

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5826071号
(P5826071)

(45) 発行日 平成27年12月2日 (2015. 12. 2)

(24) 登録日 平成27年10月23日 (2015. 10. 23)

(51) Int. Cl.		F I	
C09B	67/20	(2006.01)	C O 9 B 67/20 C S P F
C09B	11/28	(2006.01)	C O 9 B 11/28 E
C09D	11/328	(2014.01)	C O 9 D 11/328
B41M	5/00	(2006.01)	B 4 1 M 5/00 E
G03G	9/09	(2006.01)	G O 3 G 9/08 3 6 1
請求項の数 9 (全 62 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2012-45832 (P2012-45832)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成24年3月1日 (2012. 3. 1)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(65) 公開番号	特開2013-64099 (P2013-64099A)	(74) 代理人	100151194 弁理士 尾澤 俊之
(43) 公開日	平成25年4月11日 (2013. 4. 11)	(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
審査請求日	平成25年11月29日 (2013. 11. 29)	(72) 発明者	立石 桂一 イギリス国 ブラックレイ マンチェスター エム9 8ゼットエス
(31) 優先権主張番号	特願2011-188044 (P2011-188044)		
(32) 優先日	平成23年8月30日 (2011. 8. 30)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 キサンテン誘導体の多量体構造を有する新規化合物、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、カラーフィルター、及びカラートナー

(57) 【特許請求の範囲】

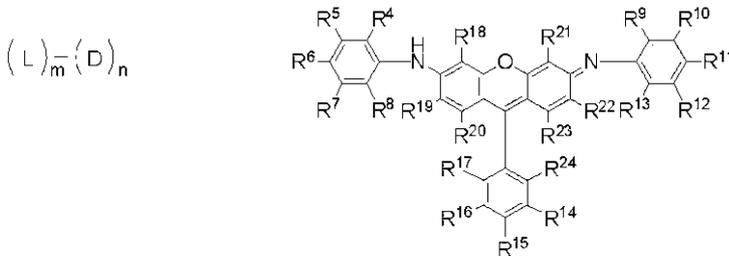
【請求項1】

一般式(1)で表される化合物を含有する、着色組成物。

【化101】

一般式(1)

一般式(2)



一般式(1)中、Lは、オキシ基(-O-)、チオ基(-S-)、カルボニル基(-CO-)、スルホニル基(-SO₂-)、イミノ基(-NH-)、メチレン基(-CH₂-)、アリーレン基、シクロアルキレン基、ヘテロアリーレン基、エチレン-1,2-ジイル基(-CH=CH-)及びこれらを組み合わせて形成される2~4個の連結基を表す。Lは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、又はスルホ基及びカルボキシル基より選択されるイオン性親水性基で置換されていてもよい。

Dは、一般式(2)で表される化合物から水素原子を1~5個取り除いた残基を表す。
mは、1~10の整数を表す。但し、複数のLは、それぞれ同一でも異なってもよい。

nは、2~4の整数を表す。但し、複数のDは、それぞれ同一でも異なってもよい。

一般式(2)中、 $R^{14} \sim R^{23}$ は水素原子を表し、 R^4 、 R^8 、 R^9 、及び R^{13} はそれぞれ独立に総炭素数1~10のアルキル基を表し、 $R^5 \sim R^7$ 、 $R^{10} \sim R^{12}$ 及び R^{24} は、水素原子、アルキル基又はスルホ基及びカルボキシ基より選択されるイオン性親水性基を表す。

【請求項2】

一般式(2)中、 R^4 、 R^8 、 R^9 及び R^{13} はそれぞれ独立に、メチル基、エチル基、イソプロピル基、又は2-エチルヘキシル基を表す、請求項1に記載の着色組成物。

【請求項3】

一般式(2)中、 R^4 、 R^8 、 R^9 及び R^{13} はメチル基を表す、請求項2に記載の着色組成物。

【請求項4】

一般式(1)中、Dは一般式(2)で表される化合物の $R^5 \sim R^7$ 、 $R^{10} \sim R^{12}$ 、 R^{19} 、 R^{22} 及び R^{24} としての水素原子から、水素原子を1個取り除いた残基を表す、請求項1に記載の着色組成物。

【請求項5】

請求項1~4のいずれか1項に記載の着色組成物を含有するインクジェット記録用インク。

【請求項6】

請求項1~4のいずれか1項に記載の着色組成物又は請求項5に記載のインクジェット記録用インクを用いて、画像形成するインクジェット記録方法。

【請求項7】

請求項1~4のいずれか1項に記載の一般式(1)で表される化合物を含有するカラーフィルター。

【請求項8】

請求項1~4のいずれか1項に記載の一般式(1)で表される化合物を含有するカラートナー。

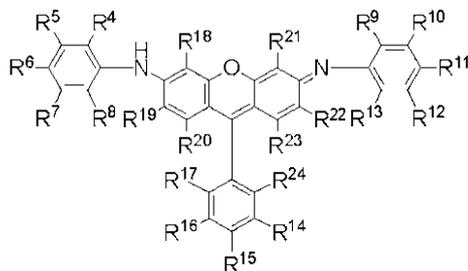
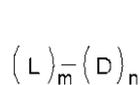
【請求項9】

一般式(1)で表される化合物。

【化103】

一般式(1)

一般式(2)



一般式(1)中、Lは、オキシ基(-O-)、チオ基(-S-)、カルボニル基(-CO-)、スルホニル基(-SO₂-)、イミノ基(-NH-)、メチレン基(-CH₂-)、アリーレン基、シクロアルキレン基、ヘテロアリーレン基、エチレン-1,2-ジイル基(-CH=CH-)及びこれらを組み合わせて形成される2~4個の連結基を表す。Lは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、又はスルホ基及びカルボキシ基より選択されるイオン性親水性基で置換されていてもよい

10

20

30

40

50

。 D は、一般式 (2) で表される化合物から水素原子を 1 ~ 5 個取り除いた残基を表す。
m は、1 ~ 10 の整数を表す。但し、複数の L は、それぞれ同一でも異なってもよい。

n は、2 ~ 4 の整数を表す。但し、複数の D は、それぞれ同一でも異なってもよい。

。 一般式 (2) 中、 $R^{14} \sim R^{23}$ は水素原子を表し、 R^4 、 R^8 、 R^9 、及び R^{13} はそれぞれ独立に総炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表し、 $R^5 \sim R^7$ 、 $R^{10} \sim R^{12}$ 及び R^{24} は、水素原子、アルキル基又はスルホ基及びカルボキシル基より選択されるイオン性親水性基を表す。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、キサンテン誘導体の多量体構造を有する新規化合物、該化合物を含む着色組成物、インクジェット記録用インク、インクジェット記録方法、カラーフィルター、及びカラートナーに関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録方法は、周知のごとくインクの小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う方法である。この印刷方法は、安価な装置で高解像度、高品位な画像を高速かつ簡便に印刷をする事ができ、特にカラー印刷においては、近年写真に代わりうる画像形成方法として技術開発が行われている。

【0003】

インクジェット記録方法を用いてカラー画像を形成する場合、少なくともイエローインク、マゼンタインク、シアンインク及びブラックインクを用いるのが一般的である。従来より、これらのインクジェットインクは、臭気及び消防上の危険性などの安全面から水性インクが主として使用されている。これらのインクには粘度、表面張力等の物性値が適正範囲内にあること、ノズルの目詰まり、保存安定性に優れ、かつ高い濃度の記録画像を与えること、また耐光性、耐水性、耐湿性に優れていること等の性質が要求される。

【0004】

これらの性能は、水又は水と水溶性有機溶剤との混合液を主溶媒とする水性インクを用いることにより、多くが満足されるが、色調、鮮やかさ、耐光性、耐水性、耐湿性等は着色剤に左右されるところが大きく、従来よりさまざまな染料の研究がされてきている。

【0005】

特に複数色のインクを用いるカラー記録方法においては、それを構成するインク全てに均一な特性が要求される。なかでもマゼンタ染料に関しては、他の染料（シアン染料、イエロー染料）に比較し、オゾンや光（太陽光、蛍光灯等）による退色、色調変化が著しく大きいという課題がある。従って、マゼンタインクの耐オゾン性や耐光性が他のインクよりも劣るという事は、マゼンタインクの退色によって印刷物の画像全体の色調が変化し、品位を損なう結果となる。

【0006】

従来より、インクジェット用マゼンタ染料としては発色性が良好で水溶性の高い酸性染料、例えば C . I . Acid Red 52、249、289 等が知られているが、これらの染料を単独で用いた場合、水溶性が高いためにノズルの目詰まりは生じにくいものの、耐オゾン性、耐光性の性能は非常に低いものであった。

【0007】

そこで、特許文献 1 には、特定構造のトリアジン側鎖を有するマゼンタ染料を使用することにより、耐光性、耐水性、色調、目詰まり信頼性等に優れるマゼンタ染料インクが開示されている。

また特許文献 2 には、置換基を有していてもよいアミノ基で置換されたキサンテン誘導

10

20

30

40

50

体を色素とするマゼンタ色のインクジェット記録液が開示されており、色画像の耐光性に優れ、良好な色再現性のための色調に優れることが記載されている。

特許文献3には、置換基を有していてもよいアミノ基で置換されたキサンテン誘導体の多量体構造を有するマゼンタ色の着色剤化合物が開示されており、熱安定性に優れることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2003-160749号公報

【特許文献2】特開平9-157562号公報

【特許文献3】特開2005-15806号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、特許文献1~3に記載の色素は、インクジェット用インクとして用いる上での性能(例えば、耐オゾン性、耐光性)について更なる向上が求められ、検討の余地があった。

本発明は、耐オゾン性、耐光性をはじめとする画像堅牢性が更に改良され、更に耐湿性に優れた色素を提供することを目的とする。

【0010】

本発明者等は上記した実情に鑑みて鋭意検討した結果、キサンテン骨格から誘導される特定構造を複数有する新規化合物が、耐オゾン性、耐光性等の画像堅牢性に係る性能を更に向上させ、かつ耐湿性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

【課題を解決するための手段】

【0011】

即ち、本発明は以下のとおりである。

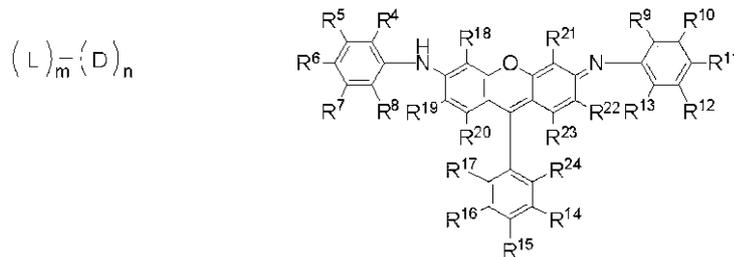
< 1 >

一般式(1)で表される化合物を含有する、着色組成物。

【化101】

一般式(1)

一般式(2)



一般式(1)中、Lは、オキシ基(-O-)、チオ基(-S-)、カルボニル基(-CO-)、スルホニル基(-SO₂-)、イミノ基(-NH-)、メチレン基(-CH₂-)、アリーレン基、シクロアルキレン基、ヘテロアリーレン基、エチレン-1,2-ジイル基(-CH=CH-)及びこれらを組み合わせて形成される2~4個の連結基を表す。

Lは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、又はスルホ基及びカルボキシル基より選択されるイオン性親水性基で置換されていてもよい。

Dは、一般式(2)で表される化合物から水素原子を1~5個取り除いた残基を表す。

mは、1~10の整数を表す。但し、複数のLは、それぞれ同一でも異なってもよい。

nは、2~4の整数を表す。但し、複数のDは、それぞれ同一でも異なってもよい。

10

20

30

40

50

一般式(2)中、 $R^{14} \sim R^{23}$ は水素原子を表し、 R^4 、 R^8 、 R^9 、及び R^{13} はそれぞれ独立に総炭素数1~10のアルキル基を表し、 $R^5 \sim R^7$ 、 $R^{10} \sim R^{12}$ 及び R^{24} は、水素原子、アルキル基又はスルホ基及びカルボキシル基より選択されるイオン性親水性基を表す。

< 2 >

一般式(2)中、 R^4 、 R^8 、 R^9 及び R^{13} はそれぞれ独立に、メチル基、エチル基、イソプロピル基、又は2-エチルヘキシル基を表す、< 1 >に記載の着色組成物。

< 3 >

一般式(2)中、 R^4 、 R^8 、 R^9 及び R^{13} はメチル基を表す、< 2 >に記載の着色組成物。

< 4 >

一般式(1)中、Dは一般式(2)で表される化合物の $R^5 \sim R^7$ 、 $R^{10} \sim R^{12}$ 、 R^{19} 、 R^{22} 及び R^{24} としての水素原子から、水素原子を1個取り除いた残基を表す、< 1 >に記載の着色組成物。

< 5 >

< 1 > ~ < 4 >のいずれか1項に記載の着色組成物を含有するインクジェット記録用インク。

< 6 >

< 1 > ~ < 4 >のいずれか1項に記載の着色組成物又は< 5 >に記載のインクジェット記録用インクを用いて、画像形成するインクジェット記録方法。

< 7 >

< 1 > ~ < 4 >のいずれか1項に記載の一般式(1)で表される化合物を含有するカラーフィルター。

< 8 >

< 1 > ~ < 4 >のいずれか1項に記載の一般式(1)で表される化合物を含有するカラートナー。

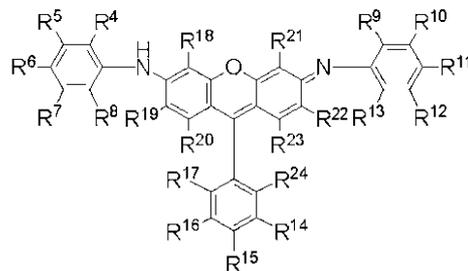
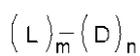
< 9 >

一般式(1)で表される化合物。

【化103】

一般式(1)

一般式(2)



一般式(1)中、Lは、オキシ基(-O-)、チオ基(-S-)、カルボニル基(-CO-)、スルホニル基(-SO₂-)、イミノ基(-NH-)、メチレン基(-CH₂-)、アリーレン基、シクロアルキレン基、ヘテロアリーレン基、エチレン-1,2-ジイル基(-CH=CH-)及びこれらを組み合わせて形成される2~4個の連結基を表す。

Lは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、又はスルホ基及びカルボキシル基より選択されるイオン性親水性基で置換されていてもよい。

Dは、一般式(2)で表される化合物から水素原子を1~5個取り除いた残基を表す。

mは、1~10の整数を表す。但し、複数のLは、それぞれ同一でも異なってもよい。

nは、2~4の整数を表す。但し、複数のDは、それぞれ同一でも異なってもよい。

10

20

30

40

50

。一般式(2)中、 $R^{14} \sim R^{23}$ は水素原子を表し、 R^4 、 R^8 、 R^9 、及び R^{13} はそれぞれ独立に総炭素数1~10のアルキル基を表し、 $R^5 \sim R^7$ 、 $R^{10} \sim R^{12}$ 及び R^{24} は、水素原子、アルキル基又はスルホ基及びカルボキシ基より選択されるイオン性親水性基を表す。

本発明は上記の<1>~<9>に関するものであるが、その他の事項についても参考のために記載した。

【0012】

〔1〕

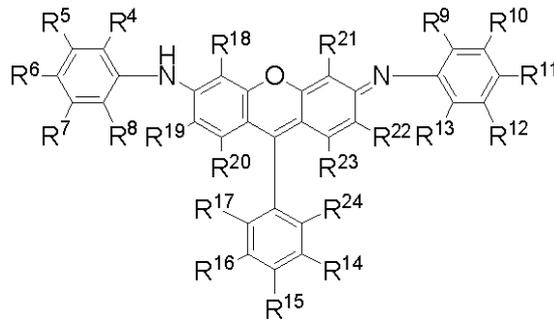
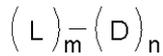
一般式(1)で表される化合物を含有する、着色組成物。

10

【化1】

一般式(1)

一般式(2)



20

(一般式(1)中、Lは、2~4個の連結基を表す。

Dは、一般式(2)で表される化合物から水素原子を1~5個取り除いた残基を表す。

mは、1~10の整数を表す。但し、複数のLは、それぞれ同一でも異なってもよい。

nは、2~10の整数を表す。但し、複数のDは、それぞれ同一でも異なってもよい。

一般式(2)中、 $R^4 \sim R^{24}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。但し、少なくとも1個以上のイオン性親水性基を有する。)

30

〔2〕

一般式(2)中、 R^4 、 R^8 、 R^9 及び R^{13} はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す、〔1〕に記載の着色組成物。

〔3〕

一般式(2)中、 $R^5 \sim R^7$ 、 $R^{10} \sim R^{12}$ 及び $R^{14} \sim R^{23}$ は水素原子を表す、〔1〕又は〔2〕に記載の着色組成物。

〔4〕

一般式(1)中、Dは一般式(2)で表される化合物の $R^5 \sim R^7$ 、 $R^{10} \sim R^{12}$ 及び R^{24} としての水素原子から、水素原子を1個取り除いた残基を表す、〔3〕に記載の着色組成物。

40

〔5〕

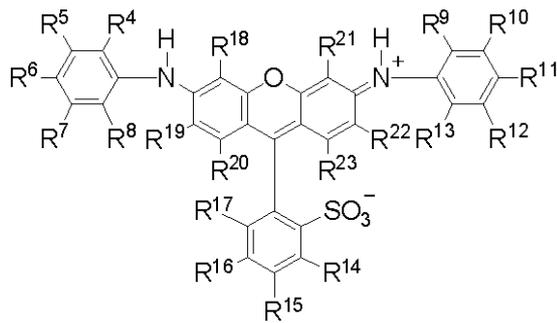
一般式(1)で表される化合物が、

一般式(3)で表される化合物をクロロスルホニル化する工程、

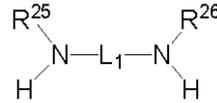
一般式(4)で表されるジアミン化合物と反応させる工程、

残存するクロロスルホニル基を加水分解する工程、を含む合成方法により合成される化合物である、〔1〕に記載の着色組成物。

【化 2】
一般式 (3)



一般式 (4)



(一般式(3)中、 $R^4 \sim R^{23}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。
一般式(4)中、 R^{25} 及び R^{26} はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 L_1
は2価の連結基を表す。)

〔6〕

〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載の着色組成物を含有するインクジェット記録用インク。

〔7〕

〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載の着色組成物又は〔6〕に記載のインクジェット記録用インクを用いて、画像形成するインクジェット記録方法。

〔8〕

〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載の一般式(1)で表される化合物を含有するカラーフィルター。

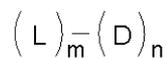
〔9〕

〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載の一般式(1)で表される化合物を含有するカラートナー。

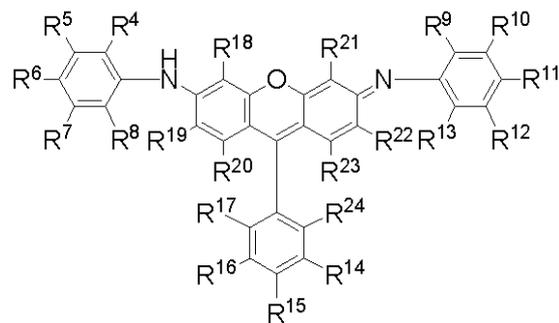
〔10〕

一般式(1)で表される化合物。

【化 3】
一般式 (1)



一般式 (2)



(一般式(1)中、 L は、2～4価の連結基を表す。
 D は、一般式(2)で表される化合物から水素原子を1～5個取り除いた残基を表す。
 m は、1～10の整数を表す。但し、複数の L は、それぞれ同一でも異なってもよい。

n は、2～10の整数を表す。但し、複数の D は、それぞれ同一でも異なってもよい。

一般式(2)中、 $R^4 \sim R^{24}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。
但し、少なくとも1個以上のイオン性親水性基を有する。)

【発明の効果】

10

20

30

40

50

【0013】

本発明によれば、耐オゾン性、耐光性等の画像堅牢性に係る性能が従来より更に向上した、特定のキサンテン誘導体の多量体構造を有する新規化合物、該化合物を含有する着色組成物、インクジェット記録用インク、及びインクジェット記録方法が提供される。

更に、該新規化合物を含有するカラーフィルター、及びカラートナーが提供される。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明を詳細に説明する。

まず、本発明において、置換基群A、イオン性親水性基について定義する。

(置換基群A)

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

【0015】

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

【0016】

アルキル基としては、直鎖、分岐、環状の置換若しくは無置換のアルキル基が挙げられ、シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、更に環構造が多いトリシクロ構造なども包含するものである。以下に説明する置換基の中のアルキル基(例えば、アルコキシ基、アルキルチオ基のアルキル基)もこのような概念のアルキル基を表す。詳細には、アルキル基としては、好ましくは、炭素数1から30のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、t-ブチル基、n-オクチル基、エイコシル基、2-クロロエチル基、2-シアノエチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられ、シクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数3から30の置換又は無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、4-n-ドデシルシクロヘキシル基等が挙げられ、ビスシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数5から30の置換若しくは無置換のビスシクロアルキル基、つまり、炭素数5から30のビスシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基、例えば、ビスシクロ[1,2,2]ヘプタン-2-イル基、ビスシクロ[2,2,2]オクタン-3-イル基等が挙げられる。

【0017】

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

【0018】

アルケニル基としては、直鎖、分岐、環状の置換若しくは無置換のアルケニル基が挙げられ、シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を包含する。詳細には、アルケニル基としては、好ましくは、炭素数2から30の置換又は無置換のアルケニル基、例えば、ビニル基、アリル基、プレニル基、ゲラニル基、オレイル基等が挙げられ、シクロアルケニル基としては、好ましくは、炭素数3から30の置換若しくは無置換のシクロアルケニル

10

20

30

40

50

基、つまり、炭素数3から30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基、例えば、2-シクロペンテン-1-イル基、2-シクロヘキセン-1-イル基等が挙げられ、ビシクロアルケニル基としては、置換若しくは無置換のビシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数5から30の置換若しくは無置換のビシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基、例えば、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-1-イル基、ビシクロ[2,2,2]オクト-2-エン-4-イル基等が挙げられる。

【0019】

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

10

【0020】

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

【0021】

ヘテロ環基としては、好ましくは、5又は6員の置換若しくは無置換の芳香族若しくは非芳香族のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、更に好ましくは、炭素数3から30の5又は6員の芳香族のヘテロ環基、例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基等が挙げられる。

20

【0022】

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

【0023】

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

【0024】

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

30

【0025】

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

【0026】

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

40

【0027】

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

【0028】

アルコキシカルボニルオキシ基としては、好ましくは、炭素数2から30の置換若しく

50

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

【0029】

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

【0030】

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

10

【0031】

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

20

【0032】

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

【0033】

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

30

【0034】

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

【0035】

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

【0036】

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

40

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

【0037】

アリールチオ基としては、好ましくは、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリ

50

ールチオ基、例えば、フェニルチオ基、p - クロロフェニルチオ基、m - メトキシフェニルチオ基等が挙げられる。

【0038】

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

【0039】

スルファモイル基としては、好ましくは、炭素数0から30の置換若しくは無置換のスルファモイル基、例えば、N - エチルスルファモイル基、N - (3 - ドデシルオキシプロピル)スルファモイル基、N, N - ジメチルスルファモイル基、N - アセチルスルファモイル基、N - ベンゾイルスルファモイル基、N - (N' - フェニルカルバモイル)スルファモイル基等が挙げられる。

10

【0040】

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

【0041】

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

20

【0042】

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

【0043】

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

30

【0044】

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

【0045】

カルバモイル基としては、好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のカルバモイル基、例えば、カルバモイル基、N - メチルカルバモイル基、N, N - ジメチルカルバモイル基、N, N - ジ - n - オクチルカルバモイル基、N - (メチルスルホニル)カルバモイル基等が挙げられる。

40

【0046】

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

【0047】

イミド基としては、好ましくは、N - スクシンイミド基、N - フタルイミド基等が挙げ

50

られる。

【0048】

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

【0049】

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

【0050】

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

【0051】

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

【0052】

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

【0053】

(イオン性親水性基)

スルホ基、カルボキシル基、チオカルボキシル基、スルフィノ基、ホスホノ基、ジヒドロキシホスフィノ基、4級アンモニウム基などが挙げられる。特に好ましくはスルホ基、カルボキシル基である。またカルボキシル基、ホスホノ基及びスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対カチオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)及び有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれ、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が好ましく、リチウム塩又はリチウム塩を主成分とする混合塩が更に好ましく、リチウム塩が最も好ましい。

【0054】

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

【0055】

本発明の着色組成物は、下記一般式(1)で表される化合物を含有する。一般式(1)で表される化合物は、キサンテン骨格から誘導される特定構造を複数有する新規化合物である。

以下に、本発明の一般式(1)で表される化合物について詳細に説明する。

【0056】

(一般式(1)で表される化合物)

本発明の一般式(1)で表される化合物は、化合物とその塩及びこれらの水和物を含む。

本発明の化合物は特定キサンテン誘導体構造が複数含有されているため、作用機構は不明であるが、耐オゾン性、耐光性などの画像堅牢性に優れる。また、連結基Lを介して多量化することにより、分子量の増化し高湿条件下での分子移動が抑制され、耐湿性にも優れるという効果を奏する。

【0057】

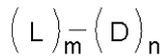
10

20

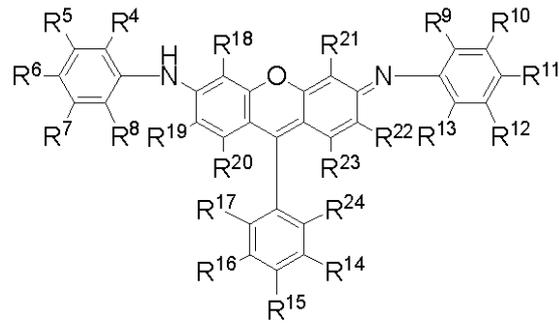
30

40

【化 4】
一般式 (1)



一般式 (2)



10

【0058】

一般式 (1) 中、L は、2 ~ 4 価の連結基を表す。

D は、一般式 (2) で表される化合物から水素原子を 1 ~ 5 個取り除いた残基を表す。

m は、1 ~ 10 の整数を表す。但し、複数の L は、それぞれ同一でも異なってもよい。

n は、2 ~ 10 の整数を表す。但し、複数の D は、それぞれ同一でも異なってもよい。

一般式 (2) 中、R⁴ ~ R²⁴ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。但し、少なくとも 1 個以上のイオン性親水性基を有する。

20

【0059】

m は、1 ~ 10 の整数を表し、1 ~ 8 の整数であることが好ましく、より好ましくは 1 ~ 6 の整数であり、更に好ましくは 1 ~ 4 であり、特に好ましくは 1 ~ 3 である。m をこれらの範囲とすることにより、溶解性を保持し、インクジェット印刷におけるヘッド詰まりを抑制しつつ、耐湿性を改善できる。

【0060】

n は、2 ~ 10 の整数を表し、2 ~ 8 の整数であることが好ましく、より好ましくは 2 ~ 6 の整数であり、更に好ましくは 2 ~ 4 である。n をこれらの範囲とすることにより溶解性を保持し、インクジェット印刷におけるヘッド詰まりを抑制しつつ、耐湿性を改善できる。

30

一般式 (1) 中、L は、2 ~ 4 価の連結基を表す。2 ~ 4 価の連結基としては、オキシ基 (-O-)、チオ基 (-S-)、カルボニル基 (-CO-)、スルホニル基 (-SO₂-)、イミノ基 (-NH-)、メチレン基 (-CH₂-)、アリーレン基、シクロアルキレン基、ヘテロアリーレン基、エチレン-1,2-ジイル基 (-CH=CH-) 及びこれらを組み合わせて形成される基が挙げられ、スルホニル基 (-SO₂-)、イミノ基 (-NH-)、メチレン基 (-CH₂-)、エチレン-1,2-ジイル基 (-CH=CH-)、アリーレン、ヘテロアリーレン基を含む基であることより好ましい。

L は 2 価の連結基であることが更に好ましい。

L は置換基を有していてもよく、置換基を有する場合の置換基としては、前記置換基群 A を挙げることができ、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、又はイオン性親水性基が好ましく、アリールアミノ基、又はイオン性親水性基がより好ましい。これらは更に前記置換基群 A により置換されていることがより好ましい。

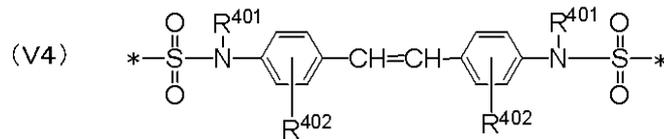
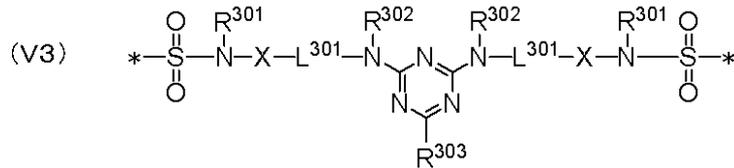
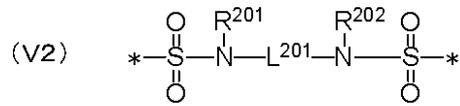
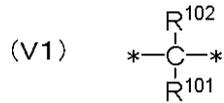
40

【0061】

L は、好ましくは下記一般式 (V1)、(V2)、(V3) 又は (V4) で表される連結基である。

【0062】

【化5】



10

【0063】

(一般式(V1)中、 R^{101} 及び R^{102} はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 20

一般式(V2)中、 R^{201} 及び R^{202} はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、 L^{201} は2価の連結基を表す。

一般式(V3)中、 R^{301} 、 R^{302} 及び R^{303} はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、 X は置換基を有していてもよい炭素数2~20のアルキレン基を表し、 L^{301} は単結合または2価の連結基を表す。

一般式(V4)中、 R^{401} 及び R^{402} はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。)

【0064】

一般式(V1)中、

R^{101} 及び R^{102} はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。好ましくは、水素原子又は前記置換基の群Aであり、より好ましくは、水素原子、アルキル基又はアリール基であり、特に好ましくは、水素原子又はアルキル基である。 R^{101} と R^{102} は互いに結合して環を形成してもよい。 30

【0065】

一般式(V2)中、

R^{201} 及び R^{202} はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。好ましくは、水素原子又は前記置換基の群Aであり、より好ましくは、水素原子、アルキル基又はアリール基であり、特に好ましくは、水素原子又はアルキル基である。 R^{201} と R^{202} は互いに結合して環を形成してもよい。 40

L^{201} は、2価の連結基を表す。2価の連結基としては、オキシ基(-O-)、チオ基(-S-)、カルボニル基(-CO-)、スルホニル基(-SO₂-)、イミノ基(-NH-)、メチレン基(-CH₂-)、アリーレン基、シクロアルキレン基、及びこれらを組み合わせて形成される基が挙げられる。好ましくは、炭素数1~20のアルキレン基、シクロヘキシレン基、フェニレン基又はキシリレン基であり、より好ましくは、炭素数1~16のアルキレン基、シクロヘキシレン基、フェニレン基又はキシリレン基であり、特に好ましくは、炭素数1~8のアルキレン基、シクロヘキシレン基、m-フェニレン基又はキシリレン基である。

【0066】

一般式(V3)中、

50

R^{301} 及び R^{302} は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、水素原子又は前記置換基群 A が好ましく、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルアミノ基、又はアリールアミノ基が好ましく、水素原子、アルキル基がより好ましい。 R^{301} 及び R^{302} は互いに結合して環を形成してもよい。

R^{303} としては、水素原子又は置換基を表し、水素原子又は前記置換基群 A が好ましく、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、アルキルチオ基がより好ましい。これらは更に前記置換基群 A により置換されていることもよく、イオン性親水性基により置換されていることがより好ましい。

【0067】

X は置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 20 のアルキレン基、又は置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 10 のアリーレンを表す。アルキレン基の炭素数が 2 ~ 20 であることにより、合成の容易さの観点で好ましい。

10

炭素数 2 ~ 20 のアルキレン基の中でも、エチレン基、n - プロピレン基が好ましく、エチレン基がより好ましい。置換基を有する場合の置換基としてはメチル基が挙げられる。

【0068】

L^{301} は単結合又は 2 価の連結基を表す。2 価の連結基としては、オキシ基 (- O -)、チオ基 (- S -)、カルボニル基 (- CO -)、スルホニル基 (- SO₂ -)、イミノ基 (- NH -)、メチレン基 (- CH₂ -)、アリーレン基、シクロアルキレン基、及びこれらを組み合わせて形成される基が挙げられ、フェニレン基、又はシクロヘキシレン基、メチレン基、であることが好ましく、 L^{301} は単結合であることが更に好ましい。

20

【0069】

一般式 (V 4) 中、

R^{401} はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。好ましくは水素原子又は前記置換基の群 A であり、より好ましくは水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、特に好ましくは水素原子である。

R^{402} は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表し、水素原子又は前記置換基群 A が好ましく、イオン性親水性基であることがより好ましく、スルホ基であることが特に好ましい。

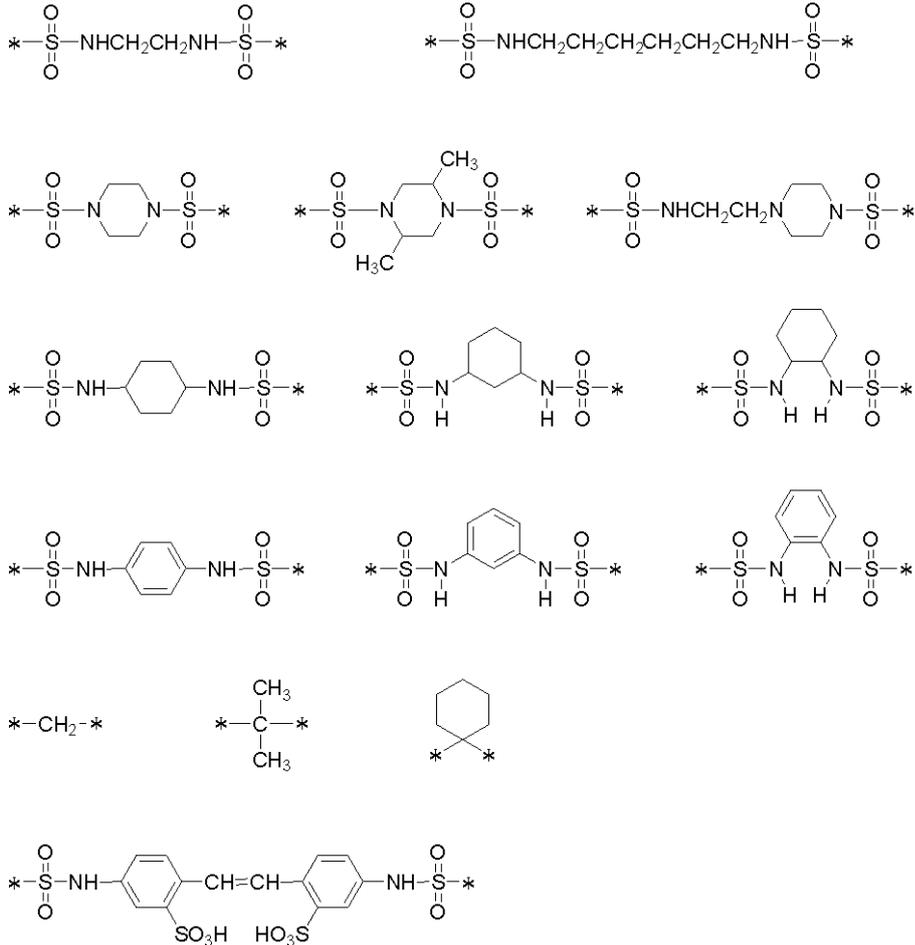
【0070】

30

以下に、一般式 (1) における L の具体例を挙げるが、本発明は、これら具体例に限定されるわけではない。

【0071】

【化 7】



10

20

【0073】

一般式(1)におけるDは、一般式(2)で表される化合物から水素原子を1個取り除いた残基を表す。

【0074】

一般式(2)中、 $R^4 \sim R^{23}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。置換基としては、上述の置換基群Aを挙げることができる。

一般式(2)中、 R^4 、 R^8 、 R^9 及び R^{13} はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表すことが好ましい。アルキル基は、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数1~20のアルキル基が好ましく、総炭素数1~20のアルキル基がより好ましく、総炭素数1~10のアルキル基がより好ましい。例えば、メチル基、エチル基、エチニル基、イソプロパニル基、2-エチルヘキシル基が挙げられる。 R^4 、 R^8 、 R^9 及び R^{13} はそれぞれ独立に、アルキル基を表すことが色相のため好ましい。

一般式(2)中、 $R^5 \sim R^7$ 、 $R^{10} \sim R^{12}$ 及び $R^{14} \sim R^{23}$ は水素原子を表すことが合成の容易さのため好ましい。 R^{24} は水素原子又はイオン性親水性基であることが好ましく、スルホ基であることがより好ましい。

【0075】

一般式(1)中、Dは一般式(2)で表される化合物の $R^5 \sim R^7$ 、 $R^{10} \sim R^{12}$ 、 R^{19} 、 R^{22} 又は R^{24} としての水素原子から、水素原子を1~5個取り除いた残基を表すことが合成の容易さのため好ましい。

【0076】

一般式(1)で表される本発明の化合物は、

一般式(3)で表される化合物をクロロスルホニル化する工程、

一般式(4)で表されるジアミン化合物と反応させる工程、

残存するクロロスルホニル基を加水分解する工程、を含む合成方法により合成される化

30

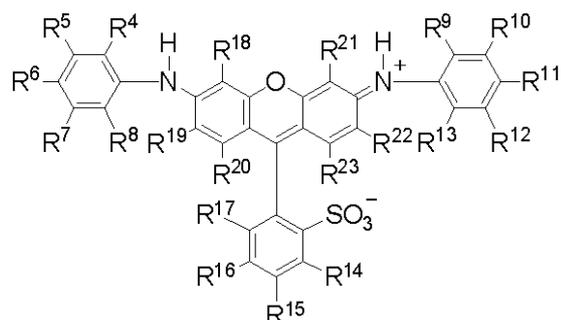
40

50

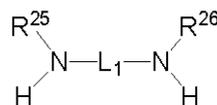
合物であることが原材料の入手性、安価製造の観点から好ましい。

【化 8】

一般式 (3)



一般式 (4)



10

【0077】

一般式 (3) 中、 $R^4 \sim R^{23}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

一般式 (4) 中、 R^{25} 及び R^{26} はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。 L_1 は 2 価の連結基を表す。

【0078】

一般式 (3) 中、 $R^4 \sim R^{23}$ は、前記一般式 (2) における $R^4 \sim R^{23}$ と同義であり、好ましい例も同様である。

20

一般式 (4) 中、 R^{25} 及び R^{26} はそれぞれ独立に、好ましくは水素原子、置換又は無置換の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、置換又は無置換の炭素数 6 ~ 10 のアリール基であり、より好ましくは水素原子、置換又は無置換の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、特に好ましくは水素原子である。

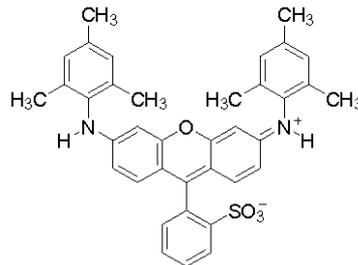
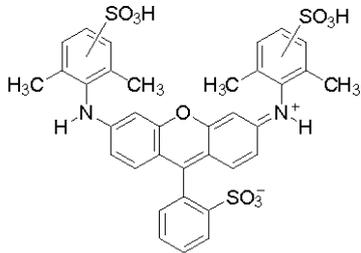
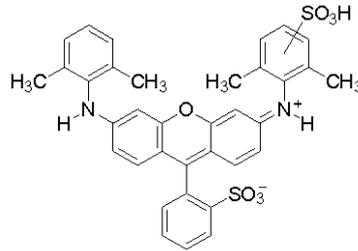
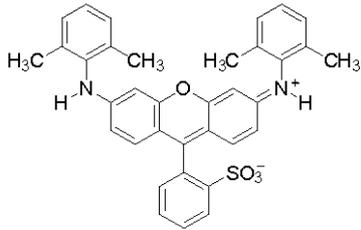
L_1 は、好ましくは、置換又は無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、置換又は無置換のシクロヘキシレン基、置換又は無置換のフェニレン基、置換または無置換のキシリレン基、置換又は無置換のスチルベン - 4, 4' - ジイル基であり、より好ましくは置換又は無置換の炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、無置換のシクロヘキシレン基、無置換のフェニレン基、無置換のキシリレン基、置換又は無置換のスチルベン - 4, 4' - ジイル基であり、特に好ましくはスルホ基が置換されたスチルベン - 4, 4' - ジイル基である。

30

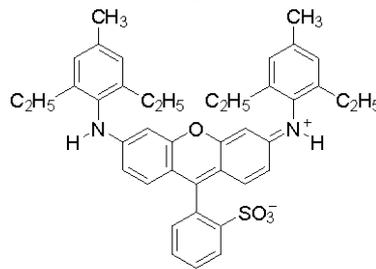
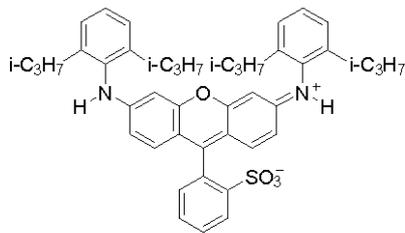
【0079】

以下に一般式 (3) で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明は、これら具体例に限定されるわけではない。

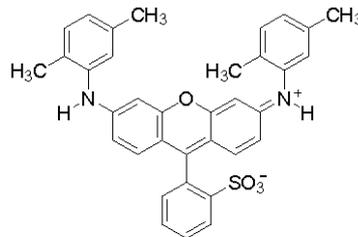
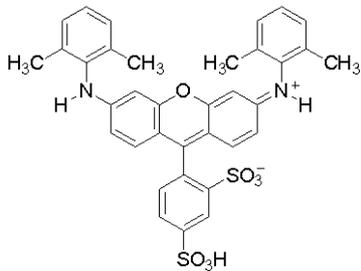
【化9】



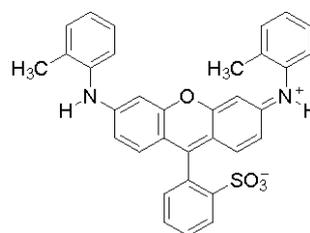
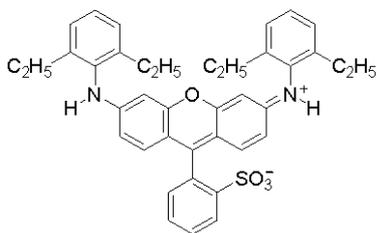
10



20



30



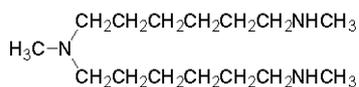
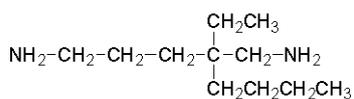
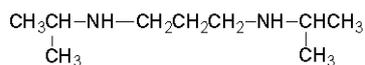
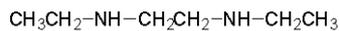
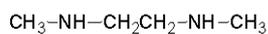
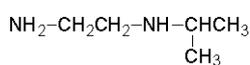
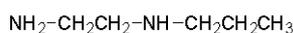
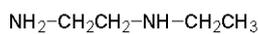
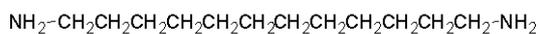
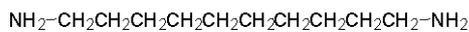
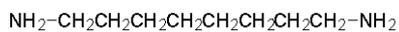
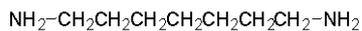
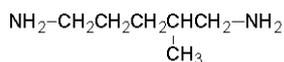
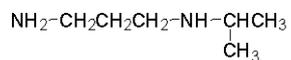
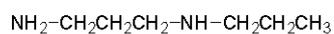
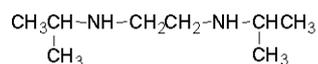
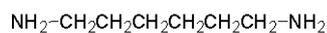
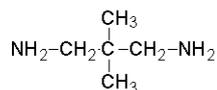
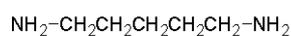
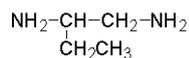
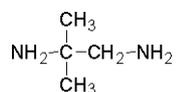
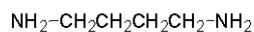
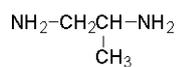
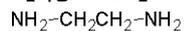
【0080】

以下に一般式(4)で表される化合物の具体例を挙げるが、本発明は、これら具体例に

40

限定されるわけではない。

【化 1 0】



【 0 0 8 1】

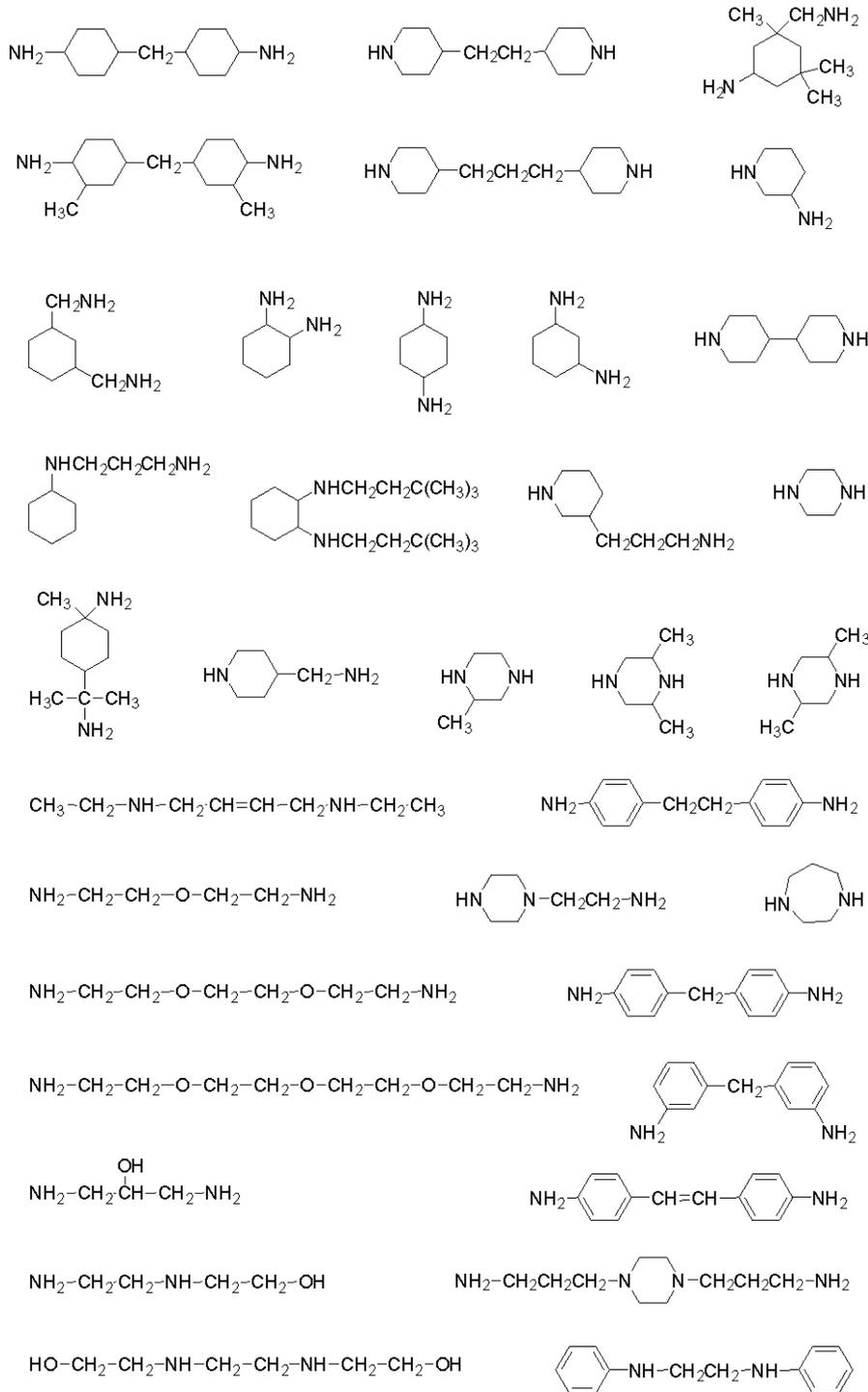
10

20

30

40

【化 1 1】



10

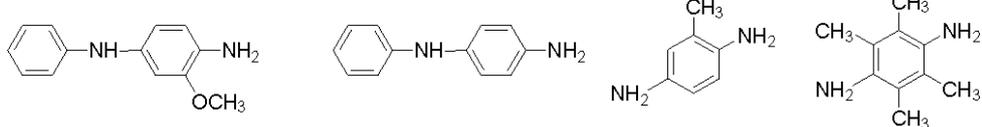
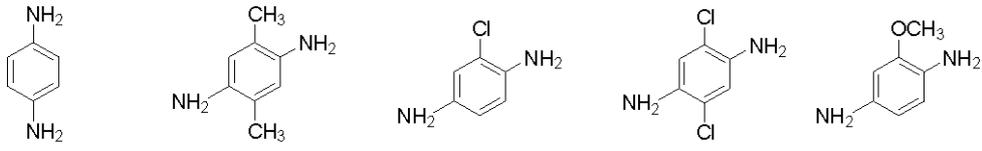
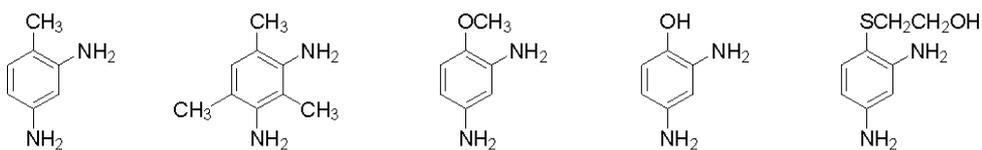
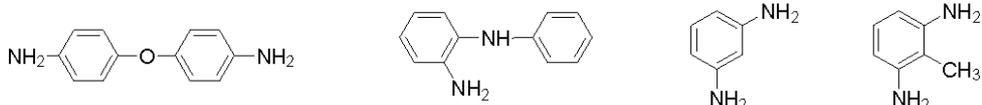
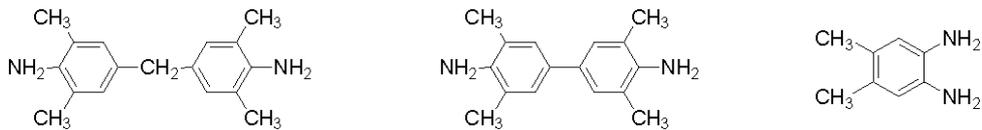
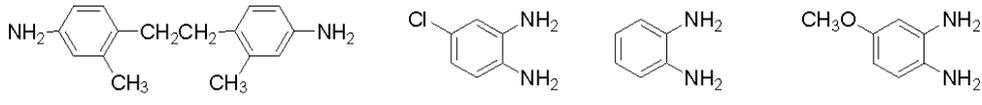
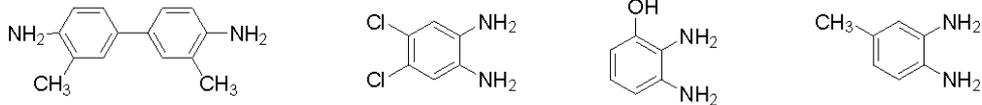
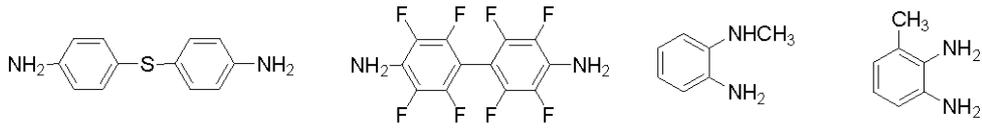
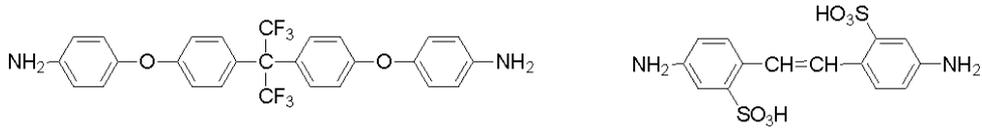
20

30

【 0 0 8 2 】

40

【化 1 2】



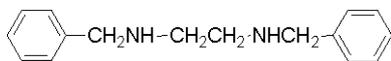
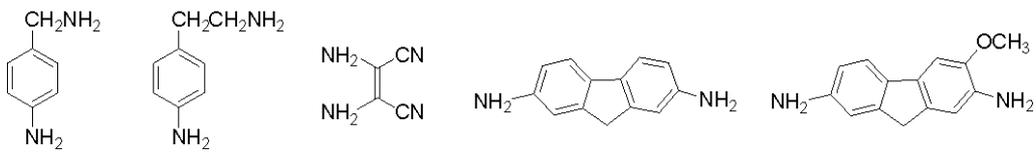
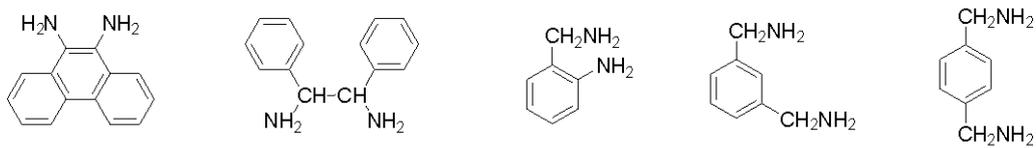
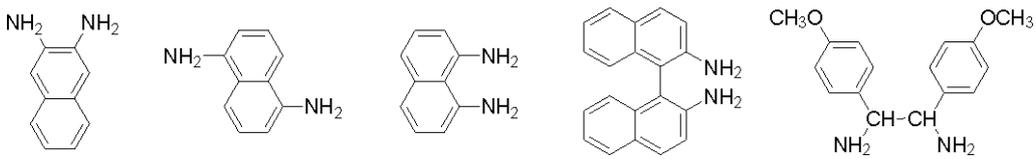
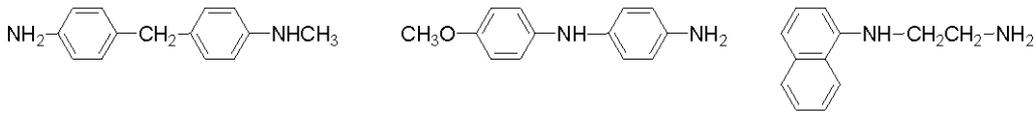
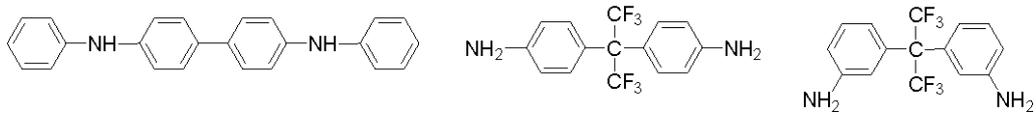
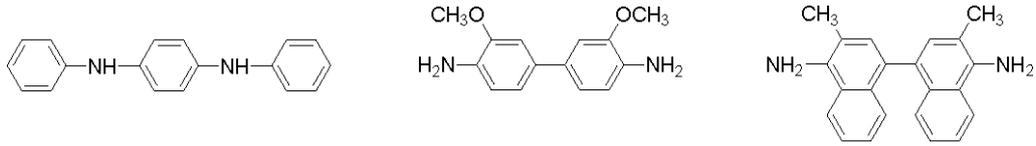
【 0 0 8 3 】

10

20

30

【化 1 3】



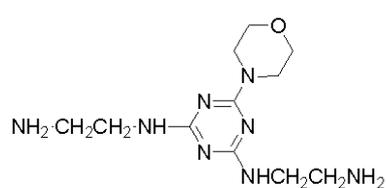
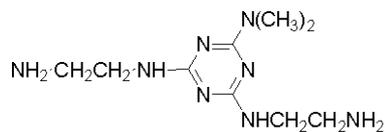
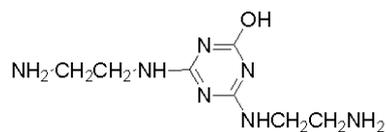
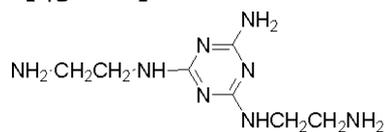
【 0 0 8 4 】

10

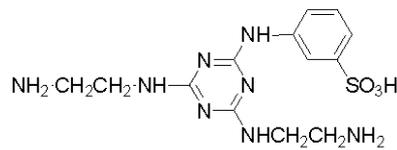
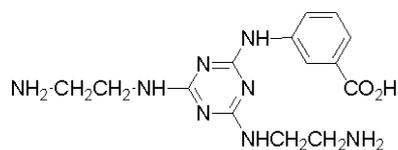
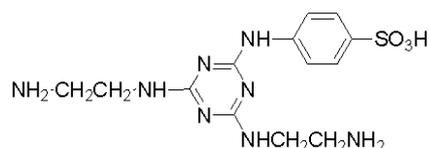
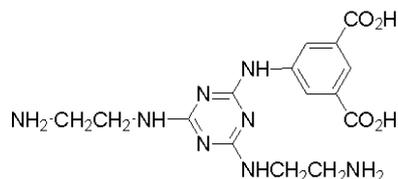
20

30

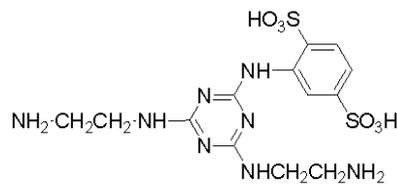
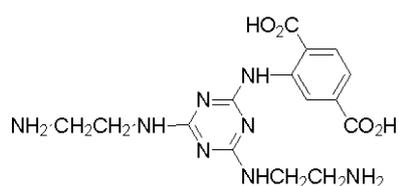
【化 1 4】



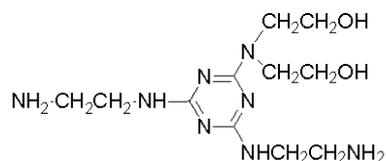
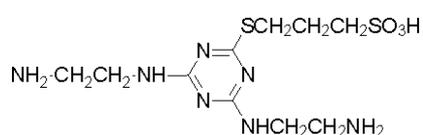
10



20



30



【 0 0 8 5】

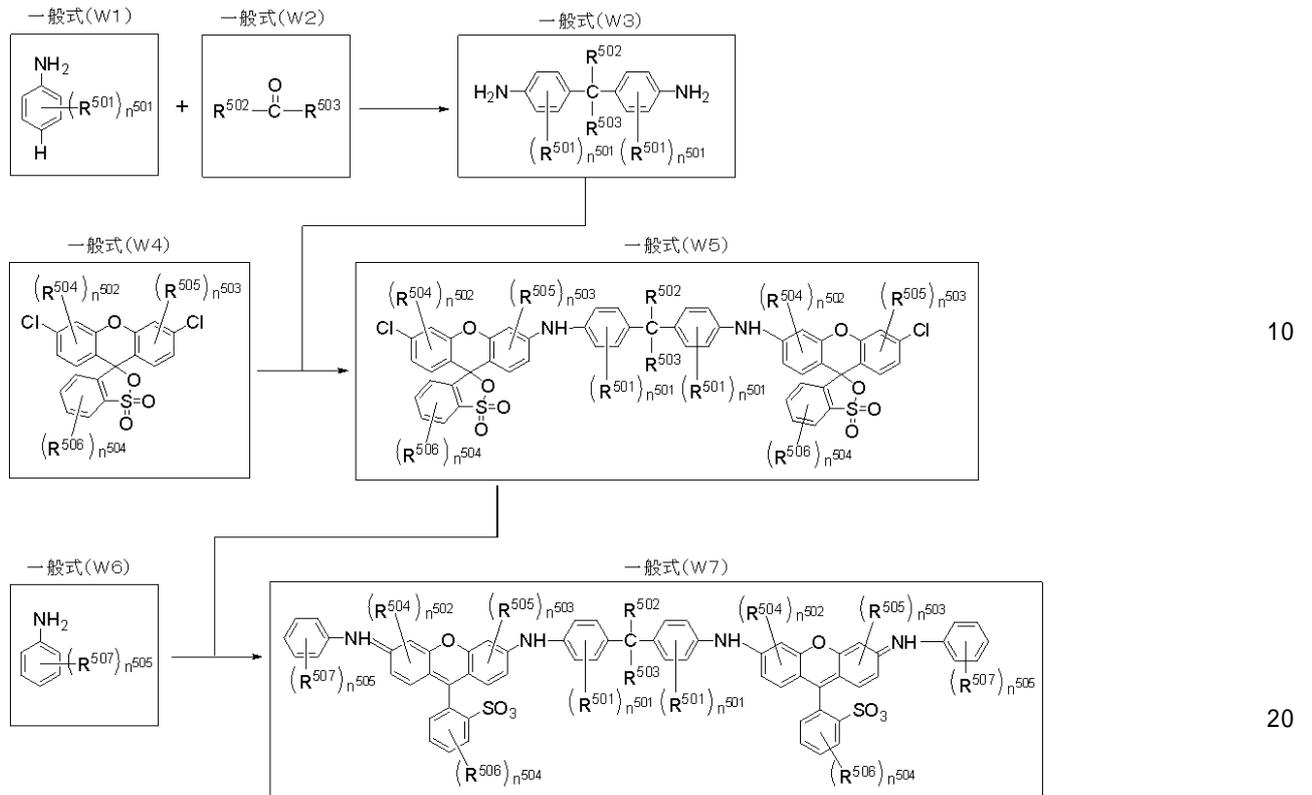
本発明の製造方法に関して説明するが、本発明のコンセプトは、一般式(2)で表されるキサンテン系化合物を連結基を介して多量化することにより得られるため、以下記載の製造方法になんら限定されるわけではない。

【 0 0 8 6】

(1) キサンテン化合物のアミノ基部分からメチレンを介して連結する方法

40

【化15】



【0087】

一般式(W1)中、 R^{501} は置換基を表し、 n^{501} は0~4の整数を表す。 n^{501} が2以上の場合、複数の R^{501} は同じであっても異なってもよい。

【0088】

一般式(W2)中、 R^{502} 及び R^{503} は水素原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換または無置換のヘテロ環基を表す。但し、 R^{502} と R^{503} が同時に水素原子であることはない。

30

【0089】

一般式(W3)中、 R^{501} 、 R^{502} 、 R^{503} 及び n^{501} は一般式(W1)及び(W2)における R^{501} 、 R^{502} 、 R^{503} 及び n^{501} と同義である。

【0090】

一般式(W4)中、 R^{504} 、 R^{505} 及び R^{506} は置換基を表し、 n^{502} 及び n^{503} は0~3の整数を表し、 n^{504} は0~4の整数を表す。 n^{502} 、 n^{503} 又は/及び n^{504} がそれぞれ独立に2以上である場合、複数の R^{504} 、 R^{505} 又は/及び R^{506} は同じであっても異なってもよい。

【0091】

一般式(W5)中、 R^{501} 、 R^{502} 、 R^{503} 、 R^{504} 、 R^{505} 、 R^{506} 、 n^{501} 、 n^{502} 、 n^{503} 及び n^{504} は、一般式(W1)、(W2)及び(W4)における R^{501} 、 R^{502} 、 R^{503} 、 R^{504} 、 R^{505} 、 R^{506} 、 n^{501} 、 n^{502} 、 n^{503} 及び n^{504} と同義である。

40

【0092】

一般式(W6)中、 R^{507} は置換基を表し、 n^{505} は0~5の整数を表す。 n^{505} が2以上の場合、複数の R^{507} は同じであっても異なってもよい。

【0093】

一般式(W7)中、 R^{501} 、 R^{502} 、 R^{503} 、 R^{504} 、 R^{505} 、 R^{506} 、 R^{507} 、 n^{501} 、 n^{502} 、 n^{503} 、 n^{504} 及び n^{505} は、一般式(W1)、(W2)、(W4)及び(W6)における R^{501} 、 R^{502} 、 R^{503} 、 R^{504} 、 R

50

505、R506、R507、n501、n502、n503、n504及びn505と同義である。

【0094】

一般式(W1)で表される化合物2モルと、一般式(W2)で表される化合物1モルをS強酸存在下で加熱攪拌することで、一般式(W3)で表される化合物を得ることができる。

一般式(W3)で表される化合物1モルと、一般式(W4)で表される化合物1モルを塩化アルミニウムとともに加熱攪拌することで、一般式(W5)で表される化合物を得ることができる。

一般式(W5)で表される化合物1モルと、一般式(W6)で表される化合物2モル以上を、塩化亜鉛とともに加熱攪拌することで、一般式(W7)で表される本発明の一般式(1)に相当する化合物を得ることができる。

10

【0095】

(W1)で表される化合物は、試薬として入手することが可能である(例えば、アルドリッチ社製、カタログ番号D146005など)。

(W2)で表される化合物は、試薬として入手することが可能である(例えば、シグマ/アルドリッチ社製、カタログ番号227048など)。

(W4)で表される化合物は、Journal of the American Chemical Society 46巻1899頁(1924年)記載の方法で合成することができる。

20

(W5)で表される化合物は、試薬として入手することが可能である(例えば、アルドリッチ社製、カタログ番号D146005など)。

【0096】

なお、本発明の化合物をインクジェット用途などの水性インクとして使用するために必要な水溶性を付与するために、さらに一般式(W7)で表される化合物をスルホン化などの後反応を行うことが好ましい。この製造方法の詳細は実施例にて例示する。

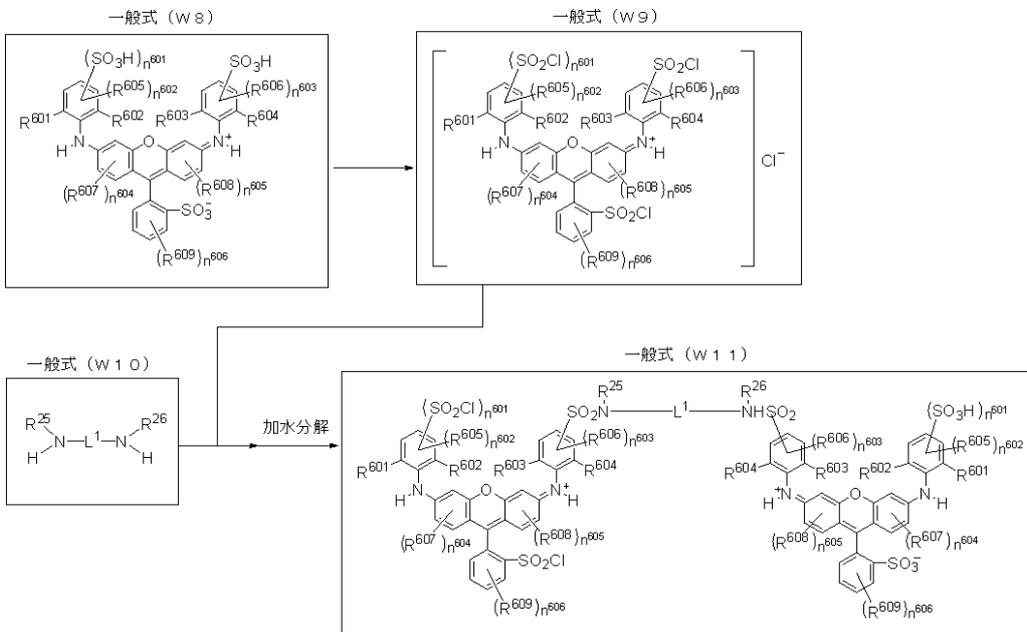
【0097】

(2)スルホ基を有するキサンテン化合物に関して、スルホ基をクロロスルホン基に変換した後に、多価アミン等と反応させる方法

【0098】

【化16】

30



40

【0099】

50

一般式(W8)中、 R^{601} 、 R^{602} 、 R^{603} 及び R^{604} は水素原子又は置換基を表し、 R^{605} 、 R^{606} 、 R^{607} 、 R^{608} 及び R^{609} は置換基を表し、 n^{601} は0~1の整数を表し、 n^{602} 及び n^{603} は0~3の整数を表し、 n^{604} 及び n^{605} は0~3の整数を表し、 n^{606} は0~4の整数を表す。 n^{602} 、 n^{603} 、 n^{604} 及び/又は n^{605} が2以上の場合、複数の R^{605} 、 R^{606} 、 R^{607} 、 R^{608} 及び/又は R^{609} は同じであっても異なってもよい。

【0100】

一般式(W9)中、 R^{601} 、 R^{602} 、 R^{603} 、 R^{604} 、 R^{605} 、 R^{606} 、 R^{607} 、 R^{608} 、 R^{609} 、 n^{601} 、 n^{602} 、 n^{603} は、 n^{604} 、 n^{605} 及び n^{606} は、一般式(W8)の R^{601} 、 R^{602} 、 R^{603} 、 R^{604} 、 R^{605} 、 R^{606} 、 R^{607} 、 R^{608} 、 R^{609} 、 n^{601} 、 n^{602} 、 n^{603} は、 n^{604} 、 n^{605} 及び n^{606} と同義である。

10

【0101】

一般式(W10)中、 R^{25} 、 R^{26} 及び L^1 は、一般式(4)の R^{25} 、 R^{26} 及び L^1 と同義である。

【0102】

一般式(W11)中、 R^{601} 、 R^{602} 、 R^{603} 、 R^{604} 、 R^{605} 、 R^{606} 、 R^{607} 、 R^{608} 、 R^{609} 、 n^{601} 、 n^{602} 、 n^{603} は、 n^{604} 、 n^{605} 、 n^{606} 、 R^{25} 、 R^{26} 及び L^1 は一般式(W8)及び一般式(4)中の R^{601} 、 R^{602} 、 R^{603} 、 R^{604} 、 R^{605} 、 R^{606} 、 R^{607} 、 R^{608} 、 R^{609} 、 n^{601} 、 n^{602} 、 n^{603} は、 n^{604} 、 n^{605} 、 n^{606} 、 R^{25} 、 R^{26} 及び L^1 と同義である。

20

【0103】

一般式(W8)で表される化合物は、試薬として入手することが可能である(例えば、中外化成製、商品名CHUGAI AMINOL FAST PINKRなど)。

一般式(W10)で表される化合物は、試薬として入手することが可能である(例えば、アルドリッチ製、カタログ番号D25206)。

【0104】

一般式(W8)で表される化合物を、オキシ塩化リン又は塩化チオニルなどのクロロ化剤を用いて、酸塩化物に変換することで、一般式(W9)を得ることができる。

30

一般式(W9)で表される化合物と一般式(W10)で表される化合物を任意の比率(好ましくはモル比2:1)で反応させ、未反応のスルホニルクロライドをアルカリによって加水分解することで、一般式(W11)で表される代表構造とするような混合物として、本発明の一般式(1)で表される化合物を得ることができる。

【0105】

一般式(W11)で表される代表構造に関して、説明する。キサンテン骨格と連結基との結合部位は、一般式(W8)として用いたキサンテン化合物のスルホン酸もしくはスルホネート部位であり、反応の選択性はない。

一般式(W9)で表される化合物と一般式(W10)で表される化合物を反応させて得られる化合物の加水分解により得られる混合物に含まれる形態としては、2量体はもとより、3量体、4量体などのオリゴマーが挙げられる。このような多量体(オリゴマー)は、直線状、枝分かれ状、環状、及びそれらの組み合わせの形状をとりうる。

40

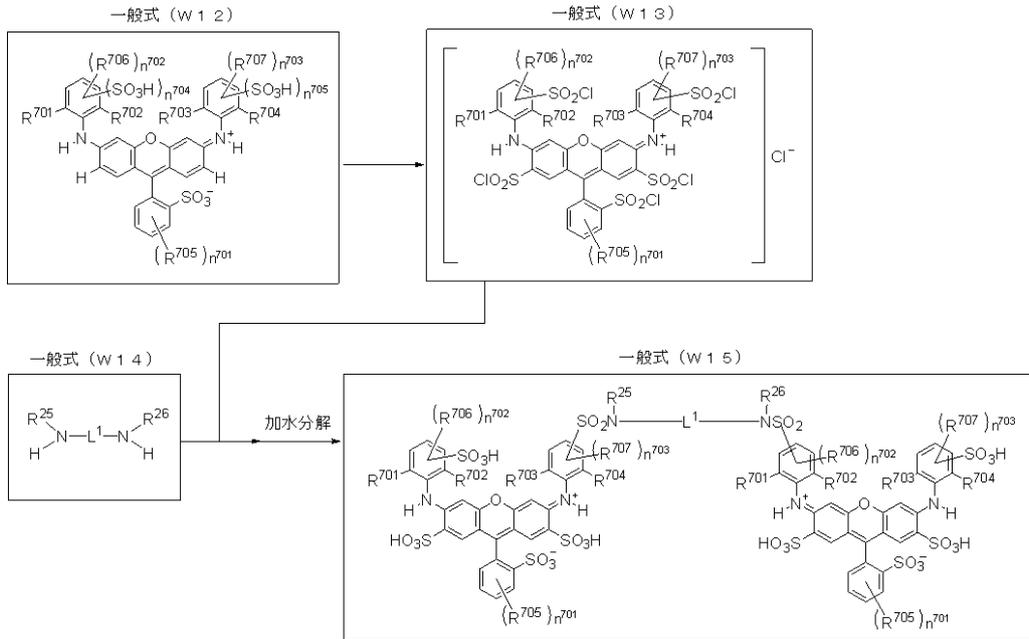
なお本明細書中では、これらを一般式(W11)で表される代表構造を用いて示しているが、このような混合物を含んでいることを示している。

【0106】

(3)キサンテン化合物に関して、直接クロロスルホニル化を実施した後に、多価アミンと反応させる方法

【0107】

【化 17】



10

【0108】

一般式 (W12) 中、 R^{701} 、 R^{702} 、 R^{703} 及び R^{704} はそれぞれ独立に素原子又は置換基を表し、 R^{705} 、 R^{706} 及び R^{707} は置換基を表し、 n^{701} は 0 ~ 4 の整数を表し、 n^{702} 及び n^{703} はそれぞれ独立に 0 ~ 2 の整数を表し、 n^{704} 及び n^{705} はそれぞれ独立に 0 ~ 1 の整数を表す。 n^{701} 、 n^{702} 及び / 又は n^{703} がそれぞれ独立に 2 以上である場合は、複数の R^{705} 、 R^{706} 及び / 又は R^{707} は同じであっても異なってもよい。

20

【0109】

一般式 (W13) 中、 R^{701} 、 R^{702} 、 R^{703} 、 R^{704} 、 R^{705} 、 R^{706} 、 R^{707} 及び n^{701} 、 n^{702} 及び n^{703} は、一般式 (W12) の R^{701} 、 R^{702} 、 R^{703} 、 R^{704} 、 R^{705} 、 R^{706} 、 R^{707} 、 n^{701} 、 n^{702} 及び n^{703} と同義である。

30

【0110】

一般式 (W14) 中、 R^{25} 、 R^{26} 及び L^1 は、一般式 (4) の R^{25} 、 R^{26} 及び L^1 と同義である。

【0111】

一般式 (W15) 中、 R^{701} 、 R^{702} 、 R^{703} 、 R^{704} 、 R^{705} 、 R^{706} 、 R^{707} 及び n^{701} 、 n^{702} 、 n^{703} 、 R^{25} 、 R^{26} 及び L^1 は、一般式 (W12) 及び一般式 (4) の R^{701} 、 R^{702} 、 R^{703} 、 R^{704} 、 R^{705} 、 R^{706} 、 R^{707} 、 n^{701} 、 n^{702} 、 n^{703} 、 R^{25} 、 R^{26} 及び L^1 と同義である。

40

【0112】

一般式 (W12) で表される化合物は、試薬として入手することが可能である (例えば、中外化成製、商品名 CHUGAI AMINOL FAST PINKR など)。

一般式 (W14) で表される化合物は、試薬として入手することが可能である (例えば、アルドリッチ製、カタログ番号 D25206)。

【0113】

一般式 (W12) で表される化合物を、クロルスルホン酸を用いてクロルスルホニル化することによって一般式 (W13) で表される化合物を得ることができる。

一般式 (W13) で表される化合物と一般式 (W14) で表される化合物を任意の比率 (好ましくはモル比 2 : 1) で反応させ、未反応のスルホニルクロライドをアルカリによって加水分解することで、一般式 (W15) で表される代表構造とするような混合物とし

50

て、本発明の一般式(1)で表される化合物を得ることができる。

【0114】

一般式(W15)で表される代表構造に関して、説明する。キサンテン骨格と連結基との結合部位は、一般式(W13)のキサンテン化合物のスルニルクロリド部位であり、反応の選択性はない。

一般式(W13)で表される化合物と一般式(W14)で表される化合物を反応させて得られる化合物の加水分解により得られる混合物に含まれる形態としては、2量体はもとより、3量体、4量体などのオリゴマーが挙げられる。このような多量体(オリゴマー)は、直線状、枝分かれ状、環状、及びそれらの組み合わせの形状をとりうる。

なお本明細書中では、これらを一般式(W15)で表される代表構造を用いて示しているが、このような混合物を含んでいることを示している。

10

【0115】

以下、一般式(1)で表される本発明の化合物の具体例(代表構造)を挙げるが、本発明は、これら具体例に限定されるわけではない。

【0116】

【表 1】

表 1

例示 化合物	構造式
1	
2	
3	
4	
5	
6	

10

20

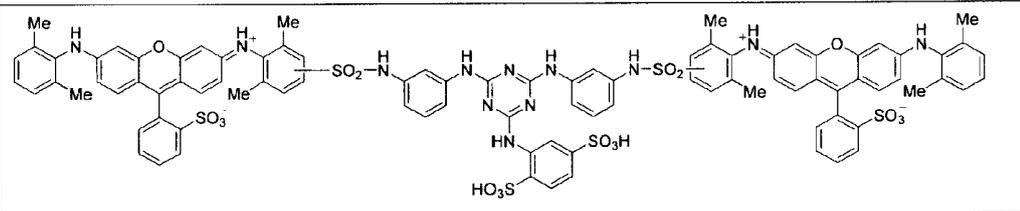
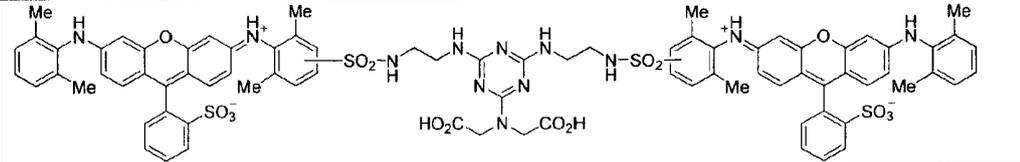
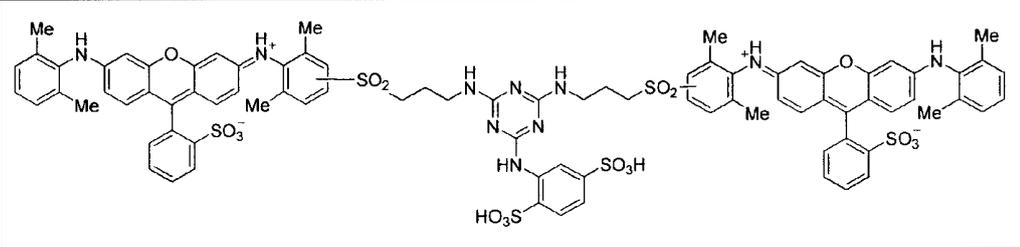
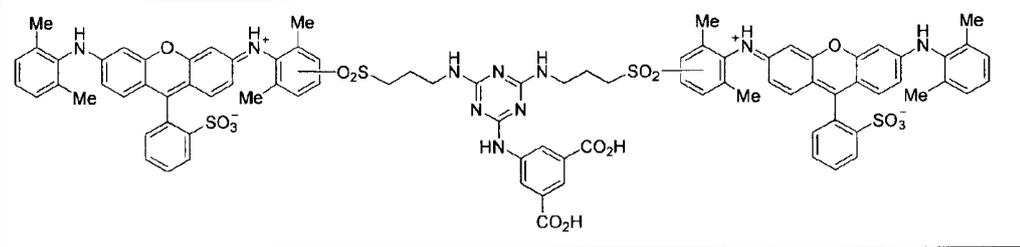
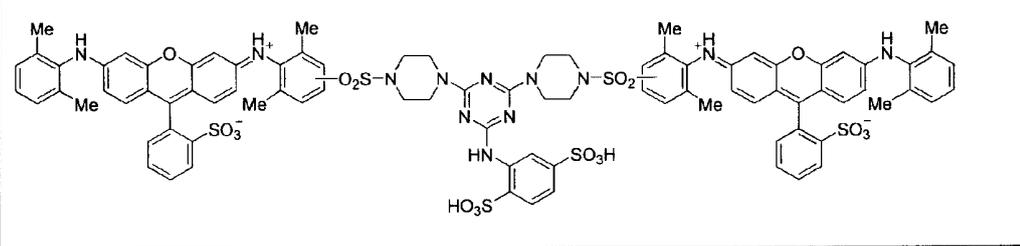
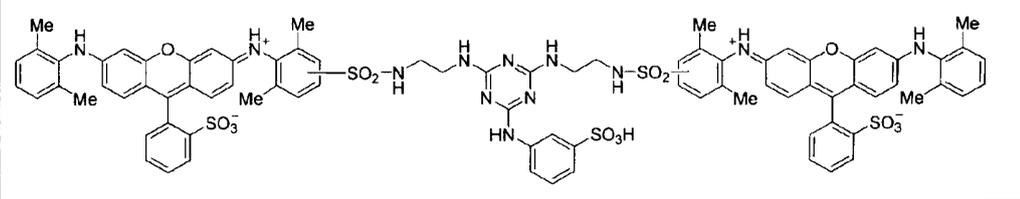
30

40

【 0 1 1 7 】

【表 2】

表 2

例示 化合物	構造式
7	
8	
9	
10	
11	
12	

10

20

30

40

【 0 1 1 8 】

【表 3】

表 3

例示化合物	構造式
1 3	
1 4	
1 5	
1 6	
1 7	
1 8	

10

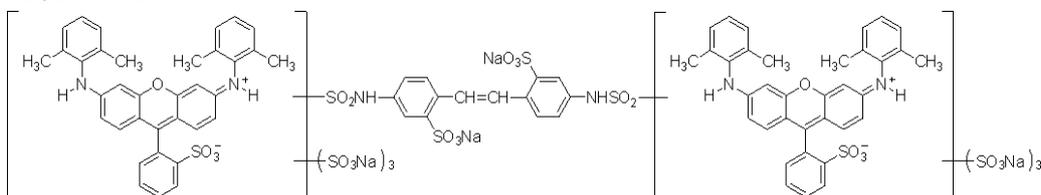
20

30

【 0 1 1 9 】

例示化合物 1 - 1 : 化合物 A (2 モル) と 4 , 4 ' - ジアミノスチルベン - 2 , 2 ' - ジスルホン酸 (1 モル) との比率で反応させた後に、未反応のスルホニル = クロリドを水酸化ナトリウムで加水分解し得られる、下記構造を含む反応混合物

【 化 1 8 】



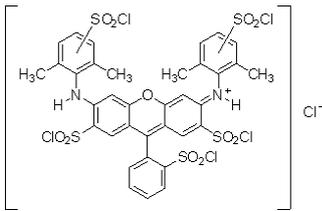
【 0 1 2 0 】

40

50

化合物 A :

【化 1 9】

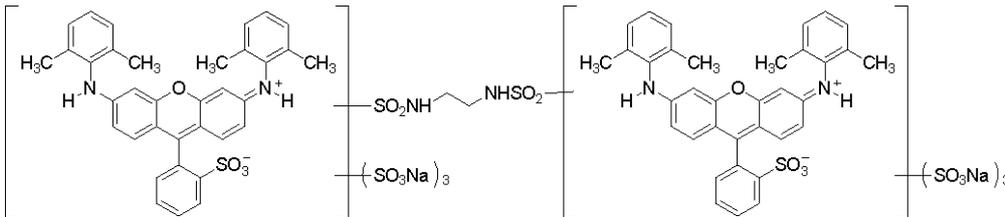


【 0 1 2 1】

例示化合物 1 - 2 : 化合物 A (2 モル) とエチレンジアミン (1 モル) との比率で反応させた後に、未反応のスルホニル = クロリドを水酸化ナトリウムで加水分解し得られる、下記構造を含む反応混合物

10

【化 2 0】

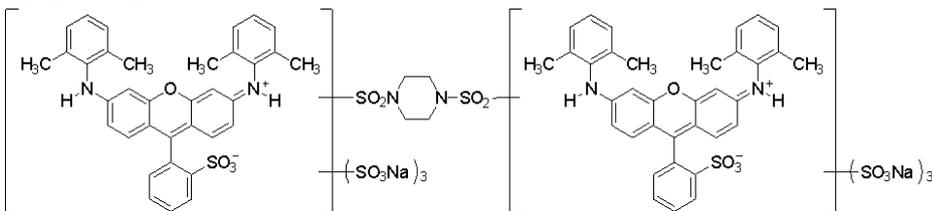


【 0 1 2 2】

例示化合物 1 - 3 : 化合物 A (2 モル) とピペラジン (1 モル) との比率で反応させた後に、未反応のスルホニル = クロリドを水酸化ナトリウムで加水分解し得られる、下記構造を含む反応混合物

20

【化 2 1】

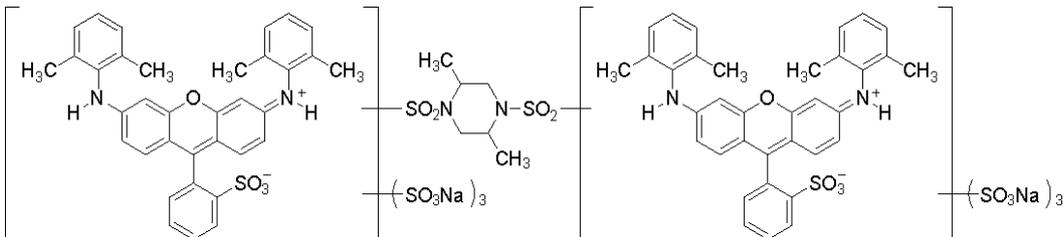


30

【 0 1 2 3】

例示化合物 1 - 4 : 化合物 A (2 モル) と 2 , 5 - ジメチルピペラジン (1 モル) との比率で反応させた後に、未反応のスルホニル = クロリドを水酸化ナトリウムで加水分解し得られる、下記構造を含む反応混合物

【化 2 2】

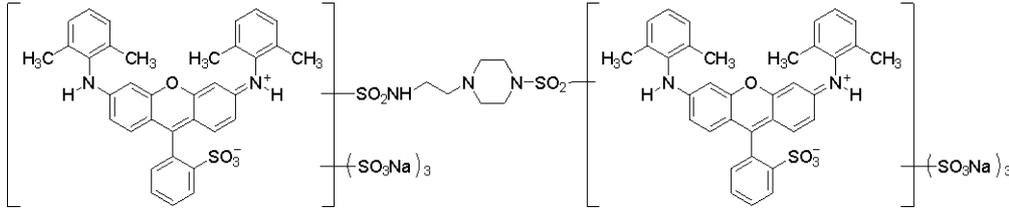


40

【 0 1 2 4】

例示化合物 1 - 5 : 化合物 A (2 モル) と 1 - (2 - アミノエチル) ピペラジン (1 モル) との比率で反応させた後に、未反応のスルホニル = クロリドを水酸化ナトリウムで加水分解し得られる、下記構造を含む反応混合物

【化 2 3】

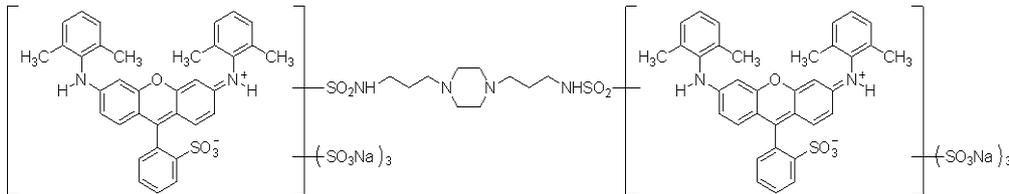


【 0 1 2 5】

例示化合物 1 - 6 : 化合物 A (2 モル) と 1 , 4 - ビス (3 - アミノプロピル) ピペラジン (1 モル) との比率で反応させた後に、未反応のスルホニル = クロリドを水酸化ナトリウムで加水分解し得られる、下記構造を含む反応混合物

10

【化 2 4】

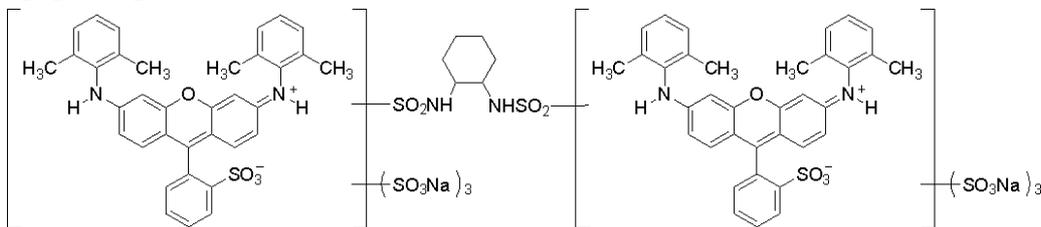


【 0 1 2 6】

例示化合物 1 - 7 : 化合物 A (2 モル) と 1 , 2 - シクロヘキサンジアミン (1 モル) との比率で反応させた後に、未反応のスルホニル = クロリドを水酸化ナトリウムで加水分解し得られる、下記構造を含む反応混合物

20

【化 2 5】

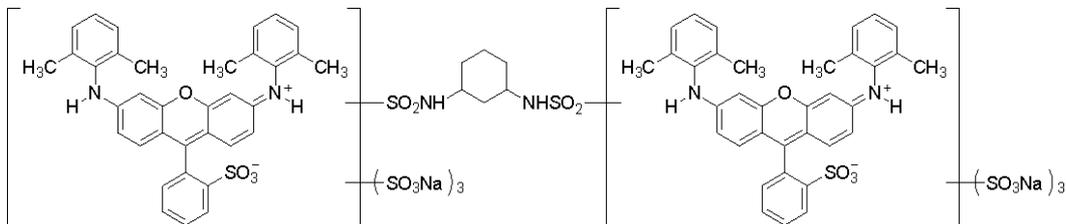


【 0 1 2 7】

例示化合物 1 - 8 : 化合物 A (2 モル) と 1 , 3 - シクロヘキサンジアミン (1 モル) との比率で反応させた後に、未反応のスルホニル = クロリドを水酸化ナトリウムで加水分解し得られる、下記構造を含む反応混合物

30

【化 2 6】

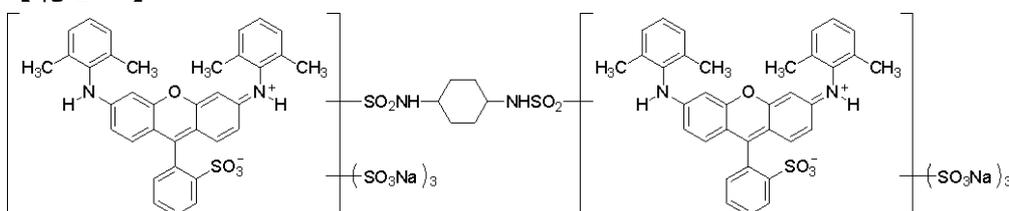


【 0 1 2 8】

例示化合物 1 - 9 : 化合物 A (2 モル) と 1 , 4 - シクロヘキサンジアミン (1 モル) との比率で反応させた後に、未反応のスルホニル = クロリドを水酸化ナトリウムで加水分解し得られる、下記構造を含む反応混合物

40

【化 2 7】

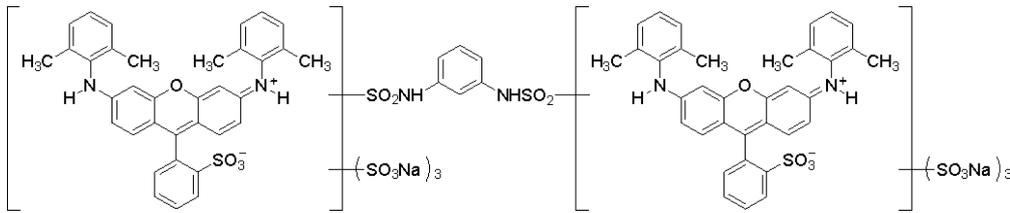


50

【0129】

例示化合物 1 - 10 : 化合物 A (2 モル) と m - フェニレンジアミン (1 モル) との比率で反応させた後に、未反応のスルホニル = クロリドを水酸化ナトリウムで加水分解し得られる、下記構造を含む反応混合物

【化 28】

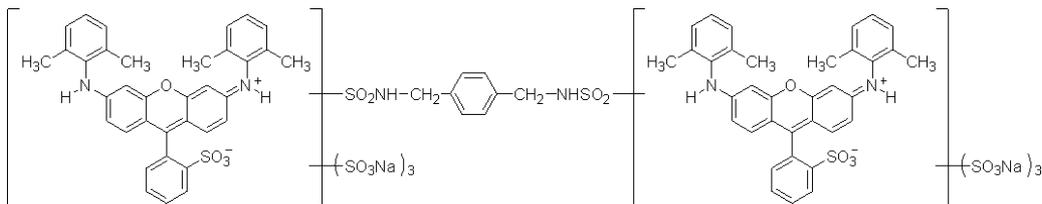


10

【0130】

例示化合物 1 - 11 : 化合物 A (2 モル) と p - キシリレンジアミン (1 モル) との比率で反応させた後に、未反応のスルホニル = クロリドを水酸化ナトリウムで加水分解し得られる、下記構造を含む反応混合物

【化 29】

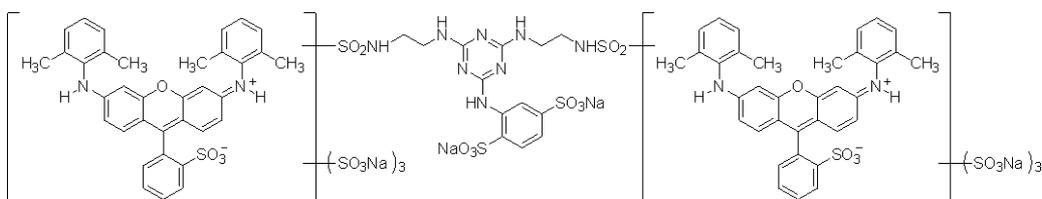


20

【0131】

例示化合物 1 - 12 : 化合物 A (2 モル) と 4 , 6 - ジ (2 - アミノエチルアミノ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イルアミノベンゼン - 2 , 5 - ジスルホン酸ジナトリウム (1 モル) との比率で反応させた後に、未反応のスルホニル = クロリドを水酸化ナトリウムで加水分解し得られる、下記構造を含む反応混合物

【化 30】

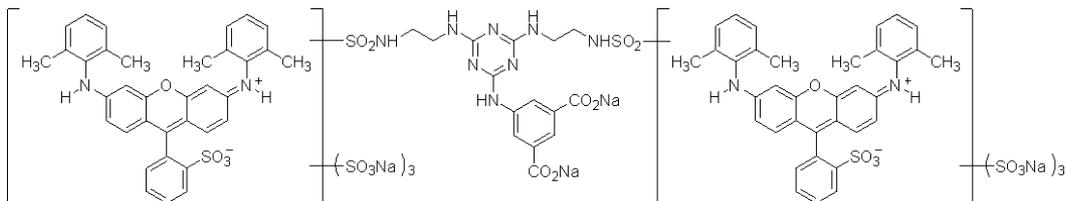


30

【0132】

例示化合物 1 - 13 : 化合物 A (2 モル) と 4 , 6 - ジ (2 - アミノエチルアミノ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イルアミノイソフタル酸ジナトリウム (1 モル) との比率で反応させた後に、未反応のスルホニル = クロリドを水酸化ナトリウムで加水分解し得られる、下記構造を含む反応混合物

【化 31】



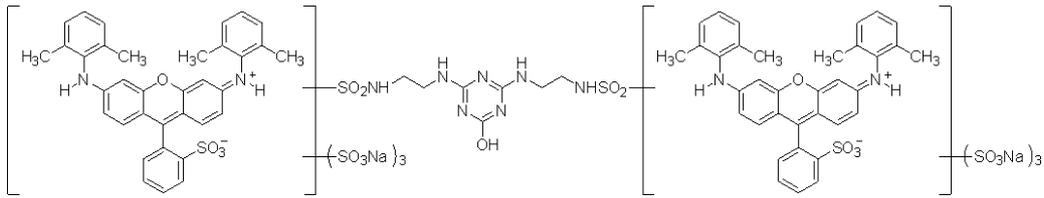
40

【0133】

例示化合物 1 - 14 : 化合物 A (2 モル) と 4 , 6 - ジ (2 - アミノエチルアミノ) - 2 - ヒドロキシ - 1 , 3 , 5 - トリアジン (1 モル) との比率で反応させた後に、未反応のスルホニル = クロリドを水酸化ナトリウムで加水分解し得られる、下記構造を含む反応混合物

50

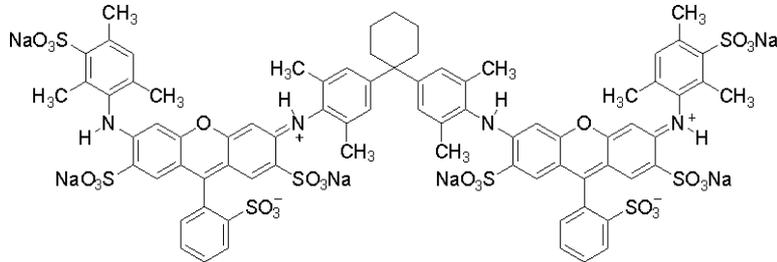
【化32】



【0134】

例示化合物 1 - 15 :

【化33】

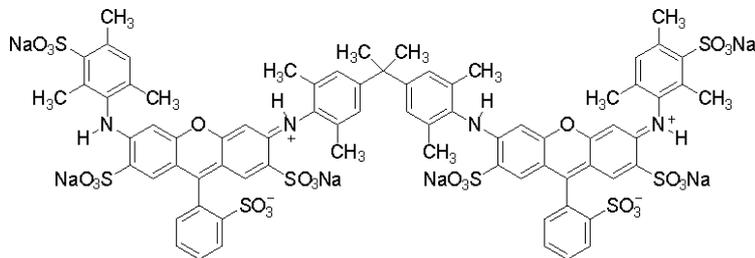


10

【0135】

例示化合物 1 - 16 :

【化34】



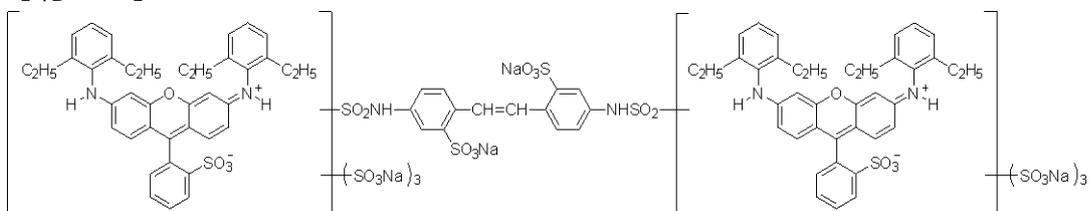
20

【0136】

例示化合物 1 - 17 : 化合物 B (2 モル) と 4, 4' - ジアミノスチルベン - 2, 2' - ジスルホン酸 (1 モル) との比率で反応させた後に、未反応のスルホニル = クロリドを水酸化ナトリウムで加水分解し得られる、下記構造を含む反応混合物

30

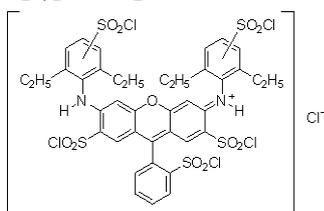
【化35】



【0137】

化合物 B

【化36】



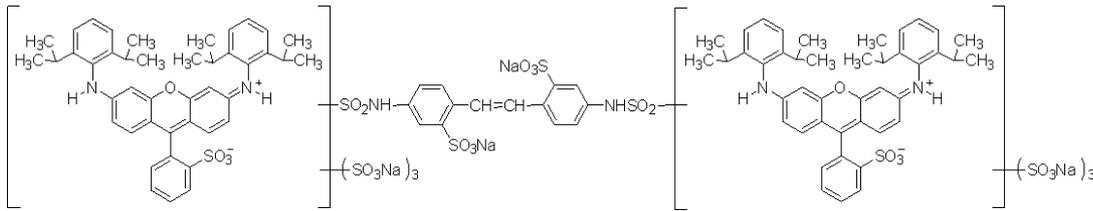
40

【0138】

例示化合物 1 - 18 : 化合物 C (2 モル) と 4, 4' - ジアミノスチルベン - 2, 2' - ジスルホン酸 (1 モル) との比率で反応させた後に、未反応のスルホニル = クロリドを水酸化ナトリウムで加水分解し得られる、下記構造を含む反応混合物

50

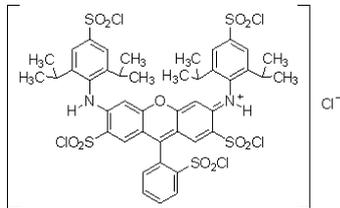
【化37】



【0139】

化合物C

【化38】



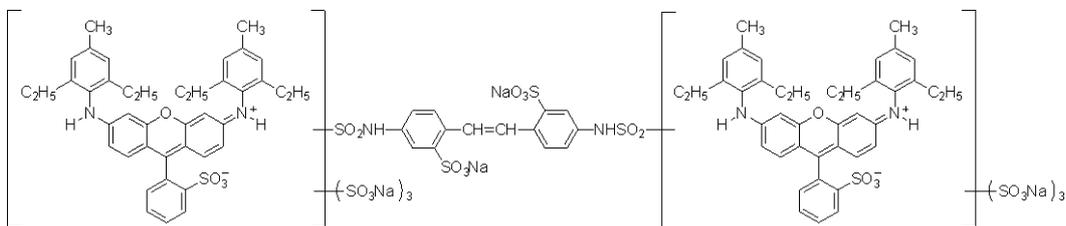
10

【0140】

例示化合物 1 - 19 : 化合物D (2モル) と 4,4'-ジアミノスチルベン - 2,2'-ジスルホン酸 (1モル) との比率で反応させた後に、未反応のスルホニル = クロリドを水酸化ナトリウムで加水分解し得られる、下記構造を含む反応混合物

20

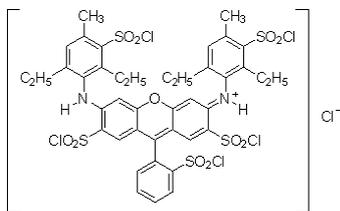
【化39】



【0141】

化合物D

【化40】



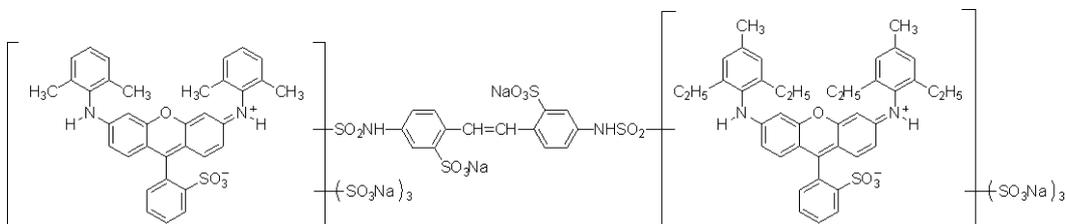
30

【0142】

例示化合物 1 - 20 : 化合物A (1モル) と、化合物B (1モル) と、4,4'-ジアミノスチルベン - 2,2'-ジスルホン酸 (1モル) との比率で反応させた後に、未反応のスルホニル = クロリドを水酸化ナトリウムで加水分解し得られる、下記構造を含む反応混合物

40

【化41】



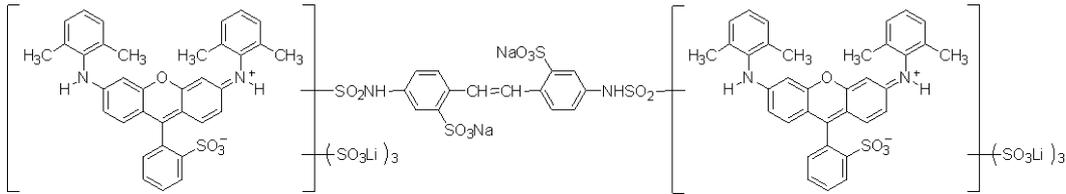
【0143】

例示化合物 1 - 21 : 化合物A (2モル) と 4,4'-ジアミノスチルベン - 2,2'

50

’ - ジスルホン酸（１モル）との比率で反応させた後に、未反応のスルホニル＝クロリドを水酸化リチウムで加水分解し得られる、下記構造を含む反応混合物

【化４２】

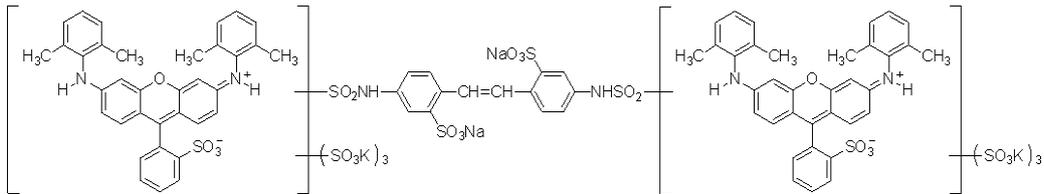


【０１４４】

例示化合物 1 - 2 2 : 化合物 A (2 モル) と 4 , 4 ' - ジアミノスチルベン - 2 , 2 ' - ジスルホン酸 (1 モル) との比率で反応させた後に、未反応のスルホニル＝クロリドを水酸化カリウムで加水分解し得られる、下記構造を含む反応混合物

10

【化４３】

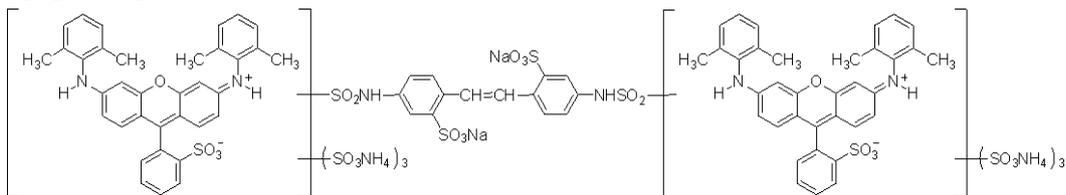


【０１４５】

例示化合物 1 - 2 3 : 化合物 A (2 モル) と 4 , 4 ' - ジアミノスチルベン - 2 , 2 ' - ジスルホン酸 (1 モル) との比率で反応させた後に、未反応のスルホニル＝クロリドを水酸化ナトリウムで加水分解し、イオン交換樹脂を用いてアンモニウム塩に変換することで得られる、下記構造を含む反応混合物

20

【化４４】

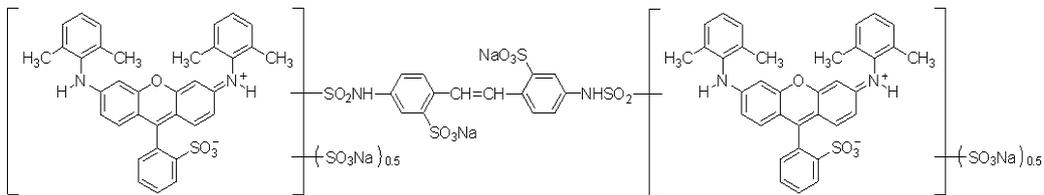


【０１４６】

30

例示化合物 1 - 2 4 : 化合物 E (2 モル) と 4 , 4 ' - ジアミノスチルベン - 2 , 2 ' - ジスルホン酸 (1 モル) との比率で反応させた後に、未反応のスルホニル＝クロリドを水酸化ナトリウムで加水分解し得られる、下記構造を含む反応混合物

【化４５】

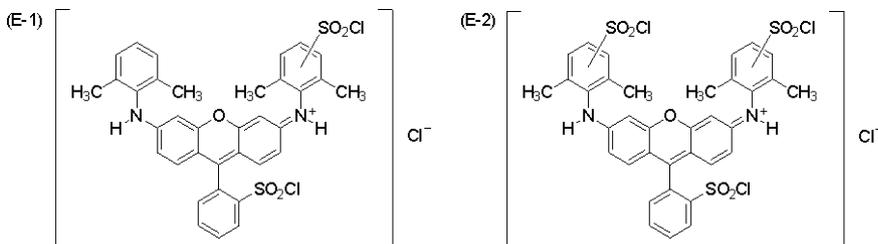


【０１４７】

40

化合物 E : 化合物 E 1 と E 2 の約 1 : 1 混合物

【化４６】

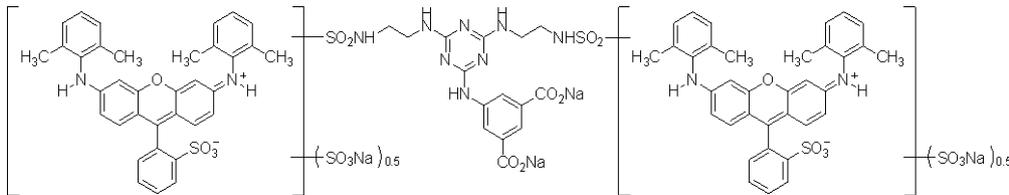


【０１４８】

50

例示化合物 1 - 25 : 化合物 E (2 モル) と 4 , 6 - ジ (2 - アミノエチルアミノ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イルアミノイソフタル酸ジナトリウム (1 モル) との比率で反応させた後に、未反応のスルホニル = クロリドを水酸化ナトリウムで加水分解し得られる、下記構造を含む反応混合物

【化 4 7】



【 0 1 4 9】

〔着色組成物〕

本発明の着色組成物は、少なくとも一種の本発明の上記一般式 (1) で表される化合物を含有する。本発明の着色組成物は、媒体を含有させることができるが、媒体として溶媒を用いた場合は特にインクジェット記録用インクとして好適である。本発明の着色組成物は、媒体として、親油性媒体や水性媒体を用いて、それらの中に、本発明の化合物を溶解及び/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、水性媒体を用いる場合である。本発明の着色組成物には、媒体を除いたインク用組成物も含まれる。

【 0 1 5 0】

本発明において、着色組成物中に含まれる本発明の化合物の含有量は、用いられる一般式 (1) における置換基の種類、及び着色組成物を製造するために用いる溶媒成分の種類等により決められるが、着色組成物中の一般式 (1) で表される化合物又はその塩の含有量が、着色組成物の総質量に対して 1 ~ 10 質量%含まれることが好ましく、2 ~ 6 質量%含まれることが更に好ましい。

【 0 1 5 1】

着色組成物中に含まれる一般式 (1) で表される化合物の含有量を 1 質量%以上にするこことで、印刷したときの記録媒体上におけるインクの発色性を良好にでき、かつ必要とされる画像濃度を確保できる。また、着色組成物中に含まれる一般式 (1) で表される化合物の合計量を 10 質量%以下にすることで、インクジェット記録方法に用いた場合に着色組成物の吐出性を良好にでき、しかもインクジェットノズルが目詰まりしにくい等の効果が得られる。

【 0 1 5 2】

本発明の着色組成物は、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しうる。その他の添加剤としては、後述のインクジェット記録用インクに使用しうる添加剤が挙げられる。

【 0 1 5 3】

〔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。

本発明は、本発明の着色組成物を含有するインクジェット記録用インクにも関する。

インクジェット記録用インクは、親油性媒体や水性媒体中に前記本発明の化合物 (混合物) 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、調製時に油相又は水相に添加してもよい。

【 0 1 5 4】

10

20

30

40

50

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。

【0155】

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。

10

【0156】

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。

20

【0157】

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。

30

【0158】

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。

40

【0159】

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

50

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 質量% 使用するのが好ましい。

【0160】

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 pH 6 ~ 10 と夏用に添加するのが好ましく、pH 7 ~ 10 となるように添加するのがより好ましい。

【0161】

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 ~ 70 mN/m が好ましい。さらに 25 ~ 60 mN/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 30 mPa·s 以下が好ましい。更に 20 mPa·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。

【0162】

消泡剤としては、フッ素系、シリコーン系化合物や 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。

【0163】

本発明の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 - 62370 号等の各公報に記載されるように、化合物と油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、前記本発明の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、DeBEE 2000 等）を使用することができる。上記のインクジェット記録用インクの調製方法については、先述の特許以外にも特開平 5 - 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。

【0164】

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

10

20

30

40

50

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。

10

20

【0165】

本発明のインクジェット記録用インク100質量部中は、前記本発明の化合物を0.2質量部以上10質量部以下含有するのが好ましく、1質量部以上6質量部以下含有するのがより好ましい。また、本発明のインクジェット用インクには、前記本発明の化合物とともに、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。

【0166】

本発明のインクジェット記録用インクは、粘度が30mPa・s以下であるのが好ましい。また、その表面張力は25mN/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。

30

【0167】

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。

【0168】

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、などを有するアリー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。

40

【0169】

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

50

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、オキソ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、キサントゲ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ができる。

【0170】

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、オキソノール染料、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、キサントゲ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ができる。

10

【0171】

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。

20

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ができる。

【0172】

[インクジェット記録方法]

本発明は、本発明の着色組成物又はインクジェット記録用インクを用いて、画像形成す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10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成する。

30

【0173】

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2000-363090号、同2000-315231号、同2000-354380号、同2000-343944号、同2000-268952号、同2000-299465号、同2000-297365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。

40

【0174】

以下に、本発明のインクを用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。

記録紙及び記録フィルムにおける支持体は、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙

50

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 of のいずれであってもよく、支持体の厚みは10～250 μm、坪量は10～250 g/m²が望ましい。

支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。更に支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体として、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。

【0175】

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。

【0176】

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することができる。

【0177】

インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

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

10

20

30

40

50

【 0 1 7 8 】

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。

【 0 1 7 9 】

耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダード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。

10

【 0 1 8 0 】

界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。なお、インク受容層は1層でも2層でもよい。

20

【 0 1 8 1 】

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

30

【 0 1 8 2 】

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。

40

【 0 1 8 3 】

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62-136648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に添加しても、カールを防

50

止することができる。

【0184】

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

10

【0185】

[カラーフィルター]

本発明は、前記一般式(1)で表される化合物を含有するカラーフィルターにも関する。

カラーフィルターの形成方法としては、初めにフォトレジストによりパターンを形成し、次いで染色する方法、或いは特開平4-163552号、特開平4-128703号、特開平4-175753号公報で開示されているように色素を添加したフォトレジストによりパターンを形成する方法がある。本発明の化合物をカラーフィルターに導入する場合に用いられる方法としては、これらのいずれの方法を用いても良いが、好ましい方法としては、特開平4-175753号や特開平6-35182号に記載されたところの、熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、色素及び溶剤を含有してなるポジ型レジスト組成物、並びに、それを基体上に塗布後、マスクを通して露光し、該露光部を現像してポジ型レジストパターンを形成させ、上記ポジ型レジストパターンを全面露光し、次いで露光後のポジ型レジストパターンを硬化させることからなるカラーフィルターの形成方法を挙げることができる。又、常法に従いブラックマトリックスを形成させ、RGB原色系あるいはY、M、C補色系カラーフィルターを得ることができる。カラーフィルターの場合も本発明の化合物の使用量の制限はないが0.1~50質量%が好ましい。

20

【0186】

この際使用する熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、及び溶剤とそれらの使用量については、前記特許文献に記載されているものを好ましく使用することができる。

30

【0187】

[カラートナー]

本発明は、前記一般式(1)で表される化合物を含有するカラートナーにも関する。

カラートナー100質量部中の本発明の化合物の含有量は特に制限がないが、0.1質量部以上含有するのが好ましく、1~20質量部がより好ましく、2~10質量部含有するのが最も好ましい。本発明の化合物を導入するカラートナー用バインダー樹脂としては一般に使用される全てのバインダーが使用出来る。例えば、スチレン系樹脂・アクリル系樹脂・スチレン/アクリル系樹脂・ポリエステル樹脂等が挙げられる。

トナーに対して流動性向上、帯電制御等を目的として無機微粉末、有機微粒子を外部添加しても良い。表面をアルキル基含有のカップリング剤等で処理したシリカ微粒子、チタニア微粒子が好ましく用いられる。なお、これらは数平均一次粒子径が10~500nmのものが好ましく、更にはトナー中に0.1~20質量%添加するのが好ましい。

40

【0188】

離型剤としては、従来使用されている離型剤は全て使用することができる。具体的には、低分子量ポリプロピレン・低分子量ポリエチレン・エチレン-プロピレン共重合体等のオレフィン類、マイクロクリスタリンワックス・カルナウバワックス・サゾールワックス・パラフィンワックス等が挙げられる。これらの添加量はトナー中に1~5質量%添加することが好ましい。

【0189】

荷電制御剤としては、必要に応じて添加しても良いが、発色性の点から無色のものが好

50

ましい。例えば 4 級アンモニウム塩構造のもの、カリックスアレン構造を有するものなどが挙げられる。

【 0 1 9 0 】

キャリアとしては、鉄・フェライト等の磁性材料粒子のみで構成される非被覆キャリア、磁性材料粒子表面を樹脂等によって被覆した樹脂被覆キャリアのいずれを使用してもよい。このキャリアの平均粒径は体積平均粒子径で 3 0 ~ 1 5 0 μ m が好ましい。

【 0 1 9 1 】

トナーが適用される画像形成方法としては、特に限定されるものではないが、例えば感光体上に繰り返しカラー画像を形成した後に転写を行い画像を形成する方法や、感光体に形成された画像を逐次中間転写体等へ転写し、カラー画像を中間転写体等に形成した後に紙等の画像形成部材へ転写しカラー画像を形成する方法等が挙げられる。

10

【実施例】

【 0 1 9 2 】

(合成例)

以下、実施例に本発明の化合物(混合物)の合成法を詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。例中の「%」及び「部」は、特記ない限り、質量%及び質量部である。

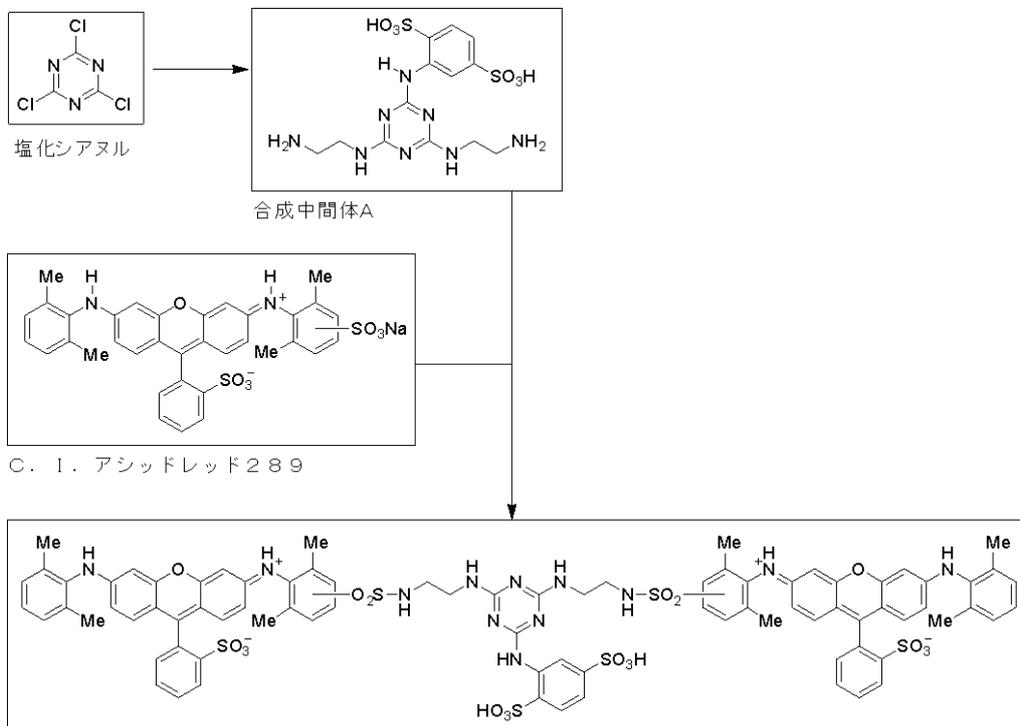
【 0 1 9 3 】

〔例示化合物 1 の合成〕

【 0 1 9 4 】

【化 4 8】

20



30

40

例示化合物1

【 0 1 9 5 】

< 合成中間体 A の合成 >

氷水 2 0 g に塩化シアヌル 5 . 5 g、カルソレン油 2 ~ 3 滴を加え、1 0 以下で撹拌した。ここへ、アニリン - 2 , 5 - ジスルホン酸モノナトリウム塩 8 . 4 g を 3 0 g の水に 2 N 水酸化ナトリウム水溶液を用いて溶解させた溶液を、1 0 以下を保ちながら滴下した。2 N 水酸化ナトリウムを用いて、反応液の pH を 4 . 5 に保ちながら、内温 1 0 以下で 2 時間反応させた後、GF / F フィルタ (ワットマン製) を用いて不溶物を除去した (反応液 1)。

別の容器に 1 8 g のエチレンジアミンを水 1 0 0 g に溶解させ、内温 5 0 で撹拌して

50

いるところへ、上記反応液 1 を 2 時間かけてゆっくりと滴下し、滴下終了後 1 時間 5 0 で反応させた。このときの反応液の体積は約 3 0 0 m L であった。ここへ塩化ナトリウム 7 5 g を加え、室温まで冷却し、塩酸水を用いて pH を 1 に調整し、析出した結晶をろ過し、冷却した飽和食塩水、続いてアセトンで洗浄し、5 0 で乾燥して合成中間体 A の白色結晶 1 6 g を得た。MS スペクトルの結果、該化合物の $(M - H)^-$ に相当する 4 4 7 が観測された。また元素分析の結果から、合成中間体 A の含有率は 8 8 % であると見積もった。

【 0 1 9 6 】

< 例示化合物 1 の合成 >

塩化チオニル 5 0 m L に、アシッドレッド 2 8 9 (東京化成製) 6 . 8 g、N, N - ジメチルホルムアミドを室温で注意深く加え、内温を 5 5 で 2 時間反応させた。反応終了後、内温を 3 0 に冷却し、反応液を 5 0 0 m L の氷水に滴下し、析出した結晶を冷却した飽和食塩水で十分に洗浄した。(ペースト B)

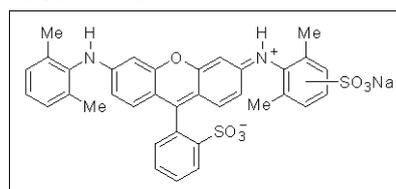
別の容器に、合成中間体 A 2 . 8 g を水 1 0 0 m L に加え、2 N 水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 8 . 5 に調整した。ここへペースト B の全量を加え、2 N 水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 9 . 0 に調整し、この pH を保ったまま 5 0 で 1 晩反応させた。この時反応液の体積は約 1 5 0 m L であった。ここへ塩化ナトリウム 4 5 g を加え、塩酸水を用いて pH 1 . 0 に調整し、析出した結晶をろ過し、得られた結晶を充填剤としてファルマシア製セファデックス LH - 2 0 を用いたカラムクロマト精製し、本発明の例示化合物 1 の緑色金属光沢結晶 6 . 3 g を得た。MS スペクトルの結果、該化合物の $(M - 2 H / 2)^-$ に相当する 8 6 0 が観測された。また該化合物の水溶液中の吸収極大波長は 5 3 2 n m であった。

【 0 1 9 7 】

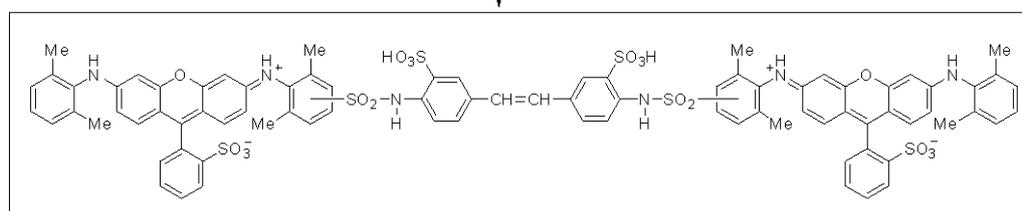
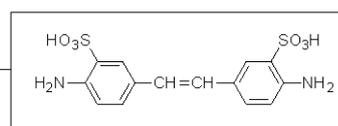
[例示化合物 6 の合成]

【 0 1 9 8 】

【 化 4 9 】



C. 1. アシッドレッド 289



【 0 1 9 9 】

塩化チオニル 5 0 m L に、アシッドレッド 2 8 9 (東京化成製) 6 . 8 g、N, N - ジメチルホルムアミドを室温で注意深く加え、内温を 5 5 で 2 時間反応させた。反応終了後、内温を 3 0 に冷却し、反応液を 5 0 0 m L の氷水に滴下し、析出した結晶を冷却した飽和食塩水で十分に洗浄した。(ペースト B)

別の容器に、4, 4' - ジアミノスチルベン - 2, 2' - ジスルホン酸 1 . 8 g を水 1 0 0 m L に加え、2 N 水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 8 . 5 に調整した。ここへペースト B の全量を加え、2 N 水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 9 . 0 に調整し、この pH を保ったまま 5 0 で 1 晩反応させた。この時反応液の体積は約 2 8 0 m L であった。ここへ塩化ナトリウム 7 0 g を加え、塩酸水を用いて pH 1 . 0 に調整し、析出した結晶をろ過し、得られた結晶を充填剤としてファルマシア製セファデックス LH - 2 0 を用いたカラムクロマト精製し、本発明の例示化合物 6 の緑色金属光沢結晶 5 . 2 g を得た。

MSスペクトルの結果、該化合物の $(M - 2H / 2)^-$ に相当する821が観測された。また該化合物の水溶液中の吸収極大波長は534 nmであった。

【0200】

〔例示化合物1-1の合成〕

500 mL三口フラスコにクロロスルホン酸120 g、オキシ塩化リン12.4 gを加え、ここへ攪拌しながら注意深く、アシッドレッド289（中外化成製、含有率71%）19 gを分割添加した後に、70 で1時間反応させた。反応液を室温まで冷却した後に、反応液を、2 Lビーカー中に氷600 gを攪拌しているところへ注意深く注ぎ、固体を析出させた。析出した固体をろ別し、10 以下の飽和食塩水を用いて洗浄し、80.4 gの化合物Aのウエットケーキを得た。

10

1 L三口フラスコに、ウエットケーキ80.4 gを氷水450 gを加えて、5 以下で分散させ、4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸（アクロス製、95%）3.9 gを水60 mL中で2 N水酸化ナトリウム水溶液を用いてpH 9.0で調整し溶解させた溶液を加え、50 に加温した。ここに2 N水酸化ナトリウム水溶液でpH 9に保ちながら、50 でpH変化がなくなるまで攪拌し、さらに50 で1時間攪拌した。

反応液をGF/Fフィルター（ワットマン製）を通して、不溶物を除去し、得られたろ過液の全重量の25重量%に相当する塩化ナトリウムを加え、室温で攪拌しながら、濃塩酸を用いてpHを4に調整し、固体を析出させた。析出した固体をろ別し、得られた固体を600 mLの水に分散させ、2 N水酸化ナトリウム用いて、pHを9に調整して溶解させた後に、透析チューブを用いて電気伝導度が10 μ S以下になるまで脱塩し、再度、塵とりのためにGF/Fフィルターを通し、得られたろ液を60 で濃縮乾燥させて、例示化合物1-1の緑色光沢結晶17.4 gを得た。

20

MSスペクトルの測定結果、該化合物の代表構造である2量体（一般式（1）における $m = 1$ 、 $n = 2$ ）の $[(M - 3) / 3]^-$ に相当する706.3（100%）、 $[(M - 4) / 4]^-$ に相当する529.5が観測された。またその他に、異なる2量体（一般式（1）における $m = 2$ 、 $n = 2$ ）の $[(M - 3) / 3]^-$ に相当する823.7、及び $[(M - 4) / 4]^-$ に相当する617.5が観測され、3量体（一般式（1）における $m = 2$ 、 $n = 3$ ）の $[(M - 4) / 4]^-$ に相当する836.5が観測された。該化合物の水溶液中の吸収スペクトルは531 nmであった。

30

【0201】

〔例示化合物1-2の合成〕

250 mL三口フラスコにクロロスルホン酸60 g、オキシ塩化リン6.2 gを加え、ここへ攪拌しながら注意深く、アシッドレッド289（中外化成製、含有率71%）9.54 gを分割添加した後に、70 で1時間反応させた。反応液を室温まで冷却した後に、反応液を、1 Lビーカー中に氷300 gを攪拌しているところへ注意深く注ぎ、固体を析出させた。析出した固体をろ別し、10 以下の飽和食塩水を用いて洗浄し、化合物Aのウエットケーキを得た。

1 Lビーカーに、化合物Aのウエットケーキ全量を氷水150 mL中で分散させ、ここへエチレンジアミン0.30 gを加え、2 N水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応液のpHを9に保ちながら50 で3時間反応させた。反応液を室温に冷却し、ワットマンGF/Fフィルターを用いて、不溶物を除去した後に、希塩酸水を用いてpHを8.5に調整した後に、透析チューブを用いて電気伝導度が10 μ S以下になるまで脱塩し、濃縮完固させることで例示化合物1-2の緑色光沢結晶4.2 gを得た。

40

MSスペクトルの測定結果、該化合物の代表構造である2量体（一般式（1）における $m = 1$ 、 $n = 2$ ）の $[(M - 2) / 2]^-$ に相当する905.5、 $[(M - 3) / 3]^-$ に相当する603（100%）、 $[(M - 4) / 4]^-$ に相当する452が観測された。該化合物の水溶液中の吸収スペクトルは530 nmであった。

【0202】

〔例示化合物1-3の合成〕

50

上記例示化合物 1 - 2 の合成におけるエチレンジアミンをピペラジン 4 . 3 g に変更した以外は同様にして、例示化合物 1 - 3 の緑色光沢結晶 4 . 3 g を得た。MS スペクトルの測定結果、該化合物の代表構造である 2 量体（一般式 (1) における $m = 1$ 、 $n = 2$ ）の $[(M - 2) / 2]^{-}$ に相当する 9 1 8、 $[(M - 3) / 3]^{-}$ に相当する 6 1 1 (1 0 0 %)、 $[(M - 4) / 4]^{-}$ に相当する 4 5 8 が観測された。該化合物の水溶液中の吸収スペクトルは 5 2 9 nm であった。

【 0 2 0 3 】

〔例示化合物 1 - 4 の合成〕

上記例示化合物 1 - 2 の合成におけるエチレンジアミンを 2 , 5 - ジメチルピペラジン 0 . 5 7 g に変更した以外は同様にして、例示化合物 1 - 4 の緑色光沢結晶 4 . 1 g を得た。MS スペクトルの測定結果、該化合物の代表構造である 2 量体（一般式 (1) における $m = 1$ 、 $n = 2$ ）の $[(M - 2) / 2]^{-}$ に相当する 9 3 2、 $[(M - 3) / 3]^{-}$ に相当する 6 2 1 (1 0 0 %)、 $[(M - 4) / 4]^{-}$ に相当する 4 6 5 . 5 が観測された。該化合物の水溶液中の吸収スペクトルは 5 2 9 nm であった。

【 0 2 0 4 】

〔例示化合物 1 - 5 の合成〕

上記例示化合物 1 - 2 の合成におけるエチレンジアミンを 1 - (2 - アミノエチル) ピペラジン 0 . 6 5 g に変更した以外は同様にして、例示化合物 1 - 5 の緑色光沢結晶 4 . 4 g を得た。MS スペクトルの測定結果、該化合物の代表構造である 2 量体（一般式 (1) における $m = 1$ 、 $n = 2$ ）の $[(M - 2) / 2]^{-}$ に相当する 9 4 4 . 5、 $[(M - 3) / 3]^{-}$ に相当する 6 2 9 (1 0 0 %)、 $[(M - 4) / 4]^{-}$ に相当する 4 7 1 . 7 が観測された。該化合物の水溶液中の吸収スペクトルは 5 2 9 nm であった。

【 0 2 0 5 】

〔例示化合物 1 - 6 の合成〕

上記例示化合物 1 - 2 の合成におけるエチレンジアミンを 1 , 4 - ビス (3 - アミノプロピル) ピペラジン) 1 . 0 0 g に変更した以外は同様にして、例示化合物 1 - 6 の緑色光沢結晶 4 . 9 g を得た。MS スペクトルの測定結果、該化合物の代表構造である 2 量体（一般式 (1) における $m = 1$ 、 $n = 2$ ）の $[(M - 2) / 2]^{-}$ に相当する 9 7 5 . 1、 $[(M - 3) / 3]^{-}$ に相当する 6 4 9 . 7 (1 0 0 %)、 $[(M - 4) / 4]^{-}$ に相当する 4 8 7 . 1 及び $[(M - 5) / 5]^{-}$ に相当する 3 8 9 . 4 が観測された。該化合物の水溶液中の吸収スペクトルは 5 2 9 nm であった。

【 0 2 0 6 】

〔例示化合物 1 - 7 の合成〕

上記例示化合物 1 - 2 の合成におけるエチレンジアミンを 1 , 2 - シクロヘキサジアミン 0 . 5 7 g に変更した以外は同様にして、例示化合物 1 - 7 の緑色光沢結晶 4 . 0 g を得た。MS スペクトルの測定結果、該化合物の代表構造である 2 量体（一般式 (1) における $m = 1$ 、 $n = 2$ ）の $[(M - 2) / 2]^{-}$ に相当する 9 3 2 . 1、 $[(M - 3) / 3]^{-}$ に相当する 6 2 1 (1 0 0 %)、 $[(M - 4) / 4]^{-}$ に相当する 4 6 5 . 5 及び $[(M - 5) / 5]^{-}$ に相当する 3 7 2 . 2 が観測された。該化合物の水溶液中の吸収スペクトルは 5 3 0 nm であった。

【 0 2 0 7 】

〔例示化合物 1 - 8 の合成〕

上記例示化合物 1 - 2 の合成におけるエチレンジアミンを 1 , 3 - シクロヘキサジアミン 0 . 5 7 g に変更した以外は同様にして、例示化合物 1 - 8 の緑色光沢結晶 4 . 1 g を得た。MS スペクトルの測定結果、該化合物の代表構造である 2 量体（一般式 (1) における $m = 1$ 、 $n = 2$ ）の $[(M - 2) / 2]^{-}$ に相当する 9 3 2 . 1、 $[(M - 3) / 3]^{-}$ に相当する 6 2 1 (1 0 0 %)、 $[(M - 4) / 4]^{-}$ に相当する 4 6 5 . 5 及び $[(M - 5) / 5]^{-}$ に相当する 3 7 2 . 2 が観測された。該化合物の水溶液中の吸収スペクトルは 5 3 0 nm であった。

【 0 2 0 8 】

10

20

30

40

50

〔例示化合物 1 - 9 の合成〕

上記例示化合物 1 - 2 の合成におけるエチレンジアミンを 1 , 4 - シクロヘキサンジアミン 0 . 5 7 g に変更した以外は同様にして、例示化合物 1 - 9 の緑色光沢結晶 4 . 1 g を得た。MS スペクトルの測定結果、該化合物の代表構造である 2 量体（一般式 (1) における $m = 1$ 、 $n = 2$ ）の $[(M - 2) / 2]^-$ に相当する 9 3 2 . 1、 $[(M - 3) / 3]^-$ に相当する 6 2 1、 $[(M - 4) / 4]^-$ に相当する 4 6 5 . 5 (1 0 0 %) 及び $[(M - 5) / 5]^-$ に相当する 3 7 2 . 2 が観測された。該化合物の水溶液中の吸収スペクトルは 5 3 0 n m であった。

【 0 2 0 9 】

〔例示化合物 1 - 1 0 の合成〕

上記例示化合物 1 - 2 の合成におけるエチレンジアミンを *m* - フェニレンジアミン 0 . 5 4 g に変更した以外は同様にして、例示化合物 1 - 1 0 の緑色光沢結晶 4 . 0 g を得た。MS スペクトルの測定結果、該化合物の代表構造である 2 量体（一般式 (1) における $m = 1$ 、 $n = 2$ ）の $[(M - 2) / 2]^-$ に相当する 9 2 9、 $[(M - 3) / 3]^-$ に相当する 6 1 9 (1 0 0 %)、 $[(M - 4) / 4]^-$ に相当する 4 6 4 及び $[(M - 5) / 5]^-$ に相当する 3 7 1 が観測された。該化合物の水溶液中の吸収スペクトルは 5 3 0 n m であった。

【 0 2 1 0 】

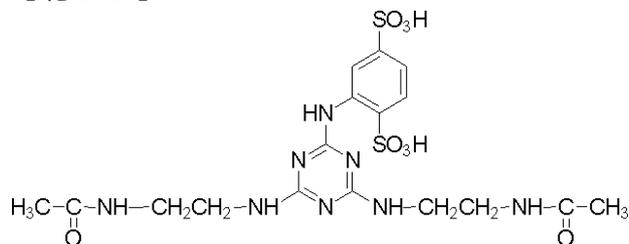
〔例示化合物 1 - 1 2 の合成〕

< 中間体 B の合成 >

中間体 B

【 0 2 1 1 】

【化 5 0】



【 0 2 1 2 】

2 L ビーカー中に、塩化シアヌル 1 8 . 6 g、氷水 1 0 0 g、及びカルソレン油 4 滴を加え、内温 5 以下で撹拌した。ここへ *N* - アセチルエチレンジアミン 2 0 . 4 g を内温 5 以下で一度に加えた。内温 5 で 2 時間、室温で終夜撹拌した後に、さらに内温 3 0 で 1 時間、内温 4 0 で 1 時間、内温 5 0 で 4 時間撹拌した。析出している固体を熱時ろ別した後に、得られた白色固体を、アセトン 5 0 0 m L 中に分散させ、室温で 1 5 分間撹拌した。固体をろ別し、アセトン 2 0 0 m L で洗浄した。得られた白色固体を、水 8 0 0 m L に室温で分散させ、ここへ 2 , 5 - ジスルホアニリンモノナトリウム塩 2 8 . 9 g を加えた後に、2 N 水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH を 9 に調整した。内温を 8 0 に加温し、2 時間反応させた後に、塩化ナトリウム 2 5 0 g を加え、室温まで冷却させた。濃塩酸を用いて pH を 1 以下に調整し、析出した固体をろ別し、得られたウェットケーキをアセトン 5 0 0 m L 中に分散させ、室温で 1 5 分間撹拌した。固体をろ別し、アセトンで十分洗浄し、得られた結晶を 4 0 で真空乾燥し白色固体 4 0 . 2 g を得た。MS スペクトルの測定結果、中間体 B の $[M - 1]^-$ に相当する 5 3 1 が観測された。

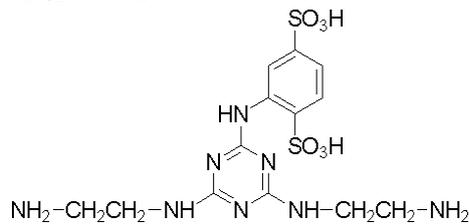
【 0 2 1 3 】

< 中間体 C の合成 >

【 0 2 1 4 】

中間体 C

【化51】



【0215】

500 mL三口フラスコに、中間体B 25 g、水180 mL、及び濃塩酸20 mLを加え、95℃で6時間反応させた。反応液を50℃に冷却し、塩化ナトリウム56 gを加えた後に、さらに室温まで冷却し、析出した固体をろ別した。得られた固体を水100 mLに分散させ、2 N水酸化ナトリウムで中和しながら溶解させ、得られた溶液にアセトン150 mLを滴下した。析出した結晶をろ別し、アセトン200 mLで洗浄後、60℃で送風乾燥し、中間体Cの白色結晶19 gを得た。MSスペクトルの測定結果、中間体Cの $[M - 1]^-$ に相当する531が観測された。また元素分析の結果から得られた結晶の含率を82%と見積もった。

10

【0216】

<例示化合物1-12の合成>

上記例示化合物1-2の合成におけるエチレンジアミンを中間体C(含率82%)2.73 gに変更した以外は同様にして、例示化合物1-12の緑色光沢結晶4.7 gを得た。MSスペクトルの測定結果、該化合物の代表構造である2量体(一般式(1))における $m = 1$ 、 $n = 2$ の $[(M - 3) / 3]^-$ に相当する732.4 $[(M - 4) / 4]^-$ に相当する549(100%)及び $[(M - 5) / 5]^-$ に相当する439が観測された。該化合物の水溶液中の吸収スペクトルは530 nmであった。

20

【0217】

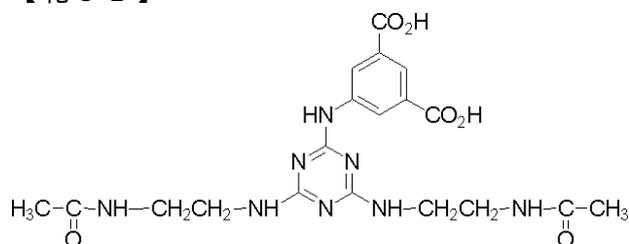
[例示化合物1-13の合成]

<中間体Dの合成>

中間体D

【0218】

【化52】



【0219】

2 Lビーカー中に、塩化シアヌル18.6 g、氷水100 g、及びカルソレン油4滴を加え、内温5℃以下で攪拌した。ここへN-アセチルエチレンジアミン20.4 gを内温5℃以下で一度に加えた。内温5℃で2時間、室温で終夜攪拌した後に、さらに内温30℃で1時間、内温40℃で1時間、内温50℃で4時間攪拌した。析出している固体を熱ろ別した後に、得られた白色固体を、アセトン500 mL中に分散させ、室温で15分間攪拌した。固体をろ別し、アセトン200 mLで洗浄した。得られた白色固体を、水800 mLに室温で分散させ、ここへ5-アミノイソフタル酸19 gを加えた後に、2 N水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを9に調整した。内温を80℃に加温し、2時間反応させた後に、室温まで冷却させた。析出している固体をろ別し、水で十分洗浄した後に、得られたウェットケーキをアセトン500 mL中に分散させ、室温で15分間攪拌した。

40

50

固体をろ別し、アセトンで十分洗浄し、得られた結晶を 40 で真空乾燥し白色固体 28.6 g を得た。MS スペクトルの測定結果、中間体 D の $[M + 1]^+$ に相当する 461 が観測された。

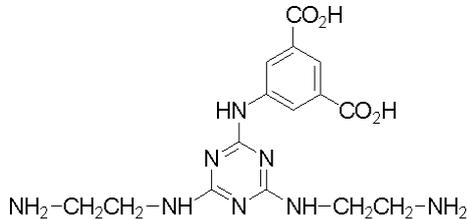
【0220】

< 中間体 E の合成 >

中間体 E

【0221】

【化53】



10

【0222】

500 mL 三口フラスコに、中間体 D 25 g、水 180 mL、及び濃塩酸 20 mL を加え、95 で 6 時間反応させた。反応液を 50 に冷却し、塩化ナトリウム 56 g を加えた後に、さらに室温まで冷却し、析出した固体をろ別した。得られた固体を水 100 mL に分散させ、2 N 水酸化ナトリウムで中和しながら溶解させ、得られた溶液にアセトン 150 mL を滴下した。析出した結晶をろ別し、アセトン 200 mL で洗浄後、60 で送風乾燥し、中間体 E の白色結晶 18 g を得た。MS スペクトルの測定結果、中間体 E の $[M - 1]^-$ に相当する 375 が観測された。また元素分析の結果から得られた結晶の含率を 88% と見積もった。

20

< 例示化合物 1 - 13 の合成 >

上記例示化合物 1 - 2 の合成におけるエチレンジアミンを中間体 E (含率 88%) 2.13 g に変更した以外は同様にして、例示化合物 1 - 13 の緑色光沢結晶 4.5 g を得た。MS スペクトルの測定結果、該化合物の代表構造である 2 量体 (一般式 (1) における $m = 1$ 、 $n = 2$) の $[(M - 3) / 3]^-$ に相当する 708.6 $[(M - 4) / 4]^-$ に相当する 531.2 (100%) 及び $[(M - 5) / 5]^-$ に相当する 424.8 が観測された。該化合物の水溶液中の吸収スペクトルは 529 nm であった。

30

【0223】

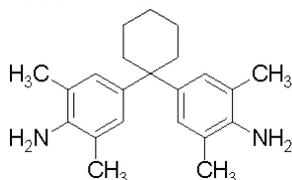
[例示化合物 1 - 15 の合成]

< 中間体 F の合成 >

中間体 F

【0224】

【化54】



40

【0225】

1 L 三口フラスコに、2,6-ジメチルアニリン 122.4 g 及びシクロヘキサノン 47.2 g を加えた。ここへ注意深く濃塩酸 120 mL を加えた後に、2 日間還流加熱した。反応液を室温まで冷却し、水 500 mL を加え、濃水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH を 8 以上に調整し、ジクロロメタンを用いて抽出し、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮し、濃縮液へヘキサンを加えて、固体を析出させ、固体をろ別し、ろ別した固体をヘキサンで十分に洗浄し、60 で乾燥させ、中間

50

体 F の桃白色固体 77 g を得た。MS スペクトルの測定結果から、中間体 F の $[M + 1]^+$ に相当する 323 が観測された。

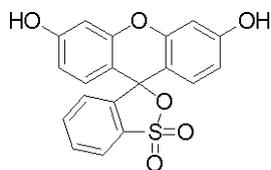
【0226】

< 中間体 G の合成 >

中間体 G

【0227】

【化55】



10

【0228】

1 L三口フラスコに2-スルホ安息香酸環状無水物 100 g と、レゾルシノール 150 g を加え、注意深く 140 °C まで加温した (約 80 °C で溶解しはじめ、約 120 °C で完全に溶解した。140 °C 付近で発熱し始め、150 °C 付近まで上昇した。)。140 °C で約 30 分反応させると反応液が固化した。内温を 100 °C まで冷却し、水 600 mL を注意深く滴下することで攪拌可能にし、この反応液を、別に用意した 2 L ビーカー内で温水 1000 mL を攪拌しているところに注ぎ入れ、析出している結晶をろ別、温水 5000 mL で十分に洗浄し、60 °C の真空乾燥器で乾燥して、中間体 G の茶色結晶 119 g を得た。MS スペクトルの結果から、中間体 G の $[M]^+$ に相当する 368 が観測された。

20

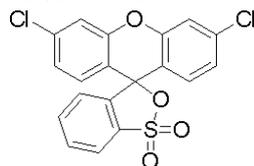
【0229】

< 中間体 H の合成 >

中間体 H

【0230】

【化56】



30

【0231】

1 L三口フラスコに中間体 G 119 g、オキシ塩化リン 250 g を加え、90 °C に加温し、2 時間反応させた。反応液を室温に冷却し、この反応液を大量の氷に注ぎ入れ、析出している結晶をろ別し、水で十分に洗浄した。得られた茶色の結晶を 2500 mL のジクロロメタン中で攪拌し、不溶物をろ別し、ろ液を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮完固し、中間体 H の黄色粉末 53.4 g を得た。MS スペクトルの結果から、中間体 H の $[M + 1]^+$ に相当する 406 が観測された。

【0232】

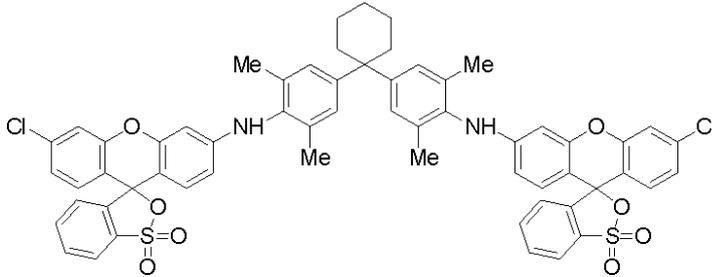
< 中間体 I の合成 >

中間体 I

【0233】

40

【化57】



10

【0234】

250 mL三口フラスコに、中間体H 20.25 gとスルホラン80 mLを加え、室温で攪拌しているところに、注意深く塩化アルミニウム27 gを加えた(内温が約60まで上昇した。)。内温60で攪拌しているところに、中間体F 8.06 gを添加し、続いてトリエチルアミン10.6 gを滴下し、その後、内温90で2時間反応させた。反応液を室温に冷却し、水1 L中に注ぎ入れ、析出した結晶をろ別し、水で十分に洗浄し、60で送風乾燥し、中間体Iの橙茶色25.7 gを得た。MSスペクトルの結果、中間体Iの $[M + 1]^+$ に相当する1059が観測された。

【0235】

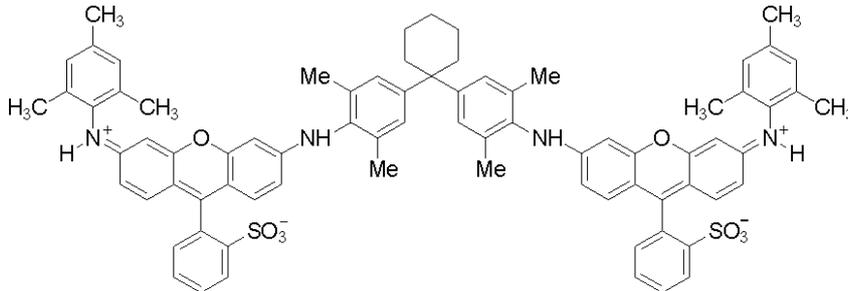
< 中間体Jの合成 >

20

中間体J

【0236】

【化58】



30

【0237】

250 mL三口フラスコに、2,4,6-トリメチルアニリン11.4 g、中間体I 19.4 g、塩化亜鉛4.1 g及びスルホラン80 mLを加え、200で3時間反応させた。反応液を室温に冷却し、酢酸エチル150 mLを加え、別に用意したビーカー中で酢酸エチル300 mLを攪拌しているところに、この反応液を注ぎ入れ、析出している結晶をろ別し、酢酸エチル、次いで水で、さらにアセトンで十分に洗浄した。得られた結晶をジクロロメタン500 mL中で分散させ、結晶をろ別し、さらに、得られた結晶をメタノール500 mL中で分散させ、結晶をろ別し、60で送風乾燥し、中間体Jの赤紫色粉末16.2 gを得た。MSスペクトルの結果から中間体Jの $[M - 1]^-$ に相当する1251及び $[(M - 2)/2]^-$ に相当する625が観測された。

40

【0238】

< 例示化合物1-15の合成 >

250 mL三口フラスコにクロロスルホン酸60 g及びオキシ塩化リン6.2 gを加え、ここに中間体J 12.5 gを分割添加した。内温を70まで加温して1時間反応させた後に、反応液を室温まで冷却し、この反応液を氷水300 g中に注ぎ入れ、析出している結晶をろ別し、飽和食塩水で洗浄した。得られた結晶を水300 mL中に分散させ、2 N水酸化ナトリウムを用いてpH 9.0に調整し保ちながら内温50で6時間反応させた。不溶物をろ別し取り除き、pHを希塩酸を用いて8.5に調整し、透析チューブを用いて電気伝導度が10 μ S以下まで脱塩して、濃縮完固することで例示化合物1-15

50

の 8.9 g を得た。MS スペクトルの結果、例示化合物 1 - 15 の $[(M - 2) / 2]^-$ に相当する 867.1、 $[(M - 3) / 3]^-$ に相当する 577.7、及び $[(M - 4) / 4]^-$ に相当する 433.1 が観測された。該化合物の水溶液中の吸収スペクトルは 529 nm であった。

【0239】

〔実施例〕

下記の成分に脱イオン水を加え 100 g とした後、30 ~ 40 で加熱しながら 1 時間攪拌した。その後 KOH 10 mol / L にて pH = 9 に調製し、平均孔径 0.25 μm のマイクロフィルターで減圧濾過しマゼンタ用インク液 A を調製した。

【0240】

インク液 A の組成：

本発明の色素（例示化合物 1）	3.5 g
ジエチレングリコール	10.65 g
グリセリン	14.70 g
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	12.70 g
トリエタノールアミン	0.65 g
オルフィン E 1010（日信化学工業（株）製）	0.9 g

【0241】

色素を、下記表 4 に示すように変更した以外は、インク液 A の調製と同様にして、インク液 B ~ D、J ~ W 及び比較用のインク液 E ~ I を調整した。

【0242】

【表 4】

表 4

	試料番号	色素	耐オゾン性	耐光性	耐湿性	印画濃度
実施例 1	インク液 A	例示化合物 1	A	A	A	A
実施例 2	インク液 B	例示化合物 2	A	A	A	A
実施例 3	インク液 C	例示化合物 4	A	A	A	A
実施例 4	インク液 D	例示化合物 6	A	A	B	A
比較例 1	インク液 E	比較化合物 1	B	B	C	A
比較例 2	インク液 F	比較化合物 2	C	C	B	B
比較例 3	インク液 G	比較化合物 3	C	C	B	B
比較例 4	インク液 H	比較化合物 4	C	C	A	A
比較例 5	インク液 I	比較化合物 5	A	A	A	C

10

20

30

【表 5】

表 5

	試料番号	色素	耐オゾン性	耐光性	耐湿性	印画濃度
実施例 5	インク液 J	例示化合物 1-1	S	A	A	A
実施例 6	インク液 K	例示化合物 1-2	S	A	A	A
実施例 7	インク液 L	例示化合物 1-3	S	A	A	A
実施例 8	インク液 M	例示化合物 1-4	S	A	A	A
実施例 9	インク液 N	例示化合物 1-5	S	A	A	A
実施例 10	インク液 O	例示化合物 1-6	S	A	A	A
実施例 11	インク液 P	例示化合物 1-7	S	A	A	A
実施例 12	インク液 Q	例示化合物 1-8	S	A	A	A
実施例 13	インク液 R	例示化合物 1-9	S	A	A	A
実施例 14	インク液 S	例示化合物 1-10	S	A	A	A
実施例 15	インク液 T	例示化合物 1-11	S	A	A	A
実施例 16	インク液 U	例示化合物 1-12	S	A	A	A
実施例 17	インク液 V	例示化合物 1-15	S	A	A	A
実施例 18	インク液 W	例示化合物 1-17	S	A	A	A

10

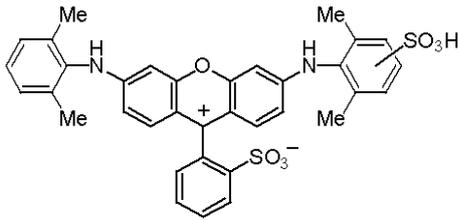
20

30

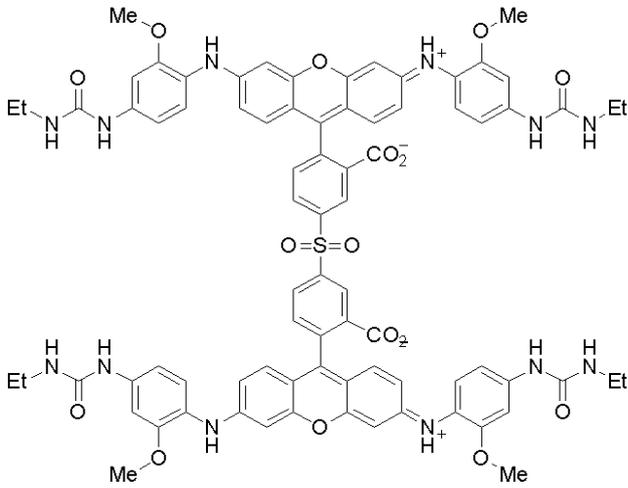
【 0 2 4 3 】

【化 5 9】

比較化合物 1 (C.I. Acid Red 289)



比較化合物 2 (特開平 9 - 1 5 7 5 6 2 例示化合物 D - 2 8)



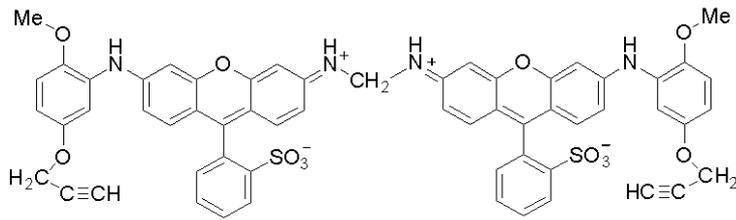
10

20

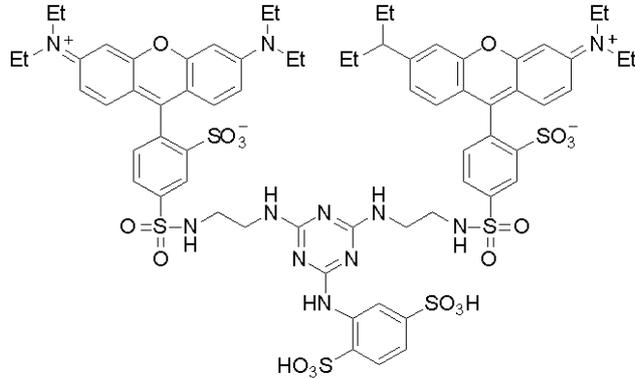
【 0 2 4 4 】

【化60】

比較化合物3 (特開平9-157562例示化合物D-40)

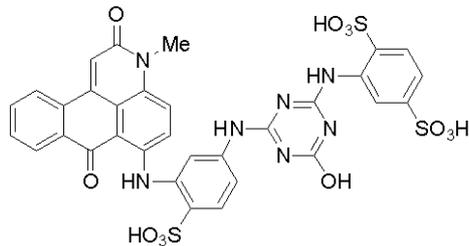


比較化合物4



10

比較化合物5



20

【0245】

(画像記録及び評価)

以上の各実施例(インク液A~D、J~W)及び比較例(インク液E~I)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4に示した。

30

なお、表4において、すべての評価項目は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター(EPSON(株)社製;PM-700C)でフォト光沢紙(EPSON社製PM写真紙<光沢>(KA420PSK、EPSON))に画像を記録した後で評価したものである。

【0246】

<耐オゾン性>

シーメンス型オゾナイザーの二重ガラス管内に乾燥空気を通しながら、5kV交流電圧を印加し、これを用いてオゾンガス濃度が 0.5 ± 0.1 ppm、室温、暗所に設定されたボックス内に、前記画像を形成したフォト光沢紙を5日間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。なお、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター(モデル:OZG-EM-01)を用いて設定した。

40

何れの濃度でも色素残存率が85%以上の場合をS、何れの濃度でも70%以上85%未満の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。評価結果を上記表4に示す。

【0247】

<耐光性>

記録した直後の画像濃度Ciを測定した後、ウェザーメーター(アトラスC.165)

50

を用いて、画像にキセノン光（8万5千ルクス）を7日間照射した後、再び画像濃度 C_f を測定し、キセノン光照射前後の画像濃度の差から色素残存率（ $\{ (C_i - C_f) / C_i \} \times 100\%$ ）を算出し評価した。画像濃度は反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定した。

色素残存率は、反射濃度が1、1.5及び2.0の3点で測定した。評価結果を上記表4に示す。

いずれの濃度においても色素残存率が80%以上の場合をA、1又は2点が80%未満の場合をB、すべての濃度で80%未満の場合をCとして三段階で評価した。

【0248】

<耐湿性>

インクジェット記録の際、チェック柄のパターン（濃度100%と0%の1.5mm角を有する正方形を交互に組み合わせたパターン）を作成し、コントラストの高いマゼンタ・ホワイトのチェック柄の印画物を得た。印画後、24時間乾燥を行ったチェック柄の印画物を80-70%RHの条件で3日間放置し、着色部分からホワイト部分へのにじみの程度を目視で評価し、ほとんどにじまない場合をA、ややにじむ場合をB、明らかににじむ場合をCとして、三段階で評価した。評価結果を上記表4に示す。

【0249】

<印画濃度>

印画濃度100%における印画濃度を、反射濃度計（X-Rite 310TR）を用いて測定し、印画濃度が2.2以上の場合をA、2.0以上2.2未満の場合をB、2.0未満の場合をCとして、三段階で評価した。評価結果を上記表4に示す。

【0250】

表4の結果から明らかなように、本発明の染料を用いた実施例のインクは、耐オゾン性、耐湿性、印画濃度の性能を鼎立しており、他の各比較例と比較して極めて高い性能を有していることがわかる。

【0251】

〔実施例2〕カラートナーの作製と評価

<カラートナーの作製>

本発明の色素（例示化合物（1） $m = 1$ 、 $n = 2$ ）3質量部、トナー用樹脂〔スチレン-アクリル酸エステル共重合体；ハイマーTB-1000F（商品名、三洋化成（株）製）100質量部をボールミルで混合粉碎後、150℃に加熱して熔融混和を行い、冷却後ハンマーミルを用いて粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。さらに分級して1~20 μm の粒子を選択し、トナーとした。

【0252】

<評価>

このトナー10質量部に対しキャリア鉄粉（EFV250/400、商品名、日本鉄粉（株）製）900質量部を均一に混合し現像剤とした。この現像剤を用いて乾式普通紙電子写真複写機〔NP-5000、商品名、キャノン（株）製〕で複写を行ったところ、優れた分光特性を有し、トナーとして優れた性質を示すことがわかった。

【0253】

〔実施例3〕：カラーフィルターの作製と評価

<カラーフィルターの作製>

（ポジ型レジスト組成物の調製）

m -クレゾール/ p -クレゾール/ホルムアルデヒド（反応モル比 = 5/5/7.5）混合物から得たクレゾールノボラック樹脂（ポリスチレン換算質量平均分子量4300）3.4質量部、下式のフェノール化合物を用いて製造した o -ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル（平均2個の水酸基がエステル化されている）1.8質量部、ヘキサメトキシメチロール化メラミン0.8質量部、乳酸エチル20質量部、および例示化合物（1）（ $m = 1$ 、 $n = 2$ ）を1質量部混合してポジ型レジスト組成物を得た。

【0254】

10

20

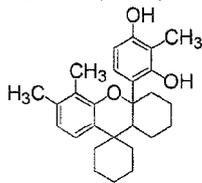
30

40

50

【化 6 1】

フェノール性化合物



【 0 2 5 5】

(カラーフィルターの作製)

10

得られたポジ型レジスト組成物をシリコンウエハにスピコートした後、溶剤を蒸発させた。次いで、マスクを通してシリコンウエハを露光し、キノンジアジド化合物を分解させた。その後100℃で加熱し、次いでアルカリ現像により露光部を除去して0.8μmの解像度を有するポジ型着色パターンを得た。これを全面露光後、150℃、15分加熱してマゼンタの補色系カラーフィルターを得た。露光は、i線露光ステッパーHITACHI ILD-5010-i(商品名、(株)日立製作所製、NA=0.40)により行った。また、現像液は、SOPDまたはSOPD-B(いずれも商品名、住友化学工業(株)製)を用いた。

得られたカラーフィルターは色純度が良好でかつ透明度が高く、良好な性能を示した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
B 4 1 J	2/01	(2006.01)	B 4 1 J	2/01	5 0 1
G 0 2 B	5/20	(2006.01)	G 0 2 B	5/20	1 0 1

(72)発明者 フォスター・クライブ・エドウィン
イギリス国 ブラックレイ マンチェスター エム9 8ゼットエス

審査官 中西 聡

(56)参考文献 特開平09-255882(JP,A)
特公昭49-016725(JP,B1)
特公昭48-003694(JP,B1)
特開平11-227335(JP,A)
特開2000-154332(JP,A)
特開平09-157562(JP,A)
特開2010-032999(JP,A)
特開2010-244027(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09B, C09D, B41J, B41M, G02B, G03G
CAplus/REGISTRY(STN)