

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-508821
(P2014-508821A)

(43) 公表日 平成26年4月10日(2014.4.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09B 5/14 (2006.01)	C09B 5/14 CSP	2H186
C09D 11/00 (2014.01)	C09D 11/00	4C034
C09D 201/00 (2006.01)	C09D 201/00	4C063
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12	4J038
C09B 67/20 (2006.01)	C09B 67/20 A	4J039
審査請求 有 予備審査請求 未請求		(全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-548717 (P2013-548717)
 (86) (22) 出願日 平成23年1月14日 (2011.1.14)
 (85) 翻訳文提出日 平成24年11月8日 (2012.11.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2011/070263
 (87) 国際公開番号 WO2012/094820
 (87) 国際公開日 平成24年7月19日 (2012.7.19)

(71) 出願人 510262769
 大連理工大学
 中華人民共和国 116024 遼寧省大連市甘井子区凌工路2号
 (71) 出願人 512246042
 珠海納思達企業管理有限公司
 中国広東省519075 珠海市香洲区明珠北路63号
 (74) 代理人 100081053
 弁理士 三俣 弘文
 (72) 発明者 彭孝軍
 中国遼寧省大連市甘井子区凌工路2号
 (72) 発明者 劉濤
 中国遼寧省大連市甘井子区凌工路2号

最終頁に続く

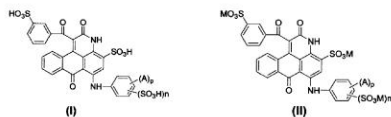
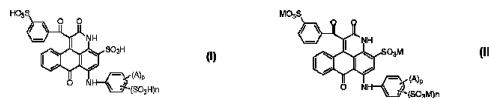
(54) 【発明の名称】 アントラピリドンスルホン酸化合物およびその調製法

(57) 【要約】

【課題】優れた耐光性、耐オゾン性を持ち、水性系あるいは水性有機溶剤系の中で優れた溶解性と安定性があるインク又は塗料を提供する。

【解決手段】

本発明は一種類の一般式(I)の化合物またはその一般式(I I)の塩を提供する。

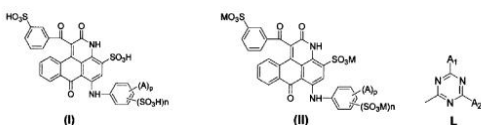


式(I)-(II)の中で、ベンゼン環の上に置換基(A) pとSO₃H)nはベンゼン環のオルト、メタ、パラに位置して、nは0-2で、pは0-3だ；Mは次から選んだ：LI⁺、Na⁺、K⁺、NH₄⁺、あるいは有機アンモニウム塩N⁺R₁R₂R₃R₄、その中にR₁、R₂、R₃、R₄は同じあるいは異なるH、C₁₋₁₈アルキル基、シクロヘキシル基、CH₂CH₂OH、CH(CH₃)CH₂OHあるいはベンジル基である；p>0の時、Aは同じあるいは異なって、以下から選んだグループである：H

【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(I)の化合物あるいは一般式(II)の塩において、



式(I)-(II)の中で、ベンゼン環の上置換基(A)pと(SO₃H)nは、ベンゼン環のオルト、メタ、パラに位置し、nは0-2で、pは0-3であり、

Mは、次から選び、LI⁺、Na⁺、K⁺、NH₄⁺、あるいは有機アンモニウム塩N⁺R₁R₂R₃R₄、その中にR₁、R₂、R₃、R₄が同じあるいは異なり、H、C₁₋₁₈アルキル基、シクロヘキシル基、CH₂CH₂OH、CH(CH₃)CH₂OHあるいはベンジル基であり、

p>0の時、Aは、同じあるいは異なってもよく、以下のグループから選択され、H、CN、NO₂、NH₂、F、Cl、Br、C₁₋₁₈アルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、フェノキシ基、C₁₋₁₈アルコキシ基、C₁₋₁₈アルキルチオ基、SO₂CH=CH₂、SO₂CH₂CH₂A₁、NR₆COR₅、あるいはNR₆SO₂R₅；

その中で、A₁は、O、S、あるいはNのグループであり、

R₅は、C₁₋₁₈アルキル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基、CF₃、或いは(C₆H_{5-m})(CO₂M)_m、その中でmは、0-3であり、

(C₆H_{5-m})(CO₂M)_m

は、CO₂M置換基をm個有するベンゼン環で、置換基CO₂Mは、ベンゼン環のいずれの位置につけることができ、

R₆は、H、C₁₋₄アルキル基あるいはCH₂CH₂OHであり、

式Lの中のA₂の定義は、A₁と同じで、そして式Lの中でA₂はA₁と同じまたは異なってもよいことを特徴とする一般式(I)の化合物あるいは一般式(II)の塩。

【請求項2】

前記有機アンモニウム塩N⁺R₁R₂R₃R₄は、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、シングル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やトリエタノールアミン塩、

から選択する

ことを特徴とする請求項1記載の化合物あるいはその塩。

【請求項3】

前記Mは、LI⁺、Na⁺、あるいはNH₄⁺から選択する

ことを特徴とする請求項1記載の化合物あるいはその塩。

【請求項4】

前記A₁は、OH、OR₇、OSO₃M、O(C₆H_{5-m})(CO₂M)_m、O(C₆H_{5-m})(SO₃M)_m、O(C₁₀H_{9-m})(CO₂M)_m、O(C₁₀H_{9-m})(SO₃M)_m、NH₂、N(R₆)₂、NR₆R₇、N(R₆)(C₆H_{5-m})(CO₂M)_m、N(R₆)(C₆H_{5-m})(SO₃M)_m、N(R₆)(C₁₀H_{9-m})(CO₂M)_m、N(R₆)(C₁₀H_{9-m})(SO₃M)_m、SH、SR₇、S(C₆H_{5-m})(CO₂M)_m、S(C₆H_{5-m})(SO₃M)_m、S(C₁₀H_{9-m})(CO₂M)_m、或いはS(C₁₀H_{9-m})(SO₃M)_mであり、

その中で、R₇はH、C₁₋₁₈アルキル基、シクロヘキシル基、CH₂CH₂OH、CH(CH₃)CH₂OH、ベンジル基、CH₂CH₂SO₃M、CH₂CH₂CH₂SO₃M、CH₂CH₂CH₂CH₂SO₃M、CH₂CH₂CO₂M、CH₂CH₂CH₂CO₂M、CH₂CH₂CH₂CH₂CO₂M、或いはCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CO₂Mであり、

(C₆H_{5-m})(SO₃M)_mは、SO₃M置換基をm個有するベンゼン環であり、

置換基SO₃Mは、ベンゼン環いずれの位置につけることができ、(C₁₀H_{9-m})(CO₂M)_mは、CO₂Mをm個有するナフタレン環であり、

(C₁₀H_{9-m})(SO₃M)_mは、SO₃M置換基をm個有するナフタレン環であり、置換基CO₂M或いはSO₃Mは、ナフタレン環のいずれの位置にもつけることができる

ことを特徴とする請求項1記載の化合物あるいはその塩。

【請求項5】

10

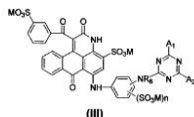
20

30

40

50

一般式 (I I I) の化合物であり、 A_1 、 A_2 、 R_6 、 M と n は、請求項1の定義と同じである



ことを特徴とする一般式 (I I I) の化合物。

【請求項6】

一般式 (I) の化合物あるいはその一般式 (I I) の塩を調製する方法において、

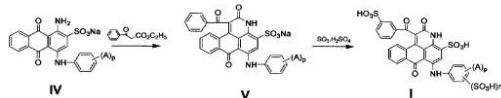
- (1) 環化ステップと、
 - (2) スルホン化ステップと、
 - (3) 塩析あるいは塩へ変換するステップと
- を有し、

前記環化ステップは、一般式 (I V) の化合物を原料にして、有機溶剤の中に、 $100 - 250$ の温度で、この一般式 (I V) の化合物をベンゾイル酢酸エチルと2-10時間環化反応を行って、一般式化合物 (V) (反応終点の判断：液体クロマトグラフィーあるいは薄層クロマトグラフィーで、原料の特徴の青い峰が消えると、反応が終わることを表明する) を形成して、その中の述べた有機溶剤は沸点が $100 - 300$ で、全部あるいは一部の反応原料 (I V) を溶解できる有機溶剤である；反応が行うと同時に、加熱逆流あるいは加熱蒸発する条件で、副産物の水とアルコールは反応系の中から排除する。

環化反応が終わった後で、反応系は $0-50$ まで冷却して、固体状態の一般式 (V) の化合物は液体の反応系の中から析出して、濾過して固体の中間体 (V) を得る；

前記スルホン化ステップは、5-30%の SO_3 を含める発煙硫酸 $SO_3 \cdot H_2SO_4$ あるいはクロロスルホン酸を使って、 $10 - 100$ 温度の条件で、ステップ (1) から得る一般式 (V) の化合物にスルホン化反応を1-4時間行って、一般式 (I) の化合物を形成し

反応終点の判断：依然として液体クロマトグラフィーでコントロールして、逆相イオンペア方法を使って、原料とスルホン化産物の峰の保持時間によって、反応が終わるかどうかを判断する。



前記塩析あるいは塩へ変換するステップは、前記ステップ (2) から得た一般式 (I) の化合物に塩析あるいは塩への変換を行って、一般式 (I I) の塩を形成することを特徴とする一般式 (I) の化合物あるいはその一般式 (I I) の塩を調製する方法。

【請求項7】

前記ステップ (1) 記載の有機溶剤は、キシレン、エチルベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、DMSO、DMF、あるいはそれらの混合物から選択する

ことを特徴とする請求項6記載の方法。

【請求項8】

前記ステップ (1) 記載の反応系が $0-50$ まで冷却した後で、

反応系の中に中間体 (V) に対して溶解性が低く、沸点は $30 - 150$ の低沸点の有機溶剤を入れて、中間体 (V) の析出を促進するステップを更に有する

ことを特徴とする請求項6記載の方法。

【請求項9】

前記低沸点の有機溶剤は、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、アセトン、アセトニトリル、石油エーテル、シクロヘキサン、あるいはそれらの混合物の中から選択する

ことを特徴とする請求項8記載の方法。

【請求項10】

10

20

30

40

50

前記ステップ(3)では、塩化アンモニウム、塩化ナトリウム、あるいは塩化リチウムから選んだ無機塩を使って、塩析を行って、一般式化合物(III)を形成することを特徴とする請求項6記載の方法。

【請求項11】

一般式化合物(III)を調製する方法において、

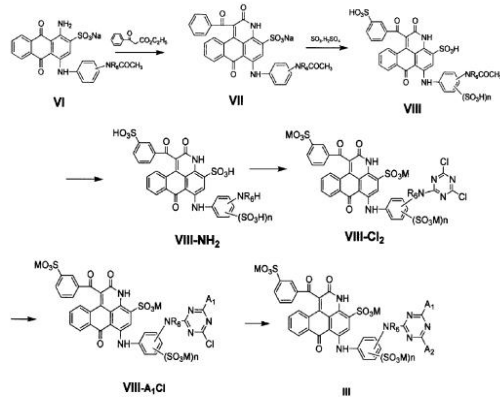
(1)一般式(VI)の青いアントラピリドンスルホン酸化合物を原料にして、請求項6中のステップ(1)-(2)にしたがって、順次に一般式(VII)-(VIII)の化合物が得られる；

(2) pH<4の酸性の条件で、得た一般式(VIII)の化合物を30-100℃まで加熱して、それによって加水分解して、一般式(VIII-NH₂)の化合物を得て、そしてM陽イオンを含む塩で塩析を行って、この化合物のM塩の形態を得る；

(3) 得た一般式(VIII-NH₂)の化合物のM塩形態を塩化シアヌルと、0-30℃で、pH 2-8条件で反応させ、構成一般式(VIII-Cl₂)の化合物を得る；

(4) pH 4-10と5-50の条件で、一般式(VIII-Cl₂)の化合物をHA₁と反応させ一般式(VIII-A₁Cl)の化合物を得る。

(5) pH 3-10および30-100℃条件で、一般式(VIII-A₁Cl)の化合物をHA₂と反応させ、一般式(III)の化合物を得る；



上記のステップ

を有することを特徴とする一般式化合物(III)を調製する方法

【請求項12】

請求項1または5記載の化合物を含むインクにおいて、

前記インクは、優先に選ぶのが印刷インク、コーティング、インクジェットインクで、そしてのべたインクジェットインクは優先に選ぶのが水性または溶媒系または水性溶媒系のインクジェットインクである

ことを特徴とする請求項1または5記載の化合物を含むインク。

【請求項13】

前記インクジェットインクコンビネーションは、

重量18-23%の請求項1または5記載の化合物と、

重量5-50%で水と溶解できる有機溶剤と、

重量30-94%の水と

を含み、前記重量%は、コンビネーションの総重量を基準とする。

前記水に溶解できる有機溶剤は、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、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、グリセロール、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ブチルエーテル、トリ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、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、グリセロール、2-ピロリドン、およびN-メチル-2-ピロリドンから選択される

ことを特徴とするインクジェットインクコンプレクション。

【請求項14】

請求項1または5記載の化合物を含むことを特徴とする塗料。

【請求項15】

請求項1または5記載の化合物を含むことを特徴とするペイント。

【請求項16】

請求項1または5記載の化合物を含むことを特徴とするレーザー印刷用のトナー。

【請求項17】

請求項1または5記載の化合物を含むことを特徴とするマーカー。

【請求項18】

請求項1または5記載の化合物を、印刷用インク、塗料、ペイント、レーザー印刷用のトナー、マーカー。着色剤として使用する

ことを特徴とする請求項1または5記載の化合物。

【請求項19】

請求項1または5記載の化合物を、紙、織物、ガラス、陶磁器、あるいはゴム、プラスチックあるいは繊維の着色剤として使用する

ことを特徴とする請求項1または5記載の化合物。

10

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、新しいアントラピリドンスルホン酸化合物、及びその調製方法と用途に関連する。特にスルホン酸置換基を導入したアントラピリドンスルホン酸化合物、及びマゼンタのインクジェット・プリントの印刷用インクに関連する。

【背景技術】

【0002】

各種のカラーを記録する方法の中で、インクジェット・プリント方法はその典型的な方法の一つである。今はすでに多種のインクを噴き出す方法を開発して、微小なインク液滴を形成して、各種の記録材料(例えば紙、薄い膜、織物など)に吸着して、記録する。インク

30

【0003】

伝統的なインクは、次のように調製する。水溶性染料を水媒体に溶解して、ペン先がインクにふさがれないように、水溶性の有機溶剤を添加して、ペン、筆のインクを作り出す。しかしインクジェットのインクは伝統的なインクと違い、色々な機能を求める。密度が高いプリント画像、ノズルをふさがらないこと、記録材料の上で乾燥性が良いこと、浸透が少ないこと、と安定的に保存することができる機能などの例が挙げられる。その他に、インクジェットのインクで形成した画像は耐水性、耐光性、耐湿性、耐オゾン性、溶解性が

40

【0004】

インクジェット・プリンターの用途は小型のプリンターから産業に使う大型のプリンターまで拡大した後に、耐水性、耐光性、耐湿性、耐オゾン性の標準も高くなった。耐水性にとって：通常に基質の表面に多孔質体シリコン酸化物、陽イオンポリマー、酸化アルミニウムのゾルあるいは特殊な陶磁器を吸着して、染料とこれらの有機あるいは無機の微粒子とPVA樹脂などを共に紙の表面に塗って、大幅に耐水性を改善することができる。耐光性について：黄、マゼンタ、青色、黒色の4原色の中でマゼンタの耐光性は最も弱くて、画像の品質に深刻な影響を与える。そこで、マゼンタ染料の耐光性を改善するのは重要な課題となった。耐湿性について、印刷された画像は湿度の高い所に保存するとき、記録材料

50

が不浸透性の要求が高い。もし染料が浸透の現象があれば、特に画像の色彩に要求が高い場合、画像の品質は落とす。しかし、耐水性より、耐光性、耐湿性、耐オゾン性と溶解性の方は実現しにくい。

【0005】

その他に、ここ数年来、デジタルカメラが広範に普及するに従って、家庭で写真を印刷する機会が増えて、印刷した物を保存する時、室内の空気の中に酸化性気体が存在するため画像が変色するのも問題の一つになる。酸化性気体は記録紙の上あるいは記録紙の中に染料との反応を通して、プリントの画像を変色または退色させる。特にオゾンの気体は、インクジェット・プリントの画像の退色を促進する主要な物質である。そのため、耐オゾン性と耐光性は共に重要な課題になる。

10

【0006】

インクジェットインクの中にマゼンタ染料を使う典型的な例は下記の通りだ：キサンテン型ローダミン染料はH酸から派生したアゾ染料である。しかし、ローダミン染料は優れた色彩感があるが、耐光性はとても弱い。H-酸アゾ染料について、色と耐水性が良いが、耐光性と耐オゾン性と彩やかさは不足で、特に銅フタロシアニンを代表とした青色染料とアゾ黄色染料と較べて、耐光性は依然として不足である。

【0007】

近年、鮮やかで耐光性の優れたマゼンタ染料としてアントラピリドンスルホンがあり、これらの分子骨格のアントラサイクリンの上にスルホン酸基がなくて、鮮やかで、耐光、と耐オゾンの利点がある。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2007-138124A号公報

【特許文献2】特開2007-224119A号公報

【特許文献3】中国特許出願公開101370882A号公報

【特許文献4】米国特許出願公開第2010080908A1号公報

【特許文献5】国際公開パンフレット第W02009044094A2号公報

【特許文献6】米国特許出願公開第2002036681A1号公報

【特許文献7】特開2002-069349A号公報

30

【特許文献8】特開2006-199922A号公報

【特許文献9】中国特許出願公開101298526A号公報

【特許文献10】米国特許出願公開第2007242100A1号公報

【特許文献11】米国特許出願公開第2005057607A1号公報

【特許文献12】米国特許出願公開第2005115458A1号公報

【特許文献13】米国特許出願公開第2005115459A1号公報

【特許文献14】米国特許出願公開第2007263055A1号公報

【特許文献15】米国特許出願公開第2008257209A1号公報

【特許文献16】米国特許第6183549B1号公報

【特許文献17】英国特許出願公開第2353533A号公報

40

【特許文献18】欧州特許出願公開第0927747A1号公報

【特許文献19】特開2000-109464A号公報

【特許文献20】特開2000-191660A号公報

【特許文献21】米国特許第6471760B1号公報

【特許文献22】特開2002-332419号公報

【特許文献23】米国特許第6648952B1号公報

【特許文献24】米国特許出願公開第2004134383A1号公報

【特許文献25】欧州特許出願公開第1626070A1号公報

【特許文献26】米国特許出願公開第2006219131A1号公報

【特許文献27】国際公開パンフレット第W02009116243A1号公報

50

【特許文献 28】中国特許出願公開101547976A 号公報

【特許文献 29】米国特許出願公開第2010015410A1号公報

【特許文献 30】米国特許出願公開第2010075047A1号公報しかしこれらの特許が掲示する染料が色調、クリア、耐光性、耐水性、耐オゾン性、溶解性と溶液安定性のすべてに満たすことがまだできない。その中に、ある染料の耐光性と耐オゾン性が改善されたが、染料の溶解性とインクジェットのインクの中にあると長期的な安定性が不足だ。特に、染料はインクの中に長期的な安定性は染料の溶解度と関係がある。特に染料は水の中の溶解度の問題は、たくさんの状況であまり理想的ではなくて、MをLIに変えて有限的に溶解度を高めることしか仕様がなない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は1種類のマゼンタ染料化合物(アントラピリドンスルホン酸化合物)を提供するのは目的で、それが耐光性、耐アゾン性、耐水性を改善するだけでなく、それと同時に優れた水への溶解性、インクジェットのインクの中に長期的な安定性を持つ。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は上述の問題を解決するために、研究を通して：遊離酸形態の一般式(I)が示したアントラピリドンスルホン酸化合物あるいはその一般式(II)の塩は、上述の問題を解決することができる。

【0011】

本発明の第1態様を以下に説明する。

本発明の第1の態様は1種類の一般式(I)の化合物あるいはその塩に関連して、述べた塩は一般式(II)がある。式(I)-(II)の中で、ベンゼン環の上の置換基(A)pと(SO₃H)nはベンゼン環のオルト、メタ、あるいはパラに位置して、nは0-2で、pは0-3である。

Mは次から選んだ：Li⁺、Na⁺、K⁺、NH₄⁺、あるいは有機アンモニウム塩NR₁R₂R₃R₄、その中のR₁、R₂、R₃、R₄が同じまたは異なるH、C₁-18アルキル基、シクロヘキシル基、CH₂CH₂OH、CH(CH₃)CH₂OH或いはベンジル基である；

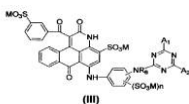
p > 0 のとき、A は同じまたは異なり、以下から選んだグループである：H、CN、NO₂、NH₂、F、Cl、Br、C₁-18アルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、フェノキシ基、C₁-18アルコキシ基、C₁-18アルキルチオ基、SO₂CH=CH₂、SO₂CH₂CH₂A₁、NR₆COR₅、或いはNR₆SO₂R₅；

その中にA₁はO、S、と/あるいはNを含めるグループである；

R₅はC₁-18アルキル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基、CF₃、あるいは(C₆H₅-m)(CO₂M)_mで、その中にmは0-3で、(C₆H₅-m)(CO₂M)_mはCO₂M置換基をm個有するベンゼン環で、置換基CO₂Mはベンゼン環の全ての位置に付けることができる；

【0012】

本発明の第2態様は1種の一般式(III)化合物に関連して、その中でA₁、A₂、R₆、Mとnの定義は一般式(I)-(II)の中の定義と同じである。



【0013】

本発明の第3の態様を以下に説明する。

本発明の第3の態様は1種の一般式(I)化合物或いはその一般式(II)の塩を作り出

10

20

30

40

50

す方法に関連して、以下のステップを含む：

(1) 環化ステップ：一般式 (I V) の化合物を原料として、有機溶剤に、100 - 250 の温度で、この一般式 (I V) 化合物をベンゾイル酢酸エチルと2 - 10時間環化反応させ、一般式化合物 (V) (反応終点の判断：液体クロマトグラフィーあるいは薄層クロマトグラフィーを使って、原料の特徴とした青い峰が消えた時に、反応が終わると表示する) を形成して、その中の述べた有機溶剤は沸点が100 - 300 で、すべてあるいは一部の溶解反応の原料 (I V) を溶解出来る有機溶剤である；

反応が行うと同時に、加熱環流あるいは加熱蒸発の条件の下で、副産物の水とアルコールは反応系から排出される；

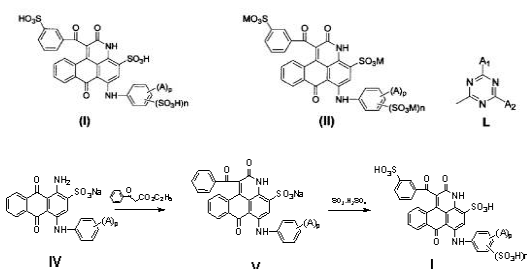
環化反応が終わった後で、反応系を0 - 50 まで冷却して、固体状態が現れる一般式 (V) の化合物は液体反応系の中から析出して、濾過して固体の中間体 (V) を得る；

(2) スルホン化ステップ：5 - 30%のSO₃を含める発煙硫酸SO₃・H₂SO₄あるいは塩化スルホン酸を使って、10 - 100 温度の条件で、ステップ(1)の中から得る一般式 (V) 化合物に対してスルホン化反応を1 - 4時間行って、一般式 (I) の化合物を形成する。

反応終点の判断：依然として、液体クロマトグラフィーを用いて、逆相インペアを使って、原料とスルホン化産物の峰の保持時間によって、反応が終わるかどうかを判断する。

(3) 塩析あるいは塩へ変換するステップ：ステップ(2)の中に得る一般式 (I) 化合物に塩析あるいは塩への変換を行って、一般式 (I I) の塩を形成する；

上述の方法の優先に選ぶ一つの実施方式の中で、ステップ(1)の中に述べた有機溶剤は次から選んだ：キシレン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、DMSO、DMF、あるいはそれらの混合物である。



【0014】

もう一つの優先に選ぶ実施方法の中で、ステップ(1)の中で、反応系が0-50 まで冷却した後で、このようなステップを含む：反応系の中に中間体(V)に溶解度が低くて、沸点は30 -150 の低沸点の有機溶剤を入れて、中間体(V)の析出を促進する。

もう一つの優先に選ぶ実施方法の中で、述べた低沸点の有機溶剤は次から選んだ：メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、アセトン、アセトニトリル、石油エーテル、シクロヘキサン、あるいはそれらの混合物。

もう一つの優先に選ぶ実施の中に、述べたステップ(3)の中で：塩化アンモニウム、塩化ナトリウム、あるいは塩化リチウムから選んだ無機塩を利用して、塩析を行って、一般式化合物(I I)を形成する。

本発明の第4態様は1種の一般式化合物 (I I I) を作り出す方法に関連して、次の通りのステップを含んでいる：

(1) 一般式 (V I) の青いアントラキノンスルホン酸化合物を原料として、請求項6の中のステップ(1) - (2)に従って、順次に一般式 (V I I) - (V I I I) の化合物が得られる；

(2) pH<4の酸性条件で、一般式 (V I I I) の化合物は30 -100 まで加熱して、それによって加水分解して、一般式 (V I I I -NH₂) 化合物が得られて、そしてM陽イオンを含有する塩で塩析を行って、この化合物のM塩の形態を得る；

(3) 得られた一般式 (V I I I -NH₂) の化合物のM塩の形態と塩化シアヌルを、0-30 で

10

20

30

40

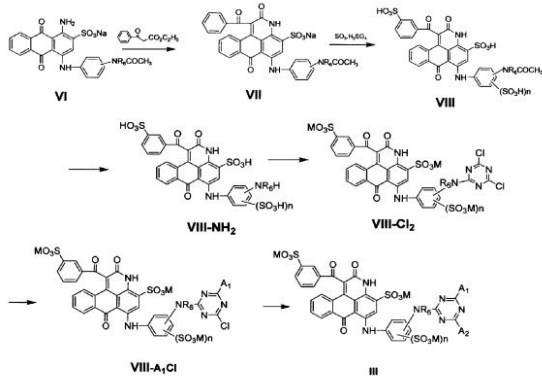
50

、pH 2-8条件の下で反応を行わせて、一般式(V I I I -Cl₂)の化合物を得る；

(4) pH=4-10、それに温度は5 -50 の条件で、一般式(V I I I -Cl₂)の化合物をHA₁と反応させ一般式(V I I I -A₁Cl)の化合物を得る。

(5) pH =3-10、それに温度は30 -100 の条件で、一般式(V I I I -A₁Cl)の化合物をHA₂と反応させ、一般式(I I I)化合物を得る：

【0015】



10

本発明の第5態様は1種の既知のインクに関連して、下記のものを含んでいる：本発明の述べた一般式(I)の化合物あるいはその塩あるいは一般式(I I I)の化合物(述べたインクが印刷用インク、コーティングインク、あるいはインクジェットインク、その述べたインクジェットのインクは水性または溶媒系または水性溶媒系インクジェットインク)。

20

【0016】

本発明の第6態様は1種のインクジェット水溶型インクコンビネーションに関連して、次のものを含んでいる：重量は1-20%の本発明の上述した化合物あるいはその塩、重量は5-50%の水に溶解できる有機溶剤、と重量は30-94%の水、コンビネーションの総重量を基準とする；

述べた水に溶解できる有機溶剤は以下の選んだ一種或いは多種である：エタノール、プロパノール、イソプロパノール、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、グリセリン、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ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ジグリセリン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン。

30

【0017】

本発明の第7態様は1種の塗料(室外で使う塗料を優先に選ぶ)に関連して、それは本発明の上述した一般式(I)、(I I)あるいは(I I I)の化合物を含んでいる。

【0018】

本発明の第8態様は1種のペイント(室外で使うペイントを優先に選ぶ)に関連して、それは本発明の上述した一般式(I)、(I I)、あるいは(I I I)の化合物を含む。

本発明の第9態様は1種のレーザー印刷用のトナーに関連して、本発明の上述した一般式(I)、(I I)、あるいは(I I I)化合物を含んでいる。

40

本発明の第10態様は1種のマーカーに関連して、本発明の上述の一般式(I)、(I I)、あるいは(I I I)の化合物を含んでいる。

本発明の第11態様は本発明の上述した一般式(I)、(I I)あるいは(I I I)の化合物の用途に関連して、以下の材料の中に着色剤として用いられる：インク、塗料、ペイント、レーザー印刷用のトナー、あるいはマーカー。

本発明の第12態様は1種の本発明の上述した一般式(I)、(I I)あるいは(I I I)の化合物の用途に関連して、以下の材料の中に着色剤として用いられる：紙、織物(優先に選ぶのは：機織物、メリヤス編みの製品あるいは不織布)、ガラス、陶磁器、あるいはポリマー(優先に選ぶのは：ゴム、プラスチックあるいは繊維)。

【0019】

50

本発明の特徴：

1) 一般式 (I) - (I I I) の化合物はこのような構造特徴がある：置換された4-アミノアントラピリドンの核にスルホン酸基を取り入れて、水溶性を向上させる；

2) スルホン酸グループの取り入れることは、染料の親分子の電子雲の密度を減らした上で、更に耐光性、耐酸化性と耐オゾン性を高める；

3) 本発明の作り出す方法は現在の商業化した臭素アンモニアの青い染料の派生したものを合成の基本原料として、合成は便利で、コストは安い。今の特許技術は価格が割に高いスルホン酸のない化合物を原料として、もっと多くの反応ステップが必要になる。

スルホン酸グループは電吸引力水溶性グループであるため、その取り入れは、分子の電子雲の密度を下げるだけでなく、化合物の抗光酸化と抗オゾン酸化する能力を向上させ、それと同時に染料の溶解度を改善できて、そして染料がインクの中に長期的な安定性を強める。

本発明の作り出す方法は工業で大量に生産して、臭素アンモニア酸を母体とした染料を使って、技術の難しさを減らして、コストを減らすことができる。

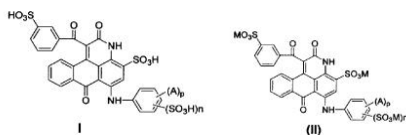
本発明の染料化合物は水に対する溶解性が高く、インクジェット・プリントに適する色彩や、明るさがあって、この染料化合物で作りに出したインクジェットインクで印刷しだす画像は優れた耐光性、耐湿性、耐オゾン性がある。インクジェット記録材料で、鮮やかな色調が得られる。

【 0 0 2 0 】

具体的な実施方法を以下説明する。

本発明の式 (1) に示したアントラピリドンスルホン酸化合物の特徴はインクジェット記録材料で、鮮やかで明るい色調が現れるだけでなく、水溶性も優れていて、インクコンピネーションを作り出す内に、膜ろ過装置に対しての濾過性が高い。その他に、この化合物のインクコンピネーションを長期的に保存しても決して結晶はなく、物理的な変化と色の変化がなく、貯蔵する安定性が高いので、写真のカラーの画像の色調を忠実に長期にわたり現れることができ、写真専用の紙 (薄い膜) の表面 (無機粒子にコーティングされた) に印刷する時でも、その耐光性、耐オゾン性、耐湿性は優れて、長期的で安定的に画像を保存する性質を持つ。

本発明は 1 種類の遊離酸状態の構成一般式 (I) の示したようなアントラピリドンスルホン酸化合物に関連して、その中に置換されたアミノアントラピリドンの核へスルホン酸基を取り入れた：



一般式 (I) の中で、(A) p と (S O 3 H) n はベンゼン環の異なる位置につけることができる。n は 0 - 2 で、p は 0 - 3 である。n は 1 - 2 を優先的に選んで、p は 0 - 2 を優先に選ぶ。

実際に使うときに、一般式 (I) の化合物の遊離スルホン酸基は普通にスルホン酸の陽イオン (M) 塩の形態で、結構一般式 (I I) がある。

一般式 (I I) の中で、M は L i + 、 N a + 、 K + 、 N H 4 + 、あるいは有機アンモニウム塩 N + R 1 R 2 R 3 R 4 を選ぶ方がいい。その中に R 1 、 R 2 、 R 3 、 R 4 が同じあるいは異なる H 、 C 1 - 1 8 アルキル基、シクロヘキシル基、C H 2 C H 2 O H 、 C H (C H 3) C H 2 O H 、あるいはベンジル基である。

その中に、有機アンモニウム塩 N + R 1 R 2 R 3 R 4 は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、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、トリエタノールアミン塩である。

M は L i + 、 N a + 、 K + 、 N H 4 + H を優先的に選んで、L i + 、 N a + 、 N H 4 + を更に優先に選ぶ。

一般式 (I) と (II) の中で、A は同じあるいは異なってベンゼン環の各位置に (オルト、メタ、パラ) につけることができ、次から選んだグループである、H、CN、NO₂、F、Cl、Br、C₁-18アルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基、フェノキシ基、C₁-18アルコキシ基、C₁-18アルキルチオ基、SO₂CH=CH₂、SO₂CH₂CH₂A₁、NRCOR₅、或いはNRSO₂R₅。

Aグループは：H、SO₂CH=CH₂、SO₂CH₂CH₂A₁、NRCOR₅、或いはNRSO₂R₅を優先に選ぶ。

A₁はO、S、Nを含むグループで、A₁がフェノール、チオール基を含むのを優先に選ぶ、更にチオール基を含むのを優先に選ぶ。その具体的な例は下記のものを含むが、それだけに限らない：OH、OR₇、OSO₃M、O(C₆H₅-m)(CO₂M)_m、O(C₆H₅-m)(SO₃M)_m、O(C₁₀H₉-m)(CO₂M)_m、O(C₁₀H₉-m)(SO₃M)_m、NH₂、N(R₆)₂、NR₆R₇、N(R₆)(C₆H₅-m)(CO₂M)_m、N(R₆)(C₆H₅-m)(SO₃M)_m、N(R₆)(C₁₀H₉-m)(CO₂M)_m、S(C₁₀H₉-m)(CO₂M)_m、或いはS(C₁₀H₉-m)(SO₃M)_m；その中のmは0-3で、優先に選ぶのは0-2である。

A₁が更に優先に選ぶのはOH、NH₂、NR₆R₇、SH、SR₇。もっと更に選ぶのはOH、SR₇。

その中(C₆H₅-m)(CO₂M)_mはCO₂M置換基をm個有するベンゼン環で、(C₆H₅-m)(SO₃M)_mはSO₃Mをm個有するベンゼン環で、置換基CO₂MまたはSO₃Mはベンゼン環のいずれの位置につけることが出来て、例えばオルト、メタ、或いはパラ。

同様に(C₁₀H₉-m)(CO₂M)_mはCO₂Mをm個有するナフタレン環で、(C₁₀H₉-m)(SO₃M)_mはSO₃Mをm個有するナフタレン環である。置換基CO₂M或いはSO₃Mはナフタレン環のいずれの位置につけることができる。

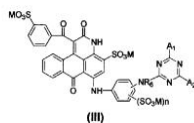
その中にR₅はC₁-18アルキル基、フェニル基、トリル基(オルト、メタ、パラのトリル基)、ベンジル基、CF₃、或いは(C₆H₅-m)(CO₂M)_m；優先に選ぶのはC₁-12アルキル基、フェニル基、CF₃である。

R₆はH、C₁-4アルキル基、或いはCH₂CH₂CH₂OHである；優先に選ぶのはH、メチル基である。

R₇がH、C₁-18アルキル基、シクロヘキシル基、CH₂CH₂CH₂OH、CH(CH₃)CH₂OH、ベンジル基、CH₂CH₂SO₃M、CH₂CH₂CH₂SO₃M、CH₂CH₂CH₂CH₂SO₃M、CH₂CH₂CO₂M、CH₂CH₂CH₂CO₂M、CH₂CH₂CH₂CH₂CO₂M、或いはCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CO₂Mである。

R₇が優先に選ぶのはH、CH₂CH₂SO₃M、CH₂CH₂CH₂SO₃M、CH₂CH₂CH₂CH₂SO₃M、CH₂CH₂CO₂M、CH₂CH₂CH₂CO₂M、CH₂CH₂CH₂CH₂CO₂M、或いはCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CO₂Mである。

一般式 (I) あるいは (II) の中のAがNR₆-Lの時、一般式 (III) の染料化合物を構成して、構成一般式 L の中のA₁とA₂は同じでもいいし、異なってもいい、A₂の定義は上述のA₁と同じである：



【0021】

一般式 (I) - (II) の化合物の合成

本発明の化合物を作る時、現在の特許技術の使っているスルホン酸基フリーの化合物の原料と違って、当申請の中で一般式 (I) あるいは (II) の中の化合物の合成方法は、コストの低いスルホン酸基を持つ一般式化合物 (IV) を基本原料にして、有機溶剤の中で環化

10

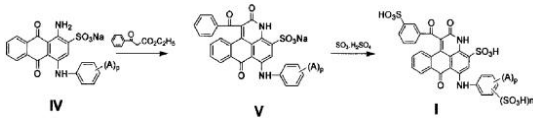
20

30

40

50

してスルホン化を通じて一般式化合物 (V) を形成する。最後に塩析あるいはを塩へ変換して一般式化合物 (I I) を形成する。



一般式化合物 (I V) の環化ステップは、沸点が100 -300 の有機溶剤の中で、100 -250 条件で、ベンゾイル酢酸エチルと反応して、副産物のアルコールと水の加熱逆流あるいは加熱蒸発の方法で除去して、それによって反応を加速して、2-10時間反応した後に、一般式 (V) の化合物を形成する。

水を分離する器具で副産物の水とアルコールを還流冷却器の中から分離して、反応を促進する。

環化反応の終点判断は当業界の内の常規的な方法で行うことができ、例えば液体クロマトグラフィーあるいは、薄層クロマトグラフィーを使う。液体クロマトグラフィーで判断する時、原料 (I V) の特徴の青い峰が消えると、反応が終わることを表明する。

環化反応の中で、(I V) 化合物はベンゾイル酢酸エチルとの使用量のモル比について特に制限がない。1 : 1-100でもいいし、優先に選ぶのは1 : 1-50で、更に優先に選ぶのは1 : 1-25で、更に優先に選ぶのは1 : 2-15、もっと優先に選ぶのは1 : 2-10、N最も優先に選ぶのは1 : 2-5である。

原料の中の一つのベンゾイル酢酸エチルは直接に反応溶剤として用いられることができる。この状況で、ベンゾイル酢酸エチルの使用量はわりに大きい。

環化反応の中の有機溶剤は、すべてまたは部分的に原料 (I V) を溶解する必要があって、反応を加速する。副産物の水とアルコールは反応するうちに蒸発して反応系から排除されることができる。

述べた有機溶剤の沸点は100-300 °Cで、優先に選ぶのは140-250 °Cで、更に優先に選ぶのは140-200 °Cである。

【 0 0 2 2 】

述べた有機溶剤は次のものを含んでいるが、それだけに限らない：トルエン、各種の異性体のキシレンおよびその混合異性体、各種の異性体のトリメチルベンゼン及びその混合異性体、各種の異性体のジエチルベンゼン及びその混合異性体、各種の異性体のトリエチルベンゼン及びその混和異性体、石油エーテル、グリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジブピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、1,2 - プロピレングリコールジメチルエーテル、1,2 - プロピレングリコールジエチルエーテル、1,2 - プロピレングリコールジブピルエーテル、1,2 - プロピレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブピルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル、クロロベンゼン、各種の異性体のジクロロベンゼン、ミックスト・ジクロロベンゼン、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、スルホラン、および上述の溶剤の混合物。

述べた有機溶剤は優先に選ぶのが：キシレン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ニトロベンゼン、DMSO、DMF、2-ピロリドン、NMP、スルホラン、あるいはそれらの混合溶剤。

【 0 0 2 3 】

述べた有機溶剤はもっとも優先に選ぶのは：キシレン異性体の混合物、o-ジクロロベンゼン、キシレンとDMSOの混合溶剤、o-ジクロロベンゼンとDMSOの混合溶剤。

環化反応の温度は100-250 °Cで、優先に選ぶのは100-200 °Cで、更に優先に選ぶのは130-190 °Cである。

加圧あるいは真空の条件で反応温度を高める或いは調整して、0.5-5大気圧の圧力で行うことができる。

環化反応の時間は優先に選ぶのが：2-8時間で、更に優先に選ぶのは2-5時間で、更に優先

10

20

30

40

50

に選ぶのは2-4時間である。

環化反応が終わった後で、反応系を0-50 まで冷却して、優先に選ぶのは0-30 まで冷却することで、固体状態の中間体 (V) を液体反応系の中から析出させて、濾過して固体の中間体 (V) を得る。

反応系は冷却すると同時ににあるいはその後、優先に選ぶのは中間体 (V) に対して溶解性が低くて、沸点は30 -150 の低沸点有機溶剤で、中間体 (V) が完全に析出することを促進する。

【 0 0 2 4 】

述べた低沸点の有機溶剤は次のものを含んでいるが、それらだけに限らない：メチルアルコール、アルコール、プロパノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、シクロヘキサン、石油エーテル、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸sec-ブチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸sec-ブチル、あるいはそれらの混合物。

述べた低沸点の有機溶剤は優先に選ぶのはメチルアルコール、アルコール、プロパノール、イソプロパノール、アセトン、アセトニトリル、石油エーテル、シクロヘキサン、あるいはそれらの混合溶剤である。更に優先に選ぶのは：メチルアルコール、アルコール、プロパノール、イソプロパノール、あるいはそれらの混合物である。

【 0 0 2 5 】

環化ステップの中で、アルカリを入れて、反応を促進してもいい。述べたアルカリは次のものを含んでいるが、それらだけに限らない：炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素リチウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、リン酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸アンモニウム、リン酸二アンモニウム、リン酸リチウム、ジリチウムリン酸水素ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、酢酸アンモニウム、シュウ酸ナトリウム、シュウ酸カリウム、シュウ酸リチウム、シュウ酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アルミニウム、水酸化リチウム。

述べたアルカリは優先に選ぶのが炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムである。

アルカリの用量は：式 (I V) の化合物はアルカリとのモル比は1：0.1-20で、優先に選ぶのは1：0.5-10で、更に優先に選ぶのは1：0.5-5で、更に優先に選ぶのは1：0.5-2.5である。

中間体 (V) のスルホン化のステップは：5-30%を含むSO₃の発煙硫酸 (SO₃・H₂SO₄) あるいはクロロスルホン酸を使って、10 -100 の条件で化合物 (V) に1-4時間スルホン化を行わせて、一般式化合物 (I) を形成する。

中間体 (V) のスルホン化は、発煙硫酸とクロロスルホン酸を使って攪拌して反応を行う。

発煙硫酸でスルホン化する時に、発煙硫酸の中の三酸化硫黄の含有量は5-30%で、優先に選ぶのは5-15%で、更に優先に選ぶのは6-13%で、最も優先に選ぶのは7-12%である。

本発明は乾燥下中間体 (V) と発煙硫酸に対しての重量比は1：5-50で、更に優先に選ぶのは1：20で、更に優先に選ぶのは1：15で、更に優先に選ぶのは1：10である。

発煙硫酸のスルホン化温度では優先に選ぶのが10-100 で、更に優先に選ぶのが40-90 である。

クロロスルホン酸でスルホン化を行う時、中間体 (V) とクロロスルホン酸の用量に対して特に制限しないが、優先に選ぶのは：乾燥した後の中間体 (V) とクロロスルホン酸のモル比は1：3-50で、優先に選ぶのは1：5-30である。

クロロスルホン酸のスルホン化反応温度は優先に選ぶのが20-100 、更に優先に選ぶのが10-80 で、更に優先に選ぶのが20-60 である。

反応する時間は優先に選ぶのが2-4時間で、更に優先に選ぶのが3-4時間で、それから終わることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 6 】

各業界の中の常規方法を以てスルホン化の反応終点を判断する。例えば液体クロマトグラフィーあるいは薄層クロマトグラフィーの方法で終点をコントロールする。液体クロマトグラフィーで終点をコントロールする時に、逆相イオンペア方法を使って、原料とスルホン化の産物の峰の保持時間によって、反応の終わることを判断する。

スルホン化反応が終わった後で、スルホン化の産物を冷却する。それから塩析あるいはを行う。

ひとつの優先に選ぶ実施方法の中で、スルホン化反応が終わった後で、攪拌しながら、スルホン化の産物を氷水の中に入れて、温度40 以下控えて、それから塩析あるいは塩への変換を行う。

一般式 (I) の化合物の塩析あるいは塩への変換は当業界の内の常規的な方法で行うことができる。

ひとつの優先に選ぶ実施方法の中で、無機塩で、得た一般式 (I) の化合物に対して塩析を行って、一般式 (I I) の塩を形成する。述べた無機塩は優先に選んで、それらだけに拘ることではない：塩化アンモニウム、塩化ナトリウム、塩化リチウムなど、あるいはそれらの混合物である。

1つの具体的な優先に選ぶ実施方法の中で、氷水の中に入れて冷却するスルホン化産物の中に、塩化ナトリウムあるいは塩化アンモニウムを入れて何度も塩析を行って、一般式 (I I) を含む塩が得られる。

具体的な操作順序は次の通りである。例えば、食塩の塩化ナトリウムを使って、塩析、濾過して、すぐナトリウム塩のウェットケーキを得ることができる。それからウェットケーキを水に溶けて、塩酸を添加してpHを1~2に調整して、濾過して結晶体を得て、遊離酸状態（あるいは部分が直接にナトリウム塩になる）の一般式 I あるいは I I の化合物を得ることができる。それから、遊離酸のウェットケーキと水を攪拌して、それぞれ例えば水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア、有機アミンなどを入れて中和する。それからそれに相応する塩を入れて塩析して、すぐ相応するカリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩、有機アンモニウム塩を得ることができる。これらの塩の中で特に優先に選ぶのはリチウム、ナトリウムとアンモニウム塩である。

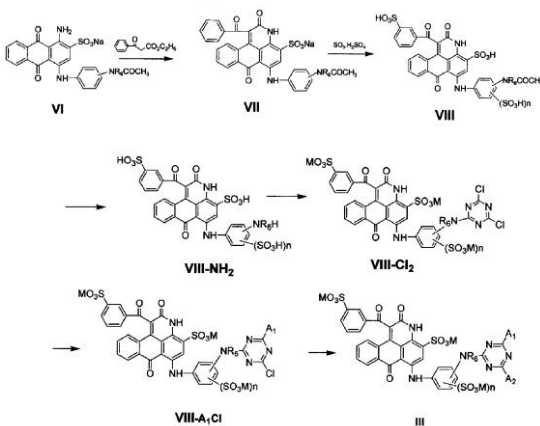
【 0 0 2 7 】

一般式化合物 (I I I) の合成

この化合物の合成方法の順次は以下のステップを含む：

-青いアントラピリドンスルホン酸化合物 (V I) を原料にして、上述の一般式 (I) の化合物を作り出すの環化とスルホン化のステップによって順次に一般式 (V I I) と (V I I I) の化合物を得る。

-それから、 $\text{pH} < 4$ の酸性の条件で、化合物 (V I I I) を 30 -100 まで加熱して、それによって加水分解して、一般式 V I I I - NH_2 を得る；M陽イオンを含む塩でこの化合物 V I I I - NH_2 に塩析を行って、そのM塩の形式を形成する；



-一般式 (V I I I - NH_2) の化合物のM塩形式と塩化シアヌルを、 $\text{pH} 2-8$ 、0-30 条件の下

10

20

30

40

50

で、反応を行って、一般式 (V I I I -Cl₂) の化合物を得る；

-pH4-10、5 -50 の条件の下で、一般式 (V I I I -Cl₂) の化合物とHA₁ 反応させ一般式 (V I I I -A₁Cl) を得る；

-pH 3-10また30 -100 条件の下で、一般式 (V I I I -A₁C₁) の化合物とHA₂を反応させ、一般式の構造(I I I)を得る。

【 0 0 2 8 】

上述した通りで、構造一般式 I I I の染料化合物について、その調製は青い染料化合物 (V I) から、上述の環化、スルホン化のステップを通して、順次に中間体の化合物 V I I と V I I I を得る。それからマゼンタ染料化合物 V I I I をスタート原料にして、加水分解を通じて、塩化シアヌルと反応して、またとHA₁、HA₂の反応を通して、化合物 I I I を得る。

加水分解のステップの中で、化合物(V I I I)は優先に選ぶのはpH<4の酸の中で加水分解を行って、酸は次のものを含めるが、それだけに拘らない：硫酸、塩酸、スルホン酸、リン酸、酢酸など。優先に選ぶのは硫酸、スルホン酸、塩酸である。更に優先に選ぶのは硫酸、希硫酸、スルホン酸である。

加水分解の温度は30 -100 で、優先に選ぶのは40-90 で、更に優先に選ぶのは50-80 で、更に優先に選ぶのは60-70 で、最も優先に選ぶのは60 -65 である。

加水分解した後で、産物に塩析を行って、アミノ化合物 V I I I -NH₂のM塩の形式を得る。塩析が当業界の既知する常規方法で、M陽イオンを含んでいる常規塩で行うことができ、例えば塩化ナトリウムで塩析を行う。Mの定義は上述した通りである。

【 0 0 2 9 】

それから、化合物 V I I I -NH₂のM塩の形式は塩化シアヌルと反応させ、ジクロロ化合物 (V I I I -Cl₂)を得る。この反応の中で、2種類の反応原料の使用量の割合に特に制限していないで、優先に選ぶのは1：1近くのモル比で反応を行う。

塩化シアヌルの1つの具体的な例は2,4,6 - トリクロロ-S-トリアジン。

塩化シアヌルとの反応の中に、優先に選ぶのはpH 3-8, 温度0-20、更に優先に選ぶのは0-10 である。

反応時間は優先に選ぶのが2-8時間で、更に優先に選ぶのが3-7時間である。

それから、中間体ジクロロ化合物 (V I I I -Cl₂)を得て、それからHA₁と反応して、化合物 (V I I I - A₁Cl) を得る。

その中に反応原料HA₁として優先に選ぶのはフェノール基、メルカプト基を有するもので、更に優先に選ぶのはチオール基を有するものだ。

その中のフェノール基を含むHA₁は優先に選ぶのがカルボキシル置換基を有するフェノールである。例えば：ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシ酸、ヒドロキシスルホン酸など、その中にベンゼン環の置換基はオルト、メタ、パラにつけることができる。

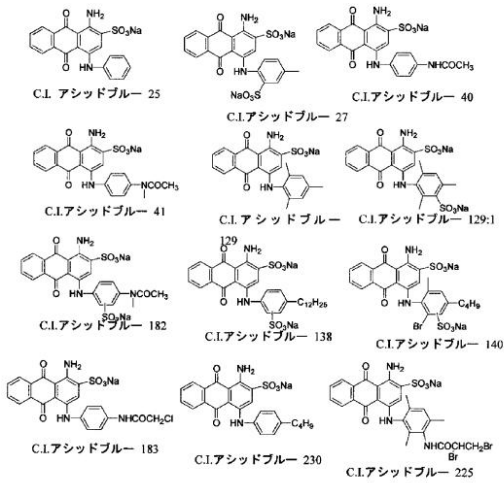
その中にチオール基を有するHA₁の具体的な例は次のものを含んでいるが、それだけに限らない：メルカプトエタノール、3 -メルカプトプロパンスルホン酸。

HA₁との反応の中で、pH値は優先に選ぶのが4-9で、反応温度は優先に選ぶのが10 -50 で、更に優先に選ぶのが20 -50 で、更に優先に選ぶのが30-50 である。反応時間は普通に10分間から5時間までであって、30分間から3時間までのを優先に選ぶ。

【 0 0 3 0 】

引き続いて、このように得る化合物 (V I I I - A₁Cl) をHA₂ (HA₁と同じにあるいは同じでない) と反応させ、優先に選ぶ反応条件は：pHは4-10、更に優先に選ぶのはPH5-9で、反応温度は50 -100 で、更に優先に選ぶのは60 -90 の条件の下で行う。反応時間は普通に10分間から5時間まで、30分間から3時間までのを更に優先に選んで、一般式 I I I の染料を得る。

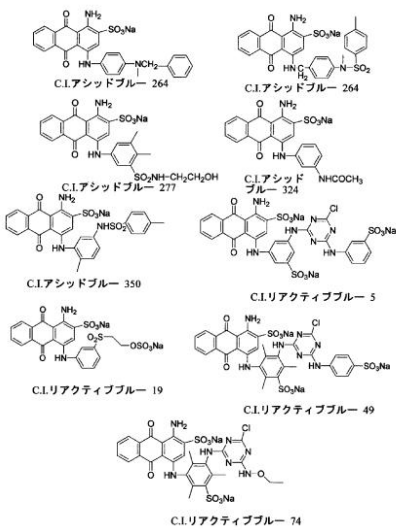
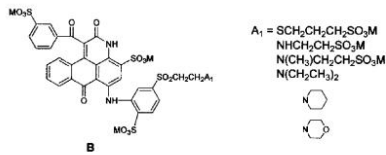
【 0 0 3 1 】



10

本発明の上述した合成方法の中で、原料として用いる一般式(IV)と一般式(VI)の青い化合物は通常にプロムアミン酸(1 アミノ 4 プロモアントラキノン 2 スルホン酸)とそれに応じる芳香族アミンと銅塩の促進のもとで、炭酸ナトリウムの存在のもとで、水あるいは有機溶剤の中で加熱して作り出す。たくさんの一般式(IV)と一般式(VI)に属す化合物はすでに工業化して、生産した。そして市販でき、たとえば下記の青い酸性染料あるいは青い活性染料のようで、それらは直接に原料として使うことができる：

20



30

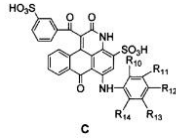
40

上述した方法で得た一般式(I) - (II)の化合物の具体的な例は次の通りだ(本発明はこれらの構成の化合物に限ることではない)。

【 0 0 3 2 】

グラフ1 C類の染料の構成の例（スルホン酸基とその塩、カルボキシルとその塩及び遊離酸の表示）

染料	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄
1	H	SO ₃ H	CH ₃	H	SO ₃ H
2	CH ₃	SO ₃ H	CH ₃	H	CH ₃
3	H	SO ₃ H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	SO ₃ H
4	H	SO ₃ H	SO ₃ H	H	SO ₃ H
5	H	NHCOCH ₃	SO ₃ H	H	SO ₃ H
6	H	SO ₃ H	NHCOCH ₃	H	SO ₃ H
7	H	SO ₃ H	NCH ₃ COCH ₃	H	SO ₃ H



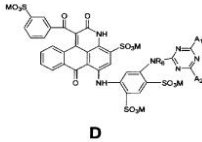
10

グラフ1の染料5を中間体V I I Iとして、上述の調製方法で一般式I I Iの染料を得る具体的な例について、グラフにをご覧ください。またそれらの化合物に限ることはない。（一般式）

グラフ2 D類染料化合物の具体的な例

- 1: R₆ = H, A₁ = N(CH₂CH₂OH)₂, A₂ = N(CH₂CH₂OH)₂
- 2: R₆ = H, A₁ = NHCH₂CH₂OH, A₂ = NHCH₂CH₂OH
- 3: R₆ = H, A₁ = N(CH₂CH₂OH)₂, A₂ = SCH₂CH₂CH₂SO₃M
- 4: R₆ = H, A₁ = N(CH₂CH₂OH)₂, A₂ = NHCH₂CH₂OH
- 5: R₆ = H, A₁ = N(CH₂CH₂OH)₂, A₂ = N(CH₂CH₂OH)₂
- 6: R₆ = H, A₁ = N(CH₂CH₂OH)₂, A₂ = *p*-NHC₆H₄SO₃M
- 7: R₆ = H, A₁ = N(CH₂CH₂OH)₂, A₂ = *m*-NHC₆H₄SO₃M
- 8: R₆ = H, A₁ = N(CH₂CH₂OH)₂, A₂ = NHC₆H₃-2,5-(SO₃M)₂
- 9: R₆ = H, A₁ = SCH₂CH₂CH₂SO₃M, A₂ = SCH₂CH₂CH₂SO₃M
- 10: R₆ = H, A₁ = SCH₂CH₂CH₂SO₃M, A₂ = *p*-NHC₆H₄SO₃M

20

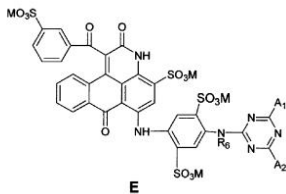


12:

R₆ = H, A

- 11: R₆ = H, A₁ = SCH₂CH₂CH₂SO₃M, A₂ = *m*-NHC₆H₄SO₃M
- 12: R₆ = H, A₁ = SCH₂CH₂CH₂SO₃M, A₂ = NHC₆H₃-2,5-(SO₃M)₂
- 13: R₆ = H, A₁ = OC₆H₃-3,5-(CO₂M)₂, A₂ = N(CH₂CH₂OH)₂
- 14: R₆ = H, A₁ = OC₆H₃-3,5-(CO₂M)₂, A₂ = SCH₂CH₂CH₂SO₃M
- 15: R₆ = H, A₁ = OC₆H₃-3,5-(CO₂M)₂, A₂ = OC₆H₃-3,5-(CO₂M)₂
- 16: R₆ = H, A₁ = *p*-OC₆H₄SO₃M, A₂ = N(CH₂CH₂OH)₂
- 17: R₆ = H, A₁ = *p*-OC₆H₄SO₃M, A₂ = SCH₂CH₂CH₂SO₃M
- 18: R₆ = H, A₁ = *p*-OC₆H₄SO₃M, A₂ = *p*-OC₆H₄SO₃M
- 19: R₆ = CH₃, A₁ = N(CH₂CH₂OH)₂, A₂ = N(CH₂CH₂OH)₂
- 20: R₆ = CH₃, A₁ = SCH₂CH₂CH₂SO₃M, A₂ = SCH₂CH₂CH₂SO₃M
- 21: R₆ = CH₃, A₁ = *p*-OC₆H₄SO₃M, A₂ = N(CH₂CH₂OH)₂
- 22: R₆ = CH₃, A₁ = *p*-OC₆H₄SO₃M, A₂ = SCH₂CH₂CH₂SO₃M
- 23: R₆ = CH₃, A₁ = *p*-OC₆H₄SO₃M, A₂ = *p*-OC₆H₄SO₃M

30



40

グラフ1の染料7の化合物を中間体V I I Iとして、本発明の上述した調製過程で一般式I I Iの染料化合物を得る具体的な例について、グラフ3をご覧ください。それらの化合物に限ることはない（一般式E）。

グラフ3 E類染料構成の例

- 1: $R_6 = H, A_1 = N(CH_2CH_2OH)_2, A_2 = N(CH_2CH_2OH)_2$
- 2: $R_6 = H, A_1 = NHCH_2CH_2OH, A_2 = NHCH_2CH_2OH$
- 3: $R_6 = H, A_1 = N(CH_2CH_2OH)_2, A_2 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M$
- 4: $R_6 = H, A_1 = N(CH_2CH_2OH)_2, A_2 = NHCH_2CH_2OH$
- 5: $R_6 = H, A_1 = N(CH_2CH_2OH)_2, A_2 = N(CH_2CH_2OH)_2$
- 6: $R_6 = H, A_1 = N(CH_2CH_2OH)_2, A_2 = p-NHC_6H_4SO_3M$
- 7: $R_6 = H, A_1 = N(CH_2CH_2OH)_2, A_2 = m-NHC_6H_4SO_3M$
- 8: $R_6 = H, A_1 = N(CH_2CH_2OH)_2, A_2 = NHC_6H_3-2,5-(SO_3M)_2$
- 9: $R_6 = H, A_1 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M, A_2 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M$
- 10: $R_6 = H, A_1 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M, A_2 = p-NHC_6H_4SO_3M$
- 11: $R_6 = H, A_1 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M, A_2 = m-NHC_6H_4SO_3M$
- 12: $R_6 = H, A_1 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M, A_2 = NHC_6H_3-2,5-(SO_3M)_2$
- 13: $R_6 = H, A_1 = OC_6H_3-3,5-(CO_2M)_2, A_2 = N(CH_2CH_2OH)_2$

10

【 0 0 3 3 】

- 14: $R_6 = H, A_1 = OC_6H_3-3,5-(CO_2M)_2, A_2 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M$
- 15: $R_6 = H, A_1 = OC_6H_3-3,5-(CO_2M)_2, A_2 = OC_6H_3-3,5-(CO_2M)_2$
- 16: $R_6 = H, A_1 = p-OC_6H_4SO_3M, A_2 = N(CH_2CH_2OH)_2$
- 17: $R_6 = H, A_1 = p-OC_6H_4SO_3M, A_2 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M$
- 18: $R_6 = H, A_1 = p-OC_6H_4SO_3M, A_2 = p-OC_6H_4SO_3M$
- 19: $R_6 = CH_3, A_1 = N(CH_2CH_2OH)_2, A_2 = N(CH_2CH_2OH)_2$
- 20: $R_6 = CH_3, A_1 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M, A_2 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M$
- 21: $R_6 = CH_3, A_1 = p-OC_6H_4SO_3M, A_2 = N(CH_2CH_2OH)_2$
- 22: $R_6 = CH_3, A_1 = p-OC_6H_4SO_3M, A_2 = SCH_2CH_2CH_2SO_3M$
- 23: $R_6 = CH_3, A_1 = p-OC_6H_4SO_3M, A_2 = p-OC_6H_4SO_3M$

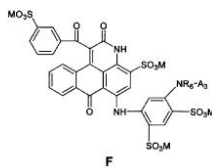
20

一般式 (I I I) の化合物を調製する方法の中で、加水分解の後で、得た一般式 (V I I I -NH₂) の化合物を塩化シアヌルと反応させなくてもいい、クロリド、或いは酸無水物と 0-80 でアシル化反応を行う。このような反応を通じて次のものが得られる：つまり一般式 (I) の化合物の中のAグループはNR₆COR₅或いはNR₆SO₂R₅の化合物だ。

30

述べたクロリドまたは酸無水物をアシル基をアシル化剤として使われて、次なものを含んでいるが、それだけに限らない：C₁₋₁₈アルキルクロライド、C₁₋₁₈アルキルクロリド、塩化ベンゾイル、ベンゼンスルホニルクロリド、P-トルエンシルホニルクロリド、塩化クロロアセチル、ジクロロクロリド、トリクロロアセチルクロリド、C₂₋₆無水物、無水コハク酸、ポリブタジエン希釈酸無水物、無水グルタル酸、無水トリフルオロ酢酸、o-ジ無水フタル酸など。

このアシル化の反応からの構成一般式F、Gの各類の染料を得て、具体的に例はグラフ4とグラフ5に示したように、これらの具体的な染料化合物だけに限らない：

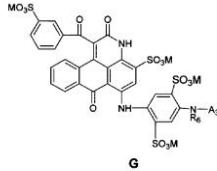


40

グラフ4 F類染料化合物の例

- 1: $R_6 = H, A_3 = CO-C_6H_5$
- 2: $R_6 = H, A_3 = SO_2-C_6H_5$
- 3: $R_6 = H, A_3 = p-SO_2-C_6H_4-CH_3$
- 4: $R_6 = H, A_3 = SO_2-CH_3$

- 5: $R_6 = H, A_3 = CO-CF_3$
 6: $R_6 = H, A_3 = CO-CH_2Cl$
 7: $R_6 = H, A_3 = CO-CHCl_2$
 8: $R_6 = H, A_3 = CO-CCl_3$
 9: $R_6 = H, A_3 = CO-CH_2CH_2CO_2M$
 10: $R_6 = CH_3, A_3 = CO-C_6H_5$
 11: $R_6 = CH_3, A_3 = SO_2-C_6H_5$
 12: $R_6 = CH_3, A_3 = p-SO_2-C_6H_4-CH_3$
 13: $R_6 = CH_3, A_3 = SO_2-CH_3$
 14: $R_6 = CH_3, A_3 = CO-CF_3$
 15: $R_6 = CH_3, A_3 = CO-CH_2Cl$
 16: $R_6 = CH_3, A_3 = CO-CHCl_2$
 17: $R_6 = CH_3, A_3 = CO-CCl_3$
 18: $R_6 = CH_3, A_3 = CO-CH_2CH_2CO_2M$



グラフ 5 G 類染料化合物の例

- 1: $R_6 = H, A_3 = CO-C_6H_5$
 2: $R_6 = H, A_3 = SO_2-C_6H_5$
 3: $R_6 = H, A_3 = p-SO_2-C_6H_4-CH_3$
 4: $R_6 = H, A_3 = SO_2-CH_3$
 5: $R_6 = H, A_3 = CO-CF_3$
 6: $R_6 = H, A_3 = CO-CH_2Cl$
 7: $R_6 = H, A_3 = CO-CHCl_2$
 8: $R_6 = H, A_3 = CO-CCl_3$
 9: $R_6 = H, A_3 = CO-CH_2CH_2CO_2M$
 10: $R_6 = CH_3, A_3 = CO-C_6H_5$
 11: $R_6 = CH_3, A_3 = SO_2-C_6H_5$
 12: $R_6 = CH_3, A_3 = p-SO_2-C_6H_4-CH_3$
 13: $R_6 = CH_3, A_3 = SO_2-CH_3$
 14: $R_6 = CH_3, A_3 = CO-CF_3$
 15: $R_6 = CH_3, A_3 = CO-CH_2Cl$
 16: $R_6 = CH_3, A_3 = CO-CHCl_2$
 17: $R_6 = CH_3, A_3 = CO-CCl_3$
 18: $R_6 = CH_3, A_3 = CO-CH_2CH_2CO_2M$

10

20

30

40

50

上述した一般式 (I)、(II) を作り出す染料化合物の中で無機塩の量は重量1%以下のものを優先に選ぶ。高圧逆浸透膜などの普通な方法で染料に塩分の除去の処理を行うことができる。

本発明のインクコンビネーションは一般式 (I)、(II) の示した化合物が水あるいは水性溶剤 (下述の水溶性の有機溶剤の水を含む) に溶解して、インクコンビネーションを作り出す。本発明の染料のインクの中での使用量は普通に重量0.1-20%で、重量1-20%のを優先に選ぶ、更に優先に選ぶのは重量1-15%のもので、更に優先に選ぶのは重量2-10%である。

本発明のインクコンビネーションの中でまた重量0-50%の水溶性または水に溶解できる有機溶剤を含んでいて、5-50%と重量0-5%のインク制御剤を優先に選ぶ。ほかの部分は水である。インクコンビネーションの中の上述した各部分の総重量を基準にする。

【0034】

本発明の中に使った水溶性あるいは水に溶解できる有機溶剤の具体的な例は：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、ブタノール、tert-ブタノールおよび他のC1-C4アルキル；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および他のカルボン酸のアミド、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンと他のラクタム；1、3-ジメチルマイクモルホリン-2-ケトンまたは1,3-ジメチル-ヘキサヒドロピリミジン-2-オン；ケトンなどの環式窒素を含有する溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシ-4-ケトンおよび他のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサンの環状エーテル；エチレングリコール、1,2-または1,3-プロパンジオール、1,2-または1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール。ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、硫黄グリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等 (C2-C6まで) アルキレン単位のモノマー、オリゴマー又はポリアルキレングリコール又は硫黄グリコール；グリセロール、ヘキサ-1,2,6-トリオールなどのポリオール (トリオール)；エチレングリコールモノメチルエーテル又は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；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などのポリオール類のC1からC4までのアルキルエーテル； γ -ブチロラクトンやジメチルスルホキシドなど。これらの水溶性有機溶剤は単独または混合して使うことができる。

これらの中に優先に選ぶのは2 - ピロリドン、N-メチル - 2- ピロリドン、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、もっといいのは2 - ピロリドン、N-メチル - 2 - ピロリドン、ジエチレングリコール。

【0035】

インク制御剤の具体例：防腐殺菌剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性ポリマー、染料溶解剤、界面活性剤など。

防腐剤殺菌剤について上げられるのは：有機硫黄類、有機窒素硫黄類、有機ハロゲン類、ハロゲンアシルスルホン類、ヨウ素プロパルギル類、N-ハロゲンアルキル硫黄クラス類、ニトリル類、ピリジン類、8 - ヒドロキシキノリン、ベンゾチアゾール類、イソチアゾロン類、ジチオール類、ピリジン酸化物類、ニトロプロパン類、有機スズ類、フェノール類、第四アンモニウム塩類、トリアジン類、チアジアジンクラス類、アニリンの酸、アダマントンクラス類、ピロリジンジチオカルバマト類、臭化メチル酢酸エステル類、ベンジル臭化アセテート類、無機塩類等の化合物。有機ハロゲン化合物として上げられるのは：ペンタクロルフェノールナトリウム塩；ピリジノキシド化合物は次のものが上げられる：2 - ピリジルメルカプタン-1 - 酸化ナトリウム；無機塩類化合物は次のものが上げられる：無水酢酸ナトリウム；イソチアゾールモルホリン化合物は上げられるのは：1,2 - ベンゾイソチアゾリン-3 - オン、2 - オクチル-4 - イソチアゾリン-3 - オン、5 - クロロ-2 - メチル - 4 - イソチアゾリン-3 - オン、5 - クロロ-2 - メチル - 4 - イソチアゾリン-3 - オンマグネシウムクロライド、5- クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン-3 - ケトン塩化カルシウム、2- メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - 1塩化カルシウム。ほかの防腐殺菌剤などは上げられるのは：ソルビン酸ナトリウム安息香酸ナトリウムなど。

pH調整剤はインクのPHを7.0から11.0の範囲に控える任意の物質である。たとえば：ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルキルアミン；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水酸化物；水酸化アンモニウム或いはアンモニア；または炭酸リチウム、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；その中に優先に選ぶのはアンモニア。

キレート試薬の例：エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、ニトロトリアセテートナトリウム、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5Bのナトリウム、尿マイクナトリウム酸など。

防錆剤の例：酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオール酢酸アンモニウム、亜硝酸ジイソプロピルベースアンモニウム、四硝酸ペンタエリスリトール、酸二水素4-ニトロフェニルなど。

水溶性紫外線吸収剤の例：スルホン化したベンゾフェノン或いはスルホン化したベンゾトリアゾールなど。

水溶性高分子化合物の例：ポリビニルアルコール、セルロースデリバティブ、ポリアミン、イミン等；

染料、溶媒の例：尿素、 γ -カプロラクタム、炭酸ジエチル等。

【0036】

界面活性剤の例を以下説明する。

アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン性界面活性剤など。アニオン性界面活性剤の例：アルキルスルホンアミドカルボン酸、 α -オレフィンスルホネート塩、ポリビニルアルキルエーテルアセテート塩、N - アシルアミノ酸、およびその塩。N - アシルメチルタウリン塩、レモン酸石鹸、ヒマシ油硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、アルキルフェノールリン酸塩、アルキルリン酸塩、アルキルアシルスルホン酸塩、ジエチルスホサクシネート、ジエチルヘキシルスホサクシネー

ト、ジオクチルスルホコハク酸類など。カチオン性界面活性剤の例：2 - ビニルピジリン
 デリバティブ、ポリ4 - ビニルピジリンデリバティブなど。両性界面活性剤の例：ラウリ
 ルジメチルグリシンベタイン、2 - アルキル - N - カルボキシメチル N ヒドロキシエ
 チルイミダゾニウムベタイン、ヤシ油脂脂肪酸アミドプロピルジメチルグリシンベタイン、
 ポリオクチルポリアミノエチルグリシンのほかのイミダゾリン誘導体等。非イオン性界面
 活性剤の例：ポリビニルノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクタンフェニル
 エーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクタン
 フェニルエーテル、ポリビニル石油エーテル、ポリビニルラウリルエーテル、ポリビニル
 アルキルエーテル等のエーテル；ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオ
 レイン酸塩、ポリオキシエチレンステアリン酸エステル、ソルビトール無水物ラウリン酸
 、ソルビトール無水物モノステアレート、ソルビトール無水物と半回オレイン酸、ポリオ
 キシエチレンビニールモノオレート、ポリビニルステアレート等のエステル；2, 4,
 7, 9 - テトラメチル - 5 - デカンアルキン - 4, 7 - ジオール、3, 6 - ジメチル - 4
 - 新アセチレン - 3, 6 - ジオール、3, 5 - ジメチル - 1 - ヘキシン - ジオール等のジ
 オールアルキルアセチレン類（例：S日信科学社が製造したSurfynol 104、82、4
 65、Olfine STG等）等。これらのインク調製剤は単独または混和して使うことができる
 。

本発明のインクコンビネーションは一般式（I）、（II）の示した染料化合物を水ある
 いは上述した水性剤（水溶性有機溶剤を含む水）あるいは水に溶解できる有機溶剤に溶解
 させ、必要に応じて上述のインク制御剤とともに溶解して作り出す。

上述の製造の方法の中で、各成分の溶解に対する順次は特別に制限しない。前もって染
 料を水あるいは上述の水性溶剤（水溶性有機溶剤を含む水）の中に溶解することができ
 て、インク制御剤を入れてそれを溶解させて、あるいは染料を水で溶解した後で水性溶剤、
 インク調製剤を入れて溶解させる。順次は異なってもいい。更にこの染料の反応液体ある
 いはこの色素を含む溶解液逆浸透膜で塩分除去の処理を行う溶液の中に、水性溶剤、イン
 ク調製剤を添加してインクコンビネーションを作り出す。インクコンビネーションを調製
 する時、使った水はイオン交換水あるいは蒸留水など不純物は割りに少ない脱イオン水
 の方がいい。それから薄膜フィルターなどで精密な濾過を行って雑物を取り除く。精密な濾
 過用の膜の孔径は通常に1ミクロン～0.01ミクロンで、優先に選ぶのは0.8ミクロ
 ンから0.2ミクロンである。

【0037】

本発明の水溶性アントラピリドン化合物のマゼンタのインクは、スタンプ、コピー、マー
 ク、筆記、製図、捺印あるいはプリント、特にインクジェット・プリントに用いられる。
 その利点は作った画像が水、日光、オゾンと摩擦に優れた耐性を持って、カラー切り替え
 にも用いることができ、特に黒色を構成する。

上述した一般式（I）、（II）の示した染料化合物は着色剤として用いることができ、た
 くさんの基質の着色に用いることができる、例えば：紙、繊維あるいは布（セルロース、
 ナイロン、羊毛など）、皮革、カラーフィルターの基材に用いることができるが、これら
 だけに限らない。着色する方法の例：ディップ法、染色法、スクリーン印刷などの印刷法
 、インクジェット・プリントなどの方法。インクジェット・プリント方法のほうがいい。

本発明のインクジェット・プリントの方法の記録された基材（med Ia）の例：紙、薄い膜
 などの情報を手渡す薄片、繊維と皮革などである。情報を手渡す薄片を使う態様に、通常
 に表面処理する必要があって、これらの基材の中でインク吸収層を設置する。例えばイン
 クが吸収層階は陽イオンなどのポリマーを上述の基材に浸して、コーティングの中でまた
 多孔性質のシリカ、アルミナゾルあるいは特殊陶磁器などを含んでいる。これらの白色の
 無機物はポリビニルアルコールあるいはポリビニルピロリドンなどの親水性の塗布と共に
 上述の基材の表面に塗る。インク吸着層に塗られた薄片は普通にインクジェット用紙（薄
 い膜）あるいは光沢紙（薄い膜）と称する。例えば専門用光沢紙、トップクラス用光沢
 紙、マット光沢紙（キヤノン製造）、写真用光沢紙、つやがあり紙、超細専用光沢薄い膜
 （エプソン製造）、つややかさを高める紙、優良品質の光沢薄い膜、光用紙（ヒューレッ

ト・パッカー製造)などを使う。その他に、もちろん普通の紙も利用することができる。

【0038】

通常に上述した表面に多孔性質白色の無機物の基質の上に画像を印刷して、オゾンのせいで退色したり変色するが、本発明の水性マゼンタ色インクの耐気体性が優れるので、この種類の基材のプリントに対して特別な効果を発揮することができる。

多孔性質白色無機物の例：炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成した非結晶質のシリカ、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム。水酸化アルミニウム、アルミナ、亜鉛バリウム石、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、炭酸亜鉛など。

インクジェット・プリントの中で、常用する黄色いと青いインクコンビネーションの以外、グリーンインクコンビネーション、オレンジ色インクコンビネーション、青い(あるいは紫色)インクコンビネーションとマゼンタのインクコンビネーションもある。本発明の染料化合物はマゼンタ色インクコンビネーションを調製できる。必要な時、これらの異なる色のコンビネーションを並んで使うこともできる。あるいは黒いインクコンビネーションに調製してもいい。いろいろなインクコンビネーションを各自のインク・カートリッジに注ぎ込んで、それぞれインクジェット・プリンターの既定の位置に取り付ける。インクジェット・プリンターの例：圧電方法のプリンターを利用するあるいは加熱することにより、インクに発泡を起こし、その圧力によりインクを噴出すプリンターなど。

本発明の水性マゼンタ色インクコンビネーションは鮮やかなマゼンタ色で、特にインクジェット光沢紙の上で明らかであざやかな色調が現れて、画像を記録する堅牢性も高く、同じく人体に対しても安全だ。

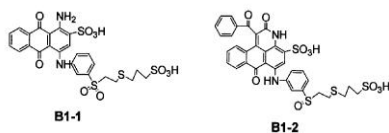
本発明のインクコンビネーションは貯蔵する時に沈殿したり分離することはない。その上、インクジェット・プリントの中で本発明のインクを使う時に、ノズルがブロックされることもない。たとえ本発明のインクは連続帯電式インクジェットプリンタで固定な長い時間、あるいはとぎれとぎれ条件で使う時も、全て物理的な性質の変化がない。

以下の実施例は具体的に本発明を説明する。その他に、本文の中の“組”と“%”は特に説明しないと、それぞれ重量の基準を指す。

【0039】

実施例 1

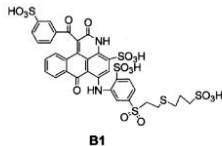
(1) 300組の0-ジクロロベンゼンの中に、100組のジメチルスルホキシドを入れて、攪拌しながら、順次に128組(CI.活性青19)の誘導体(ナトリウム塩、式B1-1がその遊離スルホン酸の形態である)、7.5組の炭酸ナトリウム、180組のベンゾイル酢酸エチルを入れて温度を上げる。170~175 で6時間反応を行って、その間、反応する時に形成する副産物のアルコールと水は共に沸いて蒸留して反応システムの外に排除して、色はだんだん青いから紫色になって、液体クロマトグラフィーで反応完成(およそ6時間を必要とする)をチェックする(6時間ぐらいかかる)。冷却して、<30 で、400組のイソプロパノールを入れて、30分攪拌した後に、濾過して析出物を分離して、得た析出物を500組のイソプロパノールで洗った後に乾燥して、145組のピンクパープル結晶を得る。それは式B1-2のナトリウム塩で、式B1-2はその遊離スルホン酸の形態である。水の中で最大の吸収波長552nmで、質量分析m/z(-): 375.1 ($[M-2H]^{-2}/2$), 751.1 ($[M-H]^{-1}$), 773.1 ($[M-2H+Na]^{-}$)。中間染料産物B1-2(遊離スルホン酸形態で計算)の相対分子質量Mは 752.1である。



(2) 450組の95.0%の硫酸の中で、冷却、攪拌して、380.0組の50%の発煙硫酸を入れて、830組の10%の発煙硫酸を調製する。冷却して、20 以下の温度で、136組の上述式(B1-2

)の化合物のナトリウム塩を入れて温度を上げる。40～45℃で4時間のスルホン化反応を行う。それから冷却して、攪拌しながらゆっくりと1200組の氷水の中に入れて、温度は40℃以下に控えて、ゆっくりと750組の水酸化カルシウムを入れて、氷塊で温度を40℃以下控えて、濾過して硫酸カルシウムを生成して、そして少量の水で洗う。得た濾液の中で260組の塩化バリウムを入れて30分間攪拌して、濾過して硫酸バリウムを生成して、そして少量の水で洗う。濾液を氷浴の下で、30%の水酸化ナトリウムでpH値9-10を調節して、塩を除いた後で、染料を145組合む(ナトリウム塩、式B1がその遊離スルホン酸の形態だ)溶液を2600組得る。染料B1は水の中で最大の吸収波長は533nmである。質量分析(EI-MS)のm/z(-): 231.1 ($[M-4H]^{4-}/4$ = 253), 308.4 ($[M-3H]^{3-}/3$), 926.9 ($[M-H]^{-1}$)。染料B1(遊離スルホン酸の形態で計算)の最も精確な相対分子質量Mは928.0である。

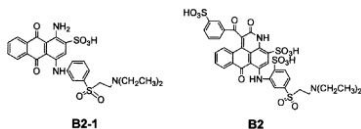
10



上述の同様な技術によって、原料B1-1をB2-1に変えて、B2のナトリウム塩染料(B2はその遊離スルホン酸の形態だ)を得る。この染料の水の中で最大の吸収波長は533nmである。質量分析(EI-MS)のm/z(-): 284.0 ($[M-3H]^{3-}/3$), 421.5 ($[M-2H]^{2-}/2$), 844.1 ($[M-H]^{-1}$)。染料B2(遊離スルホン酸の形態で計算)の相対分子質量Mは845.1である。

20

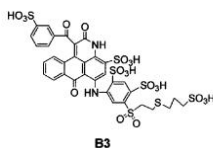
【0040】



実施例2

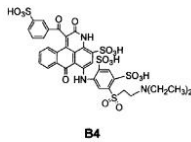
実施例1のステップ1と同じ方法で、中間体B1-2のナトリウム塩を作り出す。それからステップ2のスルホン化反応の中で10%のSO₃H₂SO₄を12%のSO₃H₂SO₄に変えて、温度を85-90℃まであげて、実施例1ステップ2と同じ方法で実施して、塩を除いて、2600組の染料を150組合む(ナトリウム塩、B3がその遊離スルホン酸の形態である)溶液を得る。この染料B3は水の中で最大の吸収波長は527nmである。質量分析(EI-MS)のm/z(-): 251.1 ($[M-4H]^{4-}/5$), 335.2 ($[M-3H]^{3-}/3$), 1006.9 ($[M-H]^{-1}$)。染料B3(遊離スルホン酸形態で計算)の相対分子質量Mは1007.9です。

30

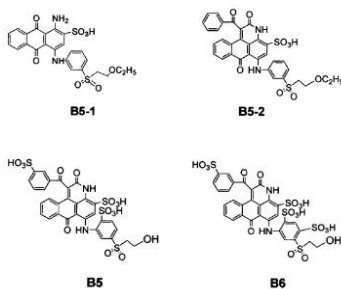


40

同様な過程で、原料B1-1をB2-1に変えて、B4のナトリウム塩染料(B4はその遊離スルホン酸の形態である)を得る。この染料は水の中で最大の吸収波長は528nmである。質量分析(EI-MS)のm/z(-): 230.2 ($[M-4H]^{4-}/4$), 307.3 ($[M-3H]^{3-}/3$), 923.9 ($[M-H]^{-1}$)。染料B4(遊離スルホン酸の形態で計算)の相対分子質量Mは925.0である。



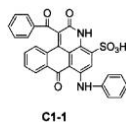
同様な過程で、原料B1-1をB5-1に変えて、環化して中間体式B5-2のナトリウム塩を得て、スルホン化を通じて式B5とB6のナトリウム塩の染料（B5とB6がその遊離スルホン酸形態である）の混合物（重量比は2：1である）を得る。染料B5は水の中で最大の吸収波長は536 nmである。質量分析(EI-MS)のm/z(-)：262.4 ($[M-3H]^{3-}/3$)，394.1 ($[M-2H]^{2-}/2$)，789.0 ($[M-H]^{-1}$)。染料B5（遊離スルホン酸形態で計算する）の相対分子質量Mは790.0である。染料B6は水の中での最大の吸収波長は528 nmである。質量分析(EI-MS)のm/z(-)：289.0 ($[M-3H]^{3-}/4$)，434.0 ($[M-2H]^{2-}/2$)，869.0 ($[M-H]^{-1}$)。染料B6（遊離スルホン酸形態で計算する）の相対分子質量Mは870.0である。



【0041】

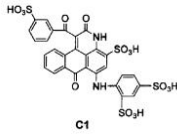
実施例3

(1) 210組の0-ジクロロベンゼンの中で、60組のジメチルスルホキドを入れて、攪拌しながら、順次に122.5組のC.I.アシッドブルー-25（ナトリウムのイオンの塩の形式）、3.0組の炭酸ナトリウム、144.0組のベンゾイル酢酸エチルを入れて、そして温度を上げる。170～172 の温度で4時間反応を行って、その間に形成した副産物のアルコールと水は共に沸いて蒸留して反応システムの外に排除して、色はだんだん青いから紫色になって、液体クロマトグラフィーで反応の完成（およそ4時間が必要だ）をチェックする。冷却して、<30 の温度で300組のメタノールを添加して、30分間攪拌した後に濾過して析出物を分離して、得た析出物を200組のメタノールで洗った後に乾燥して、130組のピンクパープル結晶染料(ナトリウム塩、式C1-1はその遊離スルホン酸の形態である)を得る。中間体C1-1の染料は水の中での最大の吸収波長は546 nm，質量分析(EI-MS)のm/z(-)：521.1 ($[M-H]^{-1}$)。染料の中間体C1-1（遊離スルホン酸形態で計算）の最も相対分子質量Mは522.1である。



(2) 冷却して、攪拌しながら、500組の95.0%の硫酸に450組の50.0%発煙硫酸を入れて、950組の12%の発煙硫酸を得る。40 以下で165組の上述の染料中間体C1-1のナトリウム塩を調製した発煙硫酸に入れて温度を上げて、85-90 でスルホン化反応を3時間行う。冷却して、攪拌しながら液体をゆっくりと1200組の氷水の中に入れて、氷を入れて温度を40 以下で維持する。水を添加して、液体量を1500組になって、溶解しない物を濾過して除く。それから母液の中に湯を添加して液体量を2000組にならせて、温度を40～45 で維持して、200組の塩化ナトリウムをプラスして、そして1時間攪拌して、産物は結晶して析出する。そして濾過して分離する。得た結晶を600組の20%の塩化ナトリウムの水溶液で洗って十分に乾くまで押し付ける。230組の初産物C1ウエットケーキを得る。ウエットケーキ

を1500組の水の中に溶けて、40-45 まで加熱して、塩化ナトリウムを300組入れて、それから1時間攪拌して、濾過して赤色の染料C1の結晶を得て、乾燥してC1染料を150組（ナトリウム塩、式C1がその遊離スルホン酸形態である）を得る。この染料は水の中での最大の吸収波長は541nmである。質量分析(EI-MS)のm/z(-): 253.1 ($[M-3H]^{3-}/3$), 380.1 ($[M-2H]^{2-}/2$), 760.9 ($[M-H]^{-1}$)。染料C1（遊離スルホン酸で計算）の相対分子質量Mは762.0だ。



10

【 0 0 4 2 】

実施例 4

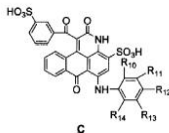
実施例 3 の第 (1) ステップの反応の中に、210組の0-ジクロロベンゼンをキシレンに変えて、環化縮合反応は温度140~145 で8時間行って、他の条件は実施例3と同じで、130組のピンクパープル結晶C1-1の染料(ナトリウム塩、C1-1が遊離スルホン酸の形だ)を得る。この染料水の中で最大の吸収波長は546 nmで、質量分析(EI-MS)のm/z(-): 521.1 ($[M-H]^{-1}$)。この染料（遊離スルホン酸の形態で計算）の相対分子質量Mは522.1です。

【 0 0 4 3 】

実施例 5

実施例3と似ている過程で、相応の異なる原料で、式C2、C3、C4のナトリウム塩染料を得ることができて、その一般式の構成は遊離スルホン酸の形態の次の通りの式c示したように、具体的な構成はグラフ6に示したようだ。

20



【 0 0 4 4 】

グラフ 6

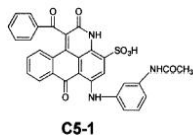
染料	原料	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄
C1	C.I.アシッドブルー-25	SO ₃ H	H	SO ₃ H	H	H
C2	C.I.アシッドブルー-27	H	SO ₃ H	CH ₃	H	SO ₃ H
C3	C.I.アシッドブルー-129	CH ₃	SO ₃ H	CH ₃	H	CH ₃
C4	C.I.アシッドブルー-230	H	SO ₃ H	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	H	SO ₃ H

30

実施例 6

(1) 210組の0-ジクロロベンゼンの中に、60組のジメチルスルホキシドを入れて、攪拌しながら順次に142.2組のC. I. アシッドブルー-324（ナトリウム塩）、3.6組の炭酸ナトリウム、135.0組のベンゾイル酢酸エチルを入れて温度を上げる。175~180 の温度で6時間反応して、反応するうちに形成したアルコールは水と共に沸いて蒸留して反応システムの外に排除されて、色はだんだん青いから紫色になって、液体クロマトグラフィーで反応の完成をチェックする（およそ6時間が必要だ）。冷却して、<30 で300組のイソプロパノールを添加して、30分間攪拌した後に、濾過して固体を分離して、得た濾過ケーキを400組のイソプロパノールで洗って、乾燥して、155組のラベンダー色の結晶C5-1の染料（ナトリウム塩、式C5-1はそれの遊離スルホン酸の形態だ）を得る。この染料は水の中で最大の吸収波長は535と560 nmで、質量分析(EI-MS)のm/z(-): 578.1 ($[M-H]^{-1}$)。中間体の染料C5-1（遊離スルホン酸の形態で計算）の相対分子質量Mは579.1だ。

40

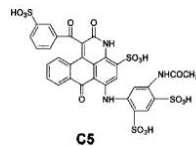


(2) 300組の95.0% 硫酸の中で、攪拌、冷却して、ゆっくりと270.0組の50.0%の発煙硫酸

50

を入れて、570組の12%の発煙硫酸を作り出す。この発煙硫酸の中に、50 で96組の上述の中間態染料C5-1のナトリウム塩を入れて温度を上げる。85~90 で4時間のスルホン化反応を行う。それから冷却して、攪拌しながら反応液体をゆっくりと720組の氷水の中に入れて、液体を<40 以下で維持する。水を添加して液体を960組にならせて、濾過して溶解できない物を排除する。そして氷を入れて液体の総量を1200組にならせて、温度を<40 以下で維持して、それから120組の塩化ナトリウムを入れて2時間攪拌して、産物は結晶して析出する。そして濾過して分離する。得た結晶を500組の20%の塩化ナトリウム水溶液で洗って十分に乾くまで押し付けて、133.2組の初産物のウエットケーキを得る。ウエット濾過ケーキを600組の水の中に溶けて、塩化ナトリウムを90組入れて、それから2時間攪拌して、濾過して赤色染料の結晶を得て、乾燥してC5のナトリウム塩の染料を93組得る。このC5の染料の水の中での最大の吸収波長は528nmである。質量分析(EI-MS)のm/z(-) : 272.1([M-3H]³⁻/3), 407.9([M-2H]²⁻/2), 419.5([M-3H+Na]²⁻/2), 420.5([M-4H+2Na]²⁻/2)。この染料(遊離スルホン酸の形態で計算)の相対分子質量Mは819.0である。

10

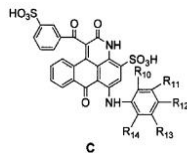


【0045】

20

実施例7

例6と似ている過程で、相応する異なる原料で、式C6、C7、C8等のナトリウム塩染料を得ることができる。その一般式構成は遊離スルホン酸形態の式cの示すようで、具体的な構成はグラフ7の示すようだ。



30

グラフ 7

染料	原料	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄
C5	C.I.アシッドブルー-324	H	NHCOCH ₃	SO ₃ H	H	SO ₃ H
C6	C.I.アシッドブルー-182	H	N(CH ₃)COC H ₃	SO ₃ H	H	SO ₃ H
C7	C.I.アシッドブルー-40	H	SO ₃ H	NHCOCH ₃	H	SO ₃ H
C8	C.I.アシッドブルー-41	H	SO ₃ H	N(CH ₃)COCH ₃	H	SO ₃ H

40

【0046】

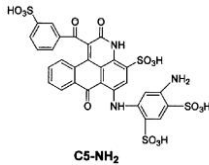
実施例8

(1) 実施例6のステップにより、式C5-1のナトリウム塩が得られる。
 (2) 300組の95.0%硫酸の中で、攪拌、また冷却して、270.0組の50.0%発煙硫酸をゆっくり添加して、570組の12%発煙硫酸を調製する。水冷で得た発煙硫酸の中で、50 で96組の上述の中間体の産物式C5-1のナトリウム塩を添加してそして温度を上げる。85~90 のままで4時間のスルホン化反応を行う。それから冷却して、攪拌しながら反応液をゆっくりと720組の氷水の中に入れて、液の温度を50 以下で維持する。水を添加して液体量を960組にさせて、濾過して不溶物を除く。また氷を入れて液体の総量を1200組にさせて、温度

50

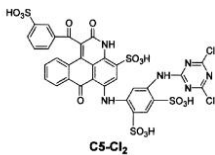
を60-65 で維持して、当保温の過程で、加水分解が発生する。そして、120組の塩化ナトリウムを加えて2時間ほど保温また攪拌して、産物の結晶は沈殿して、濾過、分離する。得た結晶を500組の20%塩化ナトリウム塩の水溶液で洗って、十分に乾くまで押し付けて、133.2組の初産物のウェットケーキを得る。ウェットケーキを600組の水の中で溶けて、塩化ナトリウムを90組加えて、それから2時間攪拌して、濾過したあとで赤色の染料の結晶を得て、乾燥して、赤色の染料の結晶C5-NH₂の染料（ナトリウム塩、式C5-NH₂は遊離スルホン酸の形態）を93組得る。この染料は水の中で最大の吸収波長は545nmである。質量分析(EI-MS)のm/z(-) : 258.1([M-3H]³⁻/3)、387.5([M-2H]²⁻/2)、776.0([M-H]⁻¹)。この染料（遊離スルホン酸の形態で計算）の相対分子質量Mは777.0である。

10

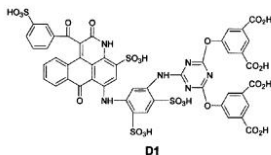


(3) 60組の水の中で、67.7組の上述式C5-NH₂の化合物のナトリウム塩のウェットケーキを添加して、それから25%水酸化ナトリウム（約24組）に加入して、攪拌する。pH 3を4に調節して、体系を溶解させる。その他、60組の氷水の中で0.4組の陰イオンの乳化剤に入って溶解して、8.9組の塩化シアヌルを加えて、30分間ほど攪拌して、得た懸濁液を上述C5-NH₂の化合物の溶液の中に入れて、同時に10%NaOH水溶液を垂らして、pHを2.7~3で維持して、25~30 で3時間行って、縮合反応の中間体の産物C5-Cl₂を含むナトリウム塩（式C5-Cl₂が遊離酸性の形態だ）の反応液を一回得る。この染料は水の中で最大の吸収波長は520nmである。質量分析(EI-MS)のm/z(-) : 230.0、230.5([M-4H]⁴⁻/4)、235.5と236.0([M-5H+Na]⁴⁻/4)、241.0、241.5([M-6H+2Na]⁴⁻/4)、321.6、322.3([M-5H+2Na]³⁻/3)、329.0、329.6([M-6H+3Na]³⁻/3)、505.0、506.0([M-6H+4Na]²⁻/2)。この染料（遊離スルホン酸の形態で計算する）の相対分子質量Mは923.9と925.9である。

20



30



(4) 上述のC5-Cl₂を含む反応液の中で、氷を加えて温度を5 までする。25%の水酸化ナトリウムの水溶液を垂らしてpHを9にする。他に、40組の水の中で15.4組の5-水酸基間テレフタル酸ナトリウムと25%水酸化ナトリウムの水溶液を入れて、pHを9に調節して、水溶液を形成する。上述5 の反応液の中で、30分以内で当5-水酸基間テレフタル酸ナトリウムエステルの水溶液に垂らす。絶えずに氷と水酸化ナトリウムの水溶液を入れて、pH値は9.0±0.3で維持して、27-30 まで温度を高めて、この温度とpH値の下で1時間反応する。そして40-45 で1時間反応して、また87-93 まで昇温して1時間反応する。反応が終わった後に、水をプラスして液量を約350に調整したあと、不溶物を濾過して除く。それから水を入れて液体量を400組にして、温度を65±2 で維持して、濃塩酸を入れてpHを3に調整する。それから15分間内で塩を40組を入れて、1時間攪拌して、産物の塩を析出して、濾過、そして150組の20%塩化ナトリウムの水溶液で洗って、赤色のウェットケーキを得る。上述のウェットケーキを1000mL水の中に入れて、高压反浸透膜で無機塩を除去し、構造はD1染料（ナトリウム塩、式D1はそれの遊離スルホン酸の形式である）の染料を得る

40

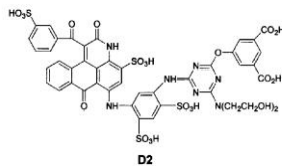
50

。当D1染料の最大に吸収波長は529nm（水溶液の中で）である。質量分析（EI-MS）のm/z（-）：242.2（ $[M-5H]^{-5}$ /5）、303.0（ $[M-4H]^{-4}$ /4）、404.3（ $[M-3H]^{-3}$ /3）、607.0（ $[M-2H]^{-2}$ /2）。染料D1（遊離スルホン酸の形態で計算する）の相対分子質量Mは1216.0である。

【0047】

実施例9

(1) 実施例8のステップ1-3により、式C5-Cl₂の反応液を得る。
 (2) 述べたC5-Cl₂を含む反応液の中で、氷をプラスして温度を5℃にする。25%の水酸化ナトリウムの水溶液を垂らしてpHを9にする。他に、40組の水の中で5-水酸基間テレフタル酸ナトリウムの化合物（通式IIIの中A₁）7.7組、25%の水酸化ナトリウムの水溶液を入れて、pHを9に調節して、水溶液を形成する。上述の5℃の反応液の中で、30分以内で5-ヒドロキシ基イソフタル酸ナトリウムの水溶液を垂らす。絶えずに氷と水酸化ナトリウムの水溶液を入れて、温度を5-10℃で維持して、pH値を9.0±0.3で維持する。それから27-30℃まで昇温して、1時間ほど反応する；40-45℃まで昇温して1時間反応して、pHを9.0±0.3で維持する。そしてジエタノールアミンを1.2組（通式IIIの中A₂）加えて、25%水酸化ナトリウムで水溶液でpH値を8.7~9.3で維持して、そして87-93℃の温度で1時間ほど反応をする。反応が終わった後に、氷をプラスして液体量を約350組に調整したあと、濾過で不溶物を除く。それから水を入れて液量を400組にして、温度を65±2℃で維持して、濃塩酸を加えることでpH値を3にして、それから15分以内で40組の塩を加えて、1時間ほど攪拌して、産物の塩を析出して、濾過、そして150組の20%塩の水溶液で洗って、ウェットケーキを得る。上述のウェットケーキを1000mL水の中に入れて、高圧反浸透膜で無機塩を脱いで、式D2のナトリウム塩の染料（式D2はそれの遊離スルホン酸の形式である）を得て、最大に吸収波長は529nm（水溶液の中で）である。質量分析（EI-MS）のm/z（-）：283.8（ $[M-4H]^{-4}$ /4）、378.7（ $[M-3H]^{-3}$ /3）、563.5（ $[M-2H]^{-2}$ /2）。この染料D2（遊離スルホン酸の形態

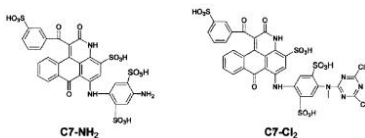


で計算)の相対分子質量Mは1139.1である。

【0048】

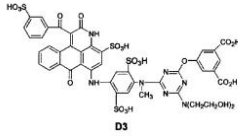
実施例10

(1) 実施例8のステップ2の方法と手順によって、染料C8で（実施例7のグラフ7を参照）C5に代わって、式C7-NH₂のナトリウム塩の染料（式C7-NH₂がそれの遊離酸性形態である）を得て、それは赤色の染料のウェット濾過ケーキである。
 (2) 実施例8ステップ3の方法と手順によって、一回の縮合反応の中間体C7-Cl₂を含むナトリウム塩（式C7-Cl₂はそれの遊離酸性形態である）の反応液を得る。



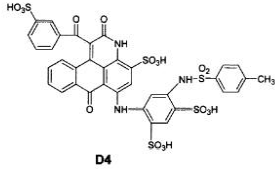
(3) 実施例9のステップ2と条件に基づいて、C5-Cl₂をC7-Cl₂に変えて、次のD3構造式のナ

トリウム塩の染料（D3はその遊離酸性の形式である）を得る。当D3染料の最大に吸収波長は545 nmである（水溶液の中で）。質量分析（EI-MS）の $m/z(-)$ ：287.3($[M-4H]^{4-}/4$)、383.3($[M-3H]^{3-}/3$)、570.5($[M-2H]^{2-}/2$)。この染料D3（遊離スルホン酸の形態で計算）の相対分子質量 M は1153.1である。



【0049】

実施例11

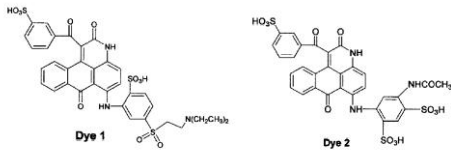


7.8組の染料C5-NH₂のナトリウム塩を80組の水の中で溶けて、2.1組のトルエンスルホニルクロリドを入れて、40 で急速にその反応したものを攪拌して、20%NaOHの溶液でpH<8にして、pHが不変になった後、高圧反浸透膜システムに塩分を除去して、D4のナトリウム塩の染料を含む溶液を得て、式D4はこの染料の遊離スルホン酸の形態である。当染料の最大に吸収波長は528nmである（水溶液の中で）。質量分析（EI-MS）の $m/z(-)$ ：231.8($[M-4H]^{4-}/4$)、309.3($[M-3H]^{3-}/3$)、464.5($[M-2H]^{2-}/2$)。染料D4（遊離スルホン酸の形態で計算）の相対分子質量 M は931.0である。

【0050】

実施例12

(A) インクの調製



グラフ 8 インク実験の構成

コンポーネント	重量組
染料	6
グリセリン	5
尿素	5
2-ピロリドン	4
グリコールモノブチルエーテル	2
イソプロパノール	3
非イオン性界面活性剤 OP-10	0.2
トリエタノールアミン (pH調節)	0.2
EDTA	0.1
殺菌剤	0.01
脱イオン水	100 重量組まで補充

上述の実施例1-11による所得の産物をマゼンタの着色剤として使う。グラフ8が示したインクコンビネーションを作り出す。0.45 μm膜の濾過器の濾過を通じて、本発明の水性マゼンタのインクコンビネーションを得る。その他、イオン交換水、トリエタノールアミンを添加して、インクコンビネーションのpH値を8~10にさせて、総量が100重量組に達する。それと同時に、同様な方法で、スルホン酸基のないアントロンケトン染料Dye1とDye2と対照して、商品の染料C. I. リアクティブレッド180の水解の誘導體（リアクティブレッド180と略称する）とC. I. ダイレクトレッド227はそれぞれで比較用のにインクコンビネーションを制作する。

(B) インクジェット・プリント

インクジェット・プリンター（Epson会社がEpson 270型のプリンターを製造）を使って、高光の印画紙（Epson会社製造）、上述の作り出したインクコンビネーションでインクジェット・プリントを行う。

(C) インクジェット・プリントの画像の評価：

(1) 画像を印刷するキセノン・ランプの耐光性試験

印刷したあとのキヤノン製の光沢紙とエプソン製の光沢紙のピクチャーをキセノン・ランプ耐候儀ZG-P(中国蘇瑞会社の製造)を利用して、湿度60%RH、温度24 の条件で、36W/平方メートルの照度で50時間照射して、試験前後の色差（E）を測定する。色差（E）は上述の色の測定システム（Unterlab）で試験前後L*、a*、b*の値測定して、L*、a*、bのそれぞれの値の試験前後の差は下述の式で得られる：

$$E = ((L^* \text{の差})^2 + (a^* \text{の差})^2 + (b^* \text{の差})^2)^{1/2}。$$

以下の基準によって、3つの等級に分けて評価をする：

E <

10

E <

20

E >

20

x

(2) 印刷画像の耐オゾン性試験

印刷したあとの画像をオゾン耐候儀（蘇瑞会社製）でオゾンの濃度40ppm、湿度60%RH、温度24 の環境で6時間放置する。上述（1）と同じ方法で、試験前後の色差（E）を測って、以下の基準によって3つの等級に分けて評価をする：

E <

10

E <

20

E >

20

x

(3) 印刷した画像の耐湿性試験

印刷したあとのピクチャー画像を恒温恒常湿度器（蘇瑞会社製）の中にさせて、50、90%RHの条件で168時間放置して、試験前後の滲出性を肉眼で直接見ることによって試験前後の滲出性を判定する。以下に従う基準で3つの等級に分けて評価をする。

少しもしみ出さない 0

少ししみ出す

たくさんしみ出す x

(D) 溶液の溶解性と溶液の安定性の評価：

染料20組、水70組と10組のグリコールで構成した系統を加熱、また溶解して、冷却した後、50 恒温の閉鎖的な環境の中で7日放置したら、0°Cまで冷却して、0°Cで7日放置して、濾過、以下の基準によって3つの等級に分けて評価をする：

沈殿が少しもない

沈殿が少し

沈殿がたくさん x

10

20

30

40

グラフ9 性能の比較をテストする

所用の染料	印刷した画像の耐紫外線性	印刷した画像の耐オゾン性	印刷した画像の耐水性	染料が水性溶剤体系の中の溶解性と安定性
B1	○	○	○	○
B2	○	○	○	○
B1+B2 (1:4 重量比)	○	○	○	○
B3	○	○	○	○
B4	○	○	○	○
B5+B6 (2:1 重量比)	○	○	○	○
C1	○	○	○	○
C2	○	○	○	○
C3	○	△	○	○
C4	○	△	○	△
C5	○	○	○	○
C6	△	△	○	○
C7	○	○	○	○
C8	△	△	○	○
D1	○	○	○	○
D2	○	○	○	○
D3	○	△	○	○
D4	○	△	○	△
Dye1	△	△	○	△
Dye2	△	△	○	△
C.I. リアクティブレッド180	×	×	△	△
C.I.ダイレクトレッド227	×	×	△	△

10

テストの結果はすべてグラフ9で示す。

20

【 0 0 5 1 】

比較によると、本発明のアントラセンピリジリケトンスルホン酸の染料はインクジェット
のインクの染料として、きわめて抜群な溶解性と安定性を持って、そのインクジェットの
インクの組み合わせで印刷した画像は優秀な耐光性、耐オゾン性、また耐湿性があるとい
うことが分る。

工業的実用性

本発明の式(1)が示したアントラセンピリジリケトンスルホン酸化合物は水の中の溶解
性が高く、水の中で安定的で、インクジェット・プリントの色合いと鮮明度に適すること
があって、このような化合物を含むマゼンタインクコンビネーションが保存には安定性が
優秀なので、しかも当インクによって印刷した画像の耐光性、耐湿性、耐オゾン性が極め
て堅固なので、このような化合物はインクジェット・プリントに適するマゼンタの染料な
のである。

30

【 手続補正書 】

【 提出日 】平成26年1月7日(2014.1.7)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】請求項 1 3

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 請求項 1 3 】

前記インクジェットインクコンビネーションは、
重量1-20%の請求項1または5記載の化合物と、
重量5-50%で水と溶解できる有機溶剤と、
重量30-94%の水と

を含み、前記重量%は、コンビネーションの総重量を基準とし、前記水に溶解できる有機溶剤は、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、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、グリセロール、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ブチルエーテル、トリ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、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、グリセロール、2 - ピロリドン、およびN-メチル-2 - ピロリドンから選択されることを特徴とするインクジェットインクコンビネーション。

【 国际調查報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2011/070263
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
See extra sheet		
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)		
IPC: C09B/-, C07D/-, C09D/-		
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)		
CNPAT, WPI, EPODOC, CASLINK, CNKI: anthrapyridone, sulphon+, sulfon+, anthra+, sulfonic acid, sulphonic acid		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN101684201A (ILFORD IMAGING SWITZERLAND GMBH), 31 Mar. 2010 (31.03.2010) Claims 1-10, example 1	1-19
A	JP2007-224119A (FUJI FILM CO LTD), 06 Sept. 2007 (06.09.2007) Claims 1-8, paragraphs [0033], [0050] in the description	1-19
A	US2002/0036681A1 (CANON KK), 28 Mar. 2002 (28.03.2002) Claims 1-14, paragraphs [0011]-[0016] in the description	1-19
A	CN1791643A (NIPPON KAYAKU KK), 21 Jun. 2006 (21.06.2006) the whole document	1-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 application or patent 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 14 Sept. 2011 (14.09.2011)	Date of mailing of the international search report 27 Oct. 2011 (27.10.2011)	
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer LI, Zhe Telephone No. (86-10)82245331	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2011/070263

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101684201A	31.03.2010	US2010075047A1	25.03.2010
		EP2169009A1	31.03.2010
		JP2010077433A	08.04.2010
		US7828886B2	09.11.2010
		EP2169009B1	25.05.2011
JP2007-224119A	06.09.2007	None	
US2002/0036681A1	28.03.2002	JP2002069349A	08.03.2002
		US6460988B1	08.10.2002
CN1791643A	21.06.2006	WO2004104108A1	02.12.2004
		EP1626070A1	15.02.2006
		JP2005506394T2	20.07.2006
		KR20060003374A	10.01.2006
		US2007062413A1	22.03.2007
		US7297196B2	20.11.2007
		TW200504161A	01.02.2005
		CN100551975C	21.10.2009
		EP1626070B1	07.07.2010
		JP4500260B2	14.07.2010
		DE602004028009E	19.08.2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/070263

Continuation of: A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B5/14 (2006.01) i

C07D221/18 (2006.01) i

C09B62/04 (2006.01) i

C09D11/00 (2006.01) i

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2011/070263
A. 主题的分类		
参见附加页		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC: C09B/-, C07D/-, C09D/-		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
CNPAT, WPI, EPODOC, CASLINK, 中国期刊网全文数据库: 彭孝军, 刘涛, 吴金河, 张蓉, 王静月, 王凤, 李少磊, 张剑洲, 杨正如, 大连理工大学, 珠海纳思达企业管理有限公司, 萘吡啶酮, 恩吡啶酮, 萘并吡啶酮, 恩并吡啶酮, 磺酸, 恩, 萘, anthrapyridone, sulphon+, sulfon+, anthra+		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN101684201A (依福德成像瑞士有限公司), 31.3 月 2010 (31.03.2010) 权利要求 1-10、实施例 1	1-19
A	JP2007-224119A (富士胶片有限公司), 06.9 月 2007 (06.09.2007) 权利要求 1-8、说明书第[0033], [0050]段	1-19
A	US2002/0036681A1 (CANON KK), 28.3 月 2002 (28.03.2002) 权利要求 1-14、说明书第[0011]-[0016]段	1-19
A	CN1791643A (日本化药株式会社), 21.6 月 2006 (21.06.2006) 全文	1-19
<input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型:		“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件		“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利		“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性
“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)		“&” 同族专利的文件
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件		
“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件		
国际检索实际完成的日期 14.9 月 2011 (14.09.2011)	国际检索报告邮寄日期 27.10 月 2011 (27.10.2011)	
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451	受权官员 李哲 电话号码: (86-10) 82245331	

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/070263

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101684201A	31.03.2010	US2010075047A1	25.03.2010
		EP2169009A1	31.03.2010
		JP2010077433A	08.04.2010
		US7828886B2	09.11.2010
		EP2169009B1	25.05.2011
JP2007-224119A	06.09.2007	无	
US2002/0036681A1	28.03.2002	JP2002069349A	08.03.2002
		US6460988B1	08.10.2002
CN1791643A	21.06.2006	WO2004104108A1	02.12.2004
		EP1626070A1	15.02.2006
		JP2005506394T2	20.07.2006
		KR20060003374A	10.01.2006
		US2007062413A1	22.03.2007
		US7297196B2	20.11.2007
		TW200504161A	01.02.2005
		CN100551975C	21.10.2009
		EP1626070B1	07.07.2010
		JP4500260B2	14.07.2010
		DE602004028009E	19.08.2010

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2011/070263

续 A. 主题的分类

C09B5/14 (2006.01) i

C07D221/18 (2006.01) i

C09B62/04 (2006.01) i

C09D11/00 (2006.01) i

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 4 1 M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00	E
C 0 7 D 221/18 (2006.01)	C 0 7 D 221/18	
C 0 7 D 403/12 (2006.01)	C 0 7 D 403/12	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, T M), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, I D, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO , NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

- (72) 発明者 吳金河
中国遼寧省大連市甘井子区凌工路 2 号
- (72) 発明者 張蓉
中国遼寧省大連市甘井子区凌工路 2 号
- (72) 発明者 王静月
中国遼寧省大連市甘井子区凌工路 2 号
- (72) 発明者 王風
中国広東省珠海市香洲区明珠北路 6 3 号 3 棟七楼
- (72) 発明者 李少ライ
中国広東省珠海市香洲区明珠北路 6 3 号 3 棟七楼
- (72) 発明者 張劍洲
中国広東省珠海市香洲区明珠北路 6 3 号 3 棟七楼
- (72) 発明者 楊正如
中国広東省珠海市香洲区明珠北路 6 3 号 3 棟七楼

F ターム (参考) 2H186 BA11 DA14 FB07 FB11 FB16 FB17 FB18 FB25 FB29 FB30
FB54
4C034 CJ02
4C063 AA01 BB09 CC43 DD17 EE10
4J038 JB28 JB36 KA08 NA03
4J039 BC17 BC33 BC50 BC52 BC69 BE02 BE12 CA03 EA15 EA34
EA35 EA46 GA24

【要約の続き】

、CN、NO₂、NH₂、F、Cl、Br、C₁₋₁₈アルキル、シクロヘキシル、フェニル、ベンジル、フェノキシ、或いはNR₆SO₂R₅。この一般式 (I) - (I I) の化合物はマゼンタの染料として用いることができる。