）を得た。

40

max = 436.4 nm（H₂O）、ε : 3.53 × 10⁴（dm³ · cm / mol）

【0346】

【化 8 8】



10

20

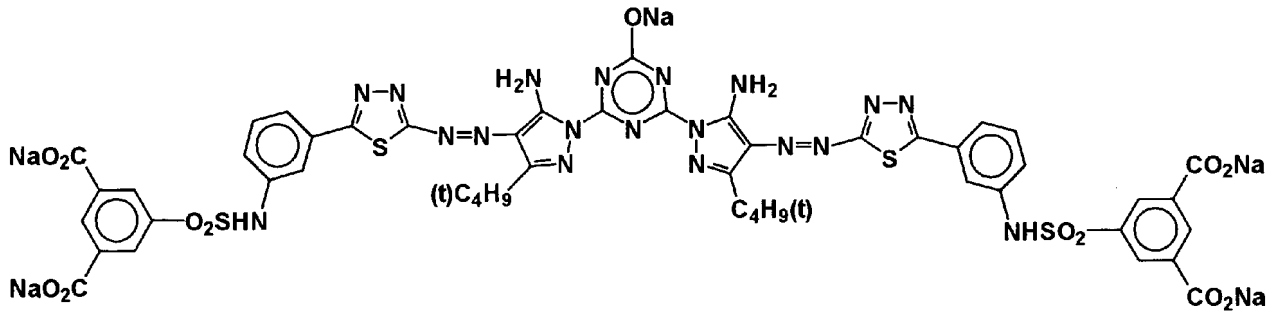
30

40

【 0 3 4 7 】
(Y E L L O W - 4) :
【 0 3 4 8 】

50

【化89】



10

【0349】

(YELLOW - 5) : C. I. ダイレクトイエロ - 132

(YELLOW - 6) : C. I. ダイレクトイエロ - 86

(YELLOW - 7) : C. I. ダイレクトイエロ - 58

【0350】

マゼンタ染料としては、下記 (MAGENTA - 1)、(MAGENTA - 2)、(MAGENTA - 3)、(MAGENTA - 4)、(MAGENTA - 5) を用いた。

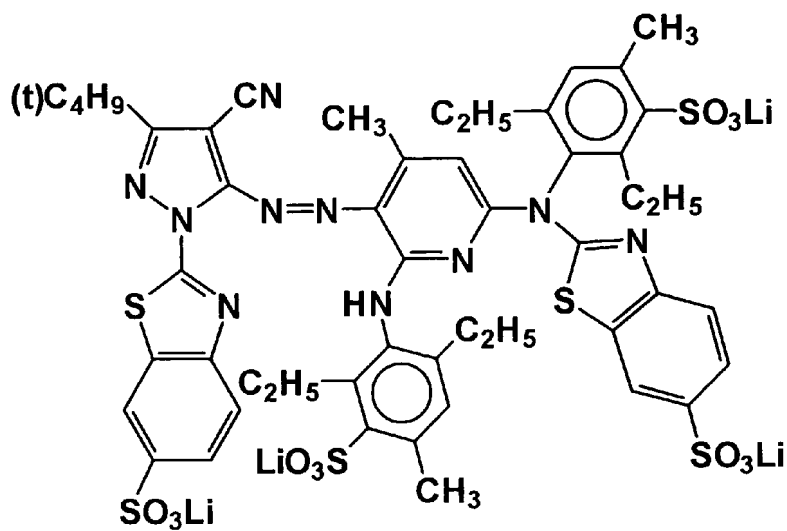
【0351】

(MAGENTA - 1) :

【0352】

20

【化90】



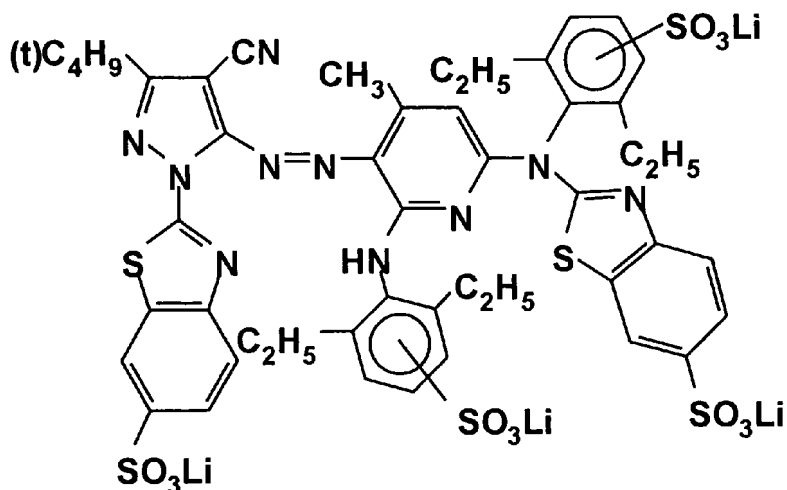
30

【0353】

(MAGENTA - 2) :

【0354】

【化 9 1】



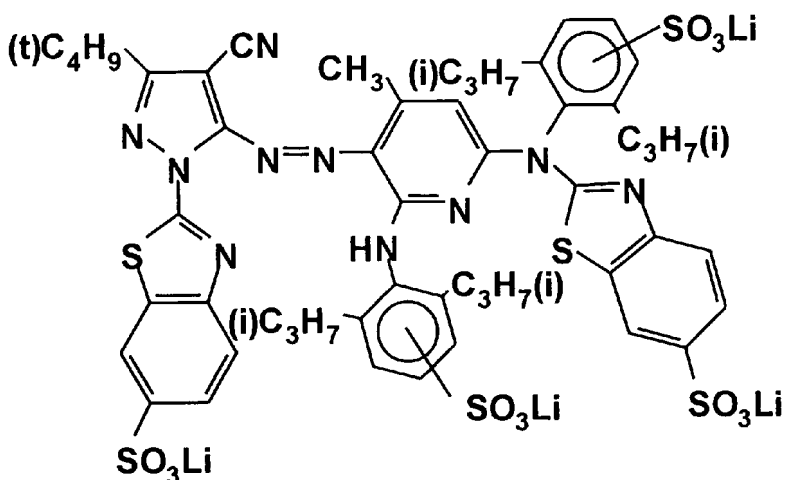
10

【 0 3 5 5】

(MAGENTA - 3) :

【 0 3 5 6】

【化 9 2】



20

30

【 0 3 5 7】

化合物 (MAGENTA - 1) は下記の方法によって合成することができる。

(1) 化合物 (MAGENTA - 1 a) の合成

5-アミノ-3-tert-ブチル-4-シアノピラゾール (1) 24.1 g (0.147 mol)、濃塩酸 45 ml、酢酸 30 ml、プロピオン酸 45 ml を内温 0 で攪拌させ、水 20 ml に溶解させた亜硝酸ナトリウム 10.1 g (0.147 mol) を 10 分間で滴下した。そのまま 30 分間攪拌させた。カプラー成分 (2) 84.7 g (0.147 mol) をメタンスルホン酸 231 ml、酢酸 147 ml、プロピオン酸 221 ml に溶解させ、0 で攪拌し、上記ジアゾニウム塩を 30 分間で加えた。ジアゾニウム塩添加後、さらに反応液を 30 分攪拌させた後、水 2250 ml に氷 750 g を添加し攪拌させたところへ、上記反応液を徐々に加え、析出した化合物 (MAGENTA - 1 a) を吸引濾過し単離した。収量 73.8 g、収率 85%。

40

【 0 3 5 8】

(2) 化合物 (MAGENTA - 1 b) の合成

化合物 (MAGENTA - 1 a) 21 g (35.5 mmol) にヘテリル化剤 (3) 26.6 g (157 mmol)、炭酸カリウム 21.7 g、DMSO 147 ml を加え、窒素バブリングさせながら内温 92 で 4 時間加熱攪拌させた。攪拌終了後、室温まで冷却

50

し、反応系から析出した化合物 (MAGENTA - 1 b) を吸引濾過にて単離した。さらにこの粗結晶を水 3 L 中で分散させ、過剰の炭酸カリウムを溶解させ、吸引ろ過して目的化合物 (MAGENTA - 1 b) を得た。収量 20.0 g、収率 63.5%。max = 558 nm (DMF 溶液)。

m / Z (POSI) = 858。

【0359】

(3) 化合物 (MAGENTA - 1) の合成

化合物 (MAGENTA - 1 b) 2 g (2.33 mmol) を東京化成製スルホラン 7 g に分散させ、内温 15 で日曹サルファン (三酸化硫黄) 1.7 g を滴下した。滴下終了後、内温 70 で 2 時間反応させた。反応終了後、反応液を 20 に冷却し、水 2 ml を滴下させた。内温 5 に冷却し、25 wt% 水酸化ナトリウム水溶液を 3.3 ml 滴下、さらにソディウムメトキシド 28 wt% メタノール溶液を 0.8 ml 滴下させた。さらにメタノールを 4 ml 滴下し、析出した無機塩をろ過し、2 ml のメタノールで共洗いした。このろ液に酢酸カリウム 2 g、メタノール 5.6 ml を添加し、さらにエタノール 22, 5 ml を添加して、染料を晶析させ、吸引ろ過およびエタノールによる洗浄を行って、粗結晶の化合物 (MAGENTA - 1) を得た。上記無機塩を含む粗結晶は、ファルマシア製セファデックス LH - 20 ゲルクロマトフラフィー (溶離液、水 / メタノール = 1 : 1 (v / v)) で脱塩精製し、化合物 MAGENTA - 1 を得た。得量 2 g、収率 66%。

10

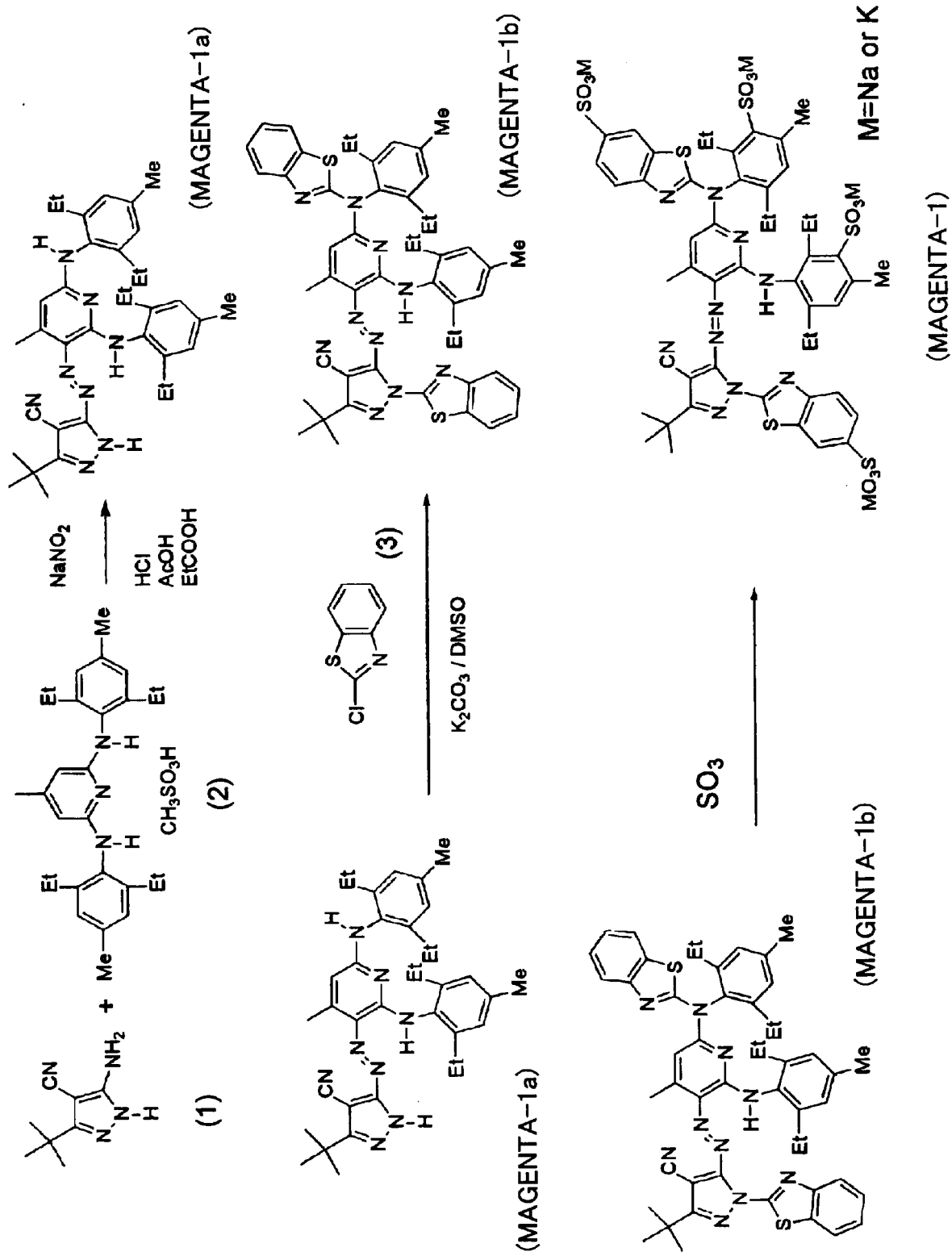
max (DMSO) = 567.1 nm、 = 46900

20

【0360】

【化93】

MAGENTA-1の合成



10

20

30

40

【0361】

同様の合成方法によって化合物(MAGENTA-2)、化合物(MAGENTA-3)の化合物も合成できた。

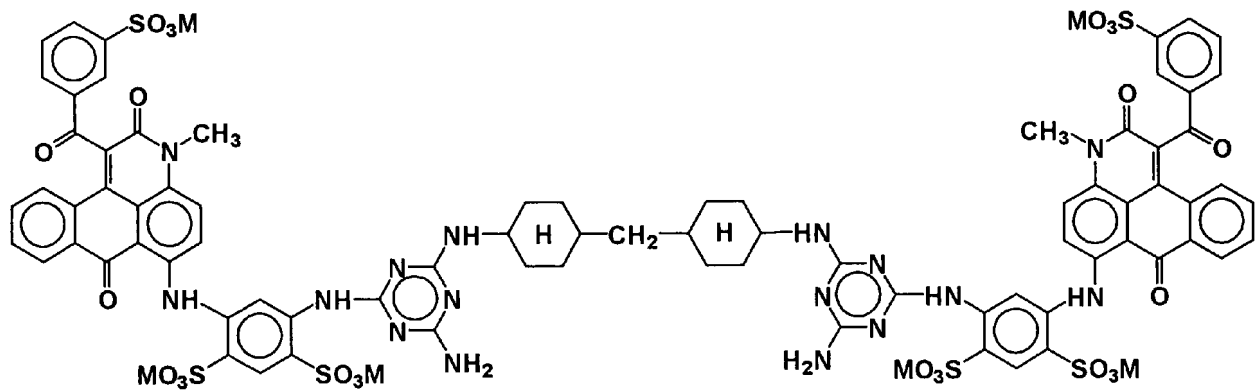
【0362】

(MAGENTA-4) :

50

【 0 3 6 3 】

【 化 9 4 】



10

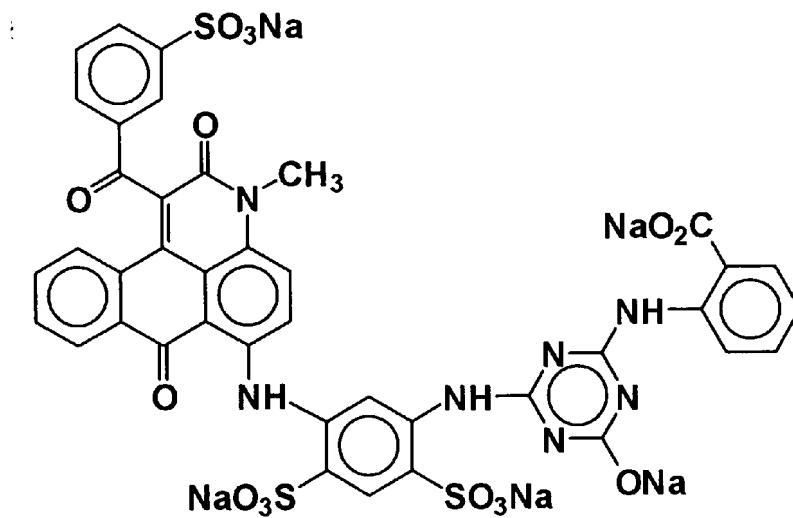
(M= NH₄ or Na)

【 0 3 6 4 】

(M A G E N T A - 5) :

【 0 3 6 5 】

【 化 9 5 】



20

30

【 0 3 6 6 】

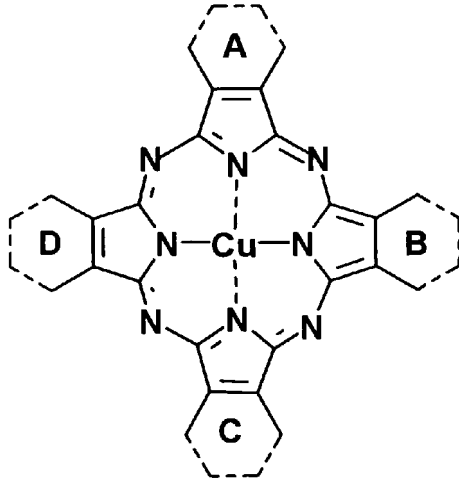
表 1 及び表 2 中、シアン染料としては、下記 (C Y A N - 1)、(C Y A N - 2)、(C Y A N - 3)、(C Y A N - 4) 及び (C Y A N - 5) で表される化合物を用いた。

【 0 3 6 7 】

(C Y A N - 1) :

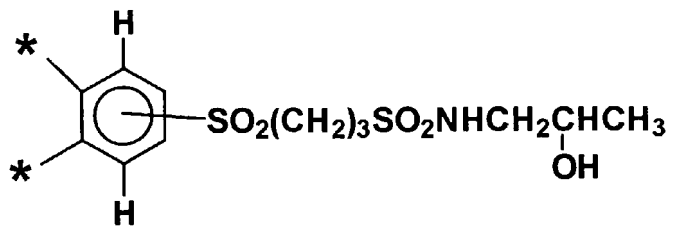
【 0 3 6 8 】

【化96】



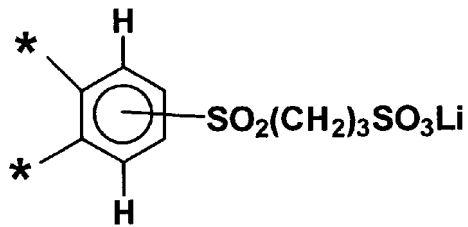
10

環A~Dの1つが



20

残りの3つが

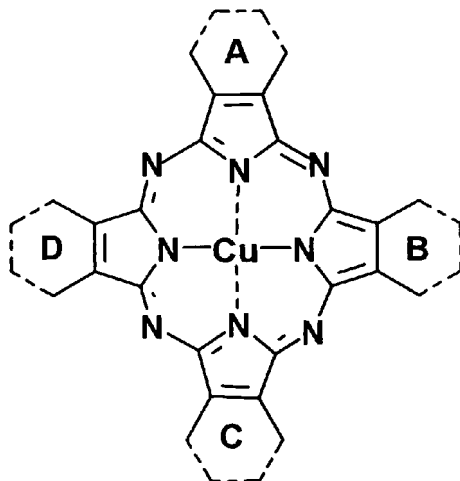


*は、フタロシアニン環の結合位置

30

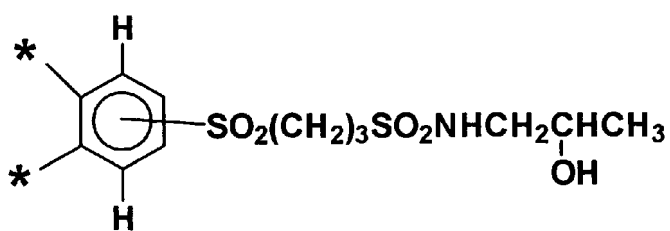
【0369】
 (CYAN-2):
 【0370】

【化97】



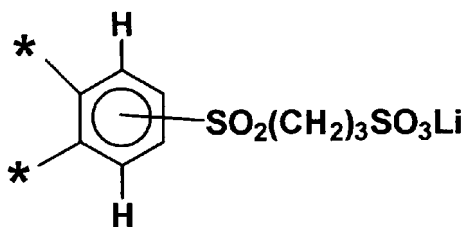
10

環A~Dの2つが



20

残りの2つが



*は、フタロシアニン環の結合位置

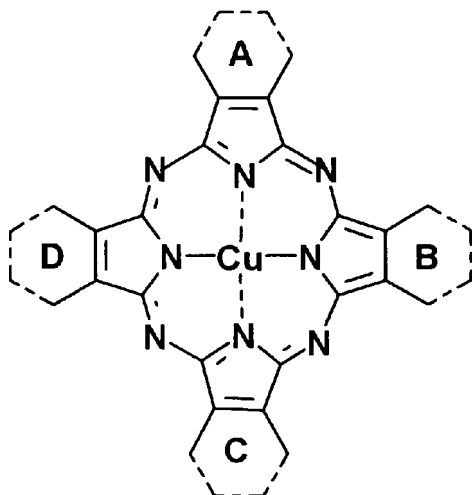
30

【0371】

(CYAN-3):

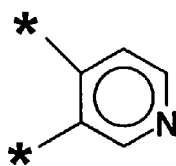
【0372】

【化98】



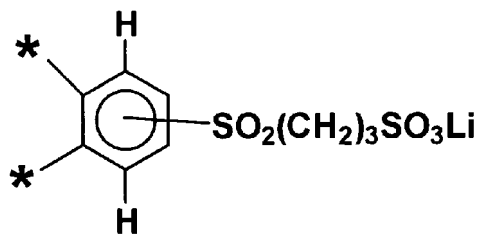
10

環A~Dの1つが



20

残りの3つが



*は、フタロシアニン環の結合位置

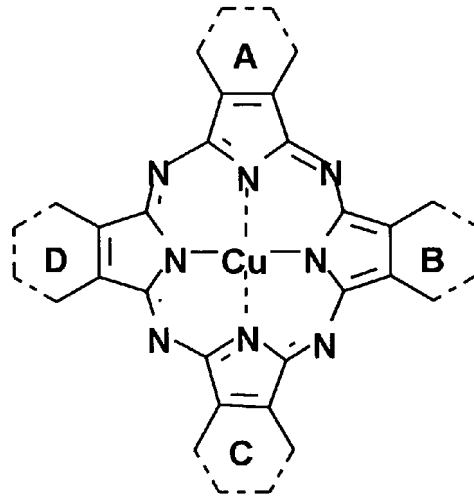
30

【0373】

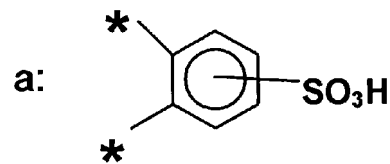
(CYAN - 4) :

【0374】

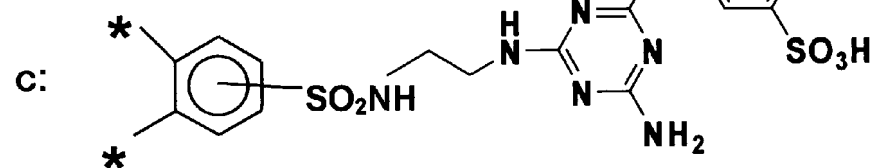
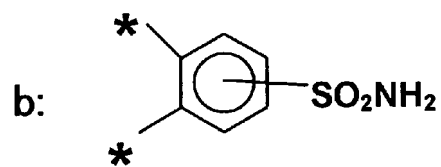
【化 9 9】



10



20



30

* は、フタロシアニン環の結合位置

下記 I ~ III の化合物の混合物

I . $c=0$ 、 $a+b=4$

II . $c=1$ 、 $a+b=3$

III . $c=2$ 、 $a+b=2$

40

【 0 3 7 5】

(C Y A N - 5) ; C . I . ダイレクトブルー - 1 9 9 を用いた。

【 0 3 7 6】

次に調製した各インク組成物を用いて表 5 に示す組み合わせでインクセット 1 ~ 1 0 の各インクセットを作成した。

【 0 3 7 7】

50

【表 5】

	イエロー	ライトマゼンタ	マゼンタ	ライトシアン	シアン	ブラック
インクセット1	Y-1	LM-1	M-1	LC-1	C-1	B-7
インクセット2	Y-2	LM-2	M-2	LC-2	C-2	B-7
インクセット3	Y-3	LM-3	M-3	LC-3	C-3	B-7
インクセット4	Y-4	LM-4	M-4	LC-4	C-4	B-7
インクセット5	Y-5	LM-5	M-5	LC-5	C-5	B-7
インクセット6	ICY32(エプソン)	ICLM32(エプソン)	ICM32(エプソン)	ICLC32(エプソン)	ICG32(エプソン)	B-7
インクセット7	BCI-7Y(キヤノン)	BCI-7PM(キヤノン)	BCI-7M(キヤノン)	BCI-7PC(キヤノン)	BCI-7C(キヤノン)	B-7
インクセット8(比較例)	Y-1	LM-1	M-1	LC-1	C-1	B-8
インクセット9(比較例)	Y-2	LM-2	M-2	LC-2	C-2	B-8
インクセット10(比較例)	Y-3	LM-3	M-3	LC-3	C-3	B-8

10

20

30

40

【0378】

これらのインクをセイコーエプソン株式会社製インクジェットプリンタ PMG820
の各々対応するインクカートリッジに充填した。インクセット6ではブラックインク以外

50

は P M G 8 2 0 用の純正インクをそのまま使用し、インクセット 7 ではキャノン株式会社製のインクである B C I -7 の各色のインクを抜き取り、各々対応する P M G 800 用インクカートリッジに充填した。これらのインクカートリッジを P M G 8 0 0 に装填し、印画を行った。

【 0 3 7 9 】

(評価)

1) 画像保存性については、Adobe Systems Incorporated製の画像ソフト P h o t o s h o p を使用して R : 0、G : 0、B : 0 の黒色ベタ画像を作成し、黒ベタ画像の印画を行った。その画像を使用して以下 2) ~ 3) の評価を行った。画像保存性の評価は、階段状パターンの濃度を、ステータス A フィルターを搭載した X-rite 310 濃度測定機を用いて測定し、濃度変化を測定することにより行った。

10

2) 耐光性

光堅牢性は、印字直後の前記濃度 (D_B 、 D_G 、 D_R) C_i を X-rite 310 を用いて測定した後、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 1 0 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_B 、 D_G 、 D_R すべてにおいて 8 0 % 以上の場合を A、一部でも 7 0 ~ 8 0 % となった場合を B、一部でも 7 0 % 未満となった場合を C とした。

3) 耐オゾン性

耐オゾン性は、印字直後の前記濃度 (D_B 、 D_G 、 D_R) C_i を X-rite 310 を用いて測定した後、オゾンガス濃度が 5 p p m に設定されたボックス内で 1 7 0 時間オゾンガスに暴露した

20

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。ボックス内のオゾンガス濃度は、A P P L I C S 製オゾンガスモニタ (モデル : O Z G - E M - 0 1) を用いて設定した。

染料残像率が D_B 、 D_G 、 D_R すべてにおいて 8 0 % 以上の場合を A、一部でも 7 0 ~ 8 0 % となった場合を B、一部でも 7 0 % 未満となった場合を C とした。

4) ブラックインクの高湿下における画像にじみについては、実施例 1 で作成した黒/白格子画像と、その画像の白部をマゼンタの $OD = 1.0$ となるように作成した黒/マゼンタ格子画像、同様に白部をシアンの $OD = 1.0$ となるように作成した黒/シアン格子画像とを作成し、それぞれの画像サンプルを作成した。その画像サンプルを用いて 2 5 9 0 % R H の条件下 7 日間保存後の画像にじみを目視にて判断した。

30

格子の間隔の部分ににじみが認められないものを A、色補正染料の色相が若干認められるものを B、明らかに色補正染料が白地部ににじみ出したものを C とした。

5) ブロンズ評価については、得られた印刷物を、光沢度計 (P G - 1 M、日本電色工業株式会社製) を用いて測定し (測定角度 6 0 度)、光沢度を求めた。印字は、2 0 4 0 % R H と 3 5 6 0 % R H の 2 つの環境下で行った。得られた光沢度と以下の式に基づいて計算した上昇値をブロンズ現象発生の程度を判定する基準とし、以下の判定基準に基づいて判定を行った。

上昇値 = 光沢度 (印刷物) - 光沢度 (記録媒体)

[判定基準]

評価 A : 1 5 未満

40

評価 B : 1 5 以上 3 5 未満

評価 C : 3 5 以上 5 5 未満

評価 D : 5 5 以上

評価結果を表 6 に示す。

【 0 3 8 0 】

【表 6】

	濃度	耐光性	耐オゾン性	ブロンズ	画像にじみ
インクセット1	A	A	A	A	A
インクセット2	A	A	A	A	A
インクセット3	A	A	A	A	A
インクセット4	A	A	A	A	A
インクセット5	A	A	A	A	A
インクセット6	A	A	A	A	A
インクセット7	A	A	A	A	A
インクセット8(比較例)	B	A	A	A	A
インクセット9(比較例)	B	A	A	A	A
インクセット10(比較例)	B	A	A	A	A

10

【0381】

本発明の黒インク組成物を使用したインクセットでは、ブラックインクのほかにイエロー、マゼンタ、シアンも打滴されるカラー印画の黒ベタ部においても耐光性、耐オゾン性やブロンズ、画像にじみを悪化させることなく、高濃度の黒印字物を得ることが出来る。

同様の試験を受像シートだけを変えて、富士写真フイルム(株)製画彩 写真仕上げ Advance Hi 厚手、富士写真フイルム(株)製画彩 写真仕上げ Pro、エプソン(株)製写真用紙 CRISPIA 高光沢、エプソン(株)製写真用紙 光沢、キャノン(株)製プロフェッショナルフォトペーパー、キャノン(株)製スーパーフォトペーパー、コニカミノルタ製 Photolike QP 写真画質 超厚手を用いて同様の試験を行ったが、表6とほぼ同様の結果が得られた。

20

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 9 B 67/20 (2006.01)		C 0 9 B 67/20		K
B 4 1 J 2/01 (2006.01)		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y	

Fターム(参考) 2C056 EA04 EA13 FC01
2H186 BA11 DA12 FB11 FB16 FB17 FB18 FB25 FB29 FB30 FB53
4J039 BC41 BC42 BC50 BC51 BC55 BC64 BC73 BC79 BE02 BE06
BE12 CA06 EA14 EA19 EA35 GA24