

(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2014-98119

(P2014-98119A)

(43) 公開日 平成26年5月29日(2014.5.29)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)	
C09D	11/00	(2014.01)	C09D 11/00	2C056
B41M	5/00	(2006.01)	B41M 5/00	E 2H186
B41J	2/01	(2006.01)	B41J 3/04	1O1Y 4J039
C09B	47/18	(2006.01)	C09B 47/18	
C09B	67/20	(2006.01)	C09B 67/20	G

審査請求 未請求 請求項の数 21 O L (全 61 頁)

(21) 出願番号 特願2012-251686 (P2012-251686)
 (22) 出願日 平成24年11月15日 (2012.11.15)

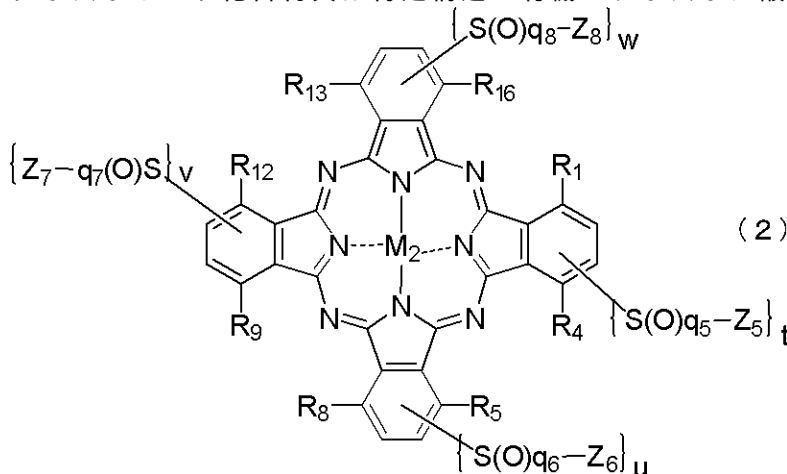
(71) 出願人 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100151194
 弁理士 尾澤 俊之
 (74) 代理人 100164758
 弁理士 長谷川 博道
 (72) 発明者 藤江 賀彦
 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号
 富士フイルム株式会社内
 Fターム(参考) 2C056 EA04 EA13 FC02
 2H186 BA11 DA12 FB11 FB16 FB17
 FB18 FB25 FB29 FB30 FB53
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色組成物、インクジェット記録用インク、インクジェット記録方法、インクジェットプリンタカートリッジ、及びインクジェット記録物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 吐出精度に優れた着色組成物、インクジェット記録用インク、インクジェット記録方法、インクジェットプリンタカートリッジ、及びインクジェット記録物を提供する。

【解決手段】 一般式(2)で表されるフタロシアニン染料、他のフタロシアニン染料、更にホスホネート化合物又は特定構造の有機モノホスホン酸と、を含む着色組成物。



10

【選択図】 なし

20

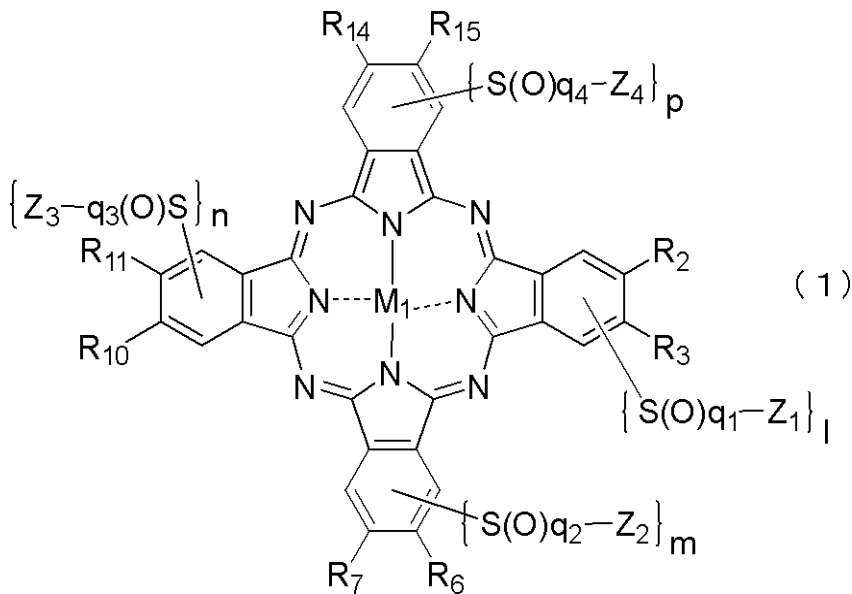
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表されるフタロシアニン染料と、下記一般式(2)で表されるフタロシアニン染料とを含む着色組成物であって、

更に、ホスホネート化合物又は下記一般式(3)で表される有機モノホスホン酸を含む着色組成物。

【化 1】



10

20

一般式(1)中、

R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基又はイオン性親水性基を表す。これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。

30

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。但し、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 のうち少なくとも1つは、イオン性親水性基を置換基として有する。

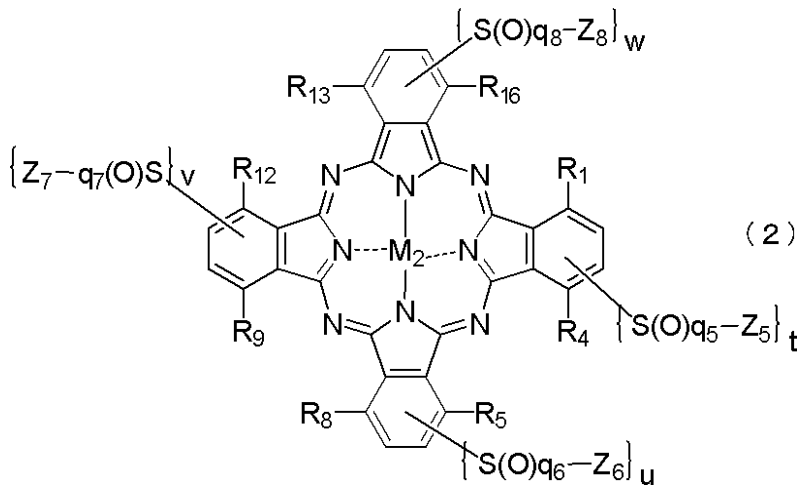
l 、 m 、 n 、 p 、 q_1 、 q_2 、 q_3 及び q_4 は、それぞれ独立に、1又は2を表す。

40

M_1 は、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物又は金属ハロゲン化物を表す。

一般式(2)：

【化 2】



(2)

10

一般式(2)中、

R_1 、 R_4 、 R_5 、 R_8 、 R_9 、 R_{12} 、 R_{13} 及び R_{16} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基又はイオン性親水性基を表す。これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。

20

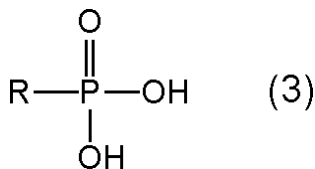
Z_5 、 Z_6 、 Z_7 、及び Z_8 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。但し、 Z_5 、 Z_6 、 Z_7 、及び Z_8 のうち少なくとも1つは、イオン性親水性基を置換基として有する。

30

t 、 u 、 v 、 w 、 q_5 、 q_6 、 q_7 及び q_8 は、それぞれ独立に、1又は2を表す。

M_2 は、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物又は金属ハロゲン化物を表す。

【化 3】



(3)

40

(一般式(3)中、 R は、下記1)又は2)から選ばれる基を表す。

- 1) 無置換のアルキル基、又は、ヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基若しくはカルボキシル基で置換された、アルキル基、
- 2) 無置換のフェニル基、又は、アミノ基、アルキル基若しくはヒドロキシル基で置換されたフェニル基。))

【請求項 2】

一般式(2)で表されるフタロシアニン染料における R_1 、 R_4 、 R_5 、 R_8 、 R_9 、 R_{12} 、 R_{13} 及び R_{16} が、水素原子である請求項1に記載の着色組成物。

【請求項 3】

50

一般式(2)で表されるフタロシアニン染料における Z_5 、 Z_6 、 Z_7 、及び Z_8 が、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す請求項1又は2に記載の着色組成物。

【請求項4】

一般式(2)で表されるフタロシアニン染料における Z_5 、 Z_6 、 Z_7 、及び Z_8 が、置換アルキル基を表し、アルキル基が有する置換基の少なくとも一つが-SONHR基(但しRは置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のフェニル基を表す)である請求項1~3のいずれか1項に記載の着色組成物。

【請求項5】

一般式(2)で表されるフタロシアニン染料におけるt、u、v及びwが1である請求項1~4のいずれか1項に記載の着色組成物。

10

【請求項6】

一般式(2)で表されるフタロシアニン染料における q_5 、 q_6 、 q_7 及び q_8 が2である請求項1~5のいずれか1項に記載の着色組成物。

【請求項7】

一般式(1)で表されるフタロシアニン染料における R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が、水素原子である請求項1~6のいずれか1項に記載の着色組成物。

【請求項8】

一般式(1)で表されるフタロシアニン染料における Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 が、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す請求項1~7のいずれか1項に記載の着色組成物。

20

【請求項9】

一般式(1)で表されるフタロシアニン染料におけるl、m、n及びpが1である請求項1~8のいずれか1項に記載の着色組成物。

【請求項10】

一般式(1)で表されるフタロシアニン染料における q_1 、 q_2 、 q_3 及び q_4 が2である請求項1~9のいずれか1項に記載の着色組成物。

【請求項11】

一般式(1)で表されるフタロシアニン染料と、一般式(2)で表されるフタロシアニン染料との質量比が50/50~10/90である請求項1~10のいずれか1項に記載の着色組成物。

30

【請求項12】

一般式(1)で表されるフタロシアニン染料の含有量が0.1~10質量%である請求項1~11のいずれか1項に記載の着色組成物。

【請求項13】

前記ホスホネート化合物が、アミノトリ(メチレン-ホスホン酸)のナトリウム塩、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸のナトリウム塩、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)のナトリウム塩、及びヘキサメチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)のカリウム塩からなる群より選ばれる少なくとも一つである請求項1~12のいずれか1項に記載の着色組成物。

40

【請求項14】

前記ホスホネート化合物の含有量が、着色組成物全質量を基準として0.05質量%以上0.8質量%以下である請求項1~13のいずれか1項に記載の着色組成物。

【請求項15】

前記一般式(3)において、Rがカルボキシル基で置換されたアルキル基、若しくは無置換のアルキル基、又は無置換のフェニル基である、請求項1~12のいずれか1項に記載の着色組成物。

【請求項16】

50

前記一般式(3)で表される化合物を、着色組成物全質量を基準として0.01~0.25質量%含有する、請求項1~12、15のいずれか1項に記載の着色組成物。

【請求項17】

一般式(1)及び一般式(2)で表されるフタロシアニン染料の総量と、前記ホスホネート化合物又は前記一般式(3)で表される化合物との質量比が500/1~25/4である請求項1~16のいずれか1項に記載の着色組成物。

【請求項18】

請求項1~17のいずれか1項に記載の着色組成物を含むインクジェット記録用インク。

【請求項19】

請求項18に記載のインクジェット記録用インクを用いる、インクジェット記録方法。

【請求項20】

請求項18に記載のインクジェット記録用インクを充填したインクカートリッジ。

【請求項21】

請求項18に記載のインクジェット記録用インクを用いて、被記録材に着色画像を形成したインクジェット記録物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、着色組成物、インクジェット記録用インク、インクジェット記録方法、インクジェットプリンタカートリッジ、及びインクジェット記録物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、コンピューターの普及に伴いインクジェットプリンター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、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体(溶解型)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。

【0003】

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

【0004】

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

【0005】

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

【0006】

しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす色素を捜し求めることは、極めて難

10

20

30

40

50

しい。特に、良好なシアン色相を有し、光，湿度，熱に対して堅牢であること、中でも多孔質の白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に印字する際には、環境中のオゾンなどの酸化性ガスに対して堅牢であることが強く望まれていると共に後述するようにインク保存安定性との両立が強く望まれている。

【0007】

このようなインクジェット記録用インクに用いられるシアンの色素骨格としてはフタロシアニン系、アントラキノン系、トリフェニルメタン系などがあり、色相と光堅牢性に優れたフタロシアニン化合物が使用されているが、酸化性ガス、特にオゾンに対しては十分な堅牢性を有しておらず、インク安定性をも満足できていないので改良が望まれている。

【0008】

現在一般に広く用いられている Direct Blue 87 又は Direct Blue 199 に代表され、また前記公報等にも記載があるフタロシアニン染料は、マゼンタやイエローに比べ耐光性に優れるという特徴があるものの、染料の溶解性に起因する問題が生じやすく、例えば、製造時に溶解不良が発生して製造トラブルとなったり、製品保存時や使用時に不溶物が析出して問題を起こすことも多い。特に先に述べたインクジェット記録においては、染料の析出等インク保存安定性が悪いために印字ヘッドの目詰まりや吐出不良を引き起こし、印字画像の著しい劣化を引き起こすなどの問題がある。

【0009】

また、昨今環境問題として取りあげられることの多いオゾン等の酸化性ガスによっても褪色しやすく、印字濃度が大きく低下してしまうことが大きな問題となっている。

【0010】

現在、インクジェット記録は使用分野が急拡大しており、一般家庭、SOHO、業務分野等で今後ますます広く使用されるようになると、様々な使用条件や使用環境にさらされる結果、シアン染料の溶解性不良に起因するインクの吐出精度の低下が発生する場合が多くなる。したがって、インクの吐出精度に優れた着色組成物が強く望まれている。

【0011】

色相と光及びオゾン堅牢性を両立させるフタロシアニン色素として、特定のスルホニル基又はスルフィニル基を有するフタロシアニン色素が特許文献1に記載されている。また、該文献に記載のフタロシアニン色素においては、置換基の置換位置として、 R_1 位混合型（置換基の置換位置に規則性のないもの）よりも R_1 位置換型（下記一般式（IV）中の $\text{R}_1 \sim \text{R}_{16}$ をそれぞれ1位～16位とした場合に、2及び/または3位、6及び/または7位、10及び/または11位、14及び/または15位に特定のスルホニル基又はスルフィニル基を有するもの）が色相と光及びオゾン堅牢性に優れる旨が記載されている。

【0012】

特許文献2には、インクジェット記録用インクなどの記録液の熱に対するコゲーションの発生を防止できる化合物としてホスホネート添加剤を用いることが記載されている。

特許文献3には、インクジェット記録用インクなどの記録液の熱に対するコゲーションの発生を防止できる化合物として有機モノホスホン酸を用いることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開2002-249677号公報

【特許文献2】特開2002-317136号公報

【特許文献3】特許第3896921号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の課題は、吐出精度に優れた着色組成物、インクジェット記録用インク、インクジェット記録方法、インクジェットプリンタカートリッジ、及びインクジェット記録物を

10

20

30

40

50

提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは、会合性が強く、堅牢性に優れた一般式(2)で表される染料と、会合性が弱く、印画濃度に優れた一般式(1)で表される染料と、ホスホネート化合物又は特定構造の有機モノホスホン酸とを着色組成物に含有させることにより、吐出精度に優れた着色組成物を得ることができることを見出した。作用機構は不明であるが、インク中の染料の経時析出(おそらく会合性の強い一般式(2)で表される染料)に関して、一般式(1)で表される染料とホスホネート化合物又は特定構造の有機モノホスホン酸の相乗効果により、会合及び凝集を高度に抑制できたことにより、吐出精度が高い着色組成物を得ることができたと考えられる。

10

【0016】

本発明の課題は、以下の方法によって達成された。

【0017】

[1]

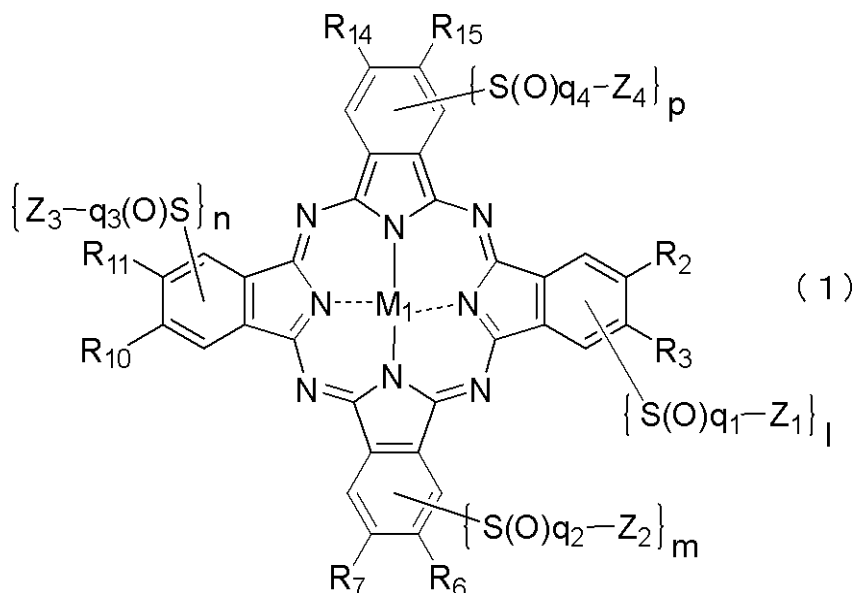
下記一般式(1)で表されるフタロシアニン染料と、下記一般式(2)で表されるフタロシアニン染料とを含む着色組成物であって、

更に、ホスホネート化合物又は下記一般式(3)で表される有機モノホスホン酸を含む着色組成物。

20

【0018】

【化1】



30

【0019】

一般式(1)中、

R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基又はイオン性親水性基を表す。これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。

40

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若し

50

くは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。但し、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 のうち少なくとも1つは、イオン性親水性基を置換基として有する。

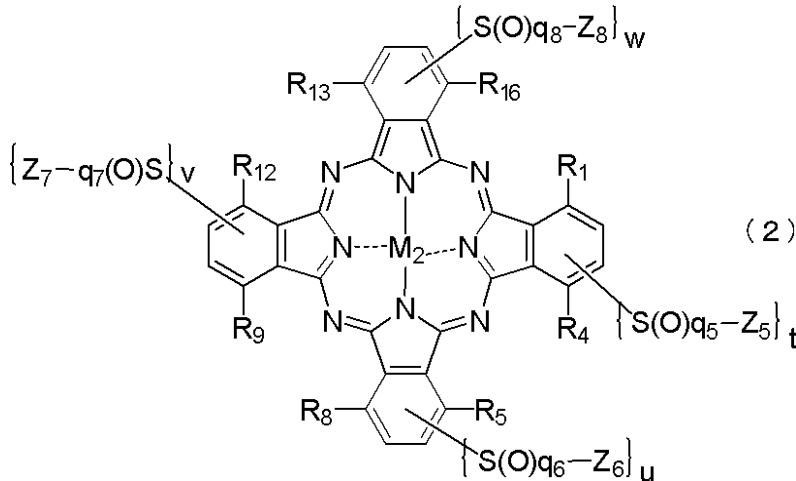
l 、 m 、 n 、 p 、 q_1 、 q_2 、 q_3 及び q_4 は、それぞれ独立に、1又は2を表す。

M_1 は、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物又は金属ハロゲン化物を表す。

一般式(2)：

【0020】

【化2】



10

20

【0021】

一般式(2)中、

R_1 、 R_4 、 R_5 、 R_8 、 R_9 、 R_{12} 、 R_{13} 及び R_{16} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基又はイオン性親水性基を表す。これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。

30

Z_5 、 Z_6 、 Z_7 、及び Z_8 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。但し、 Z_5 、 Z_6 、 Z_7 、及び Z_8 のうち少なくとも1つは、イオン性親水性基を置換基として有する。

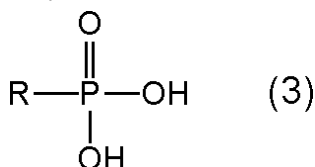
t 、 u 、 v 、 w 、 q_5 、 q_6 、 q_7 及び q_8 は、それぞれ独立に、1又は2を表す。

40

M_2 は、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物又は金属ハロゲン化物を表す。

【0022】

【化3】



【0023】

50

(一般式(3)中、Rは、下記1)又は2)から選ばれる基を表す。

1)無置換のアルキル基、又は、ヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基若しくはカルボキシル基で置換された、アルキル基、

2)無置換のフェニル基、又は、アミノ基、アルキル基若しくはヒドロキシル基で置換されたフェニル基。)

[2]

一般式(2)で表されるフタロシアニン染料における R_1 、 R_4 、 R_5 、 R_8 、 R_9 、 R_{12} 、 R_{13} 及び R_{16} が、水素原子である[1]に記載の着色組成物。

[3]

一般式(2)で表されるフタロシアニン染料における Z_5 、 Z_6 、 Z_7 、及び Z_8 が、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す[1]又は[2]に記載の着色組成物。

10

[4]

一般式(2)で表されるフタロシアニン染料における Z_5 、 Z_6 、 Z_7 、及び Z_8 が、置換アルキル基を表し、アルキル基が有する置換基の少なくとも一つが-SONHR基(但しRは置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のフェニル基を表す)である[1]~[3]のいずれか1項に記載の着色組成物。

[5]

一般式(2)で表されるフタロシアニン染料におけるt、u、v及びwが1である[1]~[4]のいずれか1項に記載の着色組成物。

20

[6]

一般式(2)で表されるフタロシアニン染料における q_5 、 q_6 、 q_7 及び q_8 が2である[1]~[5]のいずれか1項に記載の着色組成物。

[7]

一般式(1)で表されるフタロシアニン染料における R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が、水素原子である[1]~[6]のいずれか1項に記載の着色組成物。

[8]

一般式(1)で表されるフタロシアニン染料における Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 が、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す[1]~[7]のいずれか1項に記載の着色組成物。

30

[9]

一般式(1)で表されるフタロシアニン染料におけるl、m、n及びpが1である[1]~[8]のいずれか1項に記載の着色組成物。

[10]

一般式(1)で表されるフタロシアニン染料における q_1 、 q_2 、 q_3 及び q_4 が2である[1]~[9]のいずれか1項に記載の着色組成物。

[11]

一般式(1)で表されるフタロシアニン染料と、一般式(2)で表されるフタロシアニン染料との質量比が50/50~10/90である[1]~[10]のいずれか1項に記載の着色組成物。

40

[12]

一般式(1)で表されるフタロシアニン染料の含有量が0.1~10質量%である[1]~[11]のいずれか1項に記載の着色組成物。

[13]

前記ホスホネート化合物が、アミノトリ(メチレン-ホスホン酸)のナトリウム塩、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸のナトリウム塩、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)のナトリウム塩、及びヘキサメチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)のカリウム塩からなる群より選ばれる少なくとも一つである[1]~[12]のい

50

れか 1 項に記載の着色組成物。

[1 4]

前記ホスホネート化合物の含有量が、着色組成物全質量を基準として 0 . 0 5 質量%以上 0 . 8 質量%以下である [1] ~ [1 3] のいずれか 1 項に記載の着色組成物。

[1 5]

前記一般式 (3) において、R がカルボキシル基で置換されたアルキル基、若しくは無置換のアルキル基、又は無置換のフェニル基である、[1] ~ [1 2] のいずれか 1 項に記載の着色組成物。

[1 6]

前記一般式 (3) で表される化合物を、着色組成物全質量を基準として 0 . 0 1 ~ 0 . 2 5 質量%含有する、[1] ~ [1 2]、[1 5] のいずれか 1 項に記載の着色組成物。

10

[1 7]

一般式 (1) 及び一般式 (2) で表されるフタロシアニン染料の総量と、前記ホスホネート化合物又は前記一般式 (3) で表される化合物との質量比が 5 0 0 / 1 ~ 2 5 / 4 である [1] ~ [1 6] のいずれか 1 項に記載の着色組成物。

[1 8]

[1] ~ [1 7] のいずれか 1 項に記載の着色組成物を含むインクジェット記録用インク。

[1 9]

[1 8] に記載のインクジェット記録用インクを用いる、インクジェット記録方法。

20

[2 0]

[1 8] に記載のインクジェット記録用インクを充填したインクカートリッジ。

[2 1]

[1 8] に記載のインクジェット記録用インクを用いて、被記録材に着色画像を形成したインクジェット記録物。

【発明の効果】

【 0 0 2 4 】

本発明によれば、吐出精度に優れた着色組成物、インクジェット記録用インク、インクジェット記録方法、インクジェットプリンタカートリッジ、及びインクジェット記録物が提供される。

30

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 5 】

本発明において、置換基群 A を下記のように定義する。

【 0 0 2 6 】

(置換基群 A)

ハロゲン原子 (例えば、塩素原子、臭素原子) ; 炭素数 1 ~ 1 2 の直鎖状または分岐鎖状アルキル基、炭素数 7 ~ 1 8 のアラルキル基、炭素数 2 ~ 1 2 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 1 2 の直鎖状または分岐鎖状アルキニル基、側鎖を有していてもよい炭素数 3 ~ 1 2 のシクロアルキル基、側鎖を有していてもよい炭素数 3 ~ 1 2 のシクロアルケニル基 (上記基の具体的例として、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、2-メタンスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチル) ; アリール基 (例えば、フェニル、4-*t*-ブチルフェニル、2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル) ; ヘテロ環基 (例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル) ; アルキルオキシ基 (例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ) ; アリールオキシ基 (例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-*t*-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル) ; アシルアミノ基 (例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド) ; アルキルアミノ基 (例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ) ; アニリ

40

50

ノ基（例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ；ウレイド基（例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N,N-ジブチルウレイド）；スルファモイルアミノ基（例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ）；アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ）；アリールチオ基（例えば、フェニルチオ、2-プトキシ-5-t-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ）；アルキルオキシカルボニルアミノ基（例えば、メトキシカルボニルアミノ）；スルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド、オクタデカン）；カルバモイル基（例えば、N-エチルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル）；スルファモイル基（例えば、N-エチルスルファモイル、N,N-ジプロピルスルファモイル、N,N-ジエチルスルファモイル）；スルホニル基（例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル）；アルキルオキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル）；ヘテロ環オキシ基（例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ）；アゾ基（例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ）；アシルオキシ基（例えば、アセトキシ）；カルバモイルオキシ基（例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ）；シリルオキシ基（例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ）；アリールオキシカルボニルアミノ基（例えば、フェノキシカルボニルアミノ）；イミド基（例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミ）；ヘテロ環チオ基（例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2,4-ジ-フェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ）；スルフィニル基（例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル）；ホスホニル基（例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル）；アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル）；アシル基（例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル）；イオン性親水性基（例えば、カルボキシル基、スルホ基、および4級アンモニウム基）；その他シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基。

10

20

【0027】

本発明の着色組成物は、下記一般式(1)で表されるフタロシアニン染料と、下記一般式(2)で表されるフタロシアニン染料とを含む着色組成物であって、更に、ホスホネート化合物又は一般式(3)で表される有機モノホスホン酸を含有する。着色組成物が一般式(1)で表されるフタロシアニン染料と、一般式(2)で表されるフタロシアニン染料とを含有し、更にホスホネート化合物又は一般式(3)で表される有機モノホスホン酸を含有することにより、吐出精度に優れた着色組成物が提供される。

30

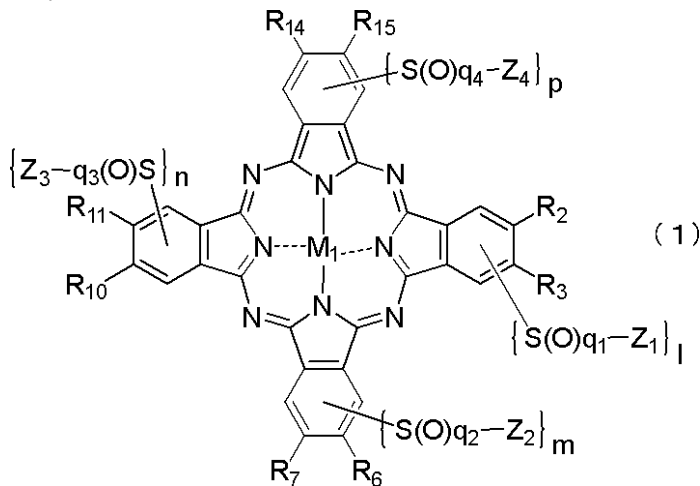
【0028】

〔一般式(1)で表されるフタロシアニン染料〕

まず、一般式(1)で表されるフタロシアニン染料について詳細に説明する。

【0029】

【化4】



10

【0030】

一般式(1)中、

R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基又はイオン性親水性基を表す。これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。

20

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。但し、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 のうち少なくとも1つは、イオン性親水性基を置換基として有する。

30

l 、 m 、 n 、 p 、 q_1 、 q_2 、 q_3 及び q_4 は、それぞれ独立に、1又は2を表す。

M_1 は、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物又は金属ハロゲン化物を表す。

【0031】

一般式(1)中、 R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基又はイオン性親水性基を表す。これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。置換基としては、上記置換基群Aに記載の置換基が挙げられる。

40

【0032】

R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

【0033】

50

R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄ 及び R₁₅ が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。アルキル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が 1 ~ 12 のアルキル基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、およびハロゲン原子およびイオン性親水性基が含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピルおよび 4-スルホブチルが含まれる。

【0034】

R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄ 及び R₁₅ が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。シクロアルキル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が 5 ~ 12 のシクロアルキル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。シクロアルキル基の例には、シクロヘキシル基が含まれる。

10

【0035】

R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄ 及び R₁₅ が表すアルケニル基には、置換基を有するアルケニル基および無置換のアルケニル基が含まれる。アルケニル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が 2 ~ 12 のアルケニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基等が含まれる。

【0036】

R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄ 及び R₁₅ が表すアラルキル基としては、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。アラルキル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が 7 ~ 12 のアラルキル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アラルキル基の例には、ベンジル基、および 2-フェネチル基が含まれる。

20

【0037】

R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄ 及び R₁₅ が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。アリール基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が 6 ~ 12 のアリール基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基およびイオン性親水性基が含まれる。アリール基の例には、フェニル、*p*-トリル、*p*-メトキシフェニル、*o*-クロロフェニルおよび *m*-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

30

【0038】

R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄ 及び R₁₅ が表すヘテロ環基には、置換基を有するヘテロ環基および無置換のヘテロ環基が含まれる。ヘテロ環基としては、5員または6員環のヘテロ環基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。ヘテロ環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基および 2-フリル基が含まれる。

【0039】

R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄ 及び R₁₅ が表すアルキルアミノ基には、置換基を有するアルキルアミノ基および無置換のアルキルアミノ基が含まれる。アルキルアミノ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数 1 ~ 6 のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。

40

【0040】

R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄ 及び R₁₅ が表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。置換基を除いたときのアルコキシ基としては、炭素原子数が 1 ~ 12 のアルコキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基およびイオン性親水性基が含まれる。アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒド

50

ロキシエトキシ基および 3 - カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【 0 0 4 1 】

R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄ 及び R₁₅ が表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が 6 ~ 12 のアリールオキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基およびイオン性親水性基が含まれる。アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p - メトキシフェノキシ基および o - メトキシフェノキシ基が含まれる。

【 0 0 4 2 】

R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄ 及び R₁₅ が表すアミド基には、置換基を有するアミド基および無置換のアミド基が含まれる。アミド基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が 2 ~ 12 のアミド基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アミド基の例には、アセトアミド基、プロピオンアミド基、ベンズアミド基および 3 , 5 - ジスルホベンズアミド基が含まれる。

10

【 0 0 4 3 】

R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄ 及び R₁₅ が表すアリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が 6 ~ 12 のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子およびイオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、アニリノ基および 2 - クロロアニリノ基が含まれる。

20

【 0 0 4 4 】

R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄ 及び R₁₅ が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。ウレイド基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が 1 ~ 12 のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウレイド基の例には、3 - メチルウレイド基、3 , 3 - ジメチルウレイド基および 3 - フェニルウレイド基が含まれる。

【 0 0 4 5 】

R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄ 及び R₁₅ が表すスルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイルアミノ基の例には、N , N - ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

30

【 0 0 4 6 】

R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄ 及び R₁₅ が表すアルキルチオ基には、置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。アルキルチオ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が 1 ~ 12 のアルキルチオ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキルチオ基の例には、メチルチオ基およびエチルチオ基が含まれる。

【 0 0 4 7 】

R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄ 及び R₁₅ が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。アリールチオ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が 6 ~ 12 のアリールチオ基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールチオ基の例には、フェニルチオ基および p - トリルチオ基が含まれる。

40

【 0 0 4 8 】

R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄ 及び R₁₅ が表すアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が 2 ~ 12 のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

50

【0049】

R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄ 及び R₁₅ が表すスルホンアミド基には、置換基を有するスルホンアミド基および無置換のスルホンアミド基が含まれる。スルホンアミド基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が1～12のスルホンアミド基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、および3-カルボキシベンゼンスルホンアミドが含まれる。

【0050】

R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄ 及び R₁₅ が表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

10

【0051】

R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄ 及び R₁₅ が表すスルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基、アリ-ル基が含まれる。スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジ-(2-ヒドロキシエチル)スルファモイル基、フェニルスルファモイル基が含まれる。

【0052】

R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄ 及び R₁₅ が表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

20

【0053】

R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄ 及び R₁₅ が表すヘテロ環オキシ基には、置換基を有するヘテロ環オキシ基および無置換のヘテロ環オキシ基が含まれる。ヘテロ環オキシ基としては、5員または6員環のヘテロ環を有するヘテロ環オキシ基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。ヘテロ環オキシ基の例には、2-テトラヒドロピラニルオキシ基が含まれる。

30

【0054】

R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄ 及び R₁₅ が表すアゾ基には、置換基を有するアゾ基および無置換のアゾ基が含まれる。アゾ基の例には、p-ニトロフェニルアゾ基が含まれる。

【0055】

R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄ 及び R₁₅ が表すアシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキシ基が含まれる。アシルオキシ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数1～12のアシルオキシ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

40

【0056】

R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄ 及び R₁₅ が表すカルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0057】

R₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄ 及び R₁₅ が表すシリルオキシ基には、置換基を有するシリルオキシ基および無置換のシリルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ基が

50

含まれる。

【0058】

R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すアリアルオキシカルボニル基には、置換基を有するアリアルオキシカルボニル基および無置換のアリアルオキシカルボニル基が含まれる。アリアルオキシカルボニル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が7～12のアリアルオキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アリアルオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0059】

R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すアリアルオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリアルオキシカルボニルアミノ基および無置換のアリアルオキシカルボニルアミノ基が含まれる。アリアルオキシカルボニルアミノ基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が7～12のアリアルオキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アリアルオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

10

【0060】

R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すイミド基には、置換基を有するイミド基および無置換のイミド基が含まれる。イミド基の例には、N-フルイミド基およびN-スクシンイミド基が含まれる。

【0061】

R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すヘテロ環チオ基には、置換基を有するヘテロ環チオ基および無置換のヘテロ環チオ基が含まれる。ヘテロ環チオ基としては、5員または6員環のヘテロ環を有することが好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。ヘテロ環チオ基の例には、2-ピリジルチオ基が含まれる。

20

【0062】

R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すホスホリル基には、置換基を有するホスホリル基および無置換のホスホリル基が含まれる。ホスホリル基の例には、フェノキシホスホリル基およびフェニルホスホリル基が含まれる。

【0063】

R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すアシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。アシル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が1～12のアシル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

30

【0064】

R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} が表すイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、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、カルボキシル基およびスルホ基が好ましく、特にスルホ基が好ましい。カルボキシル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、アルカリ金属イオン（例、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、テトラメチルグアニジウムイオン）が含まれる。

40

【0065】

R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} は、なかでも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリアル基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基及びアルコキシカルボニル基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

【0066】

一般式(1)中、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケ

50

ニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。但し、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 のうち少なくとも1つは、イオン性親水性基を置換基として有する。置換基としては、上記置換基群Aに記載の置換基が挙げられる。

【0067】

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。アルキル基は、置換基を除いたときの炭素原子数が1～12のアルキル基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、アルキルアミノ基($RNH-$ 、 $RR'N-$)、カルバモイル基($CONHR$)、スルファモイル基(SO_2NHR 、 SO_2NRR')、スルホニルアミノ基($NHSO_2R$)、 $-SONHR$ 基、 $-SONRR'$ 基、ハロゲン原子およびイオン性親水性基が含まれる。(なお前記R、R'はアルキル基、フェニル基を表し、さらにこれらは置換基を有してもよい。置換基としては、アルキルアミノ基、ヒドロキシル基、イオン性親水性基などが挙げられる。R、R'は化学結合により環を形成していてもよい。)アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピルおよび4-スルホブチルが含まれる。

10

【0068】

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。シクロアルキル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が5～12のシクロアルキル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。シクロアルキル基の例には、シクロヘキシル基が含まれる。

20

【0069】

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 が表すアルケニル基には、置換基を有するアルケニル基および無置換のアルケニル基が含まれる。アルケニル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が2～12のアルケニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルケニル基の例には、ビニル基、アリル基等が含まれる。

【0070】

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 が表すアラルキル基としては、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。アラルキル基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が7～12のアラルキル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アラルキル基の例には、ベンジル基、および2-フェネチル基が含まれる。

30

【0071】

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。アリール基としては、置換基を除いたときの炭素原子数が6～12のアリール基が好ましい。アリール基の例には、フェニル、*p*-トリル、*p*-メトキシフェニル、*o*-クロロフェニルおよび*m*- (3-スルホプロピルアミノ)フェニル、*m*-スルホフェニルが含まれる。置換基の例には、アルキル基($R-$)、アルコキシ基($RO-$)、アルキルアミノ基($RNH-$ 、 $RR'N-$)、カルバモイル基($CONHR$)、スルファモイル基(SO_2NHR)、スルホニルアミノ基($NHSO_2R$)、ハロゲン原子、イオン性親水性基が含まれる(なお前記R、R'はアルキル基、フェニル基を表し、さらにこれらはイオン性親水性基を有してもよい)。

40

【0072】

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 が表すヘテロ環基は、置換基を有するヘテロ環基および無置換のヘテロ環基が含まれ、さらに他の環と縮合環を形成していてもよい。ヘテロ環基としては、5員または6員環のヘテロ環基が好ましい。ヘテロ環基は、さらに他の環と縮合環を形成していてもよい。ヘテロ環基の例には、ヘテロ環の置換位置を限定せずに挙げると、それぞれ独立に、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ピラゾール、ベンゾピラゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾ

50

ール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、ピロール、ベンゾピロール、インドール、イソオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、チオフェン、ベンゾチオフェン、フラン、ベンゾフラン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、シンノリン、フタラジン、キナゾリン、キノクサリン、トリアジン等が含まれる。置換基の例には、アルキル基 ($R-$)、アリール基 ($R-$)、アルコキシ基 ($RO-$)、アルキルアミノ基 ($RNH-$ 、 $RR'N-$)、カルバモイル基 ($CONHR$)、スルファモイル基 (SO_2NHR)、スルホニルアミノ基 ($NHSO_2R$)、スルホニル基 ($-SO_2R$)、アシルアミノ基 ($-NHCO R$)、ハロゲン原子、イオン性親水性基が含まれる (なお前記 R 、 R' はアルキル基、アリール基を表し、さらにこれらはイオン性親水性基、又はイオン性親水性基を有する置換基を有してもよい)。

10

【0073】

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、置換のアルキル基、置換のアリール基、置換のヘテロ環基がより好ましく、置換のアルキル基であることがさらに好ましい。

【0074】

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 のうち少なくとも1つは、イオン性親水性基を置換基として有する。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、および4級アンモニウム基等が含まれる。該イオン性親水性基としては、カルボキシル基およびスルホ基が好ましく、特にスルホ基が好ましい。カルボキシル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、アルカリ金属イオン (例、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、テトラメチルグアニジウムイオン) が含まれる。

20

【0075】

一般式 (1) 中、 l 、 m 、 n 及び p は、それぞれ独立に1又は2を表す。すなわち、 $4 \leq l + m + n + p \leq 8$ を満たす。好ましくは $4 \leq l + m + n + p \leq 6$ を満たすことであり、最も好ましくは、それぞれが1 ($l = m = n = p = 1$) である場合である。

【0076】

一般式 (1) 中、 q_1 、 q_2 、 q_3 及び q_4 は、それぞれ独立に、1又は2を表す。特に $q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = 2$ であることが好ましい。

30

【0077】

一般式 (1) 中、 M_1 は、水素原子、金属元素、金属酸化物、金属水酸化物又は金属ハロゲン化物を表す。

【0078】

M_1 として好ましいものは、水素原子の他に、金属元素として、 Li 、 Na 、 K 、 Mg 、 Ti 、 Zr 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Ru 、 Rh 、 Pd 、 Os 、 Ir 、 Pt 、 Cu 、 Ag 、 Au 、 Zn 、 Cd 、 Hg 、 Al 、 Ga 、 In 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Pb 、 Sb 、 Bi 等が挙げられる。なかでも特に、 Cu 、 Ni 、 Zn 、 Al 等が好ましく、 Cu が最も好ましい。金属酸化物としては、 VO 、 GeO 等が好ましく挙げられる。また、金属水酸化物としては、 $Si(OH)_2$ 、 $Cr(OH)_2$ 、 $Sn(OH)_2$ 等が好ましく挙げられる。さらに、金属ハロゲン化物としては、 $AlCl$ 、 $SiCl_2$ 、 VCl 、 VCl_2 、 $VOCl$ 、 $FeCl$ 、 $GaCl$ 、 $ZrCl$ 等が挙げられる。

40

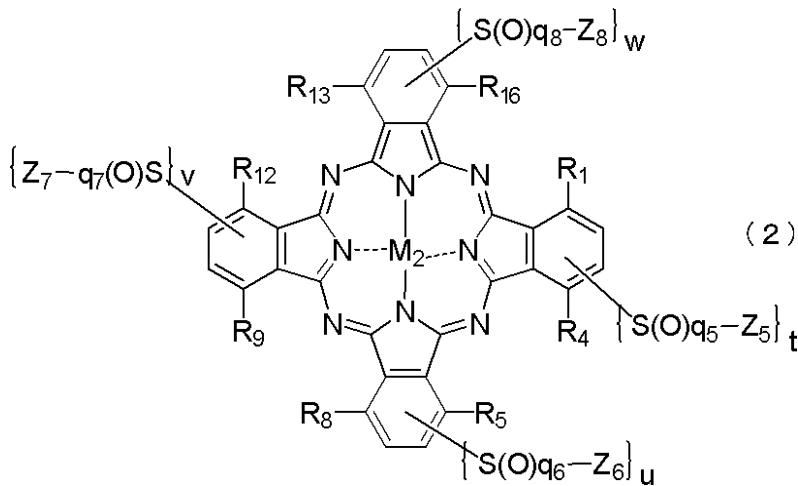
【0079】

〔一般式 (2) で表されるフタロシアニン染料〕

次に、一般式 (2) で表されるフタロシアニン染料について詳細に説明する。

【0080】

【化5】



10

【0081】

一般式(2)中、

R_1 、 R_4 、 R_5 、 R_8 、 R_9 、 R_{12} 、 R_{13} 及び R_{16} は、それぞれ独立に、前記一般式(1)中の R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} と各々同義である。

Z_5 、 Z_6 、 Z_7 、及び Z_8 は、それぞれ独立に、前記一般式(1)中の Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 と各々同義である。

20

t 、 u 、 v 、 w 、 q_5 、 q_6 、 q_7 及び q_8 は、それぞれ独立に、1又は2を表す。

M_2 は、前記一般式(1)中の M_1 と同義である。

【0082】

R_1 、 R_4 、 R_5 、 R_8 、 R_9 、 R_{12} 、 R_{13} 及び R_{16} は、それぞれ独立に、前記一般式(1)中の R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 及び R_{15} と各々同義であり、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基及びアルコキシカルボニル基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

30

これらの基は、さらに置換基を有していてもよい。置換基としては、上記置換基群Aに記載の置換基が挙げられる。

【0083】

Z_5 、 Z_6 、 Z_7 、及び Z_8 は、それぞれ独立に、前記一般式(1)中の Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 と各々同義である。

Z_5 、 Z_6 、 Z_7 、及び Z_8 は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基が好ましく、置換のアルキル基、置換のアリール基、置換のヘテロ環基がより好ましく、置換のアルキル基であることがさらに好ましい。また、置換のアルキル基が有する置換基の少なくとも一つが、 $-SONHR$ 基であることがオゾン堅牢性の観点から最も好ましい。

40

Z_5 、 Z_6 、 Z_7 、及び Z_8 のうち少なくとも一つが置換基として有するイオン性親水性基は、前記一般式(1)中の Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、及び Z_4 が置換基として有するイオン性親水性基と同義であり、好ましい例も同様である。

【0084】

一般式(2)中、 t 、 u 、 v 及び w は、それぞれ独立に、1又は2を表す。すなわち、 $t + u + v + w = 8$ を満たす。好ましくは $t + u + v + w = 6$ を満たすことであり、最も好ましくは、それぞれが1($t = u = v = w = 1$)である場合である。

【0085】

一般式(2)中、 q_5 、 q_6 、 q_7 及び q_8 は、それぞれ独立に、1又は2を表す。特に $q_5 = q_6 = q_7 = q_8 = 2$ であることが好ましい。

50

【0086】

M₂ は、前記一般式(1)中のM₁と同義であり、好ましい例も同様である。

【0087】

〔フタロシアニン染料の合成〕

本発明に用いられるフタロシアニン誘導体は、例えば白井 - 小林共著、(株)アイピーシー発行「フタロシアニン - 化学と機能 - 」(P. 1 ~ 62)、C. C. Leznoff - A. B. P. Lever共著、VCH発行「Phthalocyanines - Properties and Applications」(P. 1 ~ 54)等に記載、引用もしくはこれらに類似の方法を組み合わせて合成することができる。

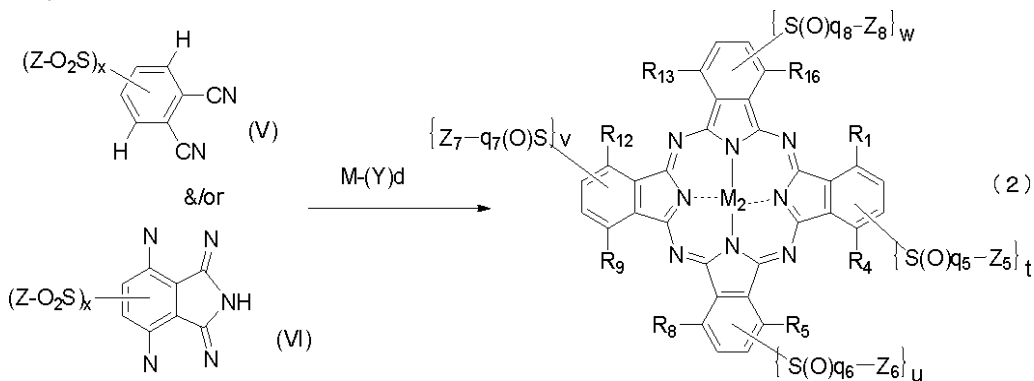
【0088】

以下に本発明の一般式(2)で表されるフタロシアニン染料の合成を例にとって説明する。

本発明の一般式(2)で表されるフタロシアニン染料のうちR₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃及びR₁₆が水素、q₅、q₆、q₇及びq₈が2である化合物は、例えば下記一般式(V)で表されるフタロニトリル誘導体及び/または下記一般式(VI)で表されるジイミノインドリン誘導体と下記M-(Y)_dで表される金属誘導体を反応させることにより合成される。

【0089】

【化6】



【0090】

一般式(2)中、

R₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃及びR₁₆は、それぞれ独立に、前記一般式(1)中のR₂、R₃、R₆、R₇、R₁₀、R₁₁、R₁₄及びR₁₅と各々同義である。

Z₅、Z₆、Z₇、及びZ₈は、それぞれ独立に、前記一般式(1)中のZ₁、Z₂、Z₃、及びZ₄と各々同義である。

t、u、v、w、q₅、q₆、q₇及びq₈は、それぞれ独立に、1又は2を表す。

M及びM₂は、前記一般式(1)中のM₁と同義であり、M = M₂である。

【0091】

一般式(V)式及び/または一般式(VI)中、xは一般式(2)中のt、u、v、wと同義である。ZはZ₅、Z₆、Z₇、及びZ₈に対応する置換基を表す。

Yはハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの1価又は2価の配位子を示し、dは1~4の整数である。

【0092】

M-(Y)_dで表される金属誘導体としては、Al、Si、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Ru、Rh、Pd、In、Sn、Pt、Pbのハロゲン化物、カルボン酸誘導体、硫酸塩、硝酸塩、カルボニル化合物、酸化物、錯体等が挙げられる。具体例としては塩化銅、臭化銅、沃化銅、塩化ニッケル、臭化ニッケル、酢酸ニッケル、塩化コバルト、臭化コバルト、酢酸コバルト、塩化鉄、塩化亜鉛、臭化亜鉛、沃化亜鉛、酢酸亜鉛、塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、塩化パラジウム、酢酸パラジ

10

20

30

40

50

ウム、塩化アルミニウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、アセチルアセトンマンガン、塩化マンガン、塩化鉛、酢酸鉛、塩化インジウム、塩化チタン、塩化スズ等が挙げられる。

【0093】

金属誘導体と一般式(V)で示されるフタロニトリル化合物の使用量は、モル比で1:3~1:6が好ましい。また、金属誘導体と一般式(VI)で示されるジイミノイソインドリン誘導体の使用量は、モル比で1:3~1:6が好ましい。

【0094】

反応は、通常、溶媒の存在下に行われる。溶媒としては、沸点80以上、好ましくは130以上の有機溶媒が用いられる。例えばn-アミルアルコール、n-キサノール、シクロヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、1-オクタノール、2-エチルヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エトキシエタノール、プロポキシエタノール、ブトキシエタノール、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、トリクロロベンゼン、クロロナフタレン、スルフォラン、ニトロベンゼン、キノリン、尿素等がある。溶媒の使用量はフタロニトリル化合物の1~100質量倍、好ましくは5~20質量倍である。

10

【0095】

反応において、触媒として1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)或いはモリブデン酸アンモニウムを添加しても良い。添加量はフタロニトリル化合物及び/又はジイミノイソインドリン誘導体1モルに対して、0.1~10倍モル好ましくは0.5~2倍モルである。

20

【0096】

反応温度は80~300、好ましくは100~250の反応温度の範囲にて行なうのが好ましく、130~230の反応温度の範囲にて行なうのが特に好ましい。80未満では反応速度が極端に遅い。300超過ではフタロシアニン化合物の分解が起こる可能性がある。

【0097】

反応時間は2~20時間、好ましくは5~15時間の反応時間の範囲にて行なうのが好ましく、5~10時間の反応時間の範囲にて行なうのが特に好ましい。2時間未満では未反応原料が多く存在し、20時間超過ではフタロシアニン化合物の分解が起こる可能性がある。

30

【0098】

これらの反応によって得られる生成物は通常有機合成反応の後処理方法に従って処理した後、精製してあるいは精製せずに製品として用いられる。即ち、例えば、反応系から遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶やカラムクロマトグラフィー(例えば、ゲルパーメーションクロマトグラフィー(SEPHADEX™ LH-20:Pharmacia製)等にて精製する操作を単独、あるいは組み合わせて行ない、製品として提供することができる。また、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、または氷に投入し、中和してあるいは中和せずに遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、カラムクロマトグラフィー等にて精製する操作を単独に、あるいは組み合わせて行なった後、製品として提供することができる。また、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、または氷に投入し、中和してあるいは中和せずに、有機溶媒/水溶液にて抽出したものを精製せずに、あるいは晶析、カラムクロマトグラフィーにて精製する操作を単独あるいは組み合わせて行なった後、製品として提供することができる。

40

【0099】

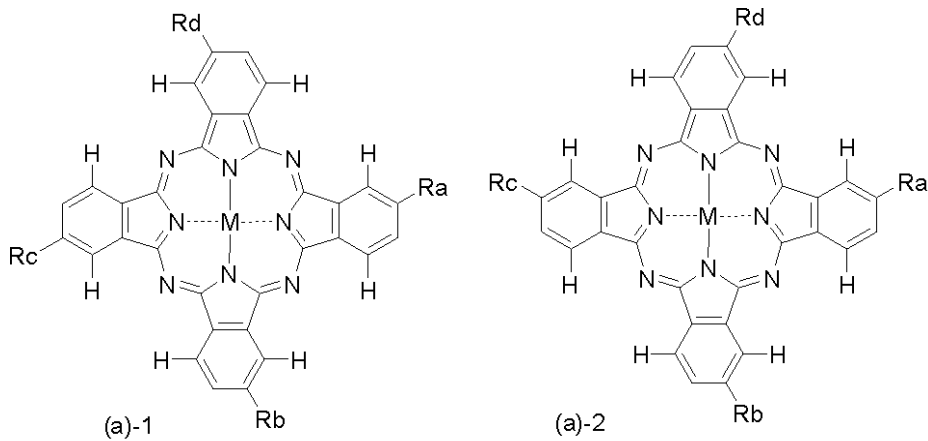
かくして得られる、前記一般式(2)で表されるフタロシアニン染料のうちR₁、R₄、R₅、R₈、R₉、R₁₂、R₁₃及びR₁₆が水素、q₅、q₆、q₇及びq₈が2で表されるフタロシアニン化合物(例えば:t=u=v=w=1の場合)は、通常、Ra(SO₂-Z₅)、Rb(SO₂-Z₆)、Rc(SO₂-Z₇)、Rd(SO₂-Z₈)の各置換位置における異性体である下記一般式(a)-1~(a)-4で表される化合

50

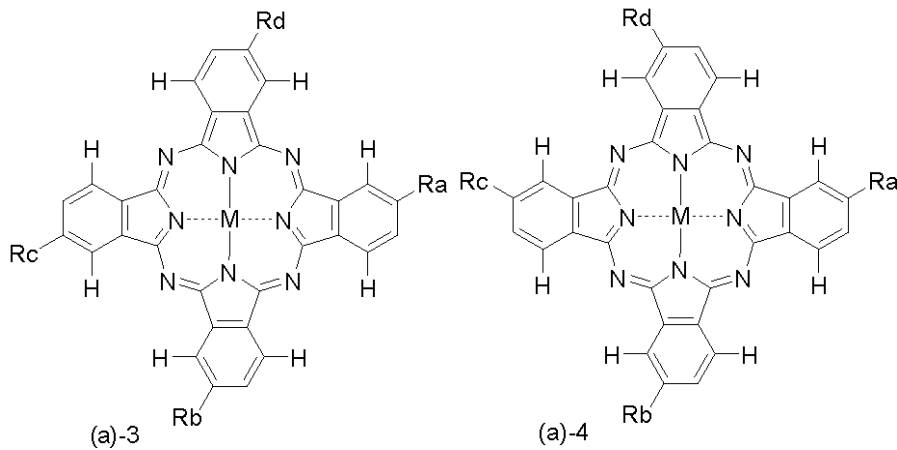
物の混合物となっている。

【 0 1 0 0 】

【 化 7 】



10



20

【 0 1 0 1 】

すなわち、上記一般式 (a) - 1 ~ (a) - 4 で表される化合物は、 - 位置換型 (下記一般式 (I V) における $R_1 \sim R_{16}$ をそれぞれ 1 位 ~ 16 位とした場合、2 及びまたは 3 位、6 及びまたは 7 位、10 及びまたは 11 位、14 及びまたは 15 位に特定の置換基を有するフタロシアニン化合物) である。

30

【 0 1 0 2 】

本発明の一般式 (1) で表されるフタロシアニン染料は、 - 位置換型 (1 及びまたは 4 位、5 及びまたは 8 位、9 及びまたは 12 位、13 及びまたは 16 位に特定の置換基を有するフタロシアニン化合物) にあたり、一般式 (2) で表されるフタロシアニン染料は - 位置換型 (2 及びまたは 3 位、6 及びまたは 7 位、10 及びまたは 11 位、14 及びまたは 15 位に特定の置換基を有するフタロシアニン化合物) にあたる。本発明ではいずれの置換型においても、 - S O - Z 及び / または - S O ₂ - Z で表される特定の置換基を有することが、良好な堅牢性のために重要である。

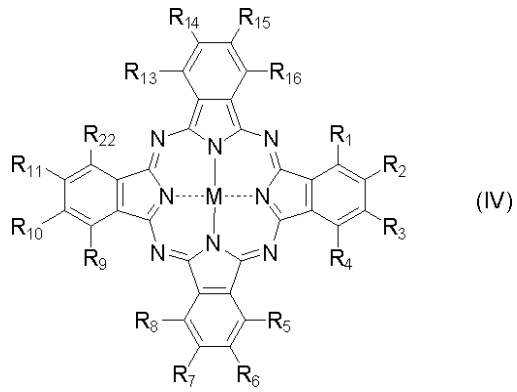
40

【 0 1 0 3 】

一般式 (1) 又は一般式 (2) で表されるフタロシアニン染料の具体例を、下記一般式 (I V) を用いて以下に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン染料は、下記の例に限定されるものではない。

【 0 1 0 4 】

【化 8】



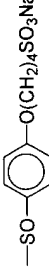

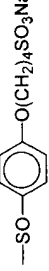
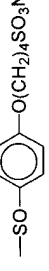
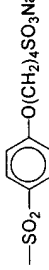
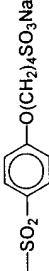
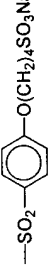
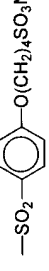
【 0 1 0 5 】

(一般式(1)で表されるフタロシアニン染料の例示)

【 0 1 0 6 】

【表 1】

表 1 ※表中、(R₁R₄) (R₂R₃) (R₅R₈) (R₆R₇) (R₉R₁₂) (R₁₀R₁₁) (R₁₃R₁₆) (R₁₄R₁₅) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₈	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
101 α	Cu	H, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	H, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	H, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	H, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H
102 α	Cu	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H
103 α	Cu	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H
104 α	Cu	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H
105 α	Cu	—SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	—SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	—SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	—SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H
106 α	Cu	—SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	—SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	—SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	—SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H

【表 2】

表 2 ※表中、(R₁R₄) (R₂R₃) (R₃R₆) (R₆R₇) (R₉R₁₂) (R₁₀R₁₁) (R₁₃R₁₆) (R₁₄R₁₅) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₃ R ₆	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
107 α	Cu								
108 α	Cu								
109 α	Cu								
110 α	Cu								

10

20

30

40

【 表 3 】

表3※表中、(R₁R₄) (R₂R₃) (R₅R₈) (R₆R₇) (R₉R₁₂) (R₁₀R₁₁) (R₁₃R₁₆) (R₁₄R₁₅) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示 化合物	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₈	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
111 α	Cu								
112 α	Cu								
113 α	Cu								
114 α	Cu								

10

20

30

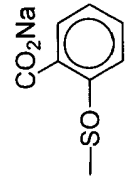
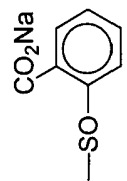
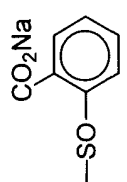
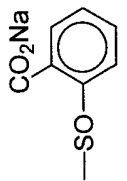
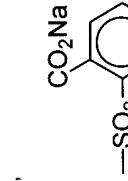
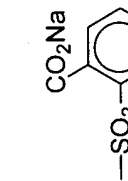
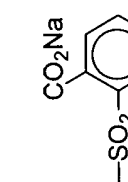
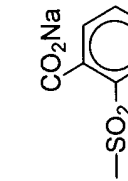
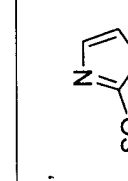
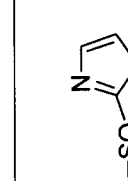
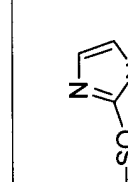
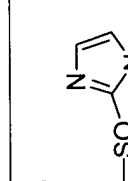
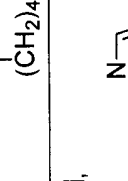
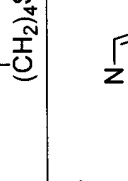
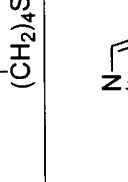
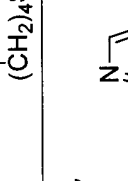
40

【 0 1 0 9 】

50

【 表 4 】

表 4 ※表中、(R₁R₄) (R₂R₃) (R₅R₈) (R₆R₇) (R₉R₁₂) (R₁₀R₁₁) (R₁₃R₁₆) (R₁₄R₁₅) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₈	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
115 α	Cu	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H
116 α	Cu	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H
117 α	Cu	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H
118 α	Cu	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H

10

20

30

40

【 0 1 1 0 】

50

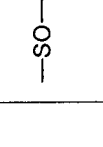
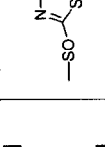
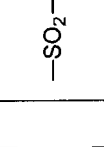
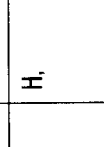
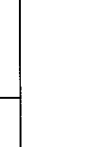
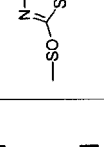
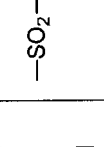
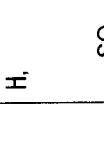

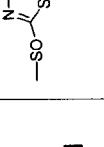
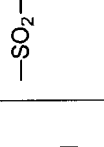
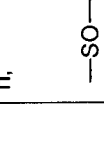

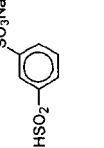

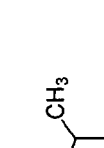
【表 5】

表 5 ※表中、(R₁R₄) (R₂R₃) (R₅R₆) (R₆R₇) (R₉R₁₂) (R₁₀R₁₁) (R₁₃R₁₆) (R₁₄R₁₅) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₆	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
119 α	Cu		H, H		H, H		H, H		H, H
120 α	Cu		H, H		H, H		H, H		H, H
121 α	Cu		H, H		H, H		H, H		H, H
122 α	Cu		H, H		H, H		H, H		H, H

【 表 6 】

表 6 ※表中、(R₁R₄) (R₂R₃) (R₅R₈) (R₆R₇) (R₉R₁₂) (R₁₀R₁₁) (R₁₃R₁₆) (R₁₄R₁₅) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₈	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
123 α	Cu	H, 	H , H	H, 	H , H	H, 	H , H	H, 	H , H
124 α	Cu	H, 	H , H	H, 	H , H	H, 	H , H	H, 	H , H
125 α	Cu	H, 	H , H	H, 	H , H	H, 	H , H	H, 	H , H
126 α	Cu	H, 	H , H	H, 	H , H	H, 	H , H	H, 	H , H

10

20

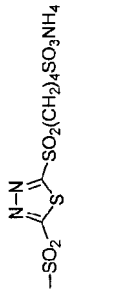
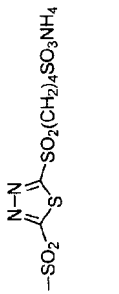
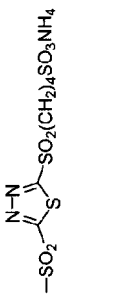
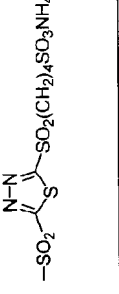
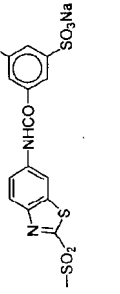
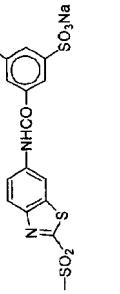
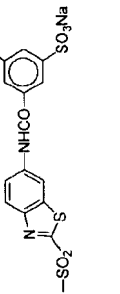
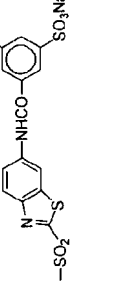
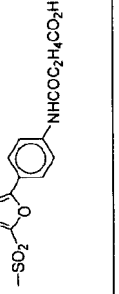
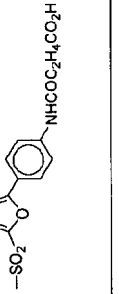
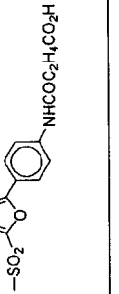
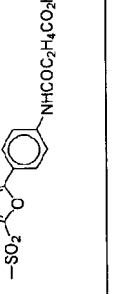
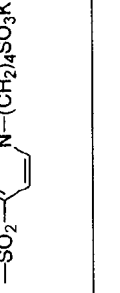
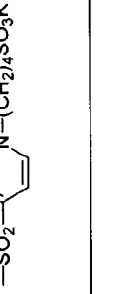
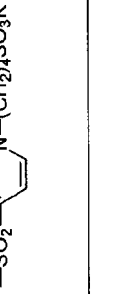
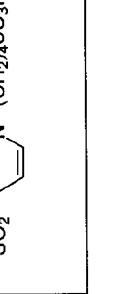
30

40

【 0 1 1 2 】

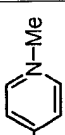
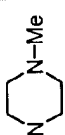
【表 7】

表 7 ※表中、 (R_1, R_4) (R_2, R_3) (R_5, R_6) (R_6, R_7) (R_9, R_{12}) (R_{10}, R_{11}) (R_{13}, R_{16}) (R_{14}, R_{15}) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	R_1, R_4	R_2, R_3	R_5, R_6	R_6, R_7	R_9, R_{12}	R_{10}, R_{11}	R_{13}, R_{16}	R_{14}, R_{15}
127 α	Cu	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H
128 α	Cu	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H
129 α	Cu	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H
130 α	Cu	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H

【 表 8 】

表 8 ※表中、(R₁R₄) (R₂R₅) (R₃R₆) (R₆R₇) (R₉R₁₂) (R₁₀R₁₁) (R₁₃R₁₆) (R₄R₁₅) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₅	R ₃ R ₆	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₄ R ₁₅
134 α	Ni	—SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H , H	—SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H , H	—SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H , H	—SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H , H
135 α	Zn	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H , H
136 α	Zn	H, —SO ₂ (CH ₂) ₃ SO ₂ — 	H , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H , H
137 α	Cu	H, —SO ₂ (CH ₂) ₃ SO— 	H , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H , H

10

20

30

40

【 0 1 1 4 】

50

【表 9】

(一般式 (2) で表されるフタロシアン染料の例示)

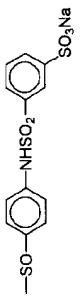
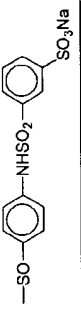
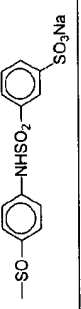
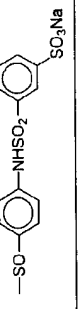
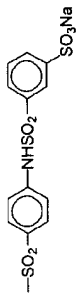

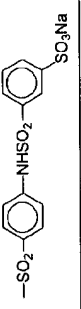
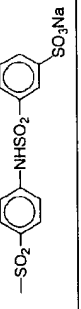
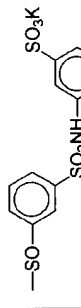
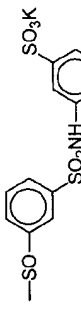
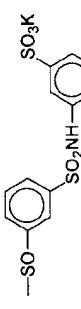
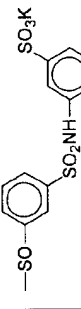
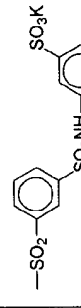
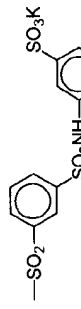
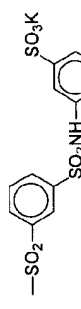
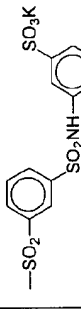
表 9 ※表中、(R₁R₄) (R₂R₃) (R₅R₈) (R₆R₇) (R₉R₁₂) (R₁₀R₁₁) (R₁₃R₁₆) (R₁₄R₁₅) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₈	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
101 β	Cu	H, , H	H, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na H	H, , H	H, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na H	H, , H	H, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na H	H, , H	H, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na H
102 β	Cu	H, , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na H	H, , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na H	H, , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na H	H, , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na H
103 β	Cu	H, , H	H, —SO—(CH ₂) ₄ SO ₃ Na H	H, , H	H, —SO—(CH ₂) ₄ SO ₃ Na H	H, , H	H, —SO—(CH ₂) ₄ SO ₃ Na H	H, , H	H, —SO—(CH ₂) ₄ SO ₃ Na H
104 β	Cu	H, , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₄ SO ₃ Na H	H, , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₄ SO ₃ Na H	H, , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₄ SO ₃ Na H	H, , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₄ SO ₃ Na H
105 β	Cu	H, , H	H, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na H	H, , H	H, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na H	H, , H	H, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na H	H, , H	H, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Na H
106 β	Cu	H, , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na H	H, , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na H	H, , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na H	H, , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na H

【 0 1 1 5 】

【 表 1 0 】

表 1 0 ※ 表中、(R₁R₄) (R₂R₃) (R₅R₆) (R₆R₇) (R₆R₁₂) (R₉R₁₂) (R₁₀R₁₁) (R₁₃R₁₆) (R₁₄R₁₅) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示 化合 物	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₆	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
107 β	Cu	H, H		H, H		H, H		H, H	
108 β	Cu	H, H		H, H		H, H		H, H	
109 β	Cu	H, H		H, H		H, H		H, H	
110 β	Cu	H, H		H, H		H, H		H, H	

10

20

30

40

【 0 1 1 6 】

50

【 表 1 1 】

表 1 1 ※表中、(R₁R₄) (R₂R₃) (R₃R₈) (R₆R₇) (R₉R₁₂) (R₁₀R₁₁) (R₁₃R₁₆) (R₁₄R₁₅) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₃ R ₈	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
111 β	Cu	H, H						H, H	
112 β	Cu	H, H						H, H	
113 β	Cu	H, H						H, H	
114 β	Cu	H, H						H, H	

10

20

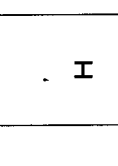
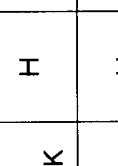
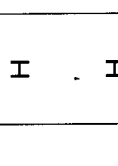
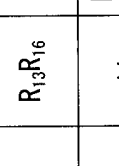

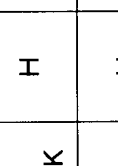
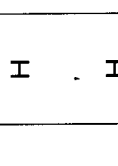
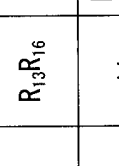

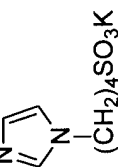
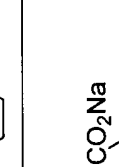
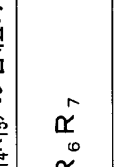

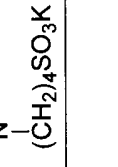
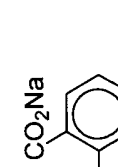
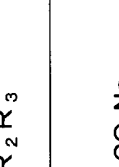
30

40

【 0 1 1 7 】

【 表 1 2 】

表 1 2 ※ 表中、(R₁R₄) (R₂R₃) (R₅R₈) (R₆R₇) (R₉R₁₂) (R₁₀R₁₁) (R₁₃R₁₆) (R₁₄R₁₅) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₈	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
115 β	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
116 β	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
117 β	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
118 β	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 

【 0 1 1 8 】

10

20

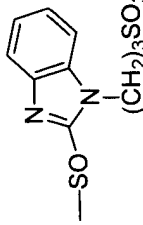
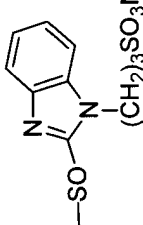
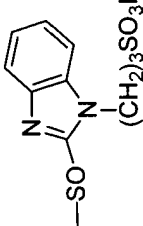
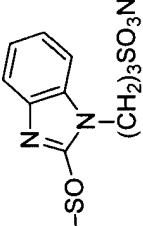
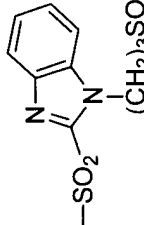
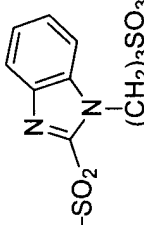
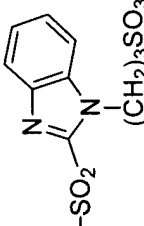
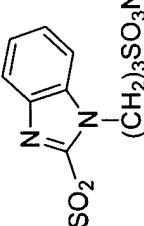
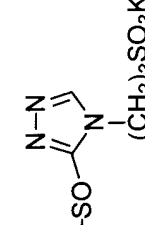
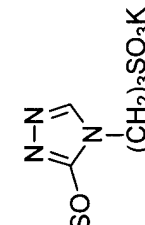
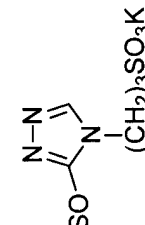
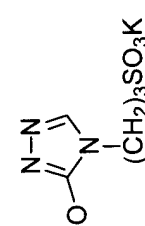
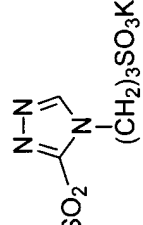
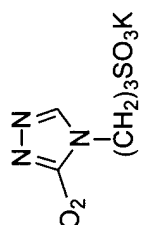
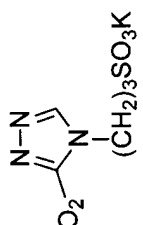
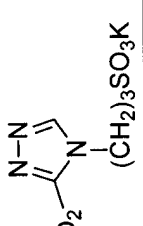
30

40

50

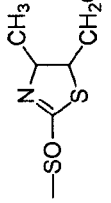
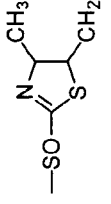
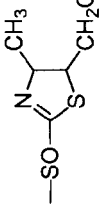
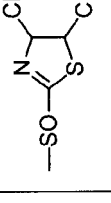
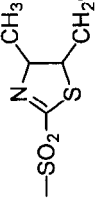
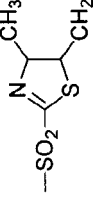
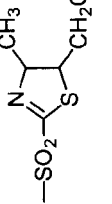
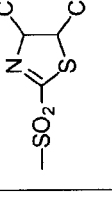
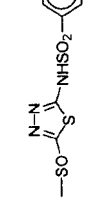
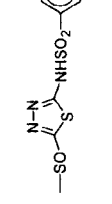
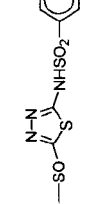
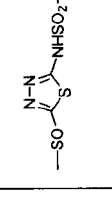
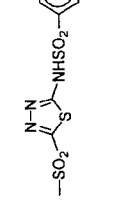
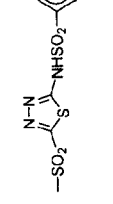
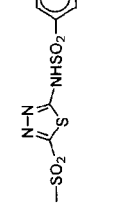
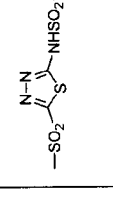
【表 1 3】

表 1 3 ※表中、(R₁R₄) (R₂R₃) (R₅R₈) (R₆R₇) (R₉R₁₂) (R₁₀R₁₁) (R₁₃R₁₆) (R₁₄R₁₅) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₈	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
119 β	Cu	H, H		H, H		H, H		H, H	
120 β	Cu	H, H		H, H		H, H		H, H	
121 β	Cu	H, H		H, H		H, H		H, H	
122 β	Cu	H, H		H, H		H, H		H, H	

【 表 1 4 】

表 1 4 ※ 表中、(R₁R₄) (R₂R₃) (R₅R₈) (R₆R₇) (R₉R₁₂) (R₁₀R₁₁) (R₁₃R₁₆) (R₁₄R₁₅) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₈	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
123 β	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
124 β	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
125 β	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
126 β	Cu	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 

【表 15】

表 15 ※表中、(R₁R₄) (R₂R₃) (R₅R₆) (R₆R₇) (R₉R₁₂) (R₁₀R₁₁) (R₁₃R₁₆) (R₁₄R₁₅) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₈	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
127 β	Cu	H, H	H, H 	H, H	H, H 	H, H	H, H 	H, H	H, H
128 β	Cu	H, H	H, H 	H, H	H, H 	H, H	H, H 	H, H	H, H
129 β	Cu	H, H	H, H 	H, H	H, H 	H, H	H, H 	H, H	H, H
130 β	Cu	H, H	H, H 	H, H	H, H 	H, H	H, H 	H, H	H, H

10






20

30

40

【 表 1 6 】

表 1 6 ※ 表中、(R₁R₄) (R₂R₃) (R₅R₈) (R₆R₇) (R₉R₂) (R₁₀R₁₁) (R₁₃R₁₆) (R₁₄R₁₅) の各組みの具体例は、それぞれ独立に順不同である。

例示化合物	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₈	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
134 β	Ni	H, H	—SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	—SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	—SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	—SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na
135 β	Zn	H, H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Na
136 β	Zn	H, H	H, —SO ₂ (CH ₂) ₃ SO ₂ — 	H, H	H, —SO ₂ (CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	H, —SO ₂ (CH ₂) ₃ SO ₃ Na	H, H	H, —SO ₂ (CH ₂) ₃ SO ₃ Na
137 β	Cu	H, H	H, —SO ₂ (CH ₂) ₃ SONHCH ₂ CH(OH)CH ₃	H, H	H, —SO ₂ (CH ₂) ₃ SONHCH ₂ CH(OH)CH ₃	H, H	H, —SO ₂ (CH ₂) ₃ SONHCH ₂ CH(OH)CH ₃	H, H	H, —SO ₂ (CH ₂) ₃ SONHCH ₂ CH(OH)CH ₃
138 β	Cu	H, H	H, —SO ₂ (CH ₂) ₃ SONHCH ₂ CH(OH)CH ₃	H, H	H, —SO ₂ (CH ₂) ₃ SONHCH ₂ CH(OH)CH ₃	H, H	H, —SO ₂ (CH ₂) ₃ SONHCH ₂ CH(OH)CH ₃	H, H	H, —SO ₂ (CH ₂) ₃ SONHCH ₂ CH(OH)CH ₃
139 β	Cu	H, H	H, —SO ₂ (CH ₂) ₃ SO— 	H, H	H, —SO ₂ (CH ₂) ₃ SO— 	H, H	H, —SO ₂ (CH ₂) ₃ SO— 	H, H	H, —SO ₂ (CH ₂) ₃ SO— 

10

20

30

40

【 0 1 2 2 】

(ホスホネート化合物)

50

次に、ホスホネート化合物について説明する。

本発明の着色組成物は、ホスホネート化合物を含有することによって、吐出精度を向上させることができ、更に放置後に水分が蒸発したインクの再分散性が良好となり、プリンタヘッドの放置回復性を確保することができる。即ち、本発明のインクジェット記録用インクを用いた場合、通常のインクを使用した場合に必要なプリント後のプリンタヘッドのクリーニングを不要又は回数を低減することができる。

本発明者らは、会合性が強く、堅牢性に優れた一般式(2)で表される染料と、会合性が弱く、印画濃度に優れた一般式(1)で表される染料と、ホスホネート化合物とを着色組成物に含有させることにより、保存安定性及び吐出精度に優れ、かつプリンタヘッドの放置回復性の確保に優れた着色組成物を得ることができることを見出した。作用機構は不明であるが、インク中の染料の経時析出(おそらく会合性の強い一般式(2)で表される染料)に関して、一般式(1)で表される染料とホスホネートの相乗効果により、会合及び凝集を高度に抑制できたことによって、長時間及び高温化に晒された場合においても、筋ムラや濃度ムラが少なく、吐出精度が高い着色組成物を得られると考えられる。また、本発明によると、一般式(2)で表される染料が析出した場合も、一般式(1)で表される染料及びホスホネート化合物が、析出物の再溶解を加速させるため、優れたプリンタヘッドの回復性が得られると考えられる。

10

【0123】

ホスホネート化合物としては、アミノトリ(メチレン-ホスホン酸)のナトリウム塩、1-ヒドロキシエチレン-1,1,-ジホスホン酸等のヒドロキシエチリデンジホスホン酸のナトリウム塩、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)のナトリウム塩、及びヘキサメチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)のカリウム塩を好適に使用できる。これらのホスホネートは、最終製品である水性インクのpHを所望の範囲とするものであれば、ホスホン酸塩、ホスホン酸のいずれの形態でも使用することができる。

20

【0124】

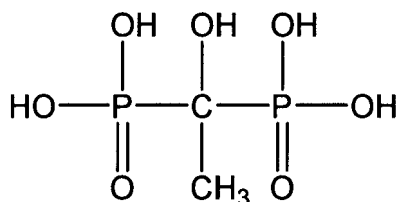
上記ホスホネート化合物は、例えばSolutia社の「デイクエスト(DEQUEST) (登録商標)」シリーズとして入手可能である。

具体的には、下記の式で表される酸のナトリウム塩であるデイクエスト2016(1-ヒドロキシエチレン-1,1,-ジホスホン酸4ナトリウム塩)を挙げることができる。

30

【0125】

【化9】



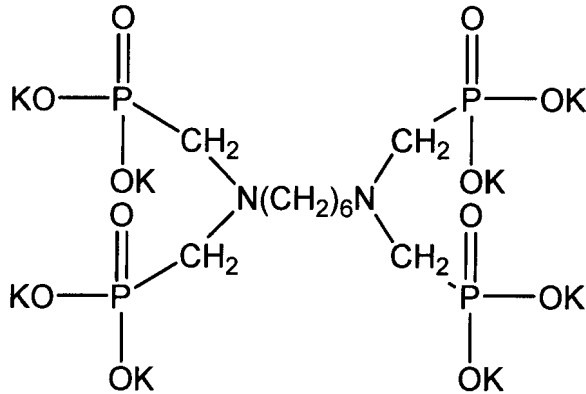
【0126】

また、下記の式で表されるヘキサメチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)のカリウム塩であるデイクエスト2054を挙げることができる。

40

【0127】

【化 1 0】



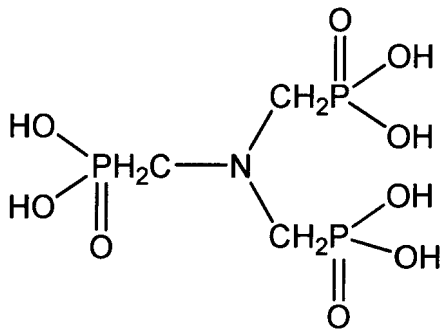
10

【 0 1 2 8】

更に、下記の式で表される酸のナトリウム塩であるデイクエスト 2 0 0 6 (アミノトリ (メチレンホスホン酸) 5 ナトリウム塩) を挙げるができる。

【 0 1 2 9】

【化 1 1】



20

【 0 1 3 0】

30

その他、デイクエスト 2 0 1 0 (1 - ヒドロキシエチリデン - 1 , 1 - ジホスホン酸)、デイクエスト 2 0 4 1 [エチレンジアミンテトラ (メチレンホスホン酸)]、デイクエスト 2 0 6 6 [ジエチレントリアミンペンタ (メチレンホスホン酸) 7 Na 塩] 等を挙げるができる。

本発明の着色組成物において、ホスホネート化合物は一種類のみを用いても良いし、複数種類を混合して用いることもできる。

【 0 1 3 1】

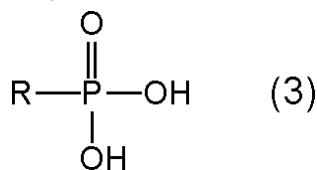
〔一般式 (3) で表される化合物〕

次に、一般式 (3) で表される化合物 (有機モノホスホン酸) について説明する。

【 0 1 3 2】

40

【化 1 2】



【 0 1 3 3】

(一般式 (3) 中、R は、下記 1) 又は 2) から選ばれる基を表す。

1) 無置換のアルキル基、又は、ヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基若しくはカルボキシル基で置換されたアルキル基、

50

2) 無置換のフェニル基、又は、アミノ基、アルキル基若しくはヒドロキシル基で置換されたフェニル基。)

【0134】

本発明の着色組成物は、一般式(3)で表される有機モノホスホン酸を含有することにより、吐出精度を向上させることができ、かつ写像性も向上させることができる。

本発明者らは、会合性が強く、堅牢性に優れた一般式(2)で表される染料と、会合性が弱く、印画濃度に優れた一般式(1)で表される染料と、有機モノホスホン酸とを着色組成物に含有させることにより、吐出精度に優れ、かつ写像性に優れた着色組成物を得ることができることを見出した。この作用機構は不明であるが、有機モノホスホン酸を添加することで、塩交換反応に有機モノホスホン酸が作用して緩和し、特に一般式(2)で表される染料の対塩交換による溶解性低下を抑制することで、析出物などの異物を発生させないような効果があり、インク吐出精度が優れると考えられる。印画画像においても一般式(2)で表される染料の強い会合凝集を、一般式(1)で表される染料(会合末端のキャッピング効果)及び有機モノホスホン酸(対塩交換の緩和効果)の相乗効果によって阻害したことによって、透明性の確保、ブロンズ光沢抑制、印画ムラの抑制が高いレベルで達成されたことによって優れた写像性を示すと考えられる。

10

【0135】

前記一般式(3)で表される化合物におけるRについて説明する。

Rが1)無置換のアルキル基、又は、ヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基若しくはカルボキシル基が置換したアルキル基を表す場合、無置換のアルキル基としては、直鎖若しくは分岐した鎖状又は環状のアルキル基のいずれでもよく、炭素数1~6のアルキル基が好ましく、炭素数2~4のアルキル基がより好ましい。

20

直鎖又は分岐した鎖状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、sec-ペンチル基、n-ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1,1-ジメチルブチル基、1,2-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、1,1,2-トリメチルプロピル基、1,2,2-トリメチルプロピル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-エチル-2-メチルプロピル基等が挙げられる。

30

環状のアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

Rが1)の場合、無置換のアルキル基、又はヒドロキシル基、若しくはカルボキシル基が置換したアルキル基が好ましい。この場合、アルキル基が有する置換基としては、ヒドロキシル基又はカルボキシル基が好ましく、カルボキシル基がより好ましい。

【0136】

Rが2)無置換のフェニル基、又は、アミノ基、アルキル基若しくはヒドロキシル基で置換されたフェニル基である場合、フェニル基に置換するアルキル基としては、炭素数1~6のアルキル基が好ましく、炭素数2~4のアルキル基がより好ましい。具体的には、上記Rが1)の場合のアルキル基として例示したものが挙げられる。

40

フェニル基に置換する置換基としては、アルキル基が好ましい。

Rが2)の場合の一般式(3)で表される化合物の具体例としては、フェニルホスホン酸、メチルフェニルホスホン酸、エチルフェニルホスホン酸、ブチルフェニルホスホン酸、ヒドロキシフェニルホスホン酸、アミノフェニルホスホン酸等が挙げられる。

【0137】

前記一般式(3)で表される化合物の中でも、Rがカルボキシル基で置換されたアルキル基、又は無置換のアルキル基、又は無置換のフェニル基である化合物が好ましい。

【0138】

前記一般式(3)で表される化合物の具体例としては、エチルホスホン酸、n-プロピルホスホン酸、i-プロピルホスホン酸、n-ブチルホスホン酸、t-ブチルホスホン酸

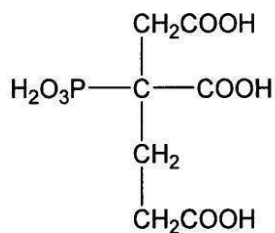
50

、フェニルホスホン酸、*o*-メチル-フェニルホスホン酸、*m*-メチル-フェニルホスホン酸、*p*-メチル-フェニルホスホン酸、*o*-エチル-フェニルホスホン酸、*m*-エチル-フェニルホスホン酸、*p*-エチル-フェニルホスホン酸、*o*-*t*-ブチル-フェニルホスホン酸、*m*-*t*-ブチル-フェニルホスホン酸、*p*-*t*-ブチル-フェニルホスホン酸、*p*-ヒドロキシ-フェニルホスホン酸、*m*-ヒドロキシ-フェニルホスホン酸、*o*-ヒドロキシ-フェニルホスホン酸、2,2-ジメチルプロピルホスホン酸、シクロヘキシルホスホン酸、*n*-ヘキシルホスホン酸、*o*-アミノフェニルホスホン酸、*m*-アミノフェニルホスホン酸、*p*-アミノフェニルホスホン酸、及び下記構造のもの（ホスホン酸 A と呼ぶ）が挙げられる。

これらの中でも、フェニルホスホン酸、エチルホスホン酸、*n*-プロピルホスホン酸、ホスホン酸 A 又は *n*-ブチルホスホン酸が好ましく、フェニルホスホン酸、エチルホスホン酸又はホスホン酸 A がより好ましい。

【0139】

【化13】



【0140】

本発明の着色組成物において、前記一般式(3)で表される化合物は一種類のみを用いても良いし、複数種類を混合して用いることもできる。

【0141】

〔着色組成物〕

本発明の着色組成物は、上記一般式(1)で表されるフタロシアニン染料と、上記一般式(2)で表されるフタロシアニン染料と、ホスホネート化合物又は上記一般式(3)で表される有機モノホスホン酸と、を含有する。会合性が強く、堅牢性に優れた一般式(2)で表される染料と、会合性が弱く、印画濃度に優れた一般式(1)で表される染料と、ホスホネート化合物又は上記一般式(3)で表される有機モノホスホン酸とを着色組成物に含有させることにより、吐出精度に優れた着色組成物を得ることが可能となる。

本発明の着色組成物は、好ましくは画像形成用着色組成物として用いることができる。本発明の着色組成物の用途としては、画像、特にカラー画像を形成するための画像記録材料が挙げられ、具体的には、以下に詳述するインクジェット方式記録材料を始めとして、感熱転写型画像記録材料、感圧記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等であり、好ましくはインクジェット方式記録材料、感熱転写型画像記録材料、電子写真方式を用いる記録材料であり、更に好ましくはインクジェット方式記録材料である。また、米国特許4808501号明細書、特開平6-35182号公報などに記載されているLCDやCCDなどの固体撮像素子で用いられているカラーフィルター各種繊維の染色のための染色液にも適用できる。本発明に用いるフタロシアニン染料は、その用途に適した溶解性、熱移動性などの物性を、置換基により調整して使用する。また、本発明に用いるフタロシアニン染料は、用いられる系に応じて均一な溶解状態、乳化分散のような分散された溶解状態で使用する事が出来る。

【0142】

着色組成物中、一般式(1)で表されるフタロシアニン染料と、一般式(2)で表されるフタロシアニン染料との質量比が50/50~10/90であることが好ましく、40/60~20/80がより好ましい。染料の質量比を上記範囲内とすることで、着色組成物の高濃度での経時安定性(粘度変化や析出など)に優れ、また該着色組成物を用いた印

10

20

30

40

50

画サンプルのオゾン堅牢性に優れ、また印画濃度に優れるという特徴を得ることができる。

【0143】

また、着色組成物中、一般式(1)で表されるフタロシアニン染料の含有量は0.1~1.0質量%であることが好ましい。0.1質量%以上であれば着色組成物の高濃度での経時安定性及び印画濃度に優れ、1.0質量%以下であれば印画サンプルのオゾン堅牢性に優れる。

【0144】

本発明における前記ホスホネート化合物の添加量は、溶解安定性の観点から、着色組成物全質量に対して、0.05質量%以上0.8質量%以下の範囲が好ましく、0.1質量%以上0.6質量%以下がより好ましく、0.3質量%以上0.5質量%以下が更に好ましい。

10

【0145】

本発明の着色組成物において、前記一般式(3)で表される化合物の含有量は、着色組成物の吐出精度及び印画物の写像性の点で、着色組成物全質量を基準として、0.01~0.25質量%であることが好ましく、0.05~0.2質量%がより好ましく、0.1~0.2質量%が更に好ましい。

【0146】

また、本発明においては、着色組成物中、一般式(1)及び一般式(2)で表されるフタロシアニン染料の総和と、ホスホネート化合物との質量比が500/1~25/4であることが好ましく、500/1~25/2であることがより好ましく、500/1~20/1であることが更に好ましく、100/1~25/1であることが特に好ましく、50/1~25/1であることが最も好ましい。また、着色組成物中、一般式(1)及び一般式(2)で表されるフタロシアニン染料の総和と、上記一般式(3)で表される有機モノホスホン酸との質量比が500/1~25/4であることが好ましく、100/1~25/4であることがより好ましく、50/1~25/3であることが更に好ましく、50/3~10/1であることが特に好ましい。染料の質量比を上記範囲とすることで、長期間保存後又は高温に晒された後であっても濃度ムラ及び筋ムラの発生が抑制されることで保存安定性に優れ、また吐出精度、写像性に優れ、かつプリンタヘッドの放置回復性の確保に優れる。

20

30

【0147】

〔界面活性剤〕

本発明の着色組成物は、界面活性剤を含有させることができる。本発明で使用される界面活性剤としては脂肪酸塩類、高級アルコールのエステル塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、スルホコハク酸エステル塩類、高級アルコールのリン酸エステル塩類等のアニオン界面活性剤、脂肪族アミン塩類、4級アンモニウム塩類等のカチオン界面活性剤、高級アルコールのエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、アセチレングリコール及びそのエチレンオキサイド付加物等のノニオン界面活性剤、アミノ酸型、ペタイン型等の両性界面活性剤、フッ素系、シリコン系化合物等が挙げられる。これらは単独であるいは2種以上を用いることができる。

40

【0148】

本発明の着色組成物に界面活性剤を含有させ、表面張力等のインクの液物性を調整することで、インクの吐出安定性を向上させ、画像の耐水性の向上や印字したインクの滲みの防止などに優れた効果を持たせることができる。また、上記の界面活性剤は2種類以上併用してもよい。

本発明で用いる着色組成物は、界面活性剤を0.005~5質量%含有することが好ましく、より好ましくは0.005~3質量%含有する。着色組成物中の界面活性剤の含有量が0.005~5質量%の範囲にあると、吐出安定性の低下、混色時の滲みの発生、ひげ発生などの印字品質の低下が起こらず、吐出時、ノズル周辺部へのインクの付着等によ

50

る印字不良を抑えることができる。

【0149】

〔インクジェット記録用インク〕

次に本発明のインクジェット記録用インクについて説明する。本発明のインクジェット記録用インクは、上記着色組成物を含む。インクジェット記録用インクは、親油性媒体や水性媒体中に前記フタロシアニン化合物を溶解及び/又は分散させることによって作製することができる。好ましくは、水性媒体を用いたインクである。必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果を害しない範囲内において含有される。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤（湿潤剤）、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油溶性染料を分散物の形で用いる場合には、染料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相または水相に添加してもよい。

10

【0150】

本発明のインクジェット記録用インクにおいて、ホスホネート化合物又は一般式(3)で表される有機モノホスホン酸は一種類のみを用いても良いし、複数種類を混合して用いることもできる。

【0151】

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

20

【0152】

上記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、ジエチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノエチル(又はブチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク中に10~50質量%含有することが好ましい。

30

【0153】

浸透促進剤は、インクジェット用インクを紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に5~30質量%含有すれば通常十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

40

【0154】

紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号明細書等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された

50

桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo.24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0155】

褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはヒドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo.17643の第VIIのIないしJ項、同No.15162、同No.18716の650頁左欄、同No.36544の527頁、同No.307105の872頁、同No.15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁~137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

10

【0156】

防黴剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02~1.0

20

【0157】

pH調整剤としては前記中和剤(有機塩基、無機アルカリ)を用いることができる。前記pH調整剤はインクジェット記録用インクの保存安定性を向上させる目的で、該インクジェット記録用インクがpH6~10となるように添加するのが好ましく、pH7~10となるように添加するのがより好ましい。

【0158】

表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。なお、本発明のインクジェット用インクの表面張力は25~70mN/mが好ましい。さらに25~60mN/mが好ましい。また本発明のインクジェット記録用インクの粘度は30mPa·s以下が好ましい。更に20mPa·s以下に調整することがより好ましい。界面活性剤の例としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS(Air Products & Chemicals社)も好ましく用いられる。また、N,N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157,636号の第(37)~(38)頁、リサーチ、ディスクロージャーNo.308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

30

40

【0159】

消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0160】

本発明のフタロシアニン化合物を水性媒体に分散させる場合は、特開平11-286637号、特願平2000-78491号、同2000-80259号、同2000-62

50

370号等の各公報に記載されるように、色素と油溶性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体に分散したり、特願平2000-78454号、同2000-78491号、同2000-203856号、同2000-203857号の各明細書のように高沸点有機溶媒に溶解した本発明の化合物を水性媒体中に分散することが好ましい。本発明の化合物を水性媒体に分散させる場合の具体的な方法、使用する油溶性ポリマー、高沸点有機溶剤、添加剤及びそれらの使用量は、上記特許公報等に記載されたものを好ましく使用することができる。あるいは、前記フタロシアニン化合物を固体のまま微粒子状態に分散してもよい。分散時には、分散剤や界面活性剤を使用することができる。分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、ミル方式（例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーターミル等）、超音波方式、高圧乳化分散方式（高圧ホモジナイザー；具体的な市販装置としてはゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、DeBEE2000等）を使用することができる。上記のインクジェット記録用インクの調製方法については、先述の特許以外にも特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特開平11-286637号、特願2000-87539号の各公報に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

10

【0161】

水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。前記水混和性有機溶剤の例には、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール）、グリコール誘導体（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル）、アミン（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン）及びその他の極性溶媒（例えば、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン）が含まれる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

20

30

40

【0162】

本発明のインクジェット記録用インク100質量部中は、前記フタロシアニン化合物を0.2質量部以上20質量部以下含有するのが好ましく、1質量部以上10質量部以下含有するのがより好ましく、3質量部以上5質量部以下含有するものがさらに好ましく、4質量部以上5質量部以下含有するものが最も好ましい。また、本発明のインクジェット用インクには、前記フタロシアニン化合物とともに、他の色素を併用してもよい。2種類以上の色素を併用する場合は、色素の含有量の合計が前記範囲となっているのが好ましい。

【0163】

50

本発明のインクジェット記録用インクは、粘度が40cp以下であるのが好ましい。また、その表面張力は20mN/m以上70mN/m以下であるのが好ましい。粘度及び表面張力は、種々の添加剤、例えば、粘度調整剤、表面張力調整剤、比抵抗調整剤、皮膜調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、褪色防止剤、防黴剤、防錆剤、分散剤及び界面活性剤を添加することによって、調整できる。

【0164】

本発明のインクジェット記録用インクは、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、マゼンタ色調インク、シアン色調インク、及びイエロー色調インクを用いることができ、また、色調を整えるために、更にブラック色調インクを用いてもよい。

10

【0165】

適用できるイエロー染料としては、任意のものを使用することが出来る。例えばカップリング成分（以降カプラー成分と呼ぶ）としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロンやピリドン等のようなヘテロ環類、開鎖型活性メチレン化合物類、などを有するアリアルもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分として開鎖型活性メチレン化合物類など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シ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。

20

【0166】

適用できるマゼンタ染料としては、任意のものを使用することが出来る。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリアルもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類など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、シアニン染料、オキシノール染料などのようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料など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染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環染料等を挙げることができる。

【0167】

適用できるシアン染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリアルもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、ピロロトリアゾールのようなヘテロ環類などを有するアゾメチン染料；シアニン染料、オキシノール染料、メロシアニン染料などのようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料など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；インジゴ、チオインジゴ染料などを挙げることができる。

30

【0168】

前記の各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、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もよい。適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げることができる。

40

【0169】

〔インクジェット記録方法〕

本発明は、本発明に係るインクジェット記録用インクを用いるインクジェット記録方法にも関する。本発明のインクジェット記録方法は、前記インクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、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1

50

0 - 1 5 3 9 8 9 号公報、同 1 0 - 2 1 7 4 7 3 号公報、同 1 0 - 2 3 5 9 9 5 号公報、同 1 0 - 3 3 7 9 4 7 号公報、同 1 0 - 2 1 7 5 9 7 号公報、同 1 0 - 3 3 7 9 4 7 号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成する。

【 0 1 7 0 】

本発明のインクは、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

好ましい被記録材と記録方式の組み合わせは、支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料にインク滴を記録信号に応じて吐出させ、受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法である。

【 0 1 7 1 】

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微粒子分散物（ポリマーラテックスともいう）を併用してもよい。ポリマーラテックス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、特願 2 0 0 0 - 3 6 3 0 9 0 号、同 2 0 0 0 - 3 1 5 2 3 1 号、同 2 0 0 0 - 3 5 4 3 8 0 号、同 2 0 0 0 - 3 4 3 9 4 4 号、同 2 0 0 0 - 2 6 8 9 5 2 号、同 2 0 0 0 - 2 9 9 4 6 5 号、同 2 0 0 0 - 2 9 7 3 6 5 号等の各明細書に記載された方法を好ましく用いることができる。

【 0 1 7 2 】

〔インクジェット記録用インクカートリッジ、及びインクジェット記録物〕

本発明のインクジェット記録用インクカートリッジは、上記した本発明のインクジェット記録用インクを充填したものである。また、本発明のインクジェット記録物は、上記した本発明のインクジェット記録用インクを用いて、被記録材に着色画像を形成したものである。

【 0 1 7 3 】

以下に、本発明のインクを用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体は、L B K P、N B K P等の化学パルプ、G P、P G W、R M P、T M P、C T M P、C M P、C G P等の機械パルプ、D I P等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚みは 1 0 ~ 2 5 0 μm 、坪量は 1 0 ~ 2 5 0 g/m^2 が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。更に支持体には、マシンカレンダー、T Gカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体として、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。

【 0 1 7 4 】

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。

10

【0175】

インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独又は2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有

20

【0176】

インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

30

【0177】

耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、特に3~10質量%であることが好ましい。

40

【0178】

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

【0179】

界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号

50

の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。なお、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0180】

記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

10

【0181】

バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

20

【0182】

インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40以下）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に添加しても、カールを防止することができる。

30

【実施例】

【0183】

本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されない。

【0184】

(合成例)

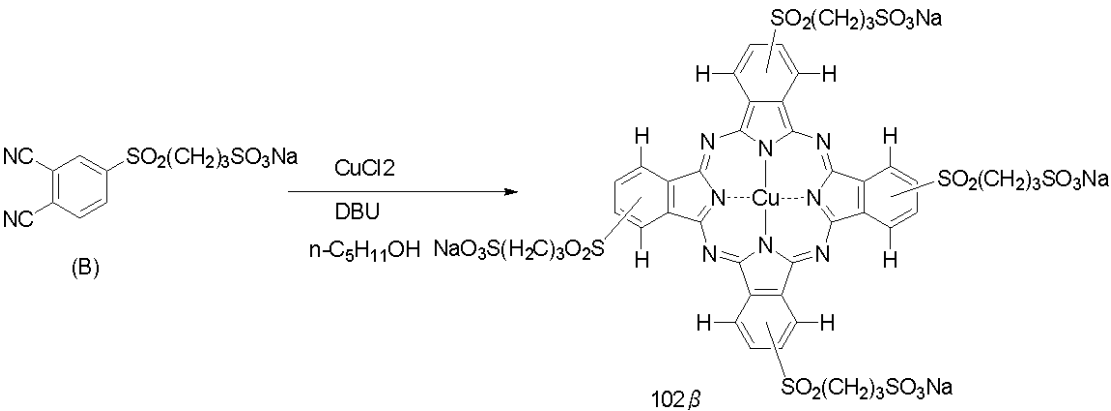
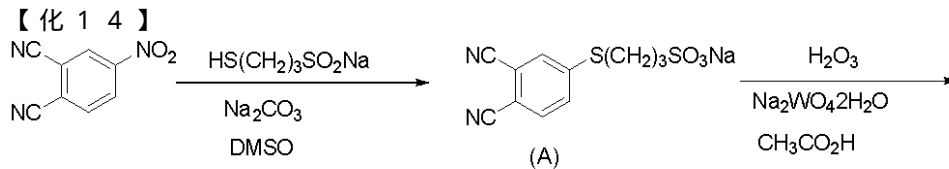
以下、実施例に本発明のフタロシアニン系色素誘導体の合成法を詳しく説明するが、出発物質、色素中間体及び合成ル-トについて限定されるものでない。

40

【0185】

本発明のフタロシアニン化合物は、例えば下記合成ル-トから誘導することができる。以下の実施例において、 $m a x$ は吸収極大波長であり、 $m a x$ は吸収極大波長におけるモル吸光係数を意味する。

【0186】



10

20

30

40

50

【 0 1 8 7】

合成例 1：化合物 (A) の合成

窒素気流下、4 - ニトロフトロニトリル (東京化成) 26.0 g を 200 mL の DMSO (ジメチルスルホキシド) に溶解し、内温 20 で攪拌しているところへ、30.3 g の 3 - メルカプト - プロパン - スルホン酸ナトリウム (アルドリッチ) を添加した。続いて、内温 20 で攪拌しているところへ、24.4 g の無水炭酸ナトリウムを徐々に加えた。反応液を攪拌しながら、30 まで加温し、同温度で 1 時間攪拌した。20 まで冷却した後、反応液をヌッチェでろ過し、ろ液を 1500 mL の酢酸エチルにあけて晶析し、引き続き室温で 30 分間攪拌して、析出した粗結晶をヌッチェでろ過し、酢酸エチルで洗浄し、乾燥した。得られた粗結晶を、メタノール / 酢酸エチルから再結晶して、42.5 g の化合物 A を得た。¹H - NMR (DMSO - d₆) , 値 TMS 基準 : 1.9 ~ 2.0 (2H, t) ; 2.5 ~ 2.6 (2H, m) ; 3.2 ~ 3.3 (2H, t) ; 7.75 ~ 7.85 (1H, d) ; 7.93 ~ 8.03 (1H, d) ; 8.05 ~ 8.13 (1H, s)

【 0 1 8 8】

合成例 2：化合物 (B) の合成

42.0 g の化合物 (A) を 300 mL の酢酸に溶解し、内温 20 で攪拌しているところへ、2.5 g の Na₂WO₄ · 2H₂O を添加した後、氷浴中、内温 10 まで冷却した。引き続き、32 mL の過酸化水素水 (30%) を発熱に注意しながら徐々に滴下した。内温 15 ~ 20 で 30 分間攪拌した後に、反応液を内温 60 まで加温して、同温度で 1 時間攪拌した。20 まで冷却した後、反応液に 1500 mL の酢酸エチルを注入し、引き続き同温度にて 30 分間攪拌した後に、析出した粗結晶をヌッチェでろ過し、200 mL の酢酸エチルで洗浄し、乾燥した。得られた粗結晶を、メタノール / 酢酸エチルを用いて加熱洗浄して精製して、40.0 g の化合物 B を得た。¹H - NMR (DMSO - d₆) , 値 TMS 基準 : 1.8 ~ 1.9 (2H, t) ; 2.4 ~ 2.5 (2H, m) ; 3.6 ~ 3.7 (2H, t) ; 8.3 ~ 8.4 (1H, d) ; 8.4 ~ 8.5 (1H, d) ; 8.6 ~ 8.7 (1H, s)

【 0 1 8 9】

合成例 3：例示化合物 102 (一般式 (1) の染料 1A) の合成

冷却管の付いた三口フラスコに、n - アミルアルコール 70 mL 加え、そこに化合物 B 6.7 g、塩化銅 (II) 1.0 g を加え、攪拌しながら室温で 7.0 mL の 1, 8 -

ジアザピシクロ [5 . 4 . 0] - 7 - ウンデセン (D B U) を滴下した。引き続き、反応液を内温 1 0 0 まで加温して、同温度で 1 0 時間攪拌した。4 0 まで冷却した後、5 0 の加温したメタノール 2 5 0 m L を注入して、還流下で 1 時間攪拌した。次に、反応液を室温まで冷却した後、得られた固体をヌッチェでろ過し、2 0 0 m L のメタノールで洗浄した。続いて得られた固体を塩化ナトリウムで飽和した 1 0 0 m L の 1 M 塩酸水溶液に加え、未反応の銅塩を溶かし出した。不溶物をろ過した後、ろ液に 3 0 0 m L のメタノールを滴下して晶析した後、得られた粗結晶をヌッチェでろ過し、2 0 0 m L のメタノールで洗浄した。粗結晶を、5 0 m L の水に溶解させた後、水溶液を攪拌しながら酢酸ナトリウムの飽和メタノール溶液 1 0 0 m L を徐々に添加して造塩した。更に、攪拌しながら還流温度まで加温し、同温度で 1 時間攪拌した。室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、メタノールで洗浄した。引き続き、8 0 % メタノール 1 0 0 m L に得られた結晶を加え、1 時間還流下攪拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、更に、7 0 % メタノール水溶液 1 0 0 m L に得られた結晶を加え、1 時間還流攪拌し、室温まで冷却した後、析出した結晶をろ過し、メタノール 1 0 0 m L で洗浄後乾燥して、3 . 8 g の例示化合物 1 0 2 を青色結晶として得た。

10

max (吸収極大波長) : 6 2 9 . 1 n m ; max (吸収極大波長におけるモル吸光係数) = 6 . 1 9 × 1 0 ⁴ (水溶液中) 。得られた化合物を分析 (質量分析法 : E S I - M S 、元素分析、中和滴定等種々の機器解析方法により測定) した結果、本明細書中で定義したフタロシアニン銅 (I I) - 置換位置が、 - 位置換型 { それぞれの各ベンゼン核の (2 または 3 位) 、 (6 または 7 位) 、 (1 0 または 1 1 位) 、 (1 4 または 1 5 位) に - { S O ₂ - (C H ₂) ₃ - S O ₃ N a } 基を 1 個、銅フタロシアニン分子中 - { S O ₂ - (C H ₂) ₃ - S O ₃ N a } 基を合計 4 個有する } であることが確認できた。

20

【 0 1 9 0 】

< ホスホネート化合物を用いた実施例 >

(実施例 1)

下記の成分に脱イオン水を加え 1 0 0 g とした後、3 0 ~ 4 0 で加熱しながら 1 時間攪拌した。その後 N a O H 1 0 m o l / L にて p H = 9 に調製し、平均孔径 0 . 2 5 μ m のマイクロフィルターで減圧濾過しシアン用インク液を調製した。

【 0 1 9 1 】

フタロシアニン染料 (化合物 1 A)	0 . 5 g	30
フタロシアニン染料 (化合物 2 B)	4 . 5 g	
ホスホネート化合物 (デイクエスト 2 0 1 6 (化合物 3 A))	0 . 4 g	
ジエチレングリコール	2 g	
グリセリン	1 2 g	
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	2 3 g	
2 - ピロリドン	8 g	
トリエタノールアミン	1 . 7 9 g	
ベンゾトリアゾール	0 . 0 0 6 g	
サーフィノール T G	0 . 8 5 g	
P R O X E L X L 2	0 . 1 8 g	40

【 0 1 9 2 】

(実施例 2 ~ 3 6 、 比較例 1 ~ 6)

染料の種類と添加量、及びホスホネート化合物の種類と添加量を、下記表 1 7 及び 1 8 に示すように変更した以外は、実施例 1 のインク液の調製と同様にして、実施例 2 ~ 3 6 及び比較例 1 ~ 6 のインク液を調製した。

【 0 1 9 3 】

< 画像記録及び評価 >

以上の各実施例 (実施例 1 ~ 3 6) 及び比較例 (比較例 1 ~ 6) のインク液について、下記評価を行った。その結果を表 1 7 及び 1 8 に示した。

【 0 1 9 4 】

50

(吐出精度評価)

インクジェット記録装置として、インクジェットプリンター（商品名：PIXUS i P8600；キヤノン製）を使用した。記録媒体としてキヤノン社製 フォト光沢フィルム HG201を用いた。インクジェット記録用インクとして各実施例及び比較例のインクを用い、印字サンプルの打滴開始部から5cmの部位のライン間の距離を王子計測機器製ドットアナライザーDA-6000で測定し、その標準偏差を算出し、吐出の方向精度を以下の基準で評価した。

【0195】

評価基準

- A・・・標準偏差が3µm未満
- B・・・標準偏差が3µm以上4µm未満
- C・・・標準偏差が4µm以上5µm未満
- D・・・標準偏差が5µm以上

10

【0196】

(インクの保存安定性)

各着色組成物をPET製容器に入れて密栓し60℃恒温槽中で14日間保存し、保存後の粘度及び分光吸収を測定した。また、同様の方法で保存前のインクの粘度及び分光吸収を測定した。粘度は、R100型粘度計（東機産業社製）により25℃、コーンの回転数20～100rpmの条件にて測定した。分光吸収は、V-570（日本分光株式会社製）を用い、インクを超純水で2000倍に希釈し、石英セル、対照に超純水を用いて測定し、500nm付近の吸光度の変化を比較した。測定値を指標にして、下記の評価基準に従ってインクの安定性の評価を行った。

20

【0197】

評価基準

- AA：粘度及び吸光度変化ともに保存前の値の±5%未満であった。
- A：粘度及び吸光度変化ともに、保存前の値の±5%以上10%未満であった。
- B：粘度及び吸光度変化いずれかの値が、保存前の値の±10%以上であった。
- C：粘度及び吸光度変化ともに、保存前の値の±10%以上であった。

【0198】

(放置回復性テスト)

インクジェット記録装置として、インクジェットプリンタBJ-F850（Canon（株）社製）を使用した。

インクジェット記録用インクとして各実施例及び比較例のインク液を用い、正常に印字できることを確認した後、6週間、23℃、50%RHの環境に放置し、ヘッドクリーニングによる回復操作を正常に印字できるまで繰り返して、回復を記録し、下記の基準で評価した。

30

【0199】

評価基準

- A・・・1回以下で回復
- B・・・2～4回で回復
- C・・・5回以上で回復

40

【0200】

【表 17】

表 17

	一般式(1) の染料		一般式(2) の染料		ホスホネー ト化合物		吐出 精度	保存 安定 性	放置 回復 性	備考
	1A		2B		3A					
実施例 1	1A	0.5g	2B	4.5g	3A	0.4g	A	A	A	本発明
実施例 2	1A	1g	2B	4g	3A	0.4g	A	AA	A	本発明
実施例 3	1A	1.5g	2B	3.5g	3A	0.4g	A	A	A	本発明
実施例 4	1A	2g	2B	3g	3A	0.4g	A	A	A	本発明
実施例 5	1A	2.5g	2B	2.5g	3A	0.4g	A	A	A	本発明
実施例 6	1A	0.5g	2B	4.5g	3B	0.4g	A	A	A	本発明
実施例 7	1A	1g	2B	4g	3B	0.4g	A	A	A	本発明
実施例 8	1A	1.5g	2B	3.5g	3B	0.4g	A	A	A	本発明
実施例 9	1A	2g	2B	3g	3B	0.4g	A	A	A	本発明
実施例 10	1A	2.5g	2B	2.5g	3B	0.4g	A	A	A	本発明
実施例 11	1A	0.5g	2B	4.5g	3C	0.4g	A	A	A	本発明
実施例 12	1A	1g	2B	4g	3C	0.4g	A	AA	A	本発明
実施例 13	1A	1.5g	2B	3.5g	3C	0.4g	A	A	A	本発明
実施例 14	1A	2g	2B	3g	3C	0.4g	A	A	A	本発明
実施例 15	1A	2.5g	2B	2.5g	3C	0.4g	A	A	A	本発明
実施例 16	1A	0.5g	2C	4.5g	3A	0.4g	A	A	A	本発明
実施例 17	1A	1g	2C	4g	3A	0.4g	A	AA	A	本発明
実施例 18	1A	1.5g	2C	3.5g	3A	0.4g	A	A	A	本発明
実施例 19	1A	2g	2C	3g	3A	0.4g	A	A	A	本発明
実施例 20	1A	2.5g	2C	2.5g	3A	0.4g	A	A	A	本発明
実施例 21	1A	0.5g	2C	4.5g	3B	0.4g	A	A	A	本発明
実施例 22	1A	1g	2C	4g	3B	0.4g	A	A	A	本発明
実施例 23	1A	1.5g	2C	3.5g	3B	0.4g	A	A	A	本発明
実施例 24	1A	2g	2C	3g	3B	0.4g	A	A	A	本発明
実施例 25	1A	2.5g	2C	2.5g	3B	0.4g	A	A	A	本発明
実施例 26	1A	0.5g	2C	4.5g	3C	0.4g	A	AA	A	本発明
実施例 27	1A	1g	2C	4g	3C	0.4g	A	A	A	本発明
実施例 28	1A	1.5g	2C	3.5g	3C	0.4g	A	A	A	本発明
実施例 29	1A	2g	2C	3g	3C	0.4g	A	A	A	本発明
実施例 30	1A	2.5g	2C	2.5g	3C	0.4g	A	A	A	本発明
実施例 31	1A	1g	2B	4g	3A	0.025g	B	B	A	本発明
実施例 32	1A	1g	2B	4g	3A	0.075g	B	A	A	本発明
実施例 33	1A	1g	2B	4g	3A	0.2g	A	A	A	本発明
実施例 34	1A	1g	2B	4g	3A	0.55g	A	A	A	本発明
実施例 35	1A	1g	2B	4g	3A	0.7g	B	A	A	本発明
実施例 36	1B	1g	2B	4g	3A	0.9g	B	A	B	本発明

10

20

30

40

【表 1 8】

表 1 8

	一般式(1) の染料		一般式(2) の染料		ホスホネー ト化合物		吐出 精度	保存 安定 性	放置 回復 性	備考
	1A	5g	-	-	-	-				
比較例 1	1A	5g	-	-	-	-	C	A	B	比較例
比較例 2	1A	5g	-	-	3A	0.4g	C	A	B	比較例
比較例 3	-	-	2B	5g	-	-	C	B	C	比較例
比較例 4	-	-	2B	5g	3A	0.4g	C	B	C	比較例
比較例 5	-	-	2C	5g	-	-	C	B	C	比較例
比較例 6	-	-	2C	5g	3A	0.4g	C	B	C	比較例

10

【0202】

表 1 7 及び 1 8 に示される結果より、本発明のインクをインクジェット記録に用いた場合、比較例に比べ、長期間保存後又は高温に晒された後であっても、濃度ムラ及び筋ムラの発生が抑制されて、保存安定性に優れ、また吐出精度に優れ、かつプリンタヘッドの放置回復性に優れたものとなった。

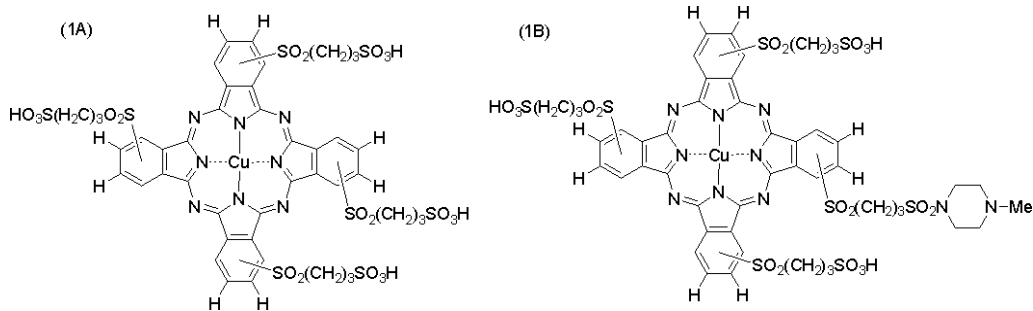
【0203】

20

以下に実施例において使用した化合物の構造を示す。

【0204】

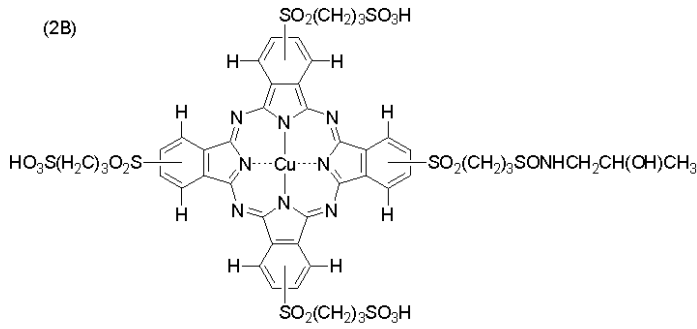
【化 1 5】



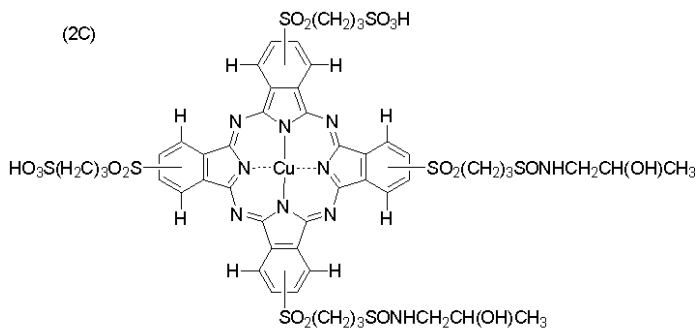
30

【0205】

【化 1 6】



10



20

【 0 2 0 6】

化合物 3 A : デイクエスト 2 0 1 6

化合物 3 B : デイクエスト 2 0 5 4

化合物 3 C : デイクエスト 2 0 0 6

【 0 2 0 7】

< 有機モノホスホン酸を用いた実施例 >

(実施例 1 0 1)

下記の成分に脱イオン水を加え 1 0 0 g とした後、3 0 ~ 4 0 で加熱しながら 1 時間
 攪拌した。その後 NaOH 1 0 mol / L にて pH = 9 に調製し、平均孔径 0 . 2 5 μ m
 のマイクロフィルターで減圧濾過しシアン用インク液を調製した。

30

【 0 2 0 8】

フタロシアニン染料 (化合物 1 A)	0 . 5 g
フタロシアニン染料 (化合物 2 B)	4 . 5 g
フェニルホスホン酸 (化合物 4 A)	0 . 1 g
ジエチレングリコール	2 g
グリセリン	1 2 g
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	2 3 g
2 - ピロリドン	8 g
トリエタノールアミン	1 . 7 9 g
ベンゾトリアゾール	0 . 0 0 6 g
サーフィノール T G	0 . 8 5 g
PROXEL XL 2	0 . 1 8 g

40

【 0 2 0 9】

(実施例 1 0 2 ~ 1 3 6、比較例 1 0 1 ~ 1 0 6)

染料の種類と添加量、及び有機モノホスホン酸の種類と添加量を、下記表 1 9 及び 2 0
 に示すように変更した以外は、実施例 1 0 1 のインク液の調製と同様にして、実施例 1 0
 2 ~ 1 3 6 及び比較例 1 0 1 ~ 1 0 6 のインク液を調製した。

【 0 2 1 0】

< 画像記録及び評価 >

50

以上の各実施例（実施例 101～136）及び比較例（比較例 101～113）のインクジェット用インクについて、下記評価を行った。その結果を表 19 及び 20 に示した。

【0211】

（吐出精度評価）

インクジェット記録装置として、インクジェットプリンター（商品名：PIXUS iP8600；キヤノン製）を使用した。記録媒体としてキヤノン社製 フォト光沢フィルム HG201 を用いた。印字サンプルの打滴開始部から 5 cm の部位のライン間の距離を王子計測機器製ドットアナライザー DA-6000 で測定し、その標準偏差を算出し、吐出の方向精度を以下の基準で評価した。

【0212】

評価基準

- A・・・標準偏差が 3 μm 未満
- B・・・標準偏差が 3 μm 以上 4 μm 未満
- C・・・標準偏差が 4 μm 以上 5 μm 未満
- D・・・標準偏差が 5 μm 以上

【0213】

（写像性評価）

インクジェット記録装置として、インクジェットプリンター（商品名：PIXUS iP8600；キヤノン製）を使用した。記録媒体としてキヤノン社製 フォト光沢フィルム HG201 を用い、インクジェット記録物を得た。インクジェット記録物を、写像性測定器 ICM-1（スガ試験機（株）製）を用いて、JIS H8686-2 に規定された試験方法に基づき、下記の測定条件で写像性 C 値（%）の測定を行なった。写像性 C 値（%）は、下記式 a により光学くし毎に写像性 C 値を求め、各光学くしの写像性 C 値を加算することにより写像性の総和を求めて、下記の評価基準に従って評価した。

写像性 C 値（%） = { (M - m) / (M + m) } × 100 ……式 a

<測定条件>

- ・測定角度：60度
- ・光学くし：2.0 mm、1.0 mm、0.5 mm、0.25 mm、0.125 mm

<評価基準>

- AA：写像性の総和が 100 以上
- A：写像性の総和が 70 以上 100 未満
- B：写像性の総和が 40 以上 70 未満
- C：写像性の総和が 40 未満

【0214】

10

20

30

【表 19】

表 19

	一般式(1) の染料		一般式(2) の染料		有機モノホス ホン酸		吐出 精度	写像 性	備考
実施例 101	1A	0.5g	2B	4.5g	4A	0.1g	A	AA	本発明
実施例 102	1A	1g	2B	4g	4A	0.1g	A	AA	本発明
実施例 103	1A	1.5g	2B	3.5g	4A	0.1g	A	AA	本発明
実施例 104	1A	2g	2B	3g	4A	0.1g	A	A	本発明
実施例 105	1A	2.5g	2B	2.5g	4A	0.1g	A	A	本発明
実施例 106	1A	0.5g	2B	4.5g	4B	0.1g	A	AA	本発明
実施例 107	1A	1g	2B	4g	4B	0.1g	A	AA	本発明
実施例 108	1A	1.5g	2B	3.5g	4B	0.1g	A	AA	本発明
実施例 109	1A	2g	2B	3g	4B	0.1g	A	A	本発明
実施例 110	1A	2.5g	2B	2.5g	4B	0.1g	A	A	本発明
実施例 111	1A	0.5g	2B	4.5g	4C	0.1g	A	AA	本発明
実施例 112	1A	1g	2B	4g	4C	0.1g	A	AA	本発明
実施例 113	1A	1.5g	2B	3.5g	4C	0.1g	A	AA	本発明
実施例 114	1A	2g	2B	3g	4C	0.1g	A	A	本発明
実施例 115	1A	2.5g	2B	2.5g	4C	0.1g	A	A	本発明
実施例 116	1A	0.5g	2C	4.5g	4A	0.1g	A	A	本発明
実施例 117	1A	1g	2C	4g	4A	0.1g	A	AA	本発明
実施例 118	1A	1.5g	2C	3.5g	4A	0.1g	A	AA	本発明
実施例 119	1A	2g	2C	3g	4A	0.1g	A	A	本発明
実施例 120	1A	2.5g	2C	2.5g	4A	0.1g	A	A	本発明
実施例 121	1A	0.5g	2C	4.5g	4B	0.1g	A	A	本発明
実施例 122	1A	1g	2C	4g	4B	0.1g	A	AA	本発明
実施例 123	1A	1.5g	2C	3.5g	4B	0.1g	A	AA	本発明
実施例 124	1A	2g	2C	3g	4B	0.1g	A	A	本発明
実施例 125	1A	2.5g	2C	2.5g	4B	0.1g	A	A	本発明
実施例 126	1A	0.5g	2C	4.5g	4C	0.1g	A	A	本発明
実施例 127	1A	1g	2C	4g	4C	0.1g	A	A	本発明
実施例 128	1A	1.5g	2C	3.5g	4C	0.1g	A	A	本発明
実施例 129	1A	2g	2C	3g	4C	0.1g	A	A	本発明
実施例 130	1A	2.5g	2C	2.5g	4C	0.1g	A	A	本発明
実施例 131	1A	1g	2B	4g	4A	0.005g	B	B	本発明
実施例 132	1A	1g	2B	4g	4A	0.01g	B	A	本発明
実施例 133	1A	1g	2B	4g	4A	0.05g	A	A	本発明
実施例 134	1A	1g	2B	4g	4A	0.2g	A	A	本発明
実施例 135	1A	1g	2B	4g	4A	0.25g	A	A	本発明
実施例 136	1B	1g	2B	4g	4A	0.5g	B	A	本発明

10

20

30

40

【表 20】

表 20

	一般式(1) の染料		一般式(2) の染料		有機モノホ スホン酸		吐出 精度	写像 性	備考
	1A	5g	-	-	-	-			
比較例 101	1A	5g	-	-	-	-	C	B	比較例
比較例 102	1A	5g	-	-	4A	0.1g	C	A	比較例
比較例 103	-	-	2B	5g	-	-	C	B	比較例
比較例 104	-	-	2B	5g	4A	0.1g	C	B	比較例
比較例 105	-	-	2C	5g	-	-	C	B	比較例
比較例 106	-	-	2C	5g	4A	0.1g	C	B	比較例

10

【0216】

化合物 4A : フェニルホスホン酸

化合物 4B : エチルホスホン酸

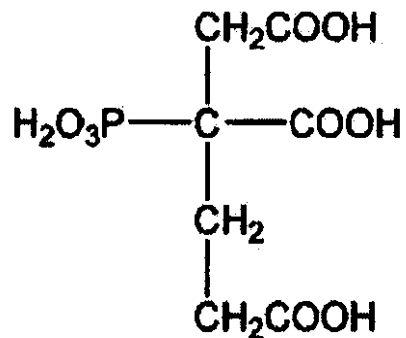
化合物 4C : 下記構造のホスホン酸 A

【0217】

【化17】

ホスホン酸 A

20



30

【0218】

表 19 及び 20 に示される結果より、本発明のインクをインクジェット記録に用いた場合、比較例に比べ、吐出精度に優れ、かつ写像性に優れたものとなった。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J039 BC07 BC09 BC49 BC56 BC60 BE01 BE12 BE15 BE22 CA06
GA24