

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2000年11月30日 (30.11.2000)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 00/71628 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C09D 11/00, B41J 2/01, B41M 5/00 [JP/JP]; 〒392-8502 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/03360
- (22) 国際出願日: 2000年5月25日 (25.05.2000) (74) 代理人: 佐藤一雄, 外(SATO, Kazuo et al.); 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): JP, US.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (30) 優先権データ:  
特願平11/145023 1999年5月25日 (25.05.1999) JP  
特願平11/254815 1999年9月8日 (08.09.1999) JP  
添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION) [JP/JP]; 〒163-0811 東京都新宿区西新宿二丁目4番1号 Tokyo (JP).  
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 百瀬雅之 (MOSE, Masayuki) [JP/JP]. 伊藤 弘 (ITO, Hiroshi)

(54) Title: INK COMPOSITION AND METHOD FOR INKJET RECORDING USING THE SAME

(54) 発明の名称: インク組成物およびこれを用いたインクジェット記録方法

(57) Abstract: An ink composition comprising a colorant, glycerol, a glycol compound and water, wherein the colorant is a surface-modified pigment which can be dispersed and/or dissolved in water with no dispersing agents, glycerol is added in an amount of 3 to 30 wt % based on that of the ink composition, and the glycol compound has a molecular weight of 130 to 3000 and is added in an amount of 1 to 20 wt % based on that of the ink composition. The ink composition is a surface-modified pigment based ink which has excellent resistance to clogging and can realize a printed image having a high density.

(57) 要約:

本発明は、耐目詰まり性と、印刷濃度の高い画像を実現することができる表面改質顔料系インク組成物を提供する。本発明によるインク組成物は、着色剤と、グリセリンと、グリコール化合物と、水とを少なくとも含んでなるものであって、着色剤が分散剤なしに水に分散および/または溶解が可能な表面改質顔料であり、グリセリンの添加量がインク組成物に対して3～30重量%であり、グリコール化合物の添加量がインク組成物に対して1～20重量%であり、かつ、その分子量が130～3000であるものである。

WO 00/71628 A1

## 明 細 書

## インク組成物およびこれを用いたインクジェット記録方法

## [発明の背景]

発明の分野

本発明は、表面改質処理を施した顔料を含んでなるインク組成物に関する。

背景技術

インクジェット記録は、微細なノズルからインクを小滴として吐出して、文字や図形を記録媒体表面に記録する方法である。このようなインクジェット記録に用いられるインクには種々の特性が要求されている。例えば、保存安定性、吐出安定性、および印刷物の耐擦過性が良好なことなどが挙げられる。

インク組成物としては、一般に各種の水溶性染料を水性媒体に溶解させたものが使用されている。また、顔料を水性媒体に分散させたインクが提供されている。顔料を水性媒体に分散させたインクは、水溶性染料に比べて耐水性や耐光性に優れるという特徴を有する。

一方で、インクジェット記録用インクに求められる特性としては、長期保存中に物性が変化しないこと、保存安定性に優れること（例えば、顔料を長期間安定に分散させること）、微細なノズルを目詰まりさせないこと、印刷物が耐水性、耐光性に優れていること、などが要求されている。特に、顔料系のインクの場合、印刷物の印刷濃度が高く鮮明であること、また、印刷中または印刷中断後の再起動時にノズルの目詰まりがないことが求められる。

これに対して、特開昭64-6074号公報、特開昭64-31881号公報では、カーボンブラックを界面活性剤や高分子分散剤で分散した水性顔料インクが提案されている。しかしながら、上記提案のインク組成物にあっても、さらに記録物の印刷濃度を高めるために着色剤の顔料含有量を増加させると、インクの粘度が増加し耐目詰まり性において好ましくない。また、顔料の分散安定性を向上させるために界面活性剤や高分子分散剤の添加が必要であるが、過剰な添加は気泡発生や消泡性低下を招くことがある。このため、インクジェット記録に用い

た場合に、印刷安定性に影響を及ぼすことがある。

また、特開平 8-41396 号公報では、分散剤と顔料とを用いたインクにおいて、微細ノズルにおける乾燥を改良するために、グリセリンとプロピレングリコールとを適切な量で添加する方法が提案されている。しかしながら、この方法であっても、インクジェット記録方法において要求される耐目詰まり性を達成するには十分とはいえない。

一方、分散剤を使用せずインク中での顔料の分散安定性を向上させる試みが成されている。例えば、特開平 8-3498 号公報および特開平 10-120958 号公報では、カーボンブラックの表面を一定量以上の表面活性水素あるいはその塩を導入して改質し、界面活性剤や高分子分散剤なしにカーボンブラック単独で自発的に分散できる表面改質カーボンブラックを用いたインクが提案されている。あるいは、特開平 10-110127 号公報には、カーボンブラックにスルホン基を導入する方法が記載されている。さらに、特開平 10-95941 号公報には上述の表面改質カーボンブラックとグリコールエーテル類を含むインクジェットインクが提案されている。

#### [発明の概要]

本発明者らは、今般、特定量のグリセリンと、特定分子量および特定量のグリコール化合物とを含む表面改質顔料系インク組成物によって、良好な印刷画像を実現するインク組成物が得られるとの知見を得た。とりわけ、インクジェット記録方法に用いられた際、耐目詰まり性に優れ、かつ印刷濃度の高い画像を実現することができるとの知見を得た。本発明は、かかる知見に基づくものである。

従って、本発明は、耐目詰まり性と、印刷濃度の高い画像を実現することができるインク組成物、とりわけインクジェット記録方法に最適なインク組成物の提供をその目的としている。

よって、本発明によるインク組成物は、着色剤と、グリセリンと、グリコール化合物と、水とを少なくとも含んでなるものであって、

着色剤が分散剤なしに水に分散および／または溶解が可能な表面改質顔料であり、

グリセリンの添加量がインク組成物に対して 3～30 重量%であり、

グリコール化合物の添加量がインク組成物に対して1～20重量%であり、かつ、その分子量が130～3000であるものである。

[発明の具体的説明]

インク組成物

本発明によるインク組成物は、インク組成物を用いた記録方式に用いられる。インク組成物を用いた記録方式とは、例えば、インクジェット記録方式、ペン等による筆記具による記録方式、その他各種の印刷方式が挙げられる。特に本発明によるインク組成物は、インクジェット記録方法に好ましく用いられる。

本発明によるインク組成物は、着色剤と、グリセリンと、グリコール化合物と、水とを少なくとも含んでなるものである。

a) 着色剤

本発明によるインク組成物は、着色剤を含んでなる。本発明において、着色剤は顔料を界面活性剤または水溶性樹脂などの分散剤なしに水に分散および/または溶解が可能なものにしたものであり、一般に自己分散型顔料と言われるものである。

本発明において、顔料が分散剤なしに水中に安定に存在している状態を「分散および/または溶解」と表現する。物質が溶解しているか、分散しているのかを明確に区別することが困難な場合も少なくない。本発明にあっては、分散剤なしに水中に安定に存在しうる顔料である限り、その状態が分散か、溶解かを問わず、そのような顔料を利用可能である。よって、本明細書において、分散剤なしに水中に安定に存在しうる顔料を着色剤ということがあるが、顔料が分散状態にあるものまでも排除することを意味するものではない。

「分散および/または溶解」が可能なようにする顔料の表面改質は、顔料表面に、カルボキシル基、カルボニル基、ヒドロキシル基、スルホン基、リン酸基、および第4級アンモニウム等からなる群から選択される少なくとも一種の親水性官能基、またはその塩が結合するように直接結合させることにより行うことができる。本発明においては、上記表面改質は、顔料表面を、アルキル基、アルキルエーテル基、およびアリール基からなる群から選択される少なくとも一つを介して、顔料表面に、カルボキシル基、カルボニル基、ヒドロキシル基、スルホン基、

リン酸基、および第4級アンモニウムからなる群から選択される少なくとも一つの親水性官能基、またはその塩を結合させたものであってもよい。

具体的には、真空プラズマなどの物理的改質や化学的改質（例えば、次亜塩素酸、スルホン酸などによる酸化改質）により、官能基または官能基を含んだ分子をカーボンブラックの表面にグラフトさせることによって得ることができる。また、水中で顔料表面を酸化剤で酸化してカルボキシル基やスルホン基を導入する方法、あるいはp-アミノ安息香酸等を結合してフェニル基を介してカルボキシル基を導入する方法で得ることができる。本発明において、一つの顔料粒子にグラフトされる官能基は単一でも複数種であってもよい。グラフトされる官能基の種類およびその程度は、インク中での分散安定性、色濃度、およびインクジェットヘッド前面での乾燥性等を考慮しながら適宜決定されてよい。

本発明においては、表面改質顔料としては、次亜ハロゲン酸またはその塩を用いた湿式酸化を含む方法で得られたものが好ましい。次亜ハロゲン酸またはその塩としては、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム、次亜臭素酸ナトリウム、次亜臭素酸カリウムなどが挙げられ、次亜塩素酸ナトリウムが反応性やコストの点から特に好ましい。

次亜ハロゲン酸またはその塩を用いた湿式酸化を含む方法は、具体的に以下の方法で行うことができる。

顔料と表面改質剤（例えば、次亜塩素酸ナトリウム）とを適量の水において加熱し分散または攪拌する。攪拌には、ガラス、ジルコニア、アルミナ、ステンレス、磁性などのビーズを添加した、ボールミル、アトライター、コロイドミル、サンドミルなどを用いることができる。その際、顔料は事前に粉碎するか、あるいは粉碎しながら表面改質剤と反応させることが好ましい。カーボンブラックの場合は、回転式ホモジナイザーや超音波ホモジナイザーにて粉碎を行うことができる。攪拌・酸化後の分散液は、ビーズと粗大粒子を分離して、酸化剤の複生成物を除く精製を行って水性顔料分散液が得られる。また、必要に応じて、分離膜等での濃縮、金属フィルターやメンブランフィルターなどを用いた濾過あるいは遠心分離による分級、アルカリ金属塩の水酸化物あるいはアミンによる中和を行うことも可能である。

本発明においては、表面改質顔料は、例えば特開平 8-3498 号公報記載の方法によって得たものを好ましくは用いることができる。この公報記載の方法によって改質されたカーボンブラックは、その表面活性水素含有量が 1.5~2.5 mmol/g と高い値を示す。その結果、水に極めてよく分散する。また、上記顔料として市販品を利用することも可能であり、好ましい例としてはオリエン化学工業株式会社製のマイクロジェット CW1 などが挙げられる。

また、本発明において、カラー表面改質顔料として、例えば、特開平 11-189739 号および特開平 10-110110 号公報に開示されている方法で得られたものを好ましくは用いることができる。

着色剤として用いられる顔料としては、特別な制限なしに無機顔料、有機顔料を使用することができる。無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。

本発明の好ましい態様によれば、上記したカーボンブラックやカラーインデックスに記載されているピグメントイエロー、ピグメントレッド、ピグメントバイオレット、ピグメントブルー、ピグメントブラックなどの顔料以外の顔料も好ましく用いることができる。具体的には、フタロシアニン系、アゾ系、アントラキノン系、アゾメチン系、縮合環系等の顔料も用いることができる。また、黄色 4 号、5 号、205 号、401 号；橙色 204 号；赤色 104 号、201 号、202 号、204 号、220 号、226~228 号、405 号；青色 1 号、404 号などの有機顔料のほか、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化鉄、群青、紺青、酸化クロームなどの無機顔料を好ましくは用いることができる。これらの中でも、カーボンブラックが好ましく用いられる。

ブラックインクとして使用されるカーボンブラックとしては、三菱化学製のNo. 2300, No. 900, MCF88, No. 33, No. 40, No. 45, No. 52, MA7, MA8, MA100, No2200B等が、コロンビア社製の Raven5750, Raven5250, Raven5000, Raven3500, Raven1255, Raven700等が、キャボット社製のRegal 400R, Regal 330R, Rega 1660R, Mogul L, Monarch 700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, Monarch 1400 等が、デグッサ社製の Color Black FW1, Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW200, Color Black S150, Color Black S160, Color Black S170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, Special Black 4 等が挙げられる。

イエローインクに使用される顔料としては、C. I. Pigment Yellow 1, C. I. Pigment Yellow 2, C. I. Pigment Yellow 3, C. I. Pigment Yellow 12, C. I. Pigment Yellow 13, C. I. Pigment Yellow 14C, C. I. Pigment Yellow 16, C. I. Pigment Yellow 17, C. I. Pigment Yellow 73, C. I. Pigment Yellow 74, C. I. Pigment Yellow 75, C. I. Pigment Yellow 83, C. I. Pigment Yellow 93, C. I. Pigment Yellow 95, C. I. Pigment Yellow 97, C. I. Pigment Yellow 98, C. I. Pigment Yellow 109, C. I. Pigment Yellow 110, C. I. Pigment Yellow 114, C. I. Pigment Yellow 128, C. I. Pigment Yellow 129, C. I. Pigment Yellow 138, C. I. Pigment Yellow 150, C. I. Pigment Yellow 151, C. I. Pigment Yellow 154, C. I. Pigment Yellow 155, C. I. Pigment Yellow 180, C. I. Pigment Yellow 185等が挙げられる。

また、マゼンタインクに使用される顔料としては、C. I. Pigment Red 5, C. I. Pigment Red 7, C. I. Pigment Red 12, C. I. Pigment Red 48(Ca), C. I. Pigment Red 48(Mn), C. I. Pigment Red 57(Ca), C. I. Pigment Red 57:1, C. I. Pigment Red 112, C. I. Pigment Red 122, C. I. Pigment Red 123, C. I. Pigment Red 168, C. I. Pigment Red 184, C. I. Pigment Red 202 等が挙げられる。

シアンインクに使用される顔料としては、C. I. Pigment Blue 1, C. I. Pigment Blue 2, C. I. Pigment Blue 3, C. I. Pigment Blue 15:3, C. I. Pigment Blue 15:4, C. I. Pigment Blue 15:34, C. I. Pigment Blue 16, C. I. Pigment Blue 22, C. I. Pigment Blue 60, C. I. Vat Blue 4, C. I. Vat Blue 60が挙げられる。

本発明の好ましい態様によれば、顔料はその平均粒径が1～300 nm範囲程度であり、好ましくは10～200 nm範囲程度のものが好ましい。また、着色剤中の添加量はインク組成物に対して1～15重量%程度の範囲であり、好ましくは2～12重量%程度の範囲である。

#### b) グリセリン

本発明によるインク組成物は、グリセリンを含んでなる。グリセリンの添加量は、インク組成物に対して3～30重量%程度の範囲であり、好ましくは5～15重量%程度の範囲が好ましい。添加量が、この範囲内にあることによりインク組成物の記録ヘッドに対する耐目詰まり性に好ましい。

#### c) グリコール化合物

本発明によるインク組成物は、グリコール化合物を含んでなる。本発明によるインク組成物は、グリセリンと、グリコール化合物と組み合わせて含んでなることにより、両者のいずれか一方を単独で含んでなるインク組成物と比較して、粘度適性に優れ、高い印刷濃度と耐目詰まり性とを実現することができる。

本発明にあつては、グリコール化合物は、その添加量がインク組成物に対して1～30重量%程度の範囲であり、好ましくは1～20重量%程度の範囲が好ましい。また、本発明にあつては、グリコール化合物は、その分子量が130～3000程度の範囲であり、好ましくは170～2500程度の範囲のものが好ましい。

本発明におけるグリコール化合物としては、分子内に二つのヒドロキシル基とグリコール骨格を有する化合物を好ましくは用いることができる。その具体例としては、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールおよびジプロピレングリコールからなる群から選択される一種または二種以上の混合物等が挙げられる。

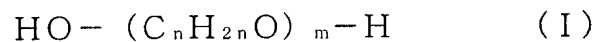
また、本発明におけるグリコール化合物としては、ポリアルキレングリコール化合物を用いることが好ましい。ポリアルキレングリコール化合物とは、主鎖中にエーテル結合の繰り返し構造を有する線状高分子化合物であり、例えば環状エーテルの開環重合等によって製造されるものをいう。ポリアルキレングリコール化合物は、前記着色剤と組み合わせて用いることによって、記録物のにじみ等



を抑制し、記録物の画像品質を良好にする。

ポリアルキレングリコール化合物の具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の重合体、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体およびその誘導体等が挙げられる。共重合体としては、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体、交互共重合体等のいずれの共重合体も用いることができる。

このようなポリアルキレングリコール化合物は、その具体例として、下記の式 (I) で表すことができる。



[上記式中、

nは、1～5の整数を表し、

mは、1～100の整数を表す]

なお、上記式中、 $(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m$ は、整数値nの範囲内において、一の定数または二種以上の数の組み合わせであってよい。例えば、nが3の場合は $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m$ であり、nが1と4との組み合わせの場合は $(\text{CH}_2\text{O} - \text{C}_4\text{H}_8\text{O})_m$ である。また、整数値mは、その範囲内において、一の定数または二種以上の数の組み合わせであってよい。例えば、上記の例において、mが20と40との組み合わせの場合は $(\text{CH}_2\text{O})_{20} - (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{40}$ であり、mが10と30の組み合わせの場合は $(\text{CH}_2\text{O})_{10} - (\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{30}$ である。さらに、整数値nとmとは上記の範囲内で任意に組み合わせてもよい。従って、本発明におけるポリアルキレングリコール化合物は、nとmとの組み合わせることにより、上記した共重合体を構成することが可能となる。

ポリアルキレングリコール化合物は一般的な製造法で製造されたもの、または市販のものを使用することができる。

本発明による好ましい態様によれば、グリコール化合物は、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、およびオキシエチレン-オキシプロピレ

ン共重合体からなる群から選択される一種または二種以上の混合物が好ましい。

d) 水、水溶性有機溶媒、およびその他の任意の成分

本発明によるインク組成物は、水を主溶媒として含んでなるものであるが、必要に応じて、水溶性有機溶媒、およびその他の任意の成分を含んでなってもよい。

水溶性有機溶剤としては、エタノール、プロパノール等の低級アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のセロソルブ類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のカルピトール類が上げられる。

本発明にあつては、水溶性有機溶媒として界面活性剤を用いることができる。界面活性剤の具体例としては、脂肪酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類等のアニオン性界面活性剤、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フェニルエーテル等のノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤等を挙げることができる。界面活性剤は本発明によるインク組成物において浸透剤として働くものである。

なお、本発明による表面改質顔料は、界面活性剤からなる分散剤を用いることなく水に分散および／または溶解が可能な着色剤である為、本発明のインクで用いる上記の界面活性剤は浸透促進の為のみに用いることができる。すなわち、通常顔料に分散性を付与する為には顔料と界面活性剤とが吸着しあう組み合わせとなるように界面活性剤を選択する必要がある。しかし、本発明においては、組み合わせを考慮せずに浸透促進性のみで選択することができる。

これらの浸透促進剤は、水溶性有機溶剤または界面活性剤単独、あるいは併用して用いることができる。また、インク組成物に界面活性剤を添加する場合、インク組成物の表面張力は40 mN/m以下、好ましくは35 mN/m以下に調整して添加することが望ましい。

上記した界面活性剤のなかでも、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フェニルエーテル等のノニオン性界面活性剤が好ましい。ノニオン性界面活性剤の具体例としては、ニッサンノニオンK-211、K-220、P-213、E-215、E-220、S-215、S-220、HS-220、NS-212、NS-220（以上いずれも商品名、日本油脂株式会社製）等が

挙げられる。また、ノニオン性界面活性剤の中でも、サーフィノール 6 1、8 2、1 0 4、4 4 0、4 6 5、4 8 5（以上いずれも商品名、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製）等のアセチレングリコール系界面活性剤が特に好ましい。

本発明においては、浸透促進剤として上述の水溶性有機溶剤や界面活性剤を用いることができる。この中でもグリコールエーテル系の水溶性有機溶剤がより好ましい。グリコールエーテル系の水溶性有機溶剤としては、多価アルコールのアルキル（好ましくは炭素数が 1～6 である）エーテル類が挙げられる。その具体例としては、エチレングリコールモノ- $n$ -ブチルエーテル、ジエチレングリコール- $n$ -ブチルエーテル、トリエチレングリコール- $n$ -ブチルエーテル等が例示できる。これらの有機溶剤と表面改質の顔料を組み合わせることで、記録物のにじみを低減することが可能となる。

本発明によるインク組成物には、筆記特性や吐出特性等の記録安定性をより改善する目的で水溶性化合物をさらに添加することができる。適当な水溶性化合物を添加することによって、ペン等の筆記具においてはかすれ等のないより滑らかな筆記特性が、またインクジェット記録においてはより安定な吐出特性を得ることができる。

水溶性化合物としては、一般にインク組成物に用いられる有機溶剤や水溶性固体を用いることができる。具体的には、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等のポリオール類、2-ピロリドン、 $N$ -メチル-2-ピロリドン、 $\epsilon$ -カプロラクタム等のラクラム類、尿素、チオ尿素、エチレン尿素、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン類等の尿素類、マルチトール、ソルピトール、グルコノラクトン、マルトース等の糖類などが挙げられる。

本発明によるインク組成物は、必要に応じて、pH調整剤、酸化防止剤・紫外線吸収剤、防腐剤・防かび剤等をさらに添加することができる。

pH調整剤の具体例としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカリ金属の水酸化物あるいはアミン類が挙げられる。

酸化防止剤・紫外線吸収剤の具体例としては、アロハネート、メチルアロハネートなどのアロハネート類、ビウレット、ジメチルビウレット、テトラメチルビウレットなどのビウレット類など、L-アスコルビン酸およびその塩等、チバガイギー社製のTinuvin 328、900、1130、384、292、123、144、622、770、292、Irgacor 252、153、Irganox 1010、1076、1035、MD1024など、あるいはランタニドの酸化物等が挙げられる。

防腐剤・防かび剤の具体例としては、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ジベンジソチアゾリン-3-オン（ICI社のプロキセルCRL、プロキセルBDN、プロキセルGXL、プロキセルXL-2、プロキセルTN）などが挙げられる。

本発明によるインク組成物には、記録物の定着性をさらに改良する目的で、水溶性の樹脂類を添加することができる。

水溶性樹脂類の具体例としては、水溶性ロジン類、アルギン酸類、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロピルセルロース、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、メチルセルロース、スチレン-アクリル酸樹脂、スチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル樹脂、スチレン-マレイン酸樹脂、スチレン-マレイン酸半エステル樹脂、アクリル酸-アクリル酸エステル樹脂、イソブチレン-マレイン酸樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ポリビニルピロリドン、アラビアゴムスターチ、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ポリエチレンジアミンなどが挙げられる。

本発明による着色剤は、水溶性樹脂からなる分散剤を用いることなく水に分散および/または溶解が可能な表面改質顔料を用いる。このため、本発明によるインク組成物で用いる水溶性樹脂は、定着のためのみに用いることができる。すなわち、本発明にあつては、顔料の分散剤としてではなく、定着剤として水溶性樹脂を選択して用いることができる。

本発明によるインク組成物は、その粘度を1.0~25 mPa・sの範囲に調製することが好ましい。インクの粘度が上記範囲内であれば、インクジェット記

録用インクとして安定に吐出しやすい。また、本発明によるインク組成物の表面張力は、25～50 mN/m範囲の程度であり、好ましくは30～40 mN/m範囲の程度が好ましい。

本発明によるインク組成物は、塗布量が1 mg/cm<sup>2</sup>での浸透時間が1秒未満であることが好ましい。塗布量が1 mg/cm<sup>2</sup>での浸透時間が1秒未満であるインクとは、具体的には、例えば360 dpi×360 dpiの面積に50 ngのインクを普通紙に塗布した場合に、印刷面を触ってもインクで汚れなくなるまでの時間が1秒未満であるインクを指す。普通紙としては、中性普通紙のゼロックスP（商品名、富士ゼロックス株式会社製）を用いる。これらのインク組成物は、水溶液の表面張力が小さくなる水溶性有機溶剤や界面活性剤の浸透促進剤を添加することによって、記録媒体への濡れ性を向上することで浸透性を速めたものである。

#### インク組成物の製造法

顔料と表面改質剤とを前記した方法で混合して水性顔料分散液を調製する。調製した水性顔料分散液に、水、水溶性有機溶媒、糖、pH調整剤、防腐剤、防かび剤等を加えて充分溶解させてインク溶液を調製する。十分に攪拌した後に、目詰まりの原因となる粗大粒子および異物を除去するためにろ過を行って目的のインク組成物を製造することができる。

#### インクジェット記録方法

本発明によるインク組成物は、インクジェット記録方法において好ましくは用いられる。本発明において、インクジェット記録方法は、インク組成物を微細なノズルより液滴として吐出して、その液滴を記録媒体に付着させる方式であればいかなる方法も使用することができる。その方式としては、以下のものが挙げられる。

第一の方式としては、静電吸引方式がある。この方式はノズルとノズルの前方に置いた加速電極の間に強電界を印可して、ノズルからインクを液滴状で連続的に噴射させ、インク滴が偏向電極間を飛翔する間に印刷情報信号を偏向電極に与えて記録する方式、あるいはインク滴を偏向することなく印刷情報信号に対応して噴射させる方式である。

第二の方式としては、小型ポンプでインク液に圧力を加え、ノズルを水晶振動子等で機械的に振動させることにより、強制的にインク滴を噴射させる方式である。噴射したインク滴は噴射と同時に帯電させ、インク滴が偏向電極間を飛翔する間に印刷情報信号を偏向電極に与えて記録する方式がある。

第三の方式としては、圧電素子を用いる方式であり、インク液に圧電素子で圧力と印刷情報信号を同時に加え、インク滴を噴射・記録させる方式である。

第四の方式としては、熱エネルギーの作用によりインク液を急激に体積膨張させる方式であり、インク液を印刷情報信号に従って微小電極で加熱発泡させ、インク滴を噴射・記録させる方式である。

#### インクジェット記録装置

本発明によるインクジェット記録装置は、インク組成物の液滴を吐出し、前記液滴を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録装置であって、インク組成物として上記構成のインク組成物を少なくとも用いるものである。本発明においては、上述のインクジェット記録方式のいずれをも採用した記録装置も使用することができる。

#### [実施例]

以下、実施例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### ブラック顔料分散液の調製

##### 顔料分散液A

1次粒径が24nm、比表面積が137m<sup>2</sup>/gの酸性カーボンブラック100gを水500gに混合して、ジルコニアビーズによるボールミルにて粉碎した。この粉碎原液に次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素濃度12%）1500gを滴下し、10時間煮沸して湿式酸化を行った。得られた分散原液をガラス繊維ろ紙GA-100（商品名、アドバンテック東洋株式会社製）でろ過して、さらに水で洗浄した。このウェットケーキを水5kgに再分散して、逆浸透膜にて電導度2mS/cmまで脱塩し精製して、さらに顔料濃度10重量%まで濃縮して水性顔料分散液Aを調整した。

### 顔料分散液B

1次粒径が17 nm、比表面積が200 m<sup>2</sup>/gの酸性カーボンブラック100 gを水1 kgに混合して、ジルコニアビーズによるボールミルにて粉碎した。この粉碎原液に次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素濃度12%）1400 gを滴下して、ボールミルで粉碎しながら5時間反応させ、さらに攪拌しながら4時間煮沸して湿式酸化を行った。得られた分散原液をガラス繊維ろ紙GA-100（商品名、アドバンテック東洋株式会社製）でろ過して、さらに水で洗浄した。このウェットケーキを水5 kgに再分散して、逆浸透膜にて電導度2 mS/cmまで脱塩し精製して、さらに顔料濃度10重量%まで濃縮して水性顔料分散液Bを調整した。

### 顔料分散液C

顔料分散液Aに用いたカーボンブラック100 g、水溶性樹脂の分散剤のジョンクリルJ-62（商品名、ジョンソンポリマー社製）150 g、水酸化ナトリウム6 g、水250 gを混合して、ジルコニアビーズによるボールミルにて10時間分散を行った。得られた分散原液を孔径約5 μmのステンレス製フィルターにて濾過して、水で顔料濃度10重量%まで希釈して水溶性樹脂で分散した水性顔料分散液Cを調整した。

### カラー顔料分散液の調製

#### イエロー顔料分散液D

市販の有機顔料IRGAZINDPP Red BO（商品名；チバガイギー社）300 gを水1 kgに良く混合した後、横型サンドミルで5時間分散した。この分散液に次亜塩素酸ナトリウム（有効塩素濃度12%）450 gを滴下して、50～60℃で15時間攪拌した。得られたスラリーを濾紙No. 2（アドバンテック東洋株式会社）で濾過し、顔料粒子が洩れるまで水洗した。この顔料ウェットケーキを水3 kgに再分散し、逆浸透膜を用いて電導度が70 μSまで脱塩した。得られた顔料分散液を、顔料濃度10重量%に濃縮して水性顔料分散液Dを調整した。

#### マゼンタ顔料分散液E

市販の有機顔料シンカシャレッドB RT-790D（商品名；チバガイギー

社) 300 g を水 1 kg に良く混合した後、横型サンドミルで5時間分散した。この分散液に次亜塩素酸ナトリウム(有効塩素濃度12%) 450 g を滴下して、50~60℃で15時間攪拌した。得られたスラリーを濾紙No. 2(アドバンテック東洋株式会社)で濾過し、顔料粒子が洩れるまで水洗した。この顔料ウエットケーキを水3 kg に再分散し、逆浸透膜を用いて電導度が70  $\mu$ S まで脱塩した。得られた顔料分散液を、顔料濃度10重量%に濃縮して水性顔料分散液Eを調整した。

#### シアン顔料分散液F

市販の有機顔料シアニンブルーBNRS(商品名;東洋インキ製造株式会社) 300 g を水 1 kg に良く混合した後、横型サンドミルで5時間分散した。この分散液に次亜塩素酸ナトリウム(有効塩素濃度12%) 1000 g を滴下して、10~20℃で12時間攪拌した。得られたスラリーを濾紙No. 2(アドバンテック東洋株式会社)で濾過し、顔料粒子が洩れるまで水洗した。この顔料ウエットケーキを水3 kg に再分散し、逆浸透膜を用いて電導度が70  $\mu$ S まで脱塩した。得られた顔料分散液を、顔料濃度10重量%に濃縮して水性顔料分散液Fを調整した。

#### インク組成物の調整

下表の組成の成分を混合し、超純水を加えて全量を100 g とした。ついで、トリエタノールアミンを加えて混合液のpHを7.5に調整した。この混合液を25℃にて2時間攪拌した後、孔径約5  $\mu$ m のステンレス製フィルターにて濾過して、例U1~U4、例W1~W4、例Y1~Y3、比較例U1~U5、比較例V1~V2、比較例W1~W5、比較例X1~X2、比較例Y1~Y4、比較例Z1の各水性インク組成物を得た。



## 組成表

	顔料分散液	グリセリン	グリコール 化合物	その他
例U 1	A 45 g	6 g	D P r G 4 g	P e OH 4 g
例U 2	B 45 g	8 g	T e E G 8 g	E t OH 4 g
例U 3	B 45 g	10 g	T e E G 5 g	D E G m B E 7.5 g
例U 4	A 45 g	12 g	D P r G 5 g	T E G m B E 5 g S 4 6 5 0.6 g
比較例U 1	A 45 g	6 g	—	D E G m B E 7.5 g
比較例U 2	A 45 g	—	D P r G 9 g	P e OH 4 g
比較例U 3	B 45 g	35 g	T e E G 10 g	T E G m B E 5 g
比較例U 4	B 45 g	10 g	T e E G 25 g	P e OH 4 g
比較例U 5	C 45 g	6 g	T e E G 3 g	E t OH 4 g
比較例V 1	A 45 g	—	D P r G 5 g	E G 10 g P e OH 4 g
比較例V 2	B 45 g	6 g	—	E G 4 g E t OH 4 g
例W 1	A 45 g	6 g	P E G 4 0 0 4 g	P e OH 4 g
例W 2	B 45 g	8 g	P P r G 4 0 0	E t OH 4 g

			3 g	
例W 3	B 45 g	10 g	PEPrG 3 g	DEGmBE 7.5 g
例W 4	A 45 g	12 g	PEG400 4 g	TEGmBE 5 g S465 0.6 g
比較例W 1	A 45 g	6 g	—	DEGmBE 7.5 g
比較例W 2	A 45 g	—	PEG400 4 g	PeOH 4 g
比較例W 3	B 45 g	35 g	PPrG400 5 g	TEGmBE 5 g
比較例W 4	B 45 g	10 g	PPrG400 30 g	PeOH 4 g
比較例W 5	C 45 g	6 g	PEG400 4 g	EtOH 4 g
比較例X 1	A 45 g	—	PPrG400 30 g	EG 10 g PeOH 4 g
比較例X 2	B 45 g	6 g	PEG3500 6 g	EtOH 4 g
例Y 1	D 45 g	6 g	DPrG 4 g	PeOH 4 g
例Y 2	E 45 g	12 g	TeEG 5 g	TEGmBE 5 g S465 0.6 g
例Y 3	F 45 g	8 g	PPrG400 3 g	EtOH 4 g
比較例Y 1	D 45 g	6 g	—	DEGmBE

				7.5 g
比較例 Y 2	E 45 g	—	D P r G 9 g	P e O H 4 g
比較例 Y 3	F 45 g	35 g	T e E G 10 g	T E G m B E 4 g
比較例 Y 4	D 45 g	10 g	P E G 400 25 g	P e O H 4 g
比較例 Z 1	E 45 g	—	D P r G 5 g	E G 10 g P e O H 4 g

上記組成表中の略語はそれぞれ以下の化合物を表わす。

D P r G…ジプロピレングリコール

T e E G…テトラエチレングリコール

E G…エチレングリコール

P E G 400…ポリエチレングリコール（平均分子量400）

P E G 3500…ポリエチレングリコール（平均分子量3500）

P P r G 400…ポリプロピレングリコール（平均分子量400）

P E P r G…オキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合体（平均分子量500）

P e O H…t e r t -ペンタノール

E t O H…エタノール

D E G m B E…ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル

T E G m B E…トリエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル

S 465…サーフィノール465

### インク評価試験

#### 評価1：印刷濃度

上記例および比較例の各インク組成物について、以下のように印刷濃度を評価した。

各インクを圧電素子式オンデマンド型インクジェット記録装置であるM J - 930C（商品名：セイコーエプソン株式会社製）に充填した。各インク

を充填したMJ-930Cを用いて、記録媒体として中性普通紙であるゼロックスP（商品名：富士ゼロックス株式会社製）に印刷を行い、記録物を得た。

ただしグリセリンの添加量が30wt%よりも大きい比較例U3、比較例W3および比較例Y3、グリコール化合物の添加量が20wt%よりも大きく、かつグリセリンの添加量が10wt%である比較例U4、比較例W4および比較例Y4、さらにグリコール化合物の分子量が3000よりも大きい比較例X2の各インクについては、粘度が高い為に安定した吐出を行うことが出来ず、記録物は得られなかった。記録物を乾燥した後、マクベス濃度計TR-927（商品名；コルモーゲン社製）で印刷濃度を測定した。その結果は表1に示した通りであった。

表1から明らかなように、グリコール化合物の添加量が1wt%未満である比較例U1、比較例W1および比較例Y1、樹脂分散によって得た顔料分散液を使用した比較例U5および比較例W5の各水性インク組成物に比較して、本発明の例の水溶性インク組成物は高い印刷濃度を示した。すなわち、表面改質顔料を含む水性インク組成物において、グリコール化合物の添加量が1wt%以上であれば高い印刷濃度を有する記録物が得られる。

#### 評価2：耐目詰まり性

上記例および比較例の各インク組成物を、上述のインクジェット記録装置MJ-930Cに充填し印刷した後、前記インクジェット記録装置を、印刷ヘッド部をホームポジションから外した状態で、温度50℃の環境下にて4週間放置した。放置後、再度印刷試験を行い、吐出が安定であるか否かで耐目詰まり性を評価した。評価は下記の基準に従っておこなった。その評価結果は表1に示した通りであった。

評価A：放置後の吐出が極めて安定であった。

評価B：放置後の吐出が不安定であり、復帰にヘッド部の2回以内のクリーニング動作を要した。

評価C：放置後の吐出が不安定であり、復帰にヘッド部の5回以内のクリーニング動作を要した。

評価D：放置後の吐出が不安定であり、復帰しなかった。

表1から明らかなように、グリコール化合物の添加量が1wt%未満である比較例U1、比較例W1および比較例Y1、グリセリンの添加量が3wt%未満である比較例U2、比較例V1、比較例W2、比較例X2、比較例Y2および比較例Z1、樹脂分散によって得た顔料分散液を使用した比較例U5および比較例W5の各水性インク組成物に比較して、本発明の例の水溶性インク組成物は良好な耐目詰まり性を示した。すなわち、表面改質顔料を含む水性インク組成物において、グリセリンの添加量が3wt%以上であり、かつグリコール化合物の添加量が1wt%以上であれば良好な耐目詰まり性を確保できる。

### 評価3：印刷品質

上記例および比較例の各インク組成物を、上述のインクジェット記録装置MJ-930Cに充填し、普通紙および再生紙に10ポイント文字を印刷した。この評価に用いた普通紙および再生紙は、中性普通紙としてゼロックスP、ゼロックス4024（いずれも商品名；富士ゼロックス株式会社製）、酸性普通紙としてEPP（商品名；セイコーエプソン株式会社製）、再生紙としてゼロックスR（商品名；富士ゼロックス株式会社製）、やまゆり（商品名；本州製紙株式会社製）の5種類である。印刷された文字を目視にて評価し、印刷品質を下記の基準に従って判定した。

評価A：評価した全ての紙で良好な印刷品質を示す。

評価B：評価した紙のうち、2種類以下の紙においてのみ、印刷品質の低下が認められる。

評価C：評価した紙のうち、3種類以上の紙において、印刷品質の低下が認められる。

評価D：評価した全ての紙において、印刷品質の低下が認められる。

評価結果は表1に示した通りであった。

表1から明らかなように、分子量が130未満のグリコール化合物を含む比較例V2に対して、本発明の例の水溶性インク組成物は良好な印刷品質を与えた。特にグリコール化合物の分子量が170以上である例U2、例U3、例W1～W4、例Y2～Y3の各水性インク組成物は特に良好な印刷品質を与えた。すなわち、

表面改質顔料を含む水性インク組成物において、グリコール化合物の分子量が130以上であれば良好な印刷品質の記録物が得られる。なお、グリコールエーテル化合物をさらに含んでなる例U3～U4、例W3～W4および例Y2の各水性インク組成物の中でも特に良好な印刷品質を与えた。また、ノニオン系の界面活性剤をさらに含んでなる例U4、例W4および例Y2の各水性インク組成物は、発泡が極めて少なく取り扱いが容易であった。

表1

インク	評価1	評価2	評価3
例 U1	1. 5 5	A	B
例 U2	1. 5 3	A	A
例 U3	1. 4 9	A	A
例 U4	1. 4 8	A	B
比較例U1	1. 3 2	B	B
比較例U2	1. 5 1	D	D
比較例U3	—	—	—
比較例U4	—	—	—
比較例U5	1. 2 9	D	C
比較例V1	1. 5 3	D	B
比較例V2	1. 5 0	A	D
例 W1	1. 5 1	A	A
例 W2	1. 5 0	A	A
例 W3	1. 4 9	A	A
例 W4	1. 4 8	A	A
比較例W1	1. 3 2	B	B
比較例W2	1. 5 2	D	B
比較例W3	—	—	—
比較例W4	—	—	—
比較例W5	1. 2 5	D	B

比較例 X 1	1. 5 1	D	B
比較例 X 2	—	—	—
例 Y 1	1. 3 5	A	B
例 Y 2	1. 3 8	A	A
例 Y 3	1. 4 1	A	A
比較例 Y 1	1. 0 9	B	B
比較例 Y 2	1. 3 7	D	D
比較例 Y 3	—	—	—
比較例 Y 4	—	—	—
比較例 Z 1	1. 3 7	D	C

## 請 求 の 範 囲

1. 着色剤と、グリセリンと、グリコール化合物と、水とを少なくとも含んでなる、インク組成物であって、  
着色剤が分散剤なしに水に分散および／または溶解が可能な表面改質顔料であり、  
グリセリンの添加量がインク組成物に対して3～30重量%であり、  
グリコール化合物の添加量がインク組成物に対して1～20重量%であり、かつ、その分子量が130～3000である、インク組成物。
2. 前記着色剤の添加量が、インク組成物に対して1～15重量%である請求項1に記載のインク組成物。
3. 前記着色剤が、顔料表面に、カルボキシル基、カルボニル基、ヒドロキシル基、スルホン基、リン酸基、および第4級アンモニウムからなる群から選択される少なくとも一つの親水性官能基、またはその塩を結合させる表面改質を行って、分散剤なしに水に分散および／または溶解が可能なものとされたものである、請求項1または2に記載のインク組成物。
4. 前記表面改質が、顔料表面を、アルキル基、アルキルエーテル基、およびアリーール基からなる群から選択される少なくとも一つを介して、顔料表面に、カルボキシル基、カルボニル基、ヒドロキシル基、スルホン基、リン酸基、および第4級アンモニウムからなる群から選択される少なくとも一つの親水性官能基、またはその塩を結合させたものである、請求項3に記載のインク組成物。
5. 前記着色剤が、顔料表面を次亜ハロゲン酸またはその塩を用いた湿式酸化によりその表面を改質して、分散剤なしに水に分散および／または溶解が可能なものとされたものである、請求項1または2に記載のインク組成物。
6. 前記顔料がカーボンブラックである、請求項1～5のいずれか一項に記載のインク組成物。
7. 前記グリセリンの添加量がインク組成物に対して5～15重量%である、請求項1～6のいずれか一項に記載のインク組成物。
8. 前記グリコール化合物がインク組成物に対して1～20重量%である、



請求項 1～7 のいずれか一項に記載のインク組成物。

9. 前記グリコール化合物の分子量が 170～2500 である、請求項 1～8 のいずれか一項に記載のインク組成物。

10. 前記グリコール化合物がポリアルキレングリコール化合物である、請求項 1～9 のいずれか一項に記載のインク組成物。

11. 前記グリコール化合物がトリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、およびオキシエチレン-オキシプロピレン共重合体からなる群から選択された一種または二種以上の化合物である、請求項 1～9 のいずれか一項に記載のインク組成物。

12. 多価アルコールのアルキルエーテルを含んでなる、請求項 1～11 のいずれか一項に記載のインク組成物。

13. 前記多価アルコールのアルキルエーテルが、そのアルキル基の炭素数が 1～6 である、請求項 12 に記載のインク組成物。

14. ノニオン性界面活性剤をさらに含んでなる、請求項 1～13 のいずれか一項に記載のインク組成物。

15. 前記ノニオン性界面活性剤がアセチレングリコール系界面活性剤である、請求項 14 に記載のインク組成物。

16. インク組成物の塗布量が、記録媒体  $1 \text{ mg} / \text{cm}^2$  に対しての浸透時間が 1 秒未満である、請求項 1～15 のいずれか一項に記載のインク組成物。

17. インクジェット記録方法に用いられる、請求項 1～16 のいずれか一項に記載のインク組成物。

18. 前記インクジェット記録方法がインク組成物の液滴を吐出して、該液滴を記録媒体に付着させて印刷を行う方法である、請求項 17 に記載のインク組成物。

19. 請求項 18 に記載された記録方法によって印刷が行われた、印刷物。

20. インク組成物の液滴を吐出し、前記液滴を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録装置であって、前記インク組成物として請求項 1～19 のいずれか一項に記載のインク組成物を少なくとも用いることを特徴とする記

録装置。

2 1 請求項 2 0 に記載された記録装置によって印刷が行われた、印刷物。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP00/03360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C09D11/00-11/20, B41J2/01-2/21, B41M5/00

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, 879857, A2 (Canon Inc.), 25 November, 1998 (25.11.98), Claims; implementation example & JP, 2000-7964, A	1-21
X	EP, 913438, A1 (Canon Inc.), 06 May, 1999 (06.05.99), Claims; implementation example & JP, 11-240145, A	1-21
PX	EP, 969054, A1 (Canon Inc.), 05 January, 2000 (05.01.00), Claims; implementation example & JP, 2000-80315, A	1-21
PX	JP, 11-181340, A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 06 July, 1999 (06.07.99), implementation example 5 (Family: none)	1-21
PX	JP, 11-181341, A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 06 July, 1999 (06.07.99), implementation examples 1, 3, 13 (Family: none)	1-21

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:                  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                  "E" earlier document but published on or after the international filing date                  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)                  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means                  "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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                  "&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search 10 August, 2000 (10.08.00)	Date of mailing of the international search report 22 August, 2000 (22.08.00)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP00/03360

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, 761783, A2 (Seiko Epson Corporation), 12 March, 1997 (12.03.97), Claims; implementation example & US, 5746818, A & US, 6004389, A & JP, 10-95941, A	1-21

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. Cl<sup>7</sup> C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. Cl<sup>7</sup> C09D11/00-11/20, B41J2/01-2/21, B41M5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 879857, A2 (キャノン株式会社) 25. 11月. 1998 (25. 11. 98), 特許請求の範囲, 実施例& JP, 2000-7964, A	1-21
X	EP, 913438, A1 (キャノン株式会社) 6. 5月. 1999 (06. 05. 99), 特許請求の範囲, 実施例& JP, 11-240145, A	1-21

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

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 10. 08. 00	国際調査報告の発送日 22.08.00
--------------------------	------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 井上 千弥子	4V	9356
	電話番号 03-3581-1101 内線 3483		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	EP, 969054, A1 (キャノン株式会社) 5. 1月. 2000 (05. 01. 00), 特許請求の範囲, 実施例& JP, 2000-80315, A	1-21
PX	JP, 11-181340, A (富士ゼロックス株式会社) 6. 7月. 1999 (06. 07. 99), 実施例5 (ファミリーなし)	1-21
PX	JP, 11-181341, A (富士ゼロックス株式会社) 6. 7月. 1999 (06. 07. 99), 実施例1, 3, 13 (ファミリーなし)	1-21
A	EP, 761783, A2 (セイコーエプソン株式会社) 12. 3月. 1997 (12. 03. 97), 特許請求の範囲, 実施例& US, 5746818, A&US, 6004389, A&JP, 10-95941, A	1-21