



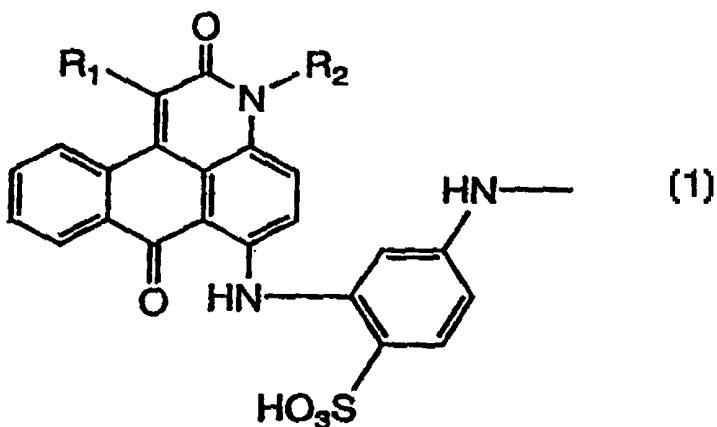
PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C09B 5/14, C09D 11/00, B41M 5/00, B41J 2/01	A1	(11) 国際公開番号 WO99/48981 (43) 国際公開日 1999年9月30日(30.09.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01436		田部井達(TABEI, Toru)[JP/JP] 〒364-0007 埼玉県北本市東間8-90-50 Saitama, (JP)
(22) 国際出願日 1999年3月23日(23.03.99)		(74) 代理人 弁理士 佐伯憲生(SAEKI, Norio) 〒103-0027 東京都中央区日本橋三丁目15番2号 高愛ビル9階 Tokyo, (JP)
(30) 優先権データ 特願平10/95199 特願平10/224776	1998年3月25日(25.03.98) JP 1998年8月7日(07.08.98) JP	(81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒102-8172 東京都千代田区富士見一丁目11番2号 Tokyo, (JP)		
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 松本弘之(MATSUMOTO, Hiroyuki)[JP/JP] 〒331-0044 埼玉県大宮市日進町3-99-1-106 Saitama, (JP) 村上靖夫(MURAKAMI, Yasuo)[JP/JP] 〒332-0032 埼玉県川口市中青木3-1-16-512 Saitama, (JP) 白崎康夫(SHIRASAKI, Yasuo)[JP/JP] 〒330-0826 埼玉県大宮市南中野61-7 Saitama, (JP) 藤井勝典(FUJII, Katsunori)[JP/JP] 〒334-0075 埼玉県川口市江戸袋1-17-41-1104 Saitama, (JP)		

(54) Title: NOVEL ANTHRAPYRIDONE COMPOUNDS, WATER-BASED MAGENTA INK COMPOSITION, AND METHOD OF INK-JET RECORDING

(54) 発明の名称 新規アントラピリドン化合物、水性マゼンタインク組成物及びインクジェット記録方法



(57) Abstract

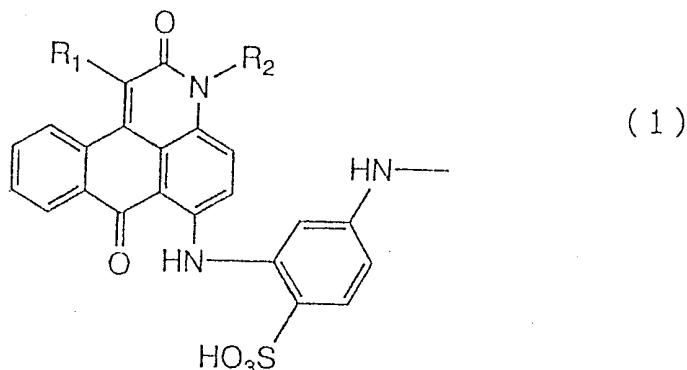
Novel anthrapyridone compounds or salts thereof which have a magenta hue suitable for ink-jet recording and brightness and give recorded images having high fastness to light and water. The compounds are represented by the formula A-B [wherein A represents a dye residue represented by formula (1), (wherein R₁ represents hydrogen, alkoxy carbonyl, or benzoyl and R₂ represents hydrogen or methyl); and B represents hydrogen or a substituent on the dye residue A]. The water-based ink composition contains any of the compounds and salts. The method for ink-jet printing employs the same.

(57)要約

本発明はマゼンタ色のインクジェット記録に適する色相と鮮明性を有し、且つ記録物の耐光及び耐水堅牢度が強い新規アントラピリドン化合物又はその塩を提供するものである。

即ち、本発明は式A-B

(式中、Aは下記式(1))



(式中、R₁は水素原子、アルコキシカルボニル基又はベンジル基を、R₂は水素原子又はメチル基を示す。)

で表される色素残基を、Bは水素原子又は色素残基A上の置換基を示す。)

で表されるアントラピリドン化合物又はその塩及びこれを含有する水性インク組成物並びにこれを用いるインクジェットプリント方法に関するものである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スウェーデン
BF ブルギナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴー
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドバ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサオ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダッド・トバゴ
CG コンゴー	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーロースラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノルウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明細書

新規アントラビリドン化合物、水性マゼンタインク組成物
及びインクジェット記録方法

技術分野

本発明は、新規なアントラビリドン化合物、水性マゼンタインク組成物及びインクジェット記録方法に関する。

背景技術

インクジェットプリンタによる記録方法としてはインクの各種吐出方式が開発されているが、いずれもインクの小滴を発生させ、これを種々の被記録材料（紙、フィルム、布帛等）に付着させ記録を行うものである。インクジェットプリンタによる記録方法は、記録ヘッドと被記録材料とが接触しない為音の発生がなく静かであり、またプリンタの小型化、高速化、カラー化が容易という特長の為、近年急速に普及し、今後も大きな伸長が期待されている。コンピュータのカラーディスプレイ上の画像又は文字情報をインクジェットプリンタにより、カラーで記録するには、一般にはイエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）、ブラック（K）の4色のインクによる減法混色で表現される。CRTディスプレイ等のR、G、Bによる加法混色画像を減法混色画像で忠実に再現するには、使用する色素、中でもYMCのインクに使用される色素にはできるだけYMCそれぞれの標準に近い色相を有し、且つ鮮明であることが望まれる。又、インク組成物は長期の保存に対し安定であり、又プリントした画像の濃度が高く、しかも耐水性、耐光性等の堅牢度に優れている事が求められる。本発明はこのうちマゼンタのインクに関するものである。

インクジェットプリンタの用途はOA用小型プリンタから産業用の大型プリンタまで拡大されており、耐水性及び耐光性等の堅牢性がこれまで以上に求められている。耐水性については多孔質シリカなどインク中の色素を吸着し得る無機微粒子をPVA樹脂などとともに紙の表面にコーティングすることにより大幅に改

良され、既にインクジェットプリント用の各種コート紙が市販されている。しかし、耐光性については大幅に改良させる技術は確立されておらず、特にY、M、C、K 4原色のうちマゼンタの色素はもともと耐光性が弱いものが多く、その改良が重要な課題となっている。

インクジェット記録用水溶性インクに用いられるマゼンタの色素骨格としては、特開昭54-89811、特開平8-60053及び同8-143798等にみられるキサンテン系と、特開昭61-62562、同62-156168、特開平3-203970、特開平7-157698及び特公平7-78190等にみられるH酸アゾ系が代表的なものである。これらのうちキサンテン系については色相及び鮮明性は非常に優れるが耐光性は非常に劣る。またH酸アゾ系については色相及び耐水性は良いものがあるが、耐光性及び鮮明性が劣る。特開平3-203970にみられるように、鮮明性及び耐光性の優れたマゼンタ染料も開発されているが、銅フタロシアニン系に代表されるシアン染料やイエロー染料など他の色相の染料に比べ耐光性は依然劣る水準である。

さらに鮮明性及び耐光性の優れるマゼンタの色素骨格としては特開昭59-74173及び特開平2-16171等にみられるアントラピリドン系があるが、色相、鮮明性、耐光性、耐水性及び溶解安定性のすべてを満足するものは得られていない。

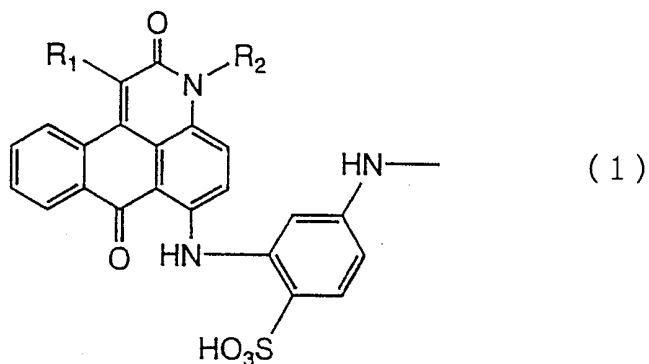
本発明は、インクジェット記録に適する色相と鮮明性を有し、且つ記録物の耐光及び耐水堅牢度が強いマゼンタの水性インク組成物を提供する事を目的とする。

発明の開示

本発明者らは前記したような課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったものである。即ち本発明は、

(1) 式A-B

(式中、Aは下記式(1))

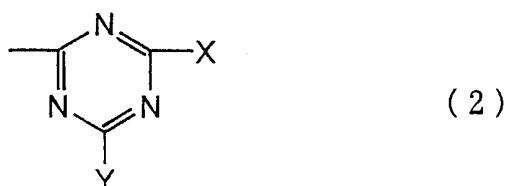


(式中、R₁は水素原子、アルコキシカルボニル基又はベンジル基を、R₂は水素原子又はメチル基を示す。)

で表される色素残基を、Bは水素原子又は色素残基A上の置換基を示す。)

で表されるアントラピリドン化合物又はその塩、

(2) Bが、アシリル基又は下記式(2)



(式中、X、Yは各々独立して、塩素原子、水酸基、アミノ基、モノエタノールアミノ基、ジエタノールアミノ基、モルホリノ基、又はアニリノ基（スルホン酸基、カルボキシル基、メチル基、塩素原子から選択される1種又は二種以上の置換基で置換されていても良い。）を示す。）、

で表される基である上記(1)に記載のアントラピリドン化合物又はその塩

(3) 上記(2)の式(2)においてXがアニリノ基（スルホン酸基、カルボキシル基から選択される1種又は2種の置換基で置換されていてもよい）、Yが塩素原子、水酸基、アミノ基、モノエタノール基、ジエタノール基又はモルホリノ基である上記(2)に記載のアントラピリドン化合物又はその塩、

(4) アシリル基がベンゼンスルホニル基、トシリル基、2-カルボキシベンジイ

ル基、又は3,4-ジカルボキシベンゾイル基である上記(2)に記載のアントラピリドン化合物又はその塩、

(5) R₁が水素原子、R₂がメチル基である上記(1)に記載のアントラピリドン化合物又はその塩、

(6) 色素成分として、上記(1)ないし(5)に記載のアントラピリドン化合物又はその塩を含むことを特徴とする水性マゼンタインク組成物、

(7) 水及び有機溶剤を含有する上記(6)に記載の水性マゼンタインク組成物

(8) アントラピリドン化合物又はその塩中の無機塩の含有量が1重量%以下である上記(6)又は(7)に記載の水性マゼンタインク組成物、

(9) インクジェット記録用である上記(6)ないし(8)のいずれか一項に記載の水性マゼンタインク組成物、

(10) インク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、インクとして上記(6)ないし(8)のいずれか一項に記載の水性マゼンタインク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法、

(11) インク滴を記録信号に応じて吐出させて記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、マゼンタインクとして上記(6)ないし(8)のいずれか一項に記載の水性マゼンタインク組成物を、シアンインクとして水溶性金属フタロシアニン色素を含有する水性インクをそれぞれ使用することを特徴とするインクジェット記録方法、

(12) 被記録材が情報伝達用シートである上記(11)に記載のインクジェット記録方法、

(13) 情報伝達用シートが表面処理されたシートである上記(12)に記載のインクジェット記録方法、

(14) 上記(6)ないし(8)のいずれか一項に記載の水性マゼンタインク組成物を含有する容器及び水溶性金属フタロシアニン色素を含有する水性シアンインク組成物を含有する容器を有するインクジェットプリンター、

(15) R₁が水素原子または低級アルコキシカルボニル基、R₂はメチル基、Bが水素原子またはC₁ないしC₄のアルコキシカルボニル基である上記(1)

に記載のアントラピリドン化合物又はその塩、
に関する。

図面の簡単な説明

図1は本願発明の化合物及び比較対照染料による色出しの範囲を示す一例である。

符号の説明

図1において、X軸はL*a*b*表色系におけるa*b値を、Y軸は同じくb*b値をそれぞれ示す。Yはイエロー、Rはレッド、Mはマゼンタ、Bはブルー、Cはシアン、Gはグリーンをそれぞれ示す。又、実線は実施例2の化合物による色出し範囲であり、破線はJapan Colorの標準測色値である。尚、実線によるGのプロットはC.I.ダイレクト・イエロー86とC.I.ダイレクト・ブルー199の重ね打ちによる色出し（参考値）である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の新規なアントラピリドン化合物は、前記式A-Bで表される。Aは前記式(1)で表される色素残基であり、Bは水素原子又は色素残基A上の置換基である。即ち、本発明は、色素残基として前記式(1)で表される基を有することを特徴とするアントラピリドン化合物である。このアントラピリドン化合物は、好ましくは、色素残基として前記式(1)で表される基を有し、マゼンタ色（青味の赤色）の色素成分として使用される、水溶性の化合物である。

前記式(1)において、R₁のアルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基等のC1～C4のアルコキシカルボニル基があげられる。

又、Bで示される色素残基A上の置換基としては、窒素原子上に置換する基であれば特に制限はなく、例えばアシリル基、前記式(2)で表される基又は置換基を有してもよいC1ないしC4のアルキル基等があげられる。

一般式(1)において、R₁が水素原子で、R₂がメチル基であるものが、色素

残基Aの好ましい例としてあげられる。

アシル基としては、置換又は非置換のベンゼンスルホニル基、置換又は非置換のアルキルスルホニル基、置換又は非置換のベンゾイル基、置換又は非置換のアルコキシカルボニル基等をあげることができる。これらの基におけるベンゼン核上の置換基としては、低級（C1—C4）アルキル基、フェニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシリル基等をあげることができ、これらの置換基で更に置換基を有し得るもの場合には、更にここにあげた適当な置換基を有してもよい。又、アルキル基上の置換としては、ベンゼン核上の置換基としてあげたもののうち、アルキル基を除き、同様なものがあげられる。これらのアシル基の例としては、例えばベンゼンスルホニル基、トシリル基等の低級アルキル置換ベンゼンスルホニル基、4-クロルベンゼンスルホニル基又は4-ブロモベンゼンスルホニル基等のハロゲノベンゼンスルホニル基、メチルスルホニル基又はエチルスルホニル基等のC1～C4のアルキルスルホニル基、ベンゾイル基又は3,4-ジカルボキシンゾイル基等の置換されていても良いベンゾイル基、フェニルアセチル基又はアセチル基等の置換されてもよい低級アルキルカルボニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基又はベンジルオキシカルボニル基等のC1ないしC4のアルコキシカルボニル基等があげられる。

前記式（2）において、スルホン酸基、カルボキシ基、メチル基、塩素原子から選択される1種又は二種以上の置換基で置換されていても良いアニリノ基としては、例えば2,5-ジスルホアニリノ基、3-スルホアニリノ基、2-スルホアニリノ基、4-スルホアニリノ基、2-カルボキシ-4-スルホアニリノ基、2-カルボキシ-5-スルホアニリノ基等があげられる。

前記式（2）のXとしては置換基で置換されていても良いアニリノ基が好ましく、より好ましくは少なくとも1つのスルホン酸基を有するアニリノ基である。

Yとしてはアミノ基又はヒドロキシ基が好ましい。

本発明の前記式A-Bで示されるアントラピリドン化合物において、好ましいものとしては式（1）におけるR₁が水素原子又は低級アルコキシカルボニル基、より好ましくは水素原子であり、R₂がメチル基であり、Bが式（2）を表し、

かつ式(2)におけるXが少なくとも1つのスルホニル基を有するアニリノ基であり、Yがヒドロキシ基又はアミノ基である化合物である。

又該アントラピリドン化合物において、R₁が水素原子または低級アルコキシカルボニル基、R₂はメチル基、Bが水素原子またはC1ないしC4のアルコキシカルボニル基であるアントラピリドン化合物又はその塩は他の本発明のアントラピリドン化合物の合成用の中間体としても重要である。

本発明の前記式A-Bで示されるアントラピリドン化合物の代表的化合物の例を表1に示す。尚、表1中(S)はスルホン酸基を、2(S)はジスルホン酸基を、(K)はカルボキシ基を、2(K)はジカルボキシ基を、Eはエトキシカルボニル基を、Mはメトキシカルボニル基を、Phはフェニル基を、Bzはベンゾイル基をそれぞれ意味する。

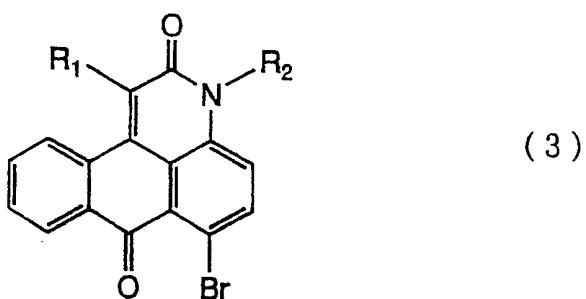
表1

No.	A	B	X	Y
	式(1)			
1	H	CH ₃	COCH ₃	
2	H	CH ₃	H	
3	H	CH ₃	2,5-2(S)-アニリノ	Cl
4	H	CH ₃	2,5-2(S)-アニリノ	OH
5	H	CH ₃	2,5-2(S)-アニリノ	NH ₂
6	H	CH ₃	2,5-2(S)-アニリノ	モルホリノ
7	H	CH ₃	2,5-2(S)-アニリノ	ジ(ヒドロキシエチル)
				アミノ
8	H	CH ₃	2,5-2(S)-アニリノ	ヒドロキシエチルアミノ
9	H	CH ₃	3-(S)-アニリノ	Cl
10	H	CH ₃	3-(S)-アニリノ	OH
11	H	CH ₃	2-(S)-アニリノ	Cl
12	H	CH ₃	2-(S)-アニリノ	OH
13	H	CH ₃	4-(S)-アニリノ	Cl

1 4	H	CH ₃	4-(S)-アニリノ	OH
1 5	H	CH ₃	2-(K)-4-(S)-アニリノ	Cl
1 6	H	CH ₃	2-(K)-4-(S)-アニリノ	OH
1 7	H	CH ₃	2-(K)-4-(S)-アニリノ	NH ₂
1 8	H	CH ₃	2-(K)-5-(S)-アニリノ	Cl
1 9	H	CH ₃	2-(K)-5-(S)-アニリノ	OH
2 0	H	CH ₃	2-(K)-5-(S)-アニリノ	NH ₂
2 1	E	CH ₃	2,5-2(S)-アニリノ	Cl
2 2	E	CH ₃	2,5-2(S)-アニリノ	OH
2 3	M	H	2,5-2(S)-アニリノ	Cl
2 4	M	H	2,5-2(S)-アニリノ	OH
2 5	H	CH ₃	2,5-2(S)-アニリノ	2,5-2(S)-アニリノ
2 6	H	CH ₃	2,5-2(S)-アニリノ	2-(S)-アニリノ
2 7	H	CH ₃	CH ₃ PhSO ₃	
2 8	H	CH ₃	PhSO ₃	
2 9	H	CH ₃	Bz	
3 0	H	CH ₃	3,4-2(K)-Bz	
3 1	H	CH ₃	CH ₃ PhSO ₃	
3 2	H	CH ₃	4-Cl-PhSO ₃	
3 3	H	CH ₃	Ph-CH ₂ CO	
3 4	H	CH ₃	C ₂ H ₅ OCO	
3 5	H	CH ₃	Ph-CH ₂ OCO	
3 6	E	CH ₃	CH ₃ PhSO ₃	
3 7	E	CH ₃	PhSO ₃	
3 8	E	CH ₃	Bz	
3 9	E	CH ₃	3,4-2(K)-Bz	
4 0	E	CH ₃	CH ₃ PhSO ₃	
4 1	E	CH ₃	4-Cl-PhSO ₃	
4 2	E	CH ₃	PhCH ₂ CO	

4 3	E	CH ₂	C ₂ H ₅ OCO
4 4	E	CH ₂	PhCH ₂ OCO
4 5	E	CH ₂	CH ₃ CO
4 6	E	CH ₂	H
4 7	Bz	CH ₂	2,5-2(S)-アニリノ OH
4 8	E	CH ₂	2(K)-Bz

本発明のアントラピリドン化合物は、例えば次の方法により製造される。即ち、下記式(3)



(式中、R₁、R₂は前記と同じ。)

で示されるアントラピリドンのプロム体に5-アセチルアミノ-2-スルホアニリンをウルマン反応により縮合し、前記No. 1の化合物を得る。次いでアセチル基を加水分解により除去することにより、Bが水素原子であるNo. 2の化合物が得られる。

Bが式(2)で示される基であり、かつ式(2)におけるXが塩素又は水酸基以外の基の場合は、常法により、目的化合物に対応するアニリン類等のアミン類と2, 4, 6-トリクロロ-s-トリアジン(シアヌルクロライド)とを縮合させ、対応する1次縮合物とし、次いで該1次縮合物に、No. 2の化合物を2次縮合させることにより、Xが該アミン類に対応するアミノ基で、Yが塩素原子である化合物が得られる。次いで、加水分解によりYが水酸基の化合物を得ることができる。Yが塩素原子又は水酸基以外の基の場合にはYが塩素である前記化合物に目的化合物に対応するアミン類を3次縮合させることにより、目的化合物を

得ることができる。

又、Bが式(2)で示される置換基以外の基である場合は、No.2の化合物にアシル化剤を反応させればよい。アシル化剤としては前記アシル基に対応するアシルクロライド等があげられる。例えば置換又は非置換のベンゼンスルホニルクロライド、置換又は非置換のアルキルスルホニルクロライド、置換又は非置換のベンゾイルクロライド、置換又は非置換のアルコキカルボニルクロライド等をあげることができ、具体的にはベンゼンスルホニルクロライド、トルエンスルホニルクロライド、4-クロルベンゼンスルホニルクロライド、4-プロモベンゼンスルホニルクロライド、メチルスルホニルクロライド、エチルスルホニルクロライド、ベンゾイルクロライド、3,4-ジカルボキシベンゾイルクロライド、フェニル酢酸クロライド、酢酸クロライド、メトキカルボニルクロライド、エトキカルボニルクロライド、プロポキカルボニルクロライド、ブトキカルボニルクロライド、ベンジルオキカルボニルクロライド等があげられる。

こうして得られる化合物は遊離酸の形で、あるいはその塩の形で存在する。本発明で採用しうる遊離酸又はその塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アルキルアミン塩、アルカノールアミン塩またはアンモニウム塩として使用できる。好ましくはナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等のアルカリ金属塩、モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩、モノイソプロパノールアミン塩、ジイソプロパノールアミン塩、トリイソプロパノールアミン塩等のアルカノールアミン塩、アンモニウム塩があげられる。

本発明の水性マゼンタインク組成物は、前記式A-Bで表される化合物又はその塩を水又は水性溶媒(後記する有機溶剤を含有する)水に溶解したものである。

インクのpHは6~11程度が好ましい。この水性インク組成物をインクジェット記録用プリンタで使用する場合、色素成分としては金属陽イオンの塩化物、硫酸塩等の無機物の含有量は少ないものを用いるのが好ましく、その含有量の目安は例えば、塩化ナトリウムと硫酸ナトリウムの総含有量として、前記式A-Bで表される化合物又はその塩の総量に対して1重量%以下である。

無機物の少ない本発明の色素成分(前記式A-Bで表される化合物又はその塩)

を製造するには、例えば逆浸透膜による通常の方法又は本発明のアントラピリドン化合物の乾燥品あるいはウェットケーキをメタノール及び水の混合溶媒中で攪拌し、濾過、乾燥する方法で脱塩処理すればよい。後者の場合、アルコール濃度は混合溶媒全体に対して30重量%ないし95重量%、好ましくは40重量%ないし85重量%である。また、ウェットケーキに対する混合溶媒の使用量は特に制限はなく、通常1ないし200容量倍、好ましくは2ないし100容量倍程度である。

なお、無機塩のうちNaCl及びNa₂SO₄の含有量は、例えば、Cl⁻及びSO₄²⁻の量をイオンクロマトグラフ法で測定した後それぞれ換算される。また重金属類は原子吸光法又はICP（Inductively Coupled Plasma）発光分析法で、Ca²⁺及びMg²⁺についてはイオンクロマトグラフ法、原子吸光法、ICP発光分析法にて測定される。

本発明の水性インク組成物は水を媒体として調製され、本発明のアントラピリドン化合物又はその塩は該水性インク組成物中に、好ましくは0.1～20重量%、より好ましくは1～10重量%、更に好ましくは2～8重量%程度含有される。本発明の水性インク組成物にはさらに水溶性有機溶剤を約60重量%以下、好ましくは約50重量%以下、より好ましくは約40重量%以下、更に好ましくは約30重量%以下含有していてもよく、下限は0%でもよいが、一般的には、約5重量%以上であり、より好ましくは10%以上であり、10～30重量%程度がもっとも好ましい。また本発明の水性インク組成物はインク調製剤を0～10重量%程度、好ましくは5重量%以下含有していても良い。以上の成分以外の残部は水である。

使用し得る水溶性有機溶剤の具体例としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール等のC1～C4アルカノール、N,N-ジメチルホルムアミド又はN,N-ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド、ε-カプロラクタム、N-メチルピロリジン-2-オン等のラクタム類、尿素、1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-オン又は1,3-ジメチルヘキサヒドロピリミド-2-

オン等の環式尿素、アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-4-オン等のケトン又はケトアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル、エチレングリコール、1,2-又は1,3-ブロピレングリコール、1,2-又は1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、チオジグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のC₂～C₆アルキレン単位を有するモノー、オリゴー又はポリアルキレングリコール又はチオグリコール、グリセリン、ヘキサン-1,2,6-トリオール等のボリオール(トリオール)、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、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エチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールのC₁～C₄アルキルエーテル、アーブチロラクトン又はジメチルスルホキシド等があげられる。これらの有機溶剤は2種以上併用しても良い。

水との混和性が良好で有利な有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルピロリジン-2-オン、C₂～C₆アルキレン単位を有するモノ、ジ又はトリアルキレングリコール、好ましくはモノ、ジ又はトリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、特に、N-メチルピロリジン-2-オン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、N-メチル-2-ピロリドン、グリセリン、ジメチルスルホキシドの使用が好ましい。

インク調製剤としては、前記水、有機溶媒及び色素成分以外のものは全て含まれ、例えば防腐防黴剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性高分子化合物、染料溶解剤、界面活性剤などがあげられる。防腐防黴剤としては、例えばデヒドロ酢酸ソーダ、ソルビン酸ソーダ、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム等があげられる。pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさずに、インクのpHを6～11の範囲に制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。その例として、ジエタノールアミン、トリエタノ

ールアミンなどのアルカノールアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属元素の水酸化物、水酸化アンモニウム、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などが挙げられる。キレート試薬としては、例えばエチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウムなどがあげられる。防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグルコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、四硝酸ベンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライト等が挙げられる。

本発明のインク組成物は、蒸留水等不純物を含有しない水に、前記色素及び必要により、上記水溶性有機溶剤、インク調製剤等を添加混合することにより調製される。又水と上記水溶性有機溶剤、インク調製剤等との混合物に前記色素を添加、溶解してもよい。又インク組成物を得た後で濾過を行い、雑物を除去してもよい。

本発明のインクジェット記録方法において、使用されうる被記録材としては例えば紙、フィルム等の情報伝達用シートが挙げられる。情報伝達用シートとは印刷に先立ち特別な前処理を必要とせず、又インクジェットプリンターで印刷したあとにも後処理を必要としない印刷用シートである。情報伝達用シートとしては、表面処理されたもの、具体的にはこれらの基材にインク受容層を設けたものが好ましい。インク受容層は、例えば上記基材にカチオン系ポリマーを含浸あるいは塗工することにより、また多孔質シリカ、アルミニナゾルや特殊セラミックス等のインク中の色素を吸収し得る無機微粒子をポリビニルアルコールやポリビニルビロリドン等の親水性ポリマーと共に上記基材表面に塗工することにより設けられる。このようなインク受容層を設けたものは通常インクジェット専用紙（フィルム）、光沢紙（フィルム）等と呼ばれ、例えばピクトリコ（旭硝子（株）製）、カラーBJペーパー、カラーBJフォトフィルムシート（いずれもキャノン（株）製）、カラーイメージジェット用紙（シャープ（株）製）、スーパーファイン専

用光沢フィルム（エプソン（株）製）、ピクタファイン（日立マクセル（株）製）等として市販されている。なお、普通紙にも利用できることはもちろんである。

本発明のインクジェット記録方法で、被記録材に記録するには、例えば上記の水性マゼンタインク組成物を含有する容器をインクジェットプリンターにセットし、通常の方法で、被記録材に記録すればよい。インクジェットプリンターとしては、例えば機械的振動を利用したピエゾ方式のプリンターや加熱により生ずる泡を利用したパブルジェット方式のプリンター等があげられる。本発明のインクジェット記録方法では、通常、上記の水性マゼンタインク組成物はイエローインク組成物、シアンインク組成物、及び必要に応じ、ブラックインク組成物等と併用される。シアンインク組成物として、水溶性金属フタロシアニン色素を含有する水性シアンインキ組成物を使用する場合、上記の水性マゼンタインク組成物と併用することにより、両者の混色後の耐光性試験に於ける色調の変化を少なく出来るので好ましい。水溶性金属フタロシアニン色素に用いられる金属としては、例えば、銅、ニッケル、アルミニウム等があげられるが、銅が好ましい。水溶性銅フタロシアニン色素としては、例えばC. I. ダイレクト・ブルー86、C. I. ダイレクト・ブルー87、C. I. ダイレクト・ブルー199、C. I. アッシュド・ブルー249、C. I. リアクティブ・ブルー7、C. I. リアクティブ・ブルー15、C. I. リアクティブ・ブルー21、C. I. リアクティブ・ブルー71等があげられる。

水溶性金属フタロシアニン色素を含有する水性シアンインク組成物は、例えば上記の水性マゼンタインク組成物の製法に準じて製造され、容器に注入され、この容器を、上記の水性マゼンタインク組成物を含有する容器と同様に、インクジェットプリンターの所定位置にセットされて、使用される。

本発明の水性インク組成物は、鮮明で、社団法人日本印刷産業機械工業会発行のJapan Colorに指定された色調に近似しており、彩度が高く、適度に青みを有する理想に近いマゼンタ色であり、他のイエロー、シアンのインクと共に用いる事により、広い可視領域の色調を色出しする事ができ、又耐光性及び耐水性の優れた既存のイエロー、シアン、ブラックを選択することにより、耐光性及び耐水性に優れた記録物を得ることができる。

実施例

以下に本発明を更に実施例により具体的に説明する。尚、本文中「部」及び「%」とあるのは、特別の記載のない限り重量基準である。

実施例 1

(1) N, N-ジメチルホルムアミド450部中に、攪拌しながら式(3)の化合物($R_1 = H$, $R_2 = CH_3$)51.0部、炭酸ソーダ23.9部、酢酸第二銅・一水和物18.0部及び5-アセチルアミノ-2-スルホアニリン114.0部を順次仕込み、昇温する。130~135°Cの温度にて3時間反応を行う。次いで、冷却し、20°Cにて30分攪拌後濾過し、メタノール300部で洗浄後、乾燥して、No. 1の化合物62.9部を赤色結晶として得る。

次に、水471部中に、冷却下96%硫酸513部を滴下し、50%硫酸を調製し、No. 1の化合物61.3部を添加する。熱上げし、還流下(123°C)で3時間反応を行う。水冷下(約25°C)、1時間攪拌後ろ過、水120部で洗浄し、赤色のウェットケーキを得る。このウェットケーキを、水2000部、24%苛性ソーダ80部の混合液中に、攪拌下徐々に添加する。室温にて1時間攪拌後ろ過して少量の不溶解分をろ別する。攪拌下、母液に食塩100部を添加する。1時間室温にて攪拌後、ろ過、乾燥して、No. 2の化合物50.2部を赤色結晶として得る。

(2) 氷水100部にリパールOH(ノニオン性界面活性剤、ライオン社製)0.25部を加え、溶解後シアヌルクロライド10.1部を添加し、15分攪拌する。次に、2,5-ジスルホアニリンのモノナトリウム塩(純度85.5%)18.0部を8~10°Cにて添加し、その温度で10%炭酸ソーダ水溶液を滴下しながら、pHを2.7~3.0に保ち、4時間1次縮合反応を行い、シアヌルクロライドと2,5-ジスルホアニリンの1次縮合物を含有する反応液を得る。

(3) (2)の反応液中に(1)で得られたNo. 2の化合物23.5部を加え、昇温する。60~65°Cの温度で、10%炭酸ソーダ水溶液を滴下しながら、pHを4.3~4.7に保ち、1時間反応を行う。次に、pHを7~7.2に3

0分保った後、ろ過して少量の不溶解分をろ別する。母液に水を加えて液量を600部とし、加熱して55～60°Cに保ちながら食塩72部を添加し、攪拌する。1時間後結晶をろ別し、10%食塩水溶液75部で洗浄後乾燥して、No.3の化合物43.2部を赤色結晶として得る（食塩含有率33.7%、ほう硝含有率0.1%）。

(4) 水400部、メタノール400部の混合液中に(3)で得られたNo.3の化合物10.0部を添加して、還流下1時間攪拌して溶解後、氷冷して明赤色の結晶が析出する。1時間攪拌後ろ過し、メタノール100部で洗浄後乾燥して、No.3の化合物の脱塩品6.4部を得る（食塩含有率0.3%、ほう硝含有率0.1%以下）。 λ_{max} : 526 nm (水溶液中)

(5) No.3の化合物の脱塩品を用いて、通常の方法により、インクを調製し、インクジェットプリンターにて、専用紙（キャノン社製）にプリントし、記録画像の耐水性、耐光性を測定したところいずれも良好であった。

実施例2

(1) 実施例1の(3)で得られるNo.3の化合物9部を約80°Cの湯180部に添加し、10%苛性ソーダ水溶液を滴下し、pHを11に保ちながら、85°Cにて2時間反応を行う。次いで、液量を250部に調整後55～60°Cにて食塩50部を添加し、55～60°Cにて2時間保持する。析出する結晶をろ過し、乾燥して、No.4の化合物7.6部を赤色結晶として得る。

(2) 水100部に(1)で得られたNo.4の化合物5.0部を添加して溶解させる。次に、メタノール200部をえた後、50～55°Cにて1時間攪拌する。ろ過、乾燥して、No.4の化合物の脱塩品3.3部を赤色結晶として得る。 λ_{max} : 526 nm (水溶液中)

(3) No.4の化合物の脱塩品を用いて、通常の方法により、インクを調製し、インクジェットプリンターにて、専用紙（キャノン社製）にプリントし、記録画像の耐水性、耐光性を測定したところいずれも良好であった。

実施例3

(1) 実施例1の(1)で得られるNo. 2の化合物11. 7部をピリジン12.5部に添加し、80°Cに加熱する。次いで、p-トルエンスルホニルクロライド9.6部を約10分を要して加える。100°Cにて2時間反応後、水冷、ろ過、水洗、乾燥して、No. 27の化合物12. 2部を赤色結晶として得る。

(2) 水200部に(1)で得られたNo. 27の化合物6. 0部を添加、次いで24%苛性ソーダ2. 4部を添加してpH11. 5とし、1時間攪拌する。液量を300部に調整後、食塩22. 5部を添加し1時間攪拌、次いでろ過し、ウェットケーキ16部を得る。このウェットケーキ16部をメタノール150部、水75部と共に加熱還流を行い、1時間後ろ過して少量の不溶解分をろ別する。母液を氷冷下1時間攪拌し、析出した結晶をろ別し、少量のメタノールで洗浄後乾燥して、No. 27の化合物の脱塩品4. 0部を赤色結晶として得る。

実施例4

(1) N,N-ジメチルホルムアミド250部中に、攪拌しながら式(3)の化合物(R_1 =エトキシカルボニル基, R_2 =CH₃)30. 9部、炭酸カリ15. 5部、酢酸第二銅・一水和物9. 0部及び5-アセチルアミノ-2-スルホアニリン53. 0部を順次仕込み、1時間かけて110°Cに昇温する。110~120°Cの温度にて3時間反応を行う。次いで、冷却し、反応液を2200部の水中に注加する。20°Cにて1時間攪拌し、次いでろ過し、少量の不溶解分を除去する。母液に水を加えて液量を約3000部にし、攪拌下、食塩450部を添加する。1時間室温で攪拌後析出した結晶をろ過、乾燥して、No. 45の化合物32. 9部を赤色結晶として得る。

(2) 水145部中に、冷却下96%硫酸156部を滴下し、50%硫酸を調製し、No. 45の化合物32. 7部を添加する。1時間かけて75°Cに昇温し、75~80°Cの温度にて10時間反応を行う。冷却後、反応液を氷水400部中に注加する。20°Cで1時間攪拌し、次いでろ過、乾燥して、No. 46の化合物25. 4部を赤色結晶として得る。

(3) ピリジン100部にNo. 46の化合物10. 4部を攪拌しながら加える。90°Cに昇温し、p-トルエンスルホニルクロライド6. 9部を30分かけ

て添加する。90～100°Cの温度で、3時間反応する。次いで、冷却し、ろ過して少量の不溶解分を除去する。母液を10%硫酸350部中に注加して、20°Cで1時間攪拌後析出した結晶をろ過、乾燥して、No. 36の化合物13.5部を赤色結晶として得る。

実施例 5

(1) 氷水100部にリパールOH 0.25部を加え、溶解後シアヌルクロライド10.1部を添加し、15分攪拌する。次に、5-スルホアントラニル酸(純度88.4%)14.0部を8～10°Cにて添加し、その温度で10%苛性ソーダ水溶液を滴下しながら、pHを2.7～3.0に保ち3時間1次縮合反応を行い、シアヌルクロライドと5-スルホアントラニル酸の1次縮合物を含有する反応液を得る。

(2) 上記(1)の反応液中に実施例1の(1)で得られたNo. 2の化合物23.5部を加え、昇温する。60～65°Cの温度で、10%苛性ソーダ水溶液を滴下しながらpHを4.3～4.7に保ち、2時間反応を行う。次に、ろ過して少量の不溶解分をろ別してNo. 15の化合物を含有する反応液を得る。

(3) 上記(2)で得られたNo. 15の化合物を含有する反応液に水を加えて液量を600部とし、10%苛性ソーダ水溶液を滴下し、pHを10.5に保ちながら、90°Cにて2時間反応を行う。次いで、液量を800部に調整後55～60°Cにて濃塩酸を滴下してpHを2.7とし、55～60°Cにて1時間保持する。析出する結晶を濾過する。次いで、得られるウェットケーキをメタノール500部と共に攪拌下加熱し、60°Cにて1時間保持する。次いで濾過、100部のメタノールで洗浄後、乾燥してNo. 16の化合物の脱塩品36.0部を赤色結晶として得る。 λ_{max} : 520 nm (水溶液中、アンモニウム塩として)

(4) No. 16の化合物の脱塩品を用いて、通常の方法により、インクを調製し、インクジェットプリンターにて、専用紙(セイコーホーリン社製)にプリントし、記録画像の耐水性、耐光性を測定したところいずれも良好であった。又、アルカリによる変色性もなく、良好であった。

実施例 6

(1) 実施例 1 の (3) で得られる No. 3 の化合物 10.0 部を約 85°C の湯 100 部に添加し、次いで 28% アンモニア水 10.0 部を添加して、加熱下 80~90°C にて 4 時間反応を行う。(その間 pH は 11.0 から 8.5 に下がる。)

次いで 28% アンモニア水 10.0 部を添加して 85°C にて 3 時間反応を行う。(その間 pH は 10.5 から 9.0 に下がる。) HPLC (高速液体クロマトグラフィー) にて反応が完結したことを確認する。次にパーライト (商品名: ケイ藻土、三井金属 (株) 製) 1.5 部を添加して 60~65°C にて 15 分間攪拌後濾過する。母液に湯を添加して液量を 200 部に調整後加熱して 60~65°C に保つ。その温度にて食塩 30 部を添加し、次いで濃塩酸を添加して pH を 0.5 に調整し結晶を析出させる。30 分間攪拌後濾過して No. 5 の化合物のウエットケーキを得る。次いでメタノール 150 部で洗浄後乾燥して No. 5 の化合物 6.0 部を赤色結晶として得る。 λ_{max} : 523 nm (水溶液中、アンモニウム塩として)

(2) No. 5 の化合物を用いて通常の方法によりインクを調製し、インクジェットプリンターにて、専用紙 (セイコーエプソン社製) にプリントし、記録画像の耐水性、耐光性を測定したところいずれも良好であった。

実施例 7

(1) 実施例 1 の (3) で得られる No. 3 の化合物を含有する反応液を 85°C に加熱し、攪拌下、10% 苛性ソーダ水溶液を滴下し pH を 11 に保ちながら 85°C にて 2 時間反応を行う。次いでパーライト 8.0 部を添加して 10 分間攪拌後濾過する。母液に濃塩酸を加えて pH を 6~7 に調整後加熱して 60~65°C に保ちながら食塩 80 部を添加し 30 分攪拌して塩析を行う。得られる結晶を濾過し 20% 食塩水溶液 40 部で洗浄する。得られるウエットケーキを水 400 部と共に加熱して 60~65°C に保ちながら、濃塩酸を 1 時間 30 分かけて滴下し、pH を 0.8 に調整し結晶を析出させる。30 分攪拌後濾過し、No. 4 の化合物のウエットケーキを得る。

(2) 上記(1)で得られるウェットケーキをメタノール300部と共に加熱し60～65℃にて1時間攪拌を行う。次いで濾過し、メタノール200部で洗浄、乾燥してNo.4の化合物の脱塩品31.3部が赤色結晶として得られる。

(3) No.4の化合物の脱塩品を用いて通常の方法にてアンモニアを加えてアンモニウム塩とした後、インクを調製し、インクジェットプリンターにて専用紙(キャノン社製)にプリントし、記録画像の耐水性、耐光性を測定したところいずれも良好であった。

実施例8

(1) インクの作製

実施例2で得られたNo.4のアントラビリドン化合物を脱塩処理したものを含む下記表2の組成のインク組成物を調製し、0.45μmのメンブランフィルターで濾過することにより本発明のインクジェット用インクを得た。

表2 インクの組成

色素 (No.4)	7部
水	73部
グリセリン	5部
尿素	5部
N-メチル-2-ピロリドン	5部
エチレングリコール	5部
合計	100部

上記においてNo.4のアントラビリドン化合物の代わりに、C.I.アシッド・レッド37を用いて、前記同様にして比較用のインクジェット用インク組成物を調製した。

(2) インクジェットプリント

インクジェットプリンター(BJF-600、キャノン社製)を用いて、市販の光沢紙(カラーBJフォトシートフィルムCA-101、キャノン社製)に

インクジェット記録を行った。

(3) 記録画像の色相、鮮明性：印刷すみの記録紙を（G R E A T A G S P M 5 0 : G R E A T A G 社製）を用いて測色を行い、L*、a*、b*値を算出した。色相はJ N C（社団法人 日本印刷産業機械工業会）のJapan Colorの標準マゼンタの標準測色値との比較をおこなった。鮮明性はC*は下記計算式（1）により算出した。結果は後記表3に記載した。

$$C^* = \left\{ (a^*)^2 + (b^*)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

(4) 記録画像の耐光性試験

カーボンアーケフェードメーター（スガ試験機社製）を用い、記録画像に20時間照射した。判定級は、J I S L - 0 8 4 1 に規定されたブルースケールの等級に準じて判定した。

(5) 記録画像の耐水試験

印刷済みの記録材を100°Cの飽和蒸気の容器内に60分入れ、水（蒸気）による影響（印刷された部分から未印刷部分へのブリードの状況）を評価した。評価結果は下記の記号で表示した。

- 全くブリードがみられないもの
- △ 中程度のブリードがみられるもの
- × 極めて大きなブリードがみられるもの

表3には（1）～（5）の試験結果をまとめた。

表 3

	色相			鮮明性 (C*)	耐光性 (級)	耐水性 判定
	L*	a*	b*			
J N C 標準マゼンタ	46.3	74.4	-4.8	74.5	—	—
実施例 2 の N o . 4	48.4	81.0	-3.9	81.1	4 級	○
比較対照用のインク	48.3	78.2	24.0	81.8	4 級	×

表 3 の結果から、本発明のインキ組成物は J N C 標準マゼンタに近似した値を示し、インクジェット用マゼンタ色インクとして好適であることがわかる。又耐水性において著しく優れているので、湿度の高い環境での耐久性が優れる。

実施例 9

下記各インク組成物を使用し次の実験を実施した。

(1) 使用したインク組成物

マゼンタインク

M 1 : 実施例 2 で得られた N o . 4 のインク組成物

M 2 : 比較対照用のインク組成物

シアンインク

C 1 : C. I. ダイレクト・ブルー 199 (銅フタロシアニン系
色素) を含むシアンインク組成物

(2) インクジェットプリント

インクジェットプリンターを用いて色素受容層を有する光沢紙 (キャノン社製、カラー BJ フォトシートフィルム CA-101) にマゼンタインク単独及びシアンインクとマゼンタインクとを重ねて印刷してインクジェット印刷物を得た。

(3) 記録 (印刷) 画像の耐光性試験

ワコム社製促進型キセノン耐光試験機を用い、上記 (2) で印刷した記録紙について 40 時間の耐光試験を行った。重ねて印刷した印刷画像の耐光堅牢度が優れていた。

(4) 測色

耐光試験前後の記録画像の色相を前記測色機を用いて測色し、色差（ ΔE ）を求めた。結果を表4に示した。

表4

	印刷方法	光沢紙（ ΔE ）
1	(M1単独)	16.5
2	(M1にC1を重ねて印刷)	15.4
3	(M2単独)	10.3
4	(M2にC1を重ねて印刷)	24.5

重ねて印刷（重ね打ち）した青色（マゼンタ+シアン）の2と比較対照の4を比較すると2（本発明）の2は ΔE が小さく明らかに優れている。水溶性銅フタロシアニン色素よりなるシアンインクとこれまでのマゼンタインクとの組み合わせでは変色が大きく使用に当たって問題が生じる。本発明のマゼンタインキはシアンインクとの組み合わせでもバランスがよく変色が小さく、重ねて印刷した画像の耐光性がよいので耐久性に優れた印刷画像が得られる。

実施例10

実施例8に準じ下記のY：イエロー、M：マゼンタ、C：シアンの各インキを調製し、配合色を印刷し、得られた記録画像の評価を行い、前記Japan Colorの各色標準測色値と比較した。得られた結果を表4に、色空間を図1に示した。

インキの調製に使用した色素

Y : C. I. ダイレクト・イエロー 86

M : 実施例2で得られたN o. 4の色素

C : C. I. ダイレクト・ブルー 199

表5

	J N C 標準色素		本発明のインキ使用時の色素	
	a *	b *	a *	b *
イエロー	- 6 . 6	9 1 . 1	1 2 . 9	1 0 7 . 8
レッド	6 8 . 5	4 8 . 1	6 8 . 2	5 9 . 3
マゼンタ	7 4 . 4	- 4 . 8	8 1 . 0	- 3 . 9
ブルー	2 0 . 0	- 5 1 . 0	2 6 . 9	- 5 3 . 5
シアン	- 3 7 . 5	- 5 0 . 4	- 4 1 . 3	- 4 8 . 3

表5の結果から明らかなように本発明のインクを用いた場合、マゼンタインク、イエローインク及びシアンインクとの組み合わせでJ N C 標準色相に近似した色相及び混合色相が得られる。本発明のマゼンタ色素はインクジェットプリント用として工業的に極めて有用性が高い。

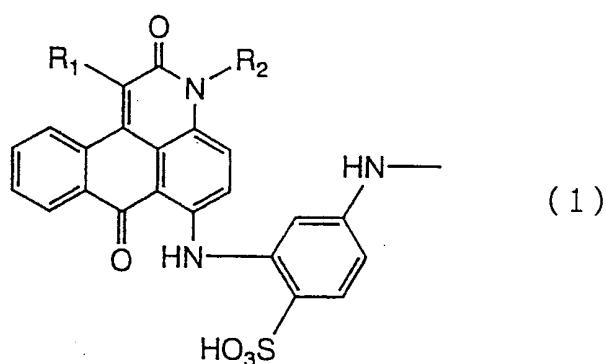
産業上の利用性

本発明のアントラビリドン化合物は極めて水溶解性に優れ、水溶液は経時でも安定であり、インク組成物製造過程でのメンブランフィルターに対する濾過性が良好という特長を有する。又、この色素は生体に対する安全性も高い。この新規アントラビリドン化合物を使用した本発明のインク組成物は夏期においても、長期間保存後の結晶析出、物性変化、色変化等がなく、貯蔵安定性が良好である。又、本発明のインク組成物をインクジェット記録用のマゼンタインクとして使用した印刷物は耐光性及び耐水性に優れ、イエロー、シアン及びブラック染料と共に用いることで耐光性及び耐水性に優れたインクジェット記録が可能である。また、シアンとして含金属フタロシアニン系色素と併用しても優れた耐光性を維持できる。更に印刷面は鮮明で理想に近いマゼンタ色であり、他のイエロー、シアンのインクと共に用いる事で、広い可視領域の色調を色出しする事ができる。従って、本発明のインク組成物はインクジェット記録用のマゼンタインクとして極めて有用である。

請求の範囲

1. 式 A - B

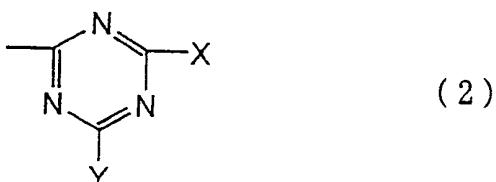
(式中、Aは下記式(1))

(式中、R₁は水素原子、アルコキシカルボニル基又はベンゾイル基を、R₂は水素原子又はメチル基を示す。)

で表される色素残基を、Bは水素原子又は色素残基A上の置換基を示す。)

で表されるアントラピリドン化合物又はその塩

2. 基Bが、アシリル基又は下記式(2)



(式中、X、Yは各々独立して、塩素原子、水酸基、アミノ基、モノエタノールアミノ基、ジエタノールアミノ基、モルホリノ基、又はアニリノ基（スルホン酸基、カルボキシル基、メチル基、塩素原子から選択される1種又は二種以上の置換基で置換されていても良い。）を示す。)

で表される基である請求の範囲第1項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩

3. 請求の範囲第2項の式(2)においてXがアニリノ基（スルホン酸基、カルボキシル基から選択される1種又は2種の置換基で置換されていてもよい）、Y

が塩素原子、水酸基、アミノ基、モノエタノール基、ジエタノール基又はモルホリノ基である請求の範囲第2項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩

4. アシル基がベンゼンスルホニル基、トシリ基、2-カルボキシベンゾイル基、又は3,4-ジカルボキシベンゾイル基である請求の範囲第2項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩

5. R_1 が水素原子、 R_2 がメチル基である請求の範囲第1項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩

6. 色素成分として、請求の範囲第1項ないし第5項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩を含むことを特徴とする水性マゼンタインク組成物

7. 水及び有機溶剤を含有する請求の範囲第6項に記載の水性マゼンタインク組成物

8. アントラピリドン化合物又はその塩中の無機塩の含有量が1重量%以下である請求の範囲第6項又は第7項に記載の水性マゼンタインク組成物

9. インクジェット記録用である請求の範囲第6項ないし第8項のいずれか一項に記載の水性マゼンタインク組成物

10. インク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、インクとして請求の範囲第6項ないし第8項のいずれか一項に記載の水性マゼンタインク組成物を使用することを特徴とするインクジェット記録方法

11. インク滴を記録信号に応じて吐出させて記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、マゼンタインクとして請求の範囲第6項ないし第8項のいずれか一項に記載の水性マゼンタインク組成物を、シアンインクとして水溶性金属フタロシアニン色素を含有する水性インクをそれぞれ使用することを特徴とするインクジェット記録方法

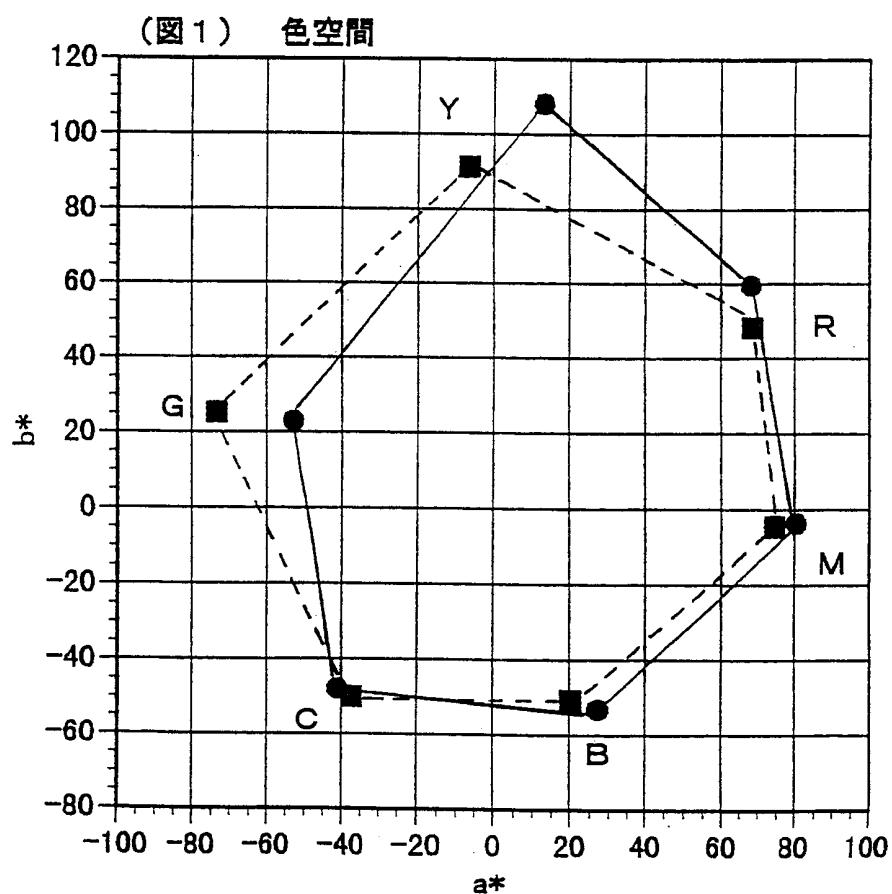
12. 被記録材が情報伝達用シートである請求の範囲第11項に記載のインクジェット記録方法

13. 情報伝達用シートが表面処理されたシートである請求の範囲第12項に記載のインクジェット記録方法

14. 請求の範囲第6項ないし第8項のいずれか一項に記載の水性マゼンタイン

ク組成物を含有する容器及び水溶性金属フタロシアニン色素を含有する水性シア
ンインク組成物を含有する容器を有するインクジェットプリンター
15. R₁が水素原子または低級アルコキシカルボニル基、R₂はメチル基、Bが
水素原子またはC1ないしC4のアルコキシカルボニル基である請求の範囲第1
項に記載のアントラピリドン化合物又はその塩。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01436

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C09B5/14, C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C09B5/14, C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN), WPIDS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X; Y	US, 2962497, A (Sandoz Ltd.), 29 November, 1960 (29. 11. 60), Claims 1 to 5 ; column 5, Table to column 7, Example 26 (Family: none)	1-5, 15; 6-14
Y	JP, 57-195775, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 1 December, 1982 (01. 12. 82), Claims (Family: none)	6-14
A	US, 2759939, A (Sandoz A. G.), 21 August, 1956 (21. 08. 56), Claim 1 (Family: none)	1-5, 15
A	JP, 2-127483, A (Mitsubishi Kasei Corp.), 16 May, 1990 (16. 05. 90), Claims (Family: none)	6-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 April, 1999 (26. 04. 99)

Date of mailing of the international search report
18 May, 1999 (18. 05. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/01436

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C1° C09B5/14, C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C1° C09B5/14, C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN), WPIDS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X ; Y	US, 2962497, A (Sandoz Ltd.), 29.11月. 1960 (29.11.60), claims 1-5, 第5欄Table-第7欄Example26 (ファミーなし)	1-5, 15; 6-14
Y	JP, 57-195775, A (富士写真フイルム株式会社), 1.12月. 1982 (01.12.82), 特許請求の範囲 (ファミーなし)	6-14
A	US, 2759939, A (Sandoz A. G.), 21.8月. 1956 (21.08.56), claim 1 (ファ ミーなし)	1-5, 15
A	JP, 2-127483, A (三菱化成株式会社), 16.5月. 1990 (16.05.90), 特許請 求の範囲 (ファミーなし)	6-14

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 26.04.99	国際調査報告の発送日 18.05.99
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 唐木 以知良 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3443 4H 8018