

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4102039号  
(P4102039)

(45) 発行日 平成20年6月18日(2008.6.18)

(24) 登録日 平成20年3月28日(2008.3.28)

(51) Int.Cl.	F 1	
CO9D 11/00 (2006.01)	CO9D 11/00	
AO1N 37/10 (2006.01)	AO1N 37/10	
AO1N 33/20 (2006.01)	AO1N 33/20	101
AO1N 43/80 (2006.01)	AO1N 43/80	102
AO1P 3/00 (2006.01)	AO1P 3/00	

請求項の数 5 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-224719 (P2001-224719)	(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13年7月25日(2001.7.25)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(65) 公開番号	特開2003-41160 (P2003-41160A)	(74) 代理人	100132986 弁理士 矢澤 清純
(43) 公開日	平成15年2月13日(2003.2.13)	(72) 発明者	山田 真人 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写 真フイルム株式会社内
審査請求日	平成17年9月13日(2005.9.13)	(72) 発明者	矢吹 嘉治 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写 真フイルム株式会社内
		審査官	藤原 浩子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク組成物及びインクジェット記録方法

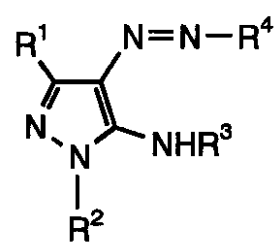
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される水溶性染料から選択される少なくとも一種と下記一般式(I)~(III)で表される防菌・防黴剤とを含有することを特徴とするインク組成物。

一般式(1)

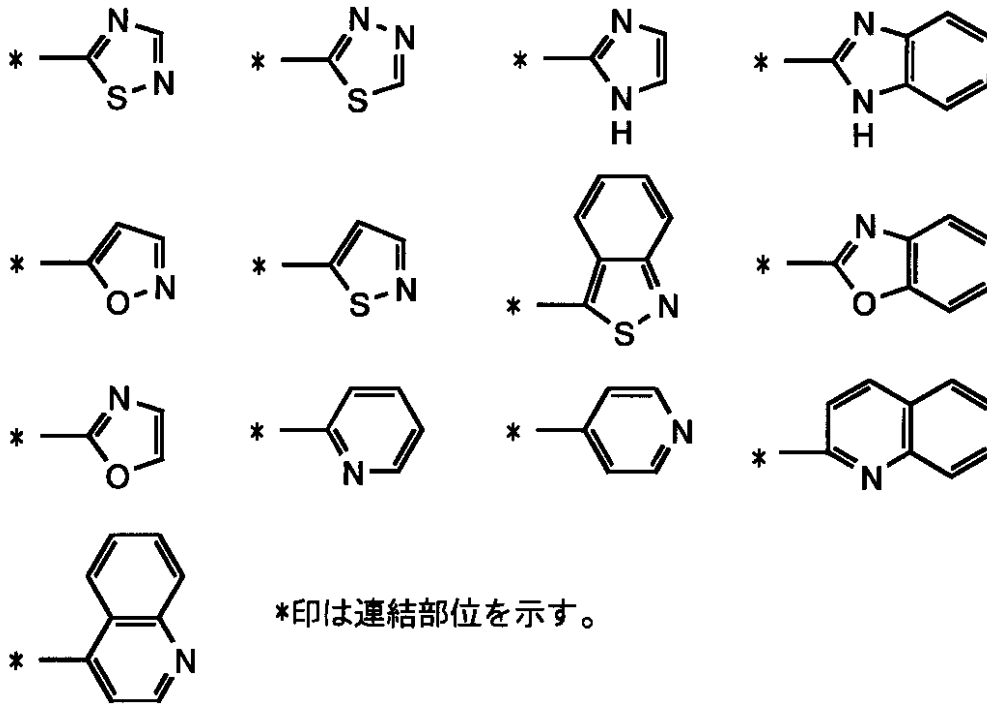
【化1】



(一般式(1)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基を表す。R<sup>4</sup>は、下記複素環基の群1から選ばれる置換されていてもよい複素環基を表す。但し、一般式(1)で表される水溶性染料は分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を有する。)

複素環基の群1

## 【化 2】

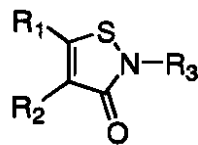


10

20

## 【化 7】

## 一般式 (I)

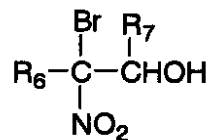


(一般式 (I) 中、 $R_1$ 、 $R_2$ は、各々、水素を表す。 $R_3$ は、アルキル基を表す。)

30

## 【化 9】

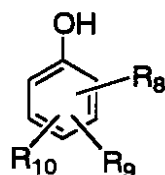
## 一般式 (II)



(一般式 (II) 中、 $R_6$ は、ヒドロキシメチル基を表し、 $R_7$ は、低級アルキル基を表す。)

## 【化 10】

## 一般式 (III)



(一般式 (III) 中、 $R_8$ は、カルボン酸及びそのエステルを表す。 $R_9$ 、 $R_{10}$ は、各々水素原子を表す。)

## 【請求項 2】

40

50

水溶性有機溶剤が0.1質量%以上50質量%以下含有することを特徴とする請求項1に記載のインク組成物。

【請求項3】

防菌・防黴剤を0.0001質量%以上20質量%以下含有することを特徴とする請求項1または2に記載のインク組成物。

【請求項4】

インクジェット記録用であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項5】

インクを記録信号に応じて吐出させて、受像材料上に記録するインクジェット記録方法において、支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する該受像材料に請求項4に記載のインク組成物を用いて記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、得られる画像の品質が高く、保存性にすぐれ、しかも吐出安定性に優れるインクジェット記録に用いることができるインク組成物およびそれを用いたインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

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

インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶解型）インクが用いられる。

これらのインクのうち、製造、取り扱い性、臭気、安全性等の点から水性インクが主流となっている。

【0003】

これらのインクジェット記録用インクに用いられる染料に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす染料を捜し求めることは、極めて難しく、堅牢性や色相に優れた染料が強く望まれている。

【0004】

既にインクジェット用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されている。しかし、未だに全ての要求を満足する染料は、発見されていないのが現状である。カラーインデックス(C.I.)番号が付与されているような、従来から良く知られている染料や顔料では、インクジェット記録用インクに要求される色相と堅牢性とを両立させることは難しい。

堅牢性を向上させる染料として特開昭55-161856号公報に記載の芳香族アミンと5員複素環アミンから誘導されるアゾ染料が提案されている。しかし、これらの染料はイエローおよびシアン領域に好ましくない色相を有しているために、色再現性を悪化させる問題を有していた。特開昭61-36362号および特開平2-212566号の各公報にはピラゾリルアゾ染料を用い、色相と光堅牢性の両立を目的としたインクジェット記録用インクが開示されている。また、特願平2001-15614号明細書においても色相、堅牢性に優れた染料を用いるインクが開示されている。しかし、これらの染料を用いた場合、インクを長期間或いは極低温や高温での条件で保存したり、連続又は間欠で多量

10

20

30

40

50

の印字を行う場合、吐出不良が発生する場合があることが判明した。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、取り扱い性、臭気、安全性等に優れた水性インクを用い、得られる画像の色相、耐候性、耐水性などに優れ、細線の滲みなど画質についての欠点無く、しかも吐出安定性が高いインク組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、色相、耐候性、耐水性などに優れ、細線の滲みなどの画質についての欠点が改善された画像を形成することができるインクジェット記録方法を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

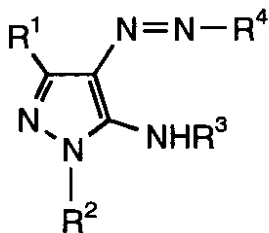
上記目的は、下記のインク組成物およびインクジェット記録方法により達成された。即ち、本発明によれば下記構成のインク組成物が提供される。

1. 下記一般式(1)で表される水溶性染料から選択される少なくとも一種と下記一般式〔I〕～〔III〕で表される防菌・防黴剤とを含有することを特徴とするインク組成物。

一般式(1)

【 0 0 0 7 】

【化11】



【 0 0 0 8 】

(一般式(1)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基を表す。R<sup>4</sup>は、下記複素環基の群1から選ばれる置換されていてもよい複素環基を表す。但し、一般式(1)で表される水溶性染料は分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を有する。)

複素環基の群1

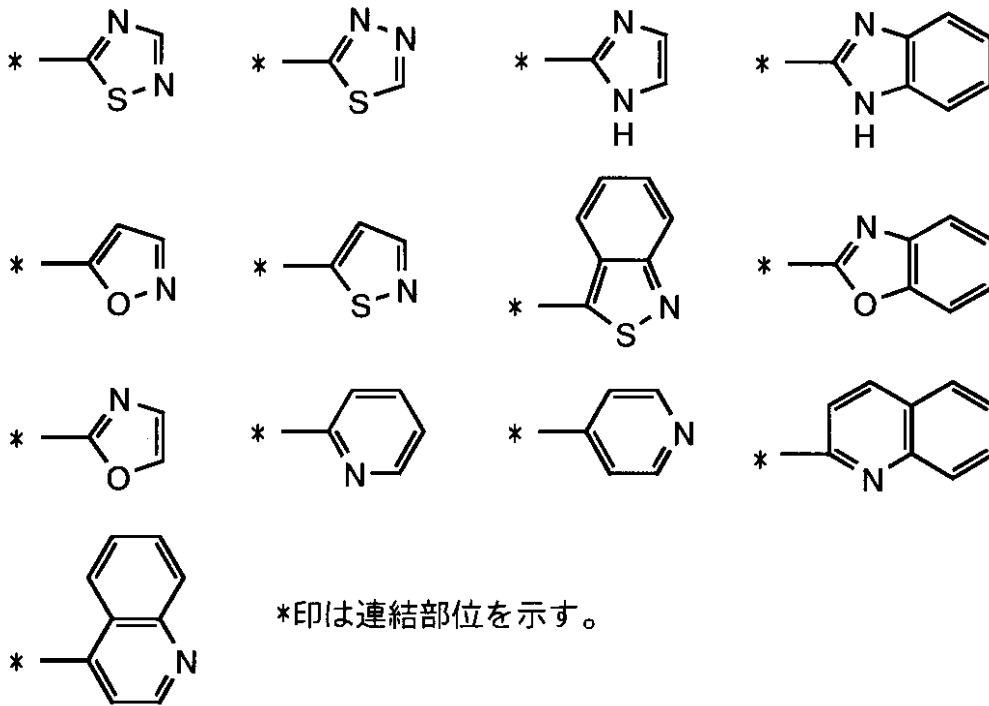
【 0 0 0 9 】

【化12】

10

20

30



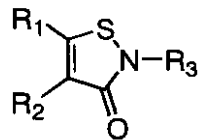
10

【0019】

20

【化17】

一般式〔I〕



【0020】

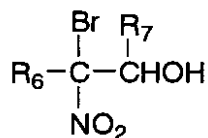
(一般式〔I〕中、 $R_1$ 、 $R_2$ は、各々、水素を表す。 $R_3$ は、アルキル基を表す。)

【0023】

30

【化19】

一般式〔II〕



【0024】

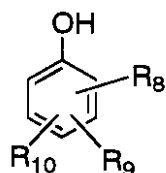
(一般式〔II〕中、 $R_6$ は、ヒドロキシメチル基を表し、 $R_7$ は、低級アルキル基を表す。)

40

【0025】

【化20】

一般式〔III〕



【0026】

(一般式〔III〕中、 $R_8$ は、カルボン酸及びそのエステルを表す。 $R_9$ 、 $R_{10}$ は、各々水

50

素原子を表す。)

2. 水溶性有機溶剤が0.1質量%以上50質量%以下含有することを特徴とする上記1に記載のインク組成物。

3. 防菌・防黴剤を0.0001質量%以上20質量%以下含有することを特徴とする上記1または2に記載のインク組成物。

4. インクジェット記録用であることを特徴とする上記1~3のいずれかに記載のインク組成物。

5. インクを記録信号に応じて吐出させて、受像材料上に記録するインクジェット記録方法において、支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する該受像材料に上記4に記載のインク組成物を用いて記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

10

【0027】

本発明では、一般式(1)で表される水溶性染料を用いた場合の吐出安定性が防菌・防黴剤を含有することにより改良でき、特に水溶性有機溶剤を合わせて含有する場合に特に顕著な効果が得られる。

本発明のインク組成物が奏する上記の優れた効果のメカニズムについて、詳細は明らかではないが、防菌・防黴剤の含有によりインク中に含有される染料等が不溶化しノズル上でのつまり等の発生を防止しているものと推定される。

【0028】

【発明の実施の形態】

以下に本発明についてさらに詳細に説明する。

20

本発明のインクジェット記録用インクは、上記一般式(1)~(3)で表される水溶性染料を含有する。該水溶性染料はイエロー染料を含み、吸収スペクトルのピークがシャープな形状を示す。なかでも、水溶液の吸収スペクトルの  $\text{max}(\text{nm})$  の吸光度  $I_{\text{max}}$  と  $\text{max} + 70(\text{nm})$  の吸光度  $I_{\text{max}+70}$  との比 ( $I_{\text{max}+70} / I_{\text{max}}$ ) が、0.2以下であるイエロー染料が好ましい。

【0029】

一般式(1)~(3)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^7$ 、および $R^9$ は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基を表す。

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^7$ 、および $R^9$ が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。該アルキル基としては、炭素原子数が1~12のアルキル基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、および4-スルホブチルが含まれる。

30

【0030】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^7$ 、および $R^9$ が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。シクロアルキル基としては、炭素原子数が5~12のシクロアルキル基が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。シクロアルキル基の例には、シクロヘキシルが含まれる。

40

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^7$ 、および $R^9$ が表すアラルキル基には、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。アラルキル基としては、炭素原子数が7~12のアラルキル基が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。アラルキル基の例には、ベンジル、および2-フェネチルが含まれる。

【0031】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^7$ 、および $R^9$ が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。アリール基としては、炭素原子数が7~12のアリール基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、およびイオン性親水性基が含まれる。アリール基の例には、フェニル、*p*-トリル、*p*-メトキシフェニル、*o*-クロロフェニル、および*m*- (3-スルホプロピ

50

ルアミノ)フェニルが含まれる。

【0032】

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>9</sup>が表すアルキルチオ基には、置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。アルキルチオ基としては、炭素原子数が1～12のアルキルチオ基が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。アルキルチオ基の例には、メチルチオおよびエチルチオが含まれる。

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>9</sup>が表すアリアルチオ基には、置換基を有するアリアルチオ基および無置換のアリアルチオ基が含まれる。アリアルチオ基としては、炭素原子数が6～12のアリアルチオ基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、およびイオン性親水性基が含まれる。アリアルチオ基の例には、フェニルチオ基およびp-トリルチオ

10

【0033】

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>9</sup>が表すイオン性親水性基には、スルホ基、ホスホ基、カルボキシル基および4級アンモニウムが含まれる。なかでも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。カルボキシル基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)、アンモニウムイオン、および有機カチオン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)が含まれる。

【0034】

一般式(3)中、R<sup>8</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリアル基、アリアルオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アルキルアミノ基、アリアルアミノ基、ヒドロキシ基、またはイオン性親水性基を表す。

20

【0035】

R<sup>8</sup>が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。R<sup>8</sup>が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。アルキル基は、炭素原子数が1～12のアルキル基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピルおよび4-スルホブチルが含まれる。

30

【0036】

R<sup>8</sup>が表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、炭素原子数が1～12のアルコキシ基が好ましい。置換基の例には、ヒドロキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。アルコキシ基の例には、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、メトキシエトキシ、ヒドロキシエトキシおよび3-カルボキシプロポキシが含まれる。

R<sup>8</sup>が表すアリアル基には、置換基を有するアリアル基および無置換のアリアル基が含まれる。アリアル基としては、炭素原子数が7～12のアリアル基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、およびイオン性親水性基が含まれる。アリアル基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

40

【0037】

R<sup>8</sup>が表すアリアルオキシ基には、置換基を有するアリアルオキシ基および無置換のアリアルオキシ基が含まれる。アリアルオキシ基としては、炭素原子数が6～12のアリアルオキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。アリアルオキシ基の例には、フェノキシ、p-メトキシフェノキシおよびo-メトキシフェノキシが含まれる。

R<sup>8</sup>が表すアシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基および無置換のアシルア

50

ミノ基が含まれる。アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアシルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルアミノ基の例には、アセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミドおよび3,5-ジスルホベンズアミドが含まれる。

【0038】

R<sup>8</sup>が表すスルホニルアミノ基には、置換基を有するスルホニルアミノ基および無置換のスルホニルアミノ基が含まれる。スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のスルホニルアミノ基が好ましい。スルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ、およびエチルスルホニルアミノが含まれる。

R<sup>8</sup>が表すアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノが含まれる。

【0039】

R<sup>8</sup>が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。ウレイド基としては、炭素原子数が1～12のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウレイド基の例には、3-メチルウレイド、3,3-ジメチルウレイドおよび3-フェニルウレイドが含まれる。

R<sup>8</sup>が表すアルキルチオ基には置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。アルキルチオ基としては、炭素原子数が1～12のアルキルチオ基が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。アルキルチオ基の例には、メチルチオおよびエチルチオが含まれる。

【0040】

R<sup>8</sup>が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。アリールチオ基としては、炭素原子数が6～12のアリールチオ基が好ましい。置換基の例には、アルキル基、イオン性親水性基が含まれる。アリールチオ基の例には、フェニルチオおよびp-トリルチオ基が含まれる。

R<sup>8</sup>が表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。

【0041】

R<sup>8</sup>が表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。置換基の例にはアルキル基が含まれる。カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

R<sup>8</sup>が表す置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジ-(2-ヒドロキシエチル)スルファモイル基が含まれる。

【0042】

R<sup>8</sup>が表すスルホニル基の例には、メタンスルホニルおよびフェニルスルホニルが含まれる。

R<sup>8</sup>が表すアシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。アシル基としては、炭素原子数が1～12のアシル基が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。アシル基の例には、アセチルおよびベンゾイルが含まれる。

【0043】

R<sup>8</sup>が表すアルキルアミノ基には、置換基を有するアルキルアミノ基および無置換のアルキルアミノ基が含まれる。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～6のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。アルキルアミノ基の例に

10

20

30

40

50



は、メチルアミノおよびジエチルアミノが含まれる。

$R^8$ が表すアリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～12のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、アニリノおよび2-クロロアニリノが含まれる。

【0044】

$R^8$ が表すイオン性親水性基には、スルホ基、ホスホノ基、カルボキシル基および4級アンモニウムが含まれる。中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。カルボキシル基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン（例、ナトリウムイオン、カリウムイオン）、アンモニウムイオン、および有機カチオン（例、テトラメチルグアニジウムイオン）が含まれる。

10

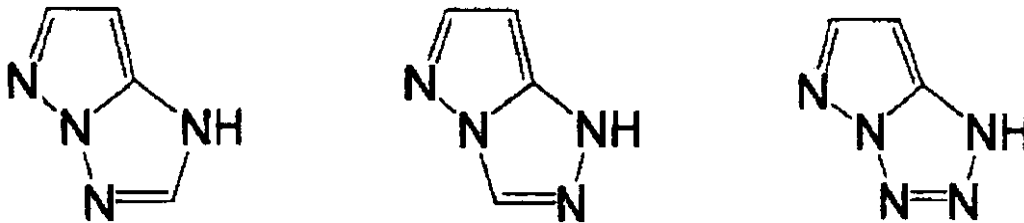
【0045】

一般式(2)中、Zaは、 $-N=$ 、 $-NH-$ 、または $-C(R^{11})=$ を表し、ZbおよびZcは、各々独立して、 $-N=$ または $-C(R^{11})=$ を表し、 $R^{11}$ は水素原子または非金属置換基を表す。 $R^{11}$ が表す非金属置換基としては、シアノ基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基が好ましい。置換基の各々は、前記 $R^1$ が表す各々の置換基と同義であり、好ましい例も同様である。一般式(2)に含まれる2つの5員環からなる複素環の骨格例を下記に示す。

20

【0046】

【化21】



【0047】

一般式(1)中、 $R^4$ は複素環基の群1から選ばれる置換されていてもよい複素環基を表す。置換基としては、イオン性親水性基、炭素原子数が1～12のアルキル基、アリール基、アルキルまたはアリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルファモイル基、スルホンアミノ基、カルバモイル基、およびアシルアミノ基等が含まれ、アルキル基およびアリール基等はさらに置換基を有していてもよい。群1に示す複素環基の中でも、1,2,4-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾール、およびイミダゾールが好ましい。

30

【0048】

一般式(2)中、 $R^6$ は、複素環基の群2から選ばれる置換されていてもよい複素環基を表す。置換基としては、イオン性親水性基、炭素原子数が1～12のアルキル基、アリール基、アルキルまたはアリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルファモイル基、スルホンアミノ基、カルバモイル基およびアシルアミノ基等が含まれ、アルキル基およびアリール基等はさらに置換基を有していてもよい。群2に示す複素環基の中でも、1,2,4-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾール、イミダゾール、ベンゾチアジアゾールおよびベンゾオキサゾールが好ましい。

40

【0049】

一般式(3)中、 $R^{10}$ は、複素環基の群3から選ばれるいずれかの置換されていてもよい複素環基を表す。置換基としては、イオン性親水性基、炭素原子数が1～12のアルキル基、アリール基、アルキルまたはアリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルファモイル基、スルホンアミノ基、カルバモイル基、およびアシルアミノ基等が含まれ、アルキル基およびアリール基等はさらに置換基を有していてもよい。群3に示す複素環基の中で

50

も、1, 2, 4 - チアジアゾール、1, 3, 4 - チアジアゾール、イミダゾール、ベンゾチアゾールおよびベンゾオキサゾールが好ましい。

【0050】

一般式(1)~(3)で表される水溶性染料は、分子中に少なくとも1つのイオン性親水性基を含む。一般式(1)~(3)中の、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ および $R^9$ がイオン性親水性基である水溶性染料の他、一般式(1)~(3)中の、 $R^1$ ~ $R^{11}$ がさらにイオン性親水性基を置換基として有する水溶性染料が含まれる。この様に、水溶性染料は分子中にイオン性親水性基を有するので、水性媒体に対する溶解性または分散性が良好である。イオン性親水性基には、スルホ基、ホスホノ基、カルボキシル基および4級アンモニウムが含まれる。中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。また、水溶性染料は、分子中に2種以上のイオン性親水性基を含んでいてもよく、2種以上のイオン性親水性基を含む場合は、カルボキシル基とスルホ基の組み合わせが好ましい。カルボキシル基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン(例、ナトリウムイオン、カリウムイオン)、アンモニウムイオン、および有機カチオン(例、テトラメチルグアニジウムイオン)が含まれる。

10

【0051】

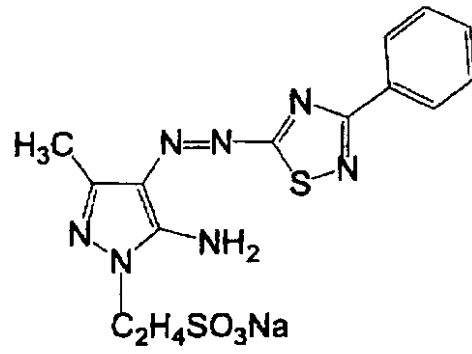
以下に一般式(1)で表される水溶性染料の具体例(1-1~1-16)、一般式(2)で表される水溶性染料の具体例(2-1~2-20)、および一般式(3)で表される水溶性染料の具体例(3-1~3-12)を示すが、本発明に用いられる染料は下記の具体例に限定されるものではない。

20

【0052】

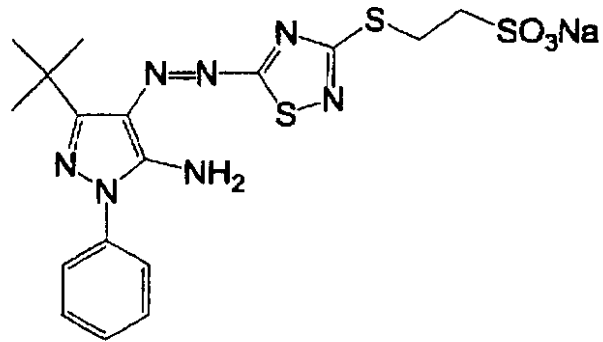
【化22】

1-1



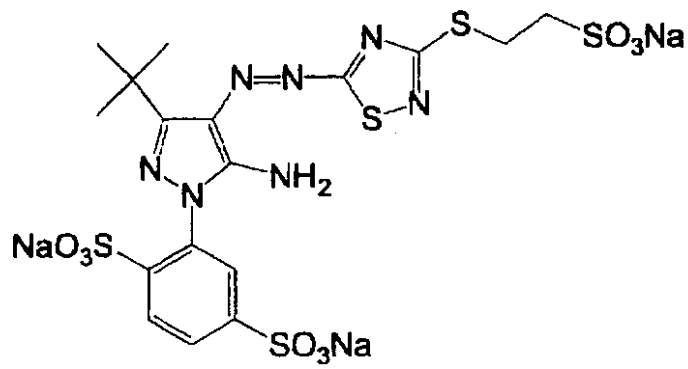
10

1-2



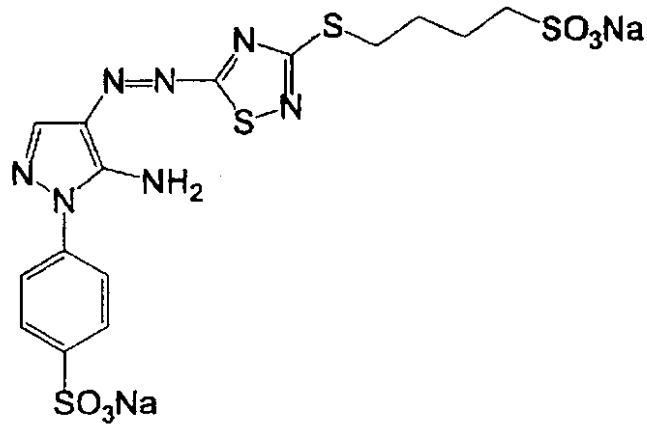
20

1-3



30

1-4

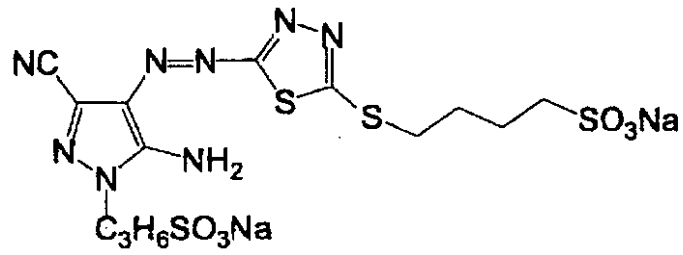


40

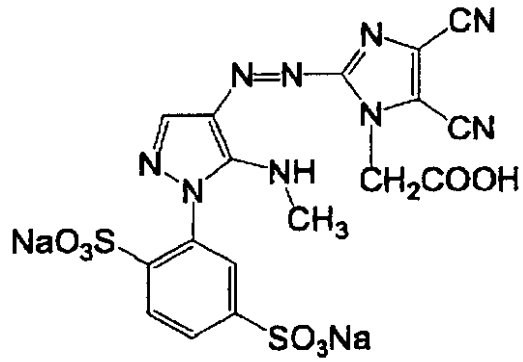
【 0 0 5 3 】

【 化 2 3 】

1-5



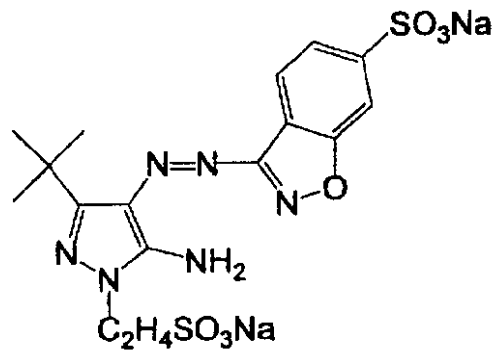
1-6



10

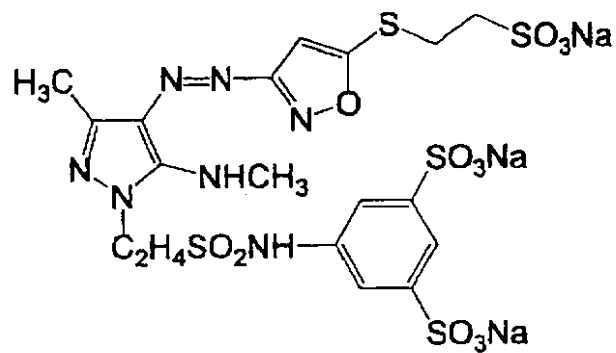
20

1-7



30

1-8

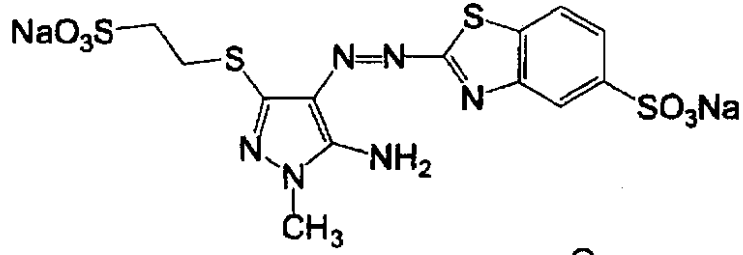


40

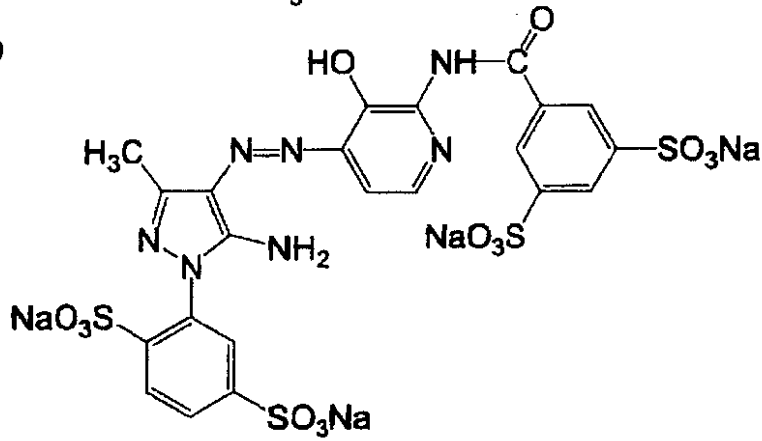
【 0 0 5 4 】

【 化 2 4 】

1-9



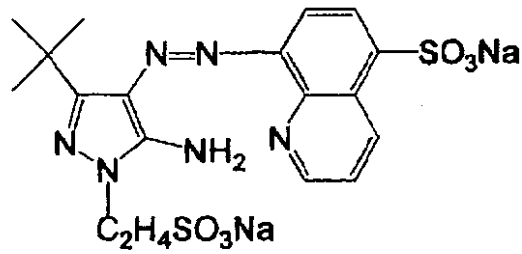
1-10



10

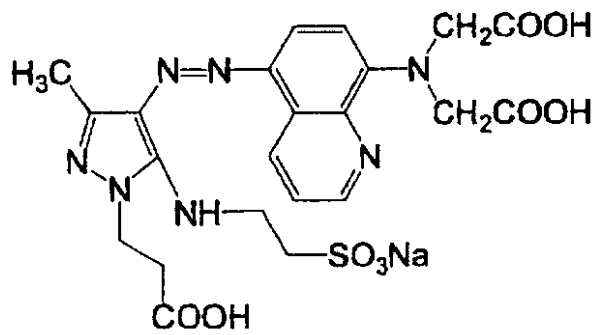
20

1-11



30

1-12

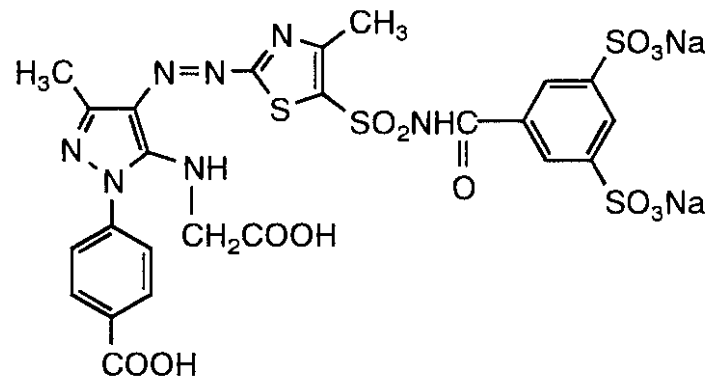


40

[ 0 0 5 5 ]

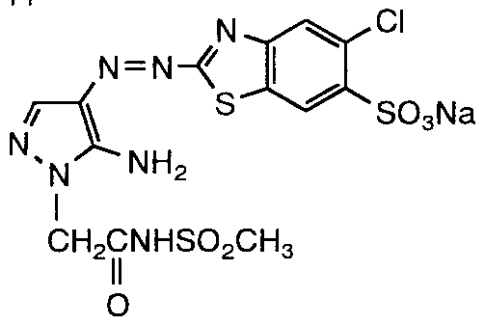
[ 化 2 5 ]

1-13

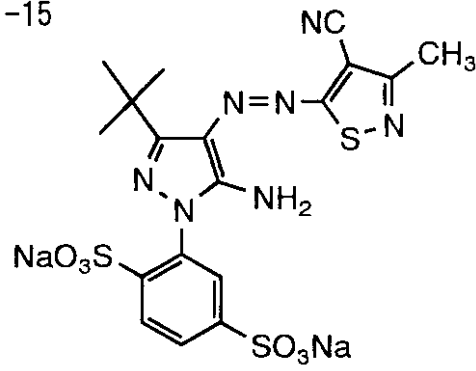


10

1-14

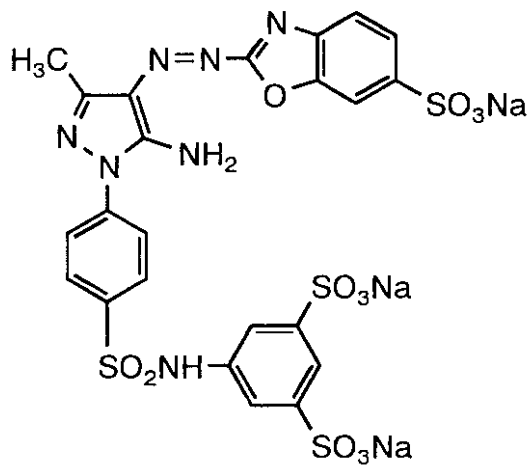


1-15

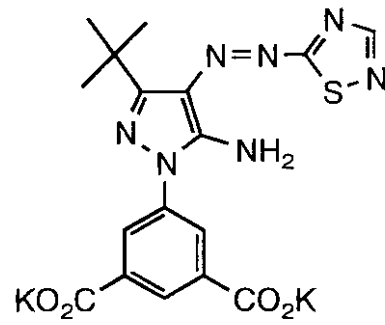


20

1-16



1-17

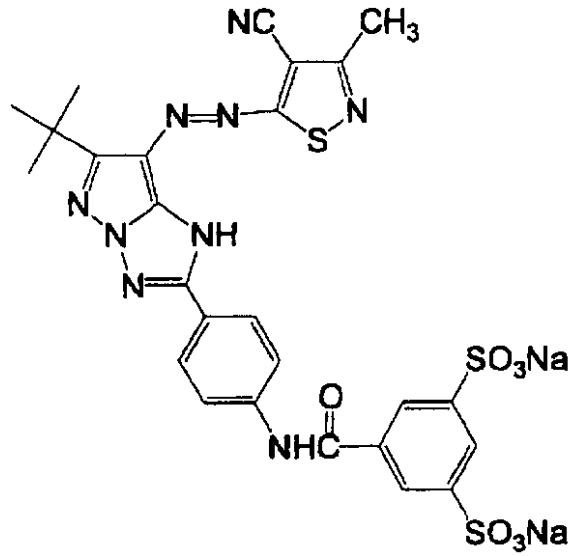


30

【 0 0 5 6 】

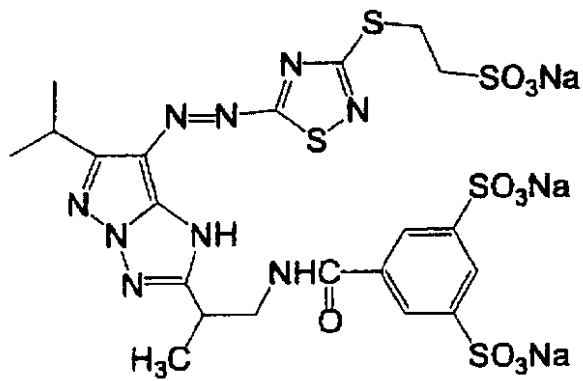
【 化 2 6 】

2-1



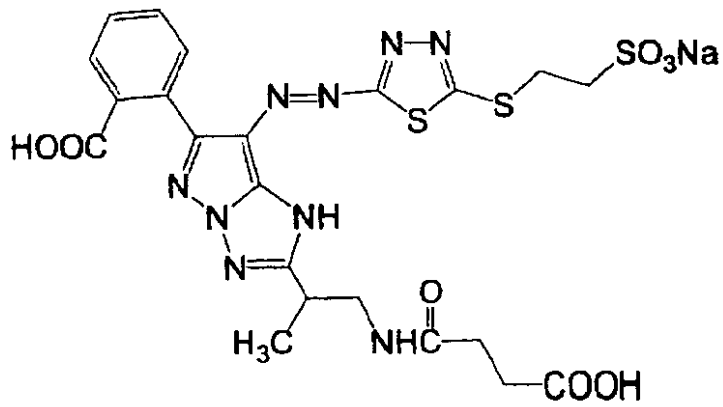
10

2-2



20

2-3



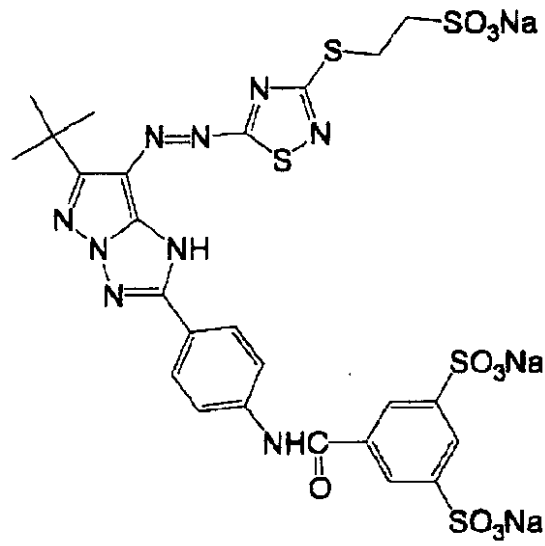
30

40

【 0 0 5 7 】

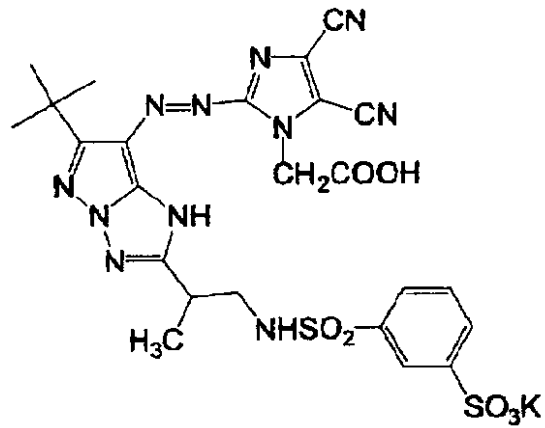
【 化 2 7 】

2-4



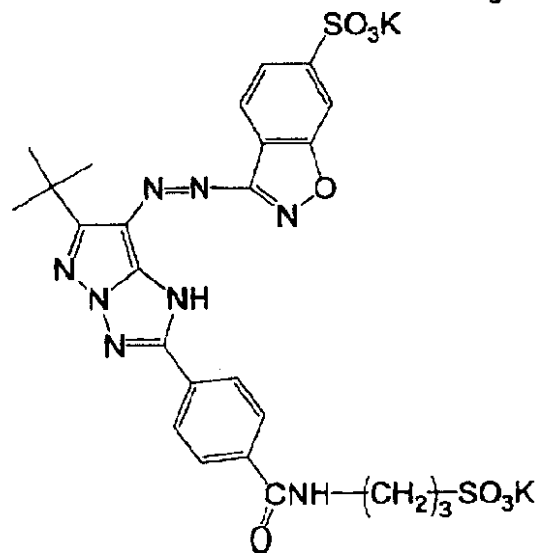
10

2-5



20

2-6



30

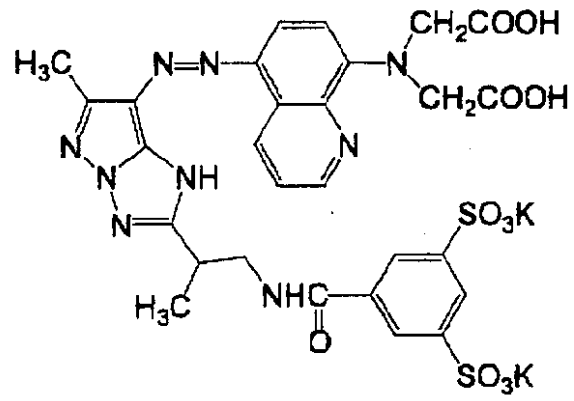
40

[ 0 0 5 8 ]

[ 化 2 8 ]

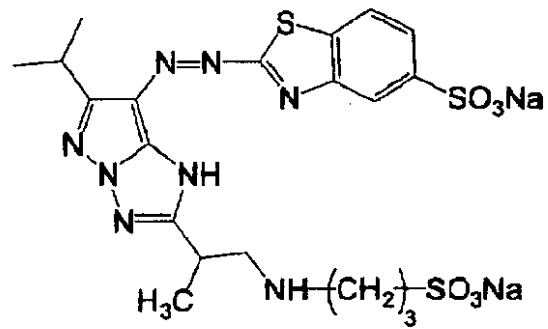


2-7



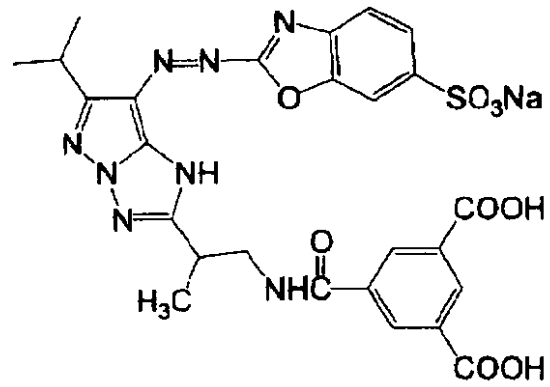
10

2-8



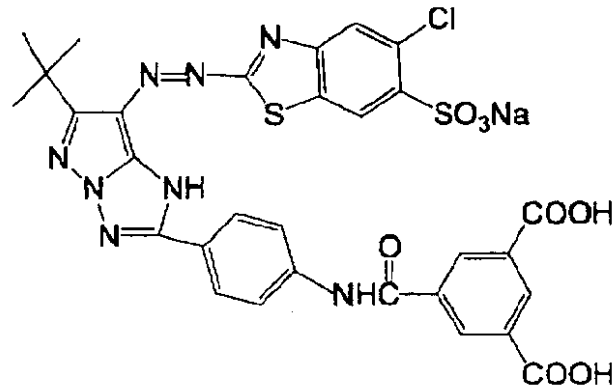
20

2-9



30

2-10

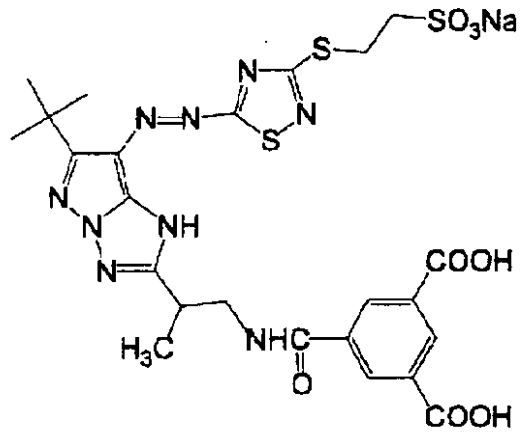


40

【0059】

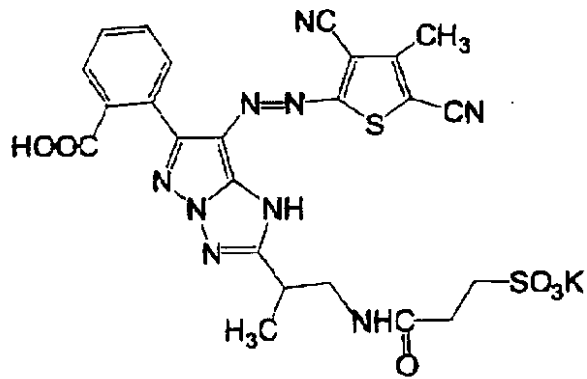
【化29】

2-11



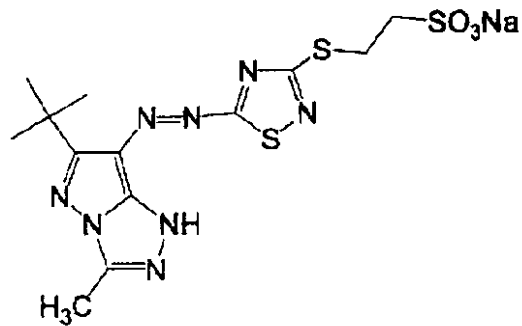
10

2-12



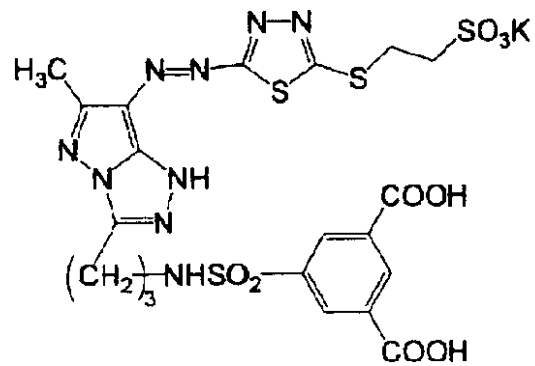
20

2-13



30

2-14

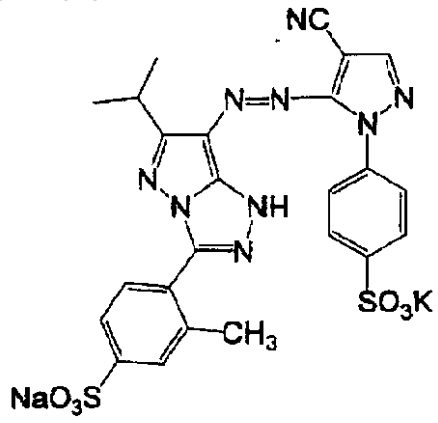


40

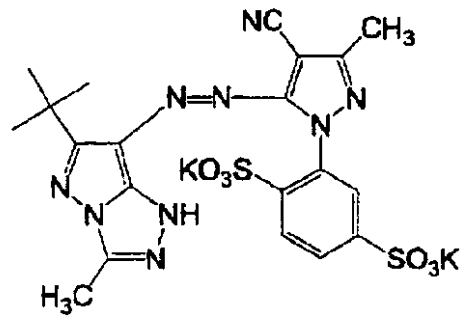
【 0 0 6 0 】

【 化 3 0 】

2-15

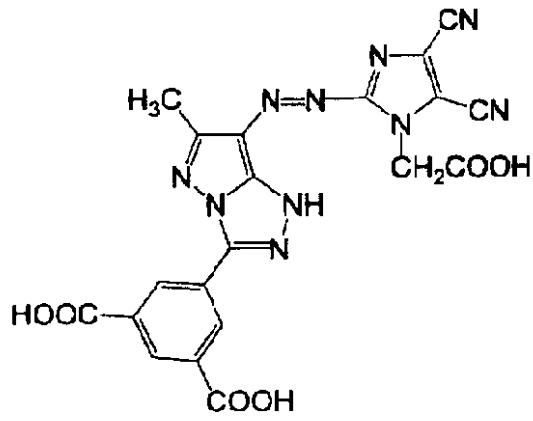


2-16



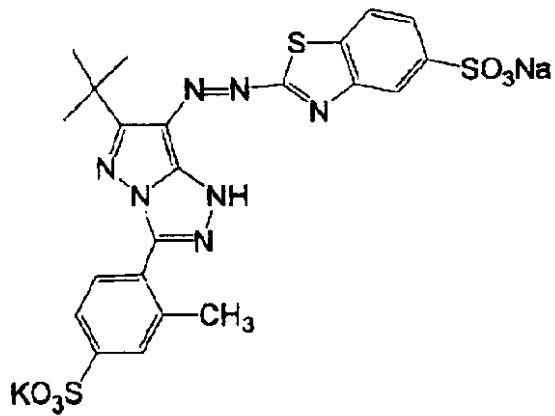
10

2-17



20

2-18

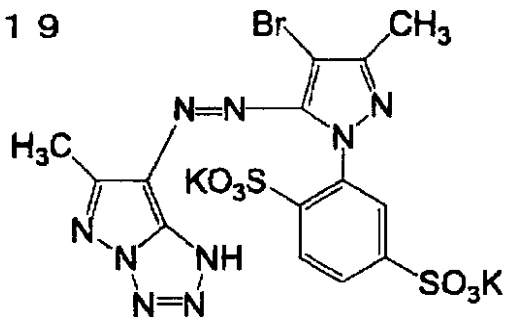


30

【 0 0 6 1 】

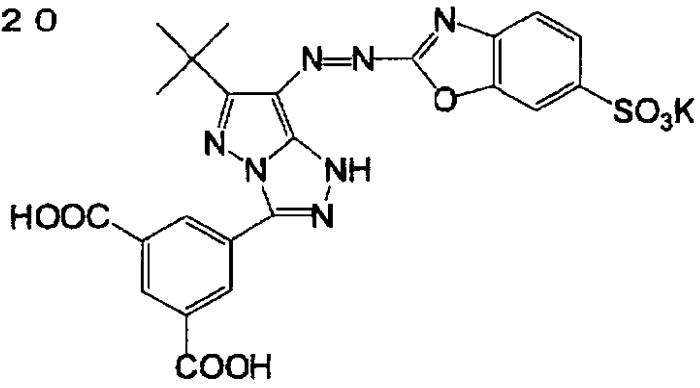
【 化 3 1 】

2-19



10

2-20

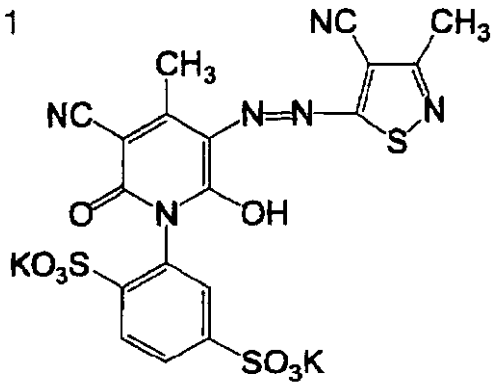


20

【 0 0 6 2 】

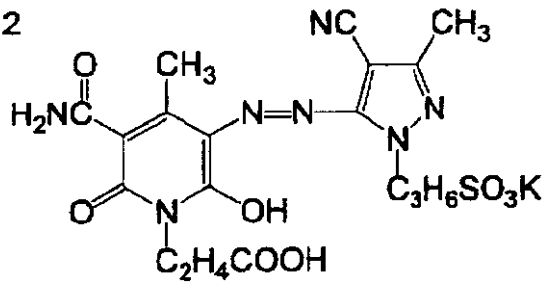
【 化 3 2 】

3-1



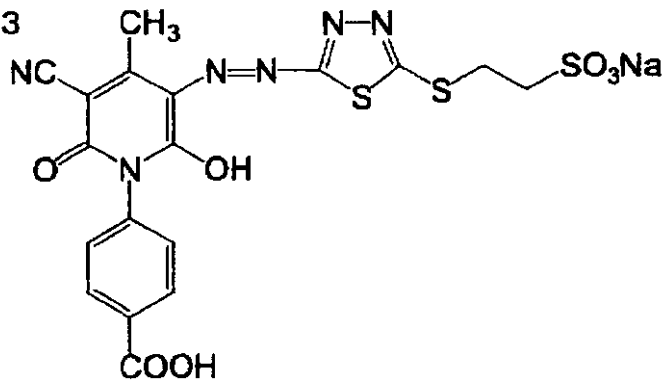
10

3-2



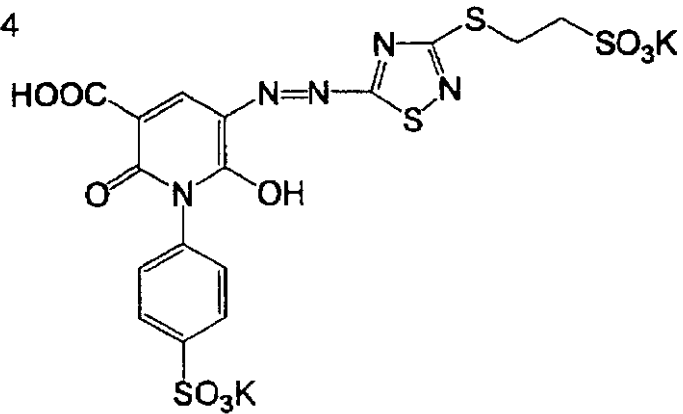
20

3-3



30

3-4

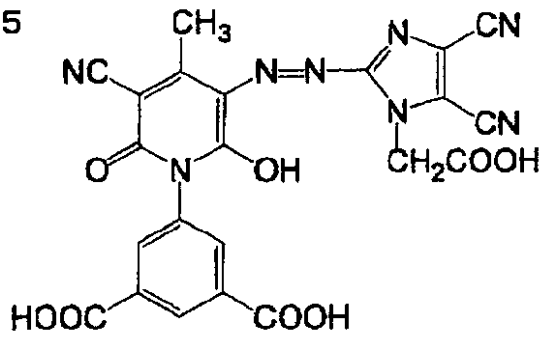


40

【 0 0 6 3 】

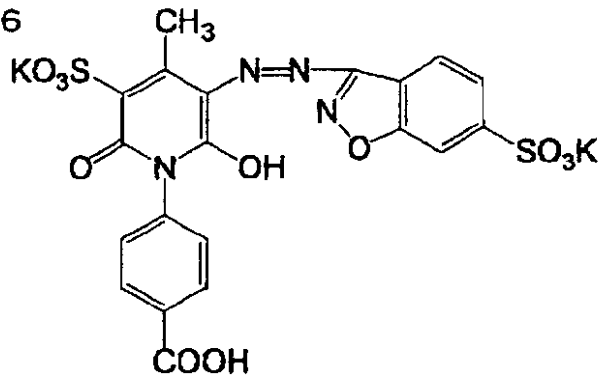
【 化 3 3 】

3-5



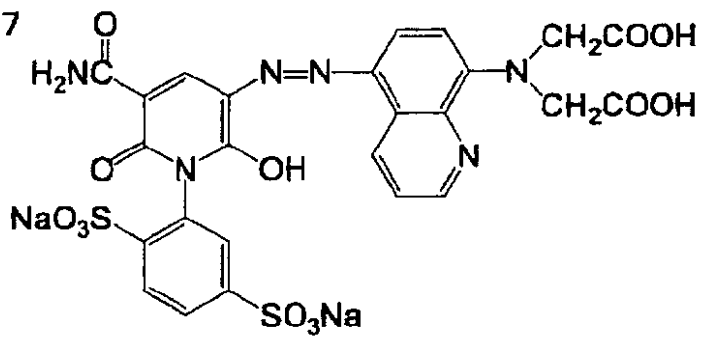
10

3-6



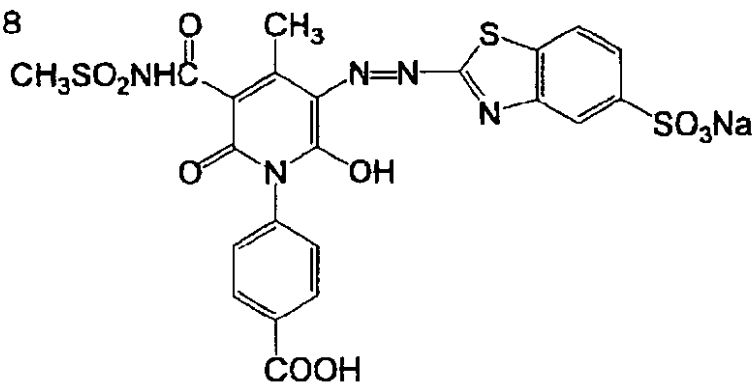
20

3-7



30

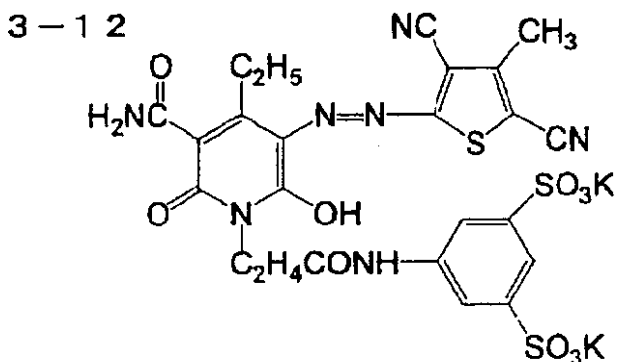
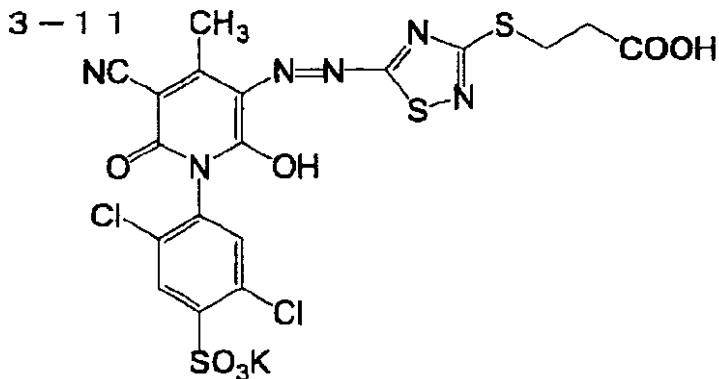
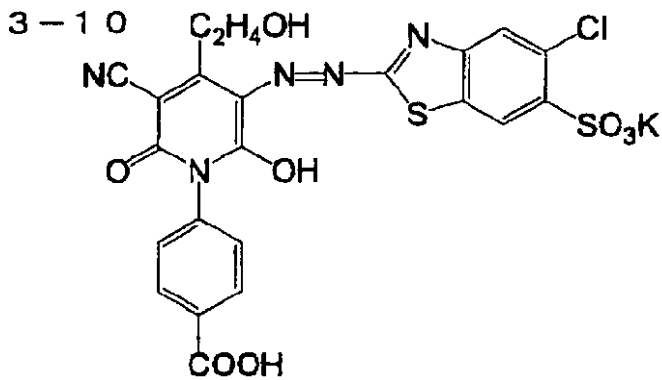
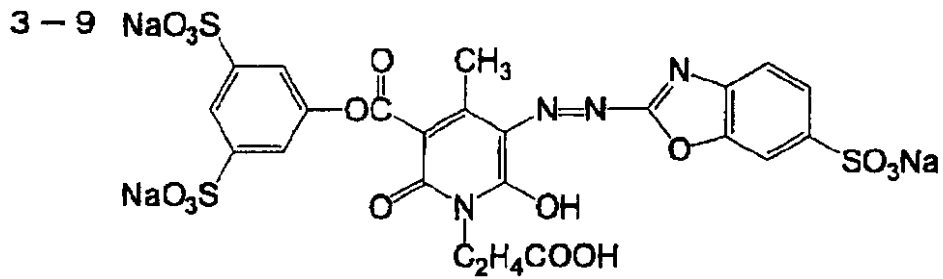
3-8



40

【 0 0 6 4 】

【 化 3 4 】



## 【 0 0 6 5 】

一般式(1)～(3)で表される水溶性染料は、ジアゾ成分とカプラー成分とのカップリング反応によって合成することができる。該水溶性染料は特願2001-15614号明細書に記載されている方法を用いて合成できる。

## 【 0 0 6 6 】

本発明のインクジェット記録用インク100質量部中は、一般式(1)～(3)で表される水溶性染料(以下、単に「水溶性染料」ともいう)を0.2質量部以上20質量部以下含有するのが好ましい。また、本発明のインクジェット用インクには、水溶性染料とも

10

20

30

40

50

にフルカラーの画像を得るためや色調を整えるために、他の染料を併用してもよい。併用することが出来る染料の例としては以下を挙げることが出来る。

【0067】

イエロー染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリアルもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキ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。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエローを呈するものであっても良く、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。

10

【0068】

マゼンタ染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリアルもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキシノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントレン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系染料等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであっても良く、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

【0069】

シアン染料としては、例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料のようなアゾメチン染料；シアニン染料、オキシノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントレン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリアルもしくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであっても良く、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。

30

また、ポリアゾ染料などのブラック染料も使用することが出来る。

【0070】

本発明で用いることが出来る防菌・防黴剤としてはフェノール類（例えばフェノール、チモール、クロロフェノール、プロモフェノール、クロロプロモフェノール、クレゾール、グアヤコール、0-フェニルフェノール、キシレノール、フェノールスルホン酸、レゾルシン、ピロガロール、フェノキシエタノール）カルボン酸又はそのエステル類（例えば、安息香酸、モノプロモ酢酸エステル、p-ヒドロキシ安息香酸エステル、ソルビン酸、ソルビン酸エステル等）、アミン類（ヘキサメチレントラミン、アルキルグアニジン、ニトロメチルベンジルエチレンジアミン等）、ジスルフィド類（テトラメチルチウラムジスルフィド等）、含窒素複素環化合物〔2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(4-チアゾリル)-ベンゾイミダゾール、2-メトキシ-カルボニルアミノベンゾイミダゾール等であり、母核名で記すとピロール系、ピリジン系、ピリミジン系、ピラゾール系、イミダゾール系、ベンゾイミダゾール系、1,3,5-トリアジン系、ヘキサヒドロトリアジン

40

50



系、トリアゾール系、イソオキサゾール系、チアゾール系、ベンズチアゾール系、チアゾリン - 2 - オン系、イソチアゾリン - 3 - オン系、ベンゾイソチアゾリン - 3 - オン系、ベンゾチアゾリン - 2 - オン系、テトラヒドロチアジジン - 2 - チオン系、モルホリン系)、有機水銀化合物(フェニル酢酸水銀、フェニルプロピオン酸水銀、フェニルオレイン酸水銀)、抗生物質(ネオマイシン、カナマイシン、ストレプトマイシン等)、アルコール類(エタノール、クロルブタノール、イソプロパノール等)、ブロム系防腐剤〔例えば  $\text{NC}-\text{CH}_2-\text{CBr}_2-\text{CONH}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CBrNO}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CONHBr}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{Br}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CBrCHO}$ 、 $\text{HOH}_2\text{C}-\text{CBr}(\text{NO}_2)-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_4\text{OCOCH}_2\text{Br}$  等〕、第4アンモニウム塩類(塩化ベンザルコニウム、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化セチルピリジニウム、塩化ベンゼトニウム等)、塩素系防腐剤(次亜塩素酸ソーダ、1-ブromo-3-クロロ-5,5-ジメチルヒダントイン、塩素化イソシアヌール酸、ジクロロイソシアヌール酸ソーダ、N-クロロサクシンイミド、トリクロロイソシアヌール酸、カリウム2塩化シアヌール酸、 $(\text{Cl})_3\text{CNO}_2$ 、 $\text{ClCH}_2\text{CONHCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{ClCH}_2\text{CONH}_2$ 、 $\text{Cl}_3-\text{C}-\text{C}-(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 、クロラミンT、ジクロラミンT、クロラミンB等)、活性化デヒドロ酢酸類(デヒドロ酢酸ナトリウム等)の他、特開平1-253727号記載の一般式(4-1)で表わされる化合物、同3-130758号記載のフェノキシアルコール類、特開平3-119347号記載のアラルキルアルコール系化合物を挙げることができる。その他、防腐防黴ハンドブック、技報堂出版(1986)、堀口博著、防菌防黴の化学、三共出版(1986)、防菌防黴剤事典、日本防菌防黴学会発行(1986)に記載されている。

10

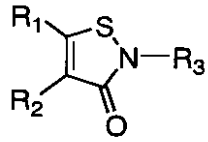
20


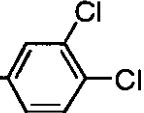
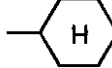

本発明では、特に、前記一般式(I)~(III)で表される化合物が好ましい。

一般式(I)で表される代表的な化合物を具体的に示す。

【0071】

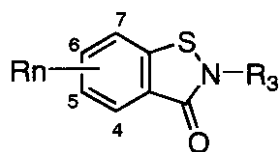
【化35】


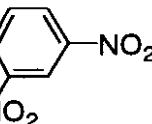


化合物No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	
I-1	-Cl	-H	-H	
I-2	-H	-H	-CH <sub>3</sub>	10
I-3	-Cl	-H	-CH <sub>3</sub>	
I-4	-Cl	-Cl	-CH <sub>3</sub>	
I-5	-H	-H	-CONHCH <sub>3</sub>	
I-6	-CH <sub>3</sub>	-H	-CSNHCH <sub>3</sub>	
I-7	-SCH <sub>3</sub>	-CN	-CONHC <sub>9</sub> H <sub>17</sub>	20
I-8	-SOCH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	
I-9	-CH <sub>3</sub>	-Br	-CONH- 	
I-10	-H	-H	-CONH- 	
I-11	-H	-H	- 	30
I-12	-H	-H	-C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	
I-13	-H	-H	-CH <sub>2</sub> - 	

【 0 0 7 2 】

【 化 3 6 】



化合物No.	Rn	R3	
I-14	—H	—H	
I-15	5-Cl	—H	10
I-16	4-CH <sub>3</sub> , 6-Cl	—H	
I-17	—H	—CH <sub>2</sub> — 	
I-18	—H	—CH <sub>2</sub> — 	
I-19	6-CN	—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	20
I-20	6-COOH	—C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	

## 【 0 0 7 3 】

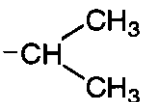
これらの化合物は市販されており、容易に入手することができる。

## 【 0 0 7 4 】

一般式 (II) で表される代表的な化合物を具体的に示す。

## 【 0 0 7 5 】

## 【 化 3 7 】

化合物No.	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	
II-1	—OH	—H	30
II-2	—OH	—CH <sub>3</sub>	
II-3	—H	—CH <sub>3</sub>	
II-4	—CH— 	—H	
II-5	—C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	—CH <sub>3</sub>	40
II-6	—OH	—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	

## 【 0 0 7 6 】

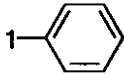
これらの化合物も市販されており、容易に入手することができる。

## 【 0 0 7 7 】

一般式 (III) で表される代表的な化合物を具体的に示す。

## 【 0 0 7 8 】

## 【 化 3 8 】

化合物No.	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	R <sub>10</sub>
III-1		—H	—H
III-2	4-COOCH <sub>3</sub>	—H	—H
III-3	4-COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—H	—H
III-4	3-OH	4-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	—H
III-5	4-COCH <sub>3</sub>	—H	—H
III-6	3-CH <sub>3</sub>	4-Cl	5-CH <sub>3</sub>
III-7	3-CH <sub>3</sub>	4-Cl	5-OH

10

## 【0079】

これらの化合物も市販されており、容易に入手することができる。

## 【0080】

本発明において、防菌・防黴剤の使用量は0.0001質量%以上20質量%以下の範囲であることが好ましく、0.001質量%以上10質量%以下の範囲であることがより好ましい。

20

本発明において、防菌・防黴剤は2種以上併用することもできる。

## 【0081】

本発明において用いることが出来る水溶性有機溶剤の例には、アルコール（例、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール）、グリコール誘導体（例、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、

30

## 【0082】

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、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、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン）およびその他の極性溶媒（例、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。

40

なお、水溶性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

## 【0083】

本発明では、水溶性有機溶剤は、好ましくは0.1質量%以上50質量%以下、より好ま

50

しくは1質量%以上50質量%以下の範囲で用いられる。

【0084】

本発明で得られたインクジェット記録用インクとして用いる場合には、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙により良く浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

【0085】

本発明に使用される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1質量%以上50質量%以下含有することが好ましい。

【0086】

本発明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1質量%以上30質量%以下含有すれば十分な効果があり、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。

【0087】

本発明で画像の保存性を向上させるために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。

【0088】

本発明で画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤としては、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ハイドロキノン類、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62-2

10

20

30

40

50

15272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。

【0089】

さらに本発明において、画像保存性や表面光沢性を改良する目的でポリマー微粒子分散物を用いることができる。これらの詳細については特願2000-299465号に記載されている。本発明においてポリマー微粒子分散物を用いる場合、平均粒子サイズが1 $\mu$ m以下であることが好ましく、インク中のポリマー微粒子分散物の固形分含有率が0.05質量%以上30質量%以下であることが好ましい

【0090】

本発明に使用されるpH調整剤は、pH調節、分散安定性付与などの点で好適に使用することができ、pHが4.5以上11.0以下となるように添加するのが好ましく、pHが6以上10.0以下となるよう添加するのがより好ましい。

pH調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸、無機酸等が挙げられる。

有機塩基としてはトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどが挙げられる。無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなど）、炭酸塩（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなど）、アンモニアなどが挙げられる。

また、有機酸としては酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、アルキルスルホン酸などが挙げられる。無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸などが挙げられる。

【0091】

本発明に使用される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。例えばアニオン系界面活性剤としては脂肪酸塩、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を挙げる事が出来、ノニオン系界面活性剤としては、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を挙げる事が出来る。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。

本発明のインクの表面張力は、これらを使用してあるいは使用しないで、20mN/m以上60mN/m以下が好ましく、さらに好ましくは25mN/m以上45mN/m以下である。

【0092】

本発明のインクの粘度は30mPa·s以下が好ましく、20mPa·s以下がより好ましい。

本発明のインクの粘度を調整する目的で粘度調整剤を使用することができる。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマーや、ノニオン系界面活性剤等が挙げられる。粘度調整剤についての詳細は、「粘度調整技術」(技術情報協会、1999年)第9章および「インクジェットプリンタ用ケミカルズ(98年増補) 材料の開発動向・展望調査」(シーエムシー、1997年)162～174頁に記載されている。

【0093】

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、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらは、インク中に0.02～5.00質量%使用するのが好ましい。

【0094】

また本発明では分散剤、分散安定剤として上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0095】

本発明のインクは公知の被記録材、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、同62-238783号公報、同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のに用いることができる。

10

【0096】

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おける支持体はLBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等をからなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚み10μm以上250μm以下、坪量は10g/m<sup>2</sup>以上250g/m<sup>2</sup>以下が望ましい。

20

【0097】

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。さらに支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン(例、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、ポリブテンおよびそれらのコポリマー)でラミネートした紙およびプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィンポリオレフィン中に、白色顔料(例、酸化チタン、酸化亜鉛)または色味付け染料(例、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。

30

【0098】

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、白色顔料がよく、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、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、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。

40

インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料がよく、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。これらの顔料は2種以上を併用しても良い。

【0099】

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

50

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または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。

#### 【0100】

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、硬膜剤その他の添加剤を含有することができる。

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。

#### 【0101】

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質量%以上15質量%以下が好ましく、特に3質量%以上10質量%以下であることが好ましい。

#### 【0102】

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、ベンゾフェノン系や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。

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、フッ素油)および固体状フッ素化合物樹脂(例、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。

#### 【0103】

硬膜剤としては、特開平1-161236号公報の222頁に記載されている材料等を用いることができる。

#### 【0104】

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。

#### 【0105】

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

10

20

30

40

50



成分としては、白色顔料、水性結着剤、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、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0106】

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。

【0107】

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

【0108】

本発明のインク組成物は、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット）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。

【0109】

【実施例】

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

【0110】

（実施例1）

下記の成分に脱イオン水を加え1リッターとした後、30～40 で加熱しながら1時間攪拌した。その後KOH水溶液（10mol/L）にてpH9に調製し、平均孔径0.25µmのマイクロフィルターで減圧濾過しイエロー用インク液を調製した。

イエロー色素（例示化合物1-17） 24.2g/l

ジエチレングリコール 160g/l

グリセリン 150g/l

トリエチレングリコールモノブチルエーテル 18  
0g/l

トリエタノールアミン 0.9g/l

ベンゾトリアゾール 0.06g/l

10

20

30

40

50

サーフィノールSTG

8.5g/l

防菌・防黴剤（例示化合物I-14）

4g/l

さらに染料種、添加剤を変えることにより、シアンインク、ライトマゼンタインク、マゼンタインク、ライトシアンインク、ブラックインクを調製し、表1に示すインクセット101を作製した。

【0111】

【表1】

	ライトマゼンタ	マゼンタ	ライトシアン	シアン	イエロー	ブラック
染料 (g/l)	A-1 7.5	A-1 30.0	A-2 8.75	A-2 35.0	1-17 24.2	A-5 20.0 A-6 20.0 A-7 20.0 A-3 21.0
ジエチレングリコール (g/l)	50	112	130	200	160	20
尿素 (g/l)	37	46	—	—	—	—
グリセリン (g/l)	130	130	150	180	150	120
トリエチレングリコールモノアシルエーテル (g/l)	130	140	130	140	180	—
ジエチレングリコールモノアシルエーテル (g/l)	—	—	—	—	—	230
2-ピロリドン (g/l)	—	—	—	—	—	81
サーフィノール465 (g/l)	10	10	10	10	—	—
サーフィノールSTG (g/l)	—	—	—	—	8.5	9.8
トリエタノールアミン (g/l)	6.9	7.0	6.0	6.7	0.9	17.9
ベンゾトリアゾール (g/l)	0.08	0.07	0.08	0.08	0.06	0.06
Proxel XL2 (g/l)	3.5	2.5	1.8	2.0	—	1.8
防菌・防黴剤 (g/l)					4	
脱イオン水を加え、1リッターとする。						

【0112】

【化39】

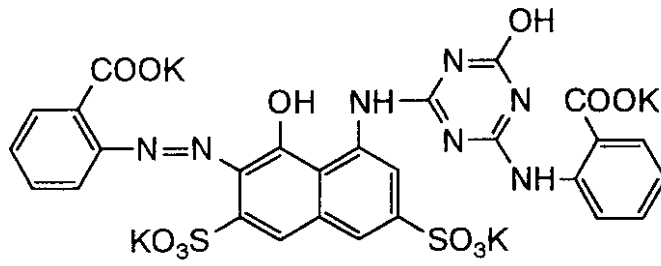
10

20

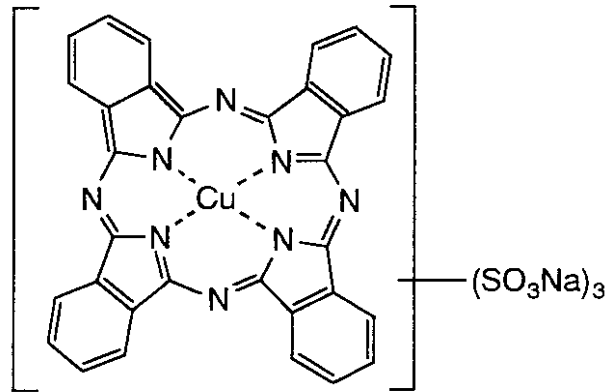
30

40

A-1



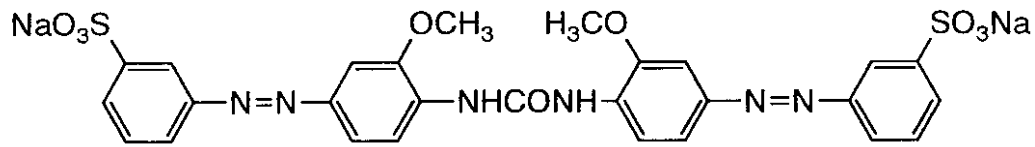
A-2



10

20

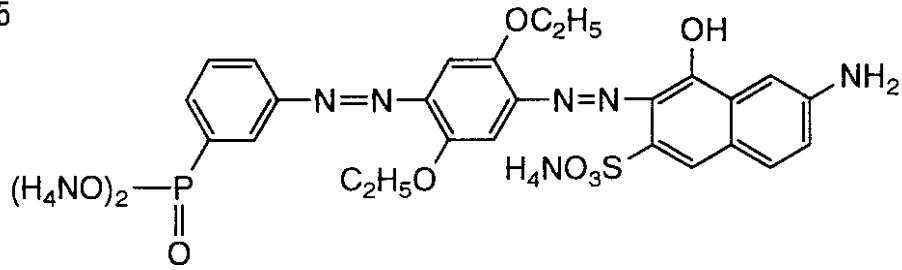
A-3



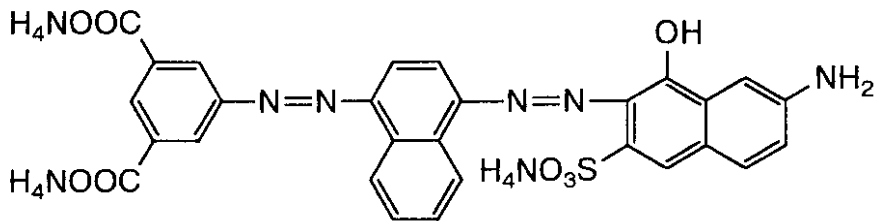
【 0 1 1 3 】

【 化 4 0 】

A-5

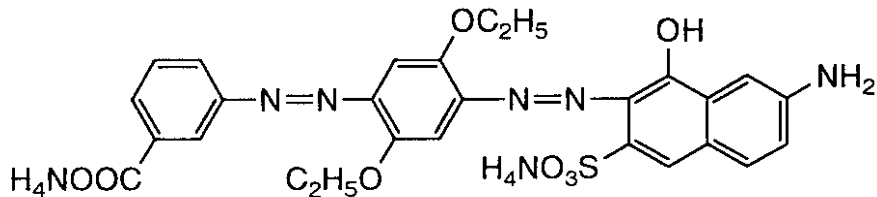


A-6



10

A-7



20

## 【0114】

同様に表2に従ってインクセット102～122を作製した。防菌・防黴剤の添加量は4g/lになるようにした。

染料種をA-3に変更した以外はインクセット101と同処方で比較例のインクセット123を作製した。また、防菌・防黴剤を除いた以外はインクセット101と同処方で比較例のインクセット124を作製した。

30

防菌・防黴剤を2種以上使用する場合は、等重量ずつ、染料を2種以上使用する場合は、等モルずつ分割して使用した。

## 【0115】

次にこれらのインクセット101～110をインクジェットプリンターPM770C(EPSON社製)のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フイルム(株)製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷し、以下の評価を行った。

## 【0116】

1) 吐出安定性については、カートリッジをプリンターにセットし全ノズルからのインクの突出を確認した後、A4 20枚出力し、以下の基準で評価した。

A: 印刷開始から終了まで印字の乱れ無し

B: 印字の乱れのある出力が発生する

C: 印刷開始から終了まで印字の乱れあり

40

また、それぞれのインクについて、50℃で30日放置した後、上記の吐出安定性についての評価も行った。

## 【0117】

2) 細線の滲みについては、1 イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの細線パターンを印字し目視にて評価を行った。2 ブラックについてはイエローインクをベタに印字した後、ブラックの細線を印字し、2色の接触による滲みの評価も行った。

3) 耐水性については、得られた画像を10秒間脱イオン水に浸漬した後、画像の滲みを評価した。

50

## 【 0 1 1 8 】

4) 画像保存性については、イエローのベタ画像印字サンプルを作製し、以下の評価を行った。

1 光堅牢性は印字直後の画像濃度 $C_i$ をX-rite 310にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光(8万5千ルクス)を14日照射した後、再び画像濃度 $C_f$ を測定し染料残存率 $C_f/C_i \times 100$ を求め評価を行った。染料残像率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が70%以上の場合をA、2点が70%未満の場合をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとした。

2 熱堅牢性については、80 15%RHの条件下に10日間、試料を保存する前後での濃度を、X-rite 310にて測定し染料残存率を求め評価した。染料残像率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも染料残存率が90%以上の場合をA、2点が90%未満の場合をB、全ての濃度で90%未満の場合をCとした。得られた結果を表2に示す。

10

## 【 0 1 1 9 】

## 【表2】

inkjet	染料	防菌防 黴剤	吐出安 定性	吐出安定性 (保存後)	光堅 牢性	熱堅 牢性	耐水 性	細線の しみ①	細線の しみ②	備考
101	1-17	I-14	A	A	A	A	A	○	○	参考例
102	"	I-2	A	A	A	A	A	○	○	本発明
103	"	II-2	A	A	A	A	A	○	○	本発明
104	"	III-2	A	A	A	A	A	○	○	本発明
105	"	III-3	A	A	A	A	A	○	○	本発明
106	1-2	I-14	A	A	A	A	A	○	○	参考例
107	"	I-2	A	A	A	A	A	○	○	本発明
108	"	II-2	A	A	A	A	A	○	○	本発明
109	"	III-2	A	A	A	A	A	○	○	本発明
110	"	III-3	A	A	A	A	A	○	○	本発明
111	1-2	I-14 III-2	A	A	A	A	A	○	○	本発明
112	1-2 2-1	I-14 III-2	A	A	A	A	A	○	○	本発明
113	2-1	I-14	A	A	A	A	A	○	○	参考例
114	"	I-2	A	A	A	A	A	○	○	本発明
115	"	II-2	A	A	A	A	A	○	○	本発明
116	"	III-2	A	A	A	A	A	○	○	本発明
117	"	III-3	A	A	A	A	A	○	○	本発明
118	3-3	I-14	A	A	B	A	A	○	○	参考例
119	"	I-2	A	A	B	A	A	○	○	本発明
120	"	II-2	A	A	B	A	A	○	○	本発明
121	"	III-2	A	A	B	A	A	○	○	本発明
122	"	III-3	A	A	B	A	A	○	○	本発明
123	1-17	—	A	B	B	A	A	○	○	比較
124	A-3	I-14	A	A	C	A	A	○	○	比較

## 【 0 1 2 0 】

本発明のインク組成物は、吐出安定性、耐候性（特に光）、耐水性のいずれにも優れ、細線のしみもない画像が得られることが分かる。また、本発明のインク組成物では保存後の

10

20

30

40

50

吐出安定性についても優れていると言える。これらの効果は特に本発明の一般式 ( I ) ~ ( III ) で表される防菌・防黴剤を用いたときに優れていることが分かる。

【 0 1 2 1 】

【発明の効果】

本発明のインク組成物は、取り扱い性、臭気、安全性等に優れた水性インクを用いており、得られる画像の色相、耐水性、細線のしみなどに優れ、吐出安定性が高い。本発明によれば、特に、保存後でも吐出安定性に優れたインク組成物を提供できる。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<b>B 4 1 J</b>	<b>2/01</b>	<b>(2006.01)</b>	B 4 1 J	3/04	1 0 1 Y
<b>B 4 1 M</b>	<b>5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 4 1 M	5/00	E
<b>C 0 9 B</b>	<b>29/36</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 9 B	29/36	

- (56)参考文献 特開平 0 8 - 2 3 1 8 6 7 ( J P , A )  
 特開平 1 0 - 2 5 9 3 3 4 ( J P , A )  
 特開平 1 0 - 2 5 1 5 7 2 ( J P , A )  
 特開平 0 1 - 2 7 1 4 6 8 ( J P , A )  
 特開平 0 3 - 1 3 0 7 5 8 ( J P , A )  
 特開平 1 1 - 1 7 0 6 8 6 ( J P , A )  
 特開平 0 3 - 1 1 9 3 4 7 ( J P , A )  
 特開昭 5 0 - 0 5 1 5 2 8 ( J P , A )  
 特開昭 5 0 - 0 4 5 8 2 9 ( J P , A )  
 特開昭 6 0 - 2 5 2 6 6 2 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 1 - 0 1 9 8 8 0 ( J P , A )  
 特開平 1 1 - 3 1 5 2 3 6 ( J P , A )  
 特開平 0 4 - 2 4 8 8 8 1 ( J P , A )  
 特開昭 6 4 - 0 0 1 7 9 6 ( J P , A )  
 特開平 1 1 - 1 7 2 1 8 3 ( J P , A )  
 特開昭 6 0 - 0 6 3 2 9 8 ( J P , A )

## (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09D11/00-13/00、CA(STN)、REGISTRY(STN)