

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年9月15日 (15.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/084954 A1

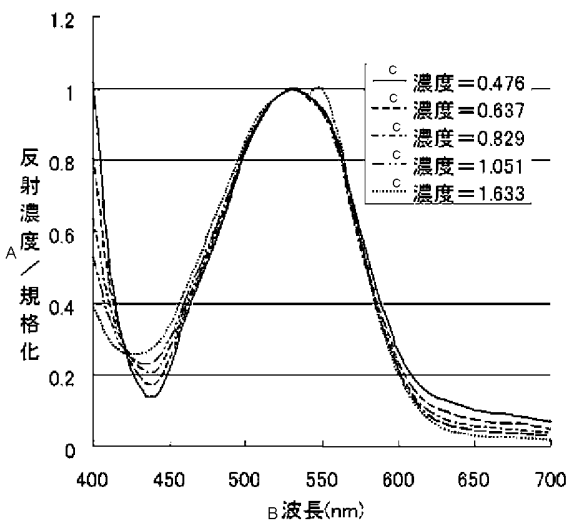
- (51) 国際特許分類: **B41M 5/00**, (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, B41J 2/01, C09D 11/00 // C09B 5/14
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002980
- (22) 国際出願日: 2005年2月24日 (24.02.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2004-065281 2004年3月9日 (09.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社 (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内1丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大屋 秀信 (OHYA, Hidenobu) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

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。

(54) Title: INK-JET RECORDING METHOD

(54) 発明の名称: インクジェット記録方法



A REFLECTION DENSITY/NORMALIZATION
B WAVELENGTH (nm)
C DENSITY

(57) Abstract: An ink-jet recording method of recording an image on a recording medium with a magenta ink containing at least an anthrapyridone dye as the main dye, characterized in that the reflection spectrum of a magenta pure color image recorded with the magenta ink and having a reflection density of 0.9 to 1.1 satisfies the condition prescribed by formula (1) below: formula (1) $0.20 \leq OD_{430}/OD_{max} \leq 0.35$ where OD_{max} is the reflection density at the maximum absorption wavelength and OD_{430} is the one at a wavelength of 430 nm.

(57) 要約: 少なくともアントラピリドン染料を主染料とするマゼンタインクを用いて記録媒体に記録するインクジェット記録方法において、該マゼンタインクを用いて記録した反射濃度0.9~1.1のマゼンタ純色像の反射スペクトルが、最大吸収波長での反射濃度を OD_{max} とし、波長430nmでの反射濃度を OD_{430} とした時、下式(1)で規定する条件を満たすことを特徴とするインクジェット記録方法。式(1) $0.20 \leq OD_{430}/OD_{max} \leq 0.35$

WO 2005/084954 A1

明 細 書

インクジェット記録方法

技術分野

[0001] 本発明は、新規のインクジェット記録方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、インクジェット技術の進歩は目覚ましく、プリンター技術、インク技術、専用記録媒体技術の向上と相まって写真画質と呼ばれる様になっている。画質向上に伴い、インクジェット画像の保存性が従来の銀塩写真と比較されるようになり、特に染料インクプリントにおいて耐光性や酸化性ガス耐性といった褪色性の弱さが指摘されている。

[0003] 上記の褪色性改良に対し、多くの検討がなされているが銀塩プリントの褪色耐性と肩を並べる品質までに到達していないのが現状である。

[0004] 褪色性改良の1つの試みとして、染料そのものの堅牢性を向上する多く取り組みがなされているが未だ不十分なレベルである。

[0005] 従来、マゼンタ染料としては、キサンテン系染料もしくはH酸アゾ染料が使われてきたが、これらの染料の多くは、褪色性が弱いという課題を抱えている。

[0006] 上記課題に対し、マゼンタ染料としてアントラピリドン系染料を用いるインクが、例えば、特開平10-306221号、同11-29714号、特開2000-191660号、同2000-256587号、同2001-72884号、同2001-139836号、同2001-288091号、同2002-332418号、同2002-332419号、同2003-55589号等の各公報に開示されている。しかし、アントラピリドン系染料は、ある程度の褪色性改良が見られるものの、銀塩写真画像に比較すると十分に満足がいく品質とは言い難いのが現状である。

[0007] 上記課題に対し、インクに特定の構造を有するアントラピリドン系化合物を用いて、色相、鮮明性と形成画像の耐光性、耐水性を改良した水性マゼンタインクが提案されている(例えば、特許文献1、2参照。)。また、マゼンタアントラピリドン系染料と他の水溶性染料とを併用して、高い彩度と光堅牢性を改良したインクジェットインクが提

案されている(例えば、特許文献3参照。)。しかしながら、単にアントラピリドン系染料を適用した場合、ある程度の耐光性改良は見られるものの、銀塩写真画像に比較すると、特に酸化ガス耐性に関しては十分に満足できる品質とは言い難い。

[0008] 一方、同一色相で発色濃度の異なるいわゆる濃淡インクの使用により特に低濃度部での粒状感は大きく改善したものの、濃淡インクをどのように処方設計すれば画像保存上好ましいかは開示されていない。前記アントラピリドン染料の場合、淡色インクの染料をすべてアントラピリドン染料とし、特に弱い低濃度域の画像保存性を向上していることは知られているが、通常、濃色インクは従来からのH酸アゾ染料を主染料として用いており、淡色インク、濃色インクともアントラピリドン染料を主染料とするインクセットは知られていない。

[0009] したがって、高い彩度を有し、銀塩プリントと比較しても遜色ない十分な耐光性及び酸化性ガス耐性を有するプリントが得られるインクジェット記録方法が望まれている。

特許文献1:特開2000-109464号公報

特許文献2:特開2003-192930号公報

特許文献3:特開2003-138188号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の目的は、銀塩写真のようなフォトライクなプリントであり、かつ耐光性、酸化性ガス耐性ともに優れ、彩度が高いインクジェットプリントが得られるインクジェット記録方法、インクおよびインクセットを提供するものである。特に、マゼンタインクが発色濃度の異なる2種以上のインクである場合に低濃度から高濃度までの全領域で高い画像保存性を示すインクジェット記録方法、インクおよびインクセットを提供するものである。特に、淡色インクと濃色インク両方を用いて画像を形成する中濃度領域(例えば反射濃度0.9-1.1)で高い画像保存性を示すインクジェット記録方法、インクおよびインクセットを提供するものである。

[0011] 本発明者らは、本発明の目的である褪色をよりいっそう向上させるには、アントラピリドン染料を画像上で主に存在させることであると見いだした。すなわち、他のアゾ系マゼンタ染料と混在させないことが重要であることを見いだした。濃淡インクのセットを用

いる場合には、濃度1付近の中濃度での褪色を向上させるのが特に難しい。なぜなら、濃度1付近では、濃色インクと淡色インクの両者が打ち込まれ、インク量が多くなるからである。本発明者らは、これらの課題に対し、従来の淡色インクに加え、濃色インクまでもアントラピリドンの主染料として用いることが有用なことを発見した。

[0012] おそらく、アントラピリドンが画像上で主に存在すると、アントラピリドンの分子間の相互作用が高まり、会合が起こることによって、褪色防止効果が発現するのであろうと推定している。

[0013] 画像上のアントラピリドンの濃度のみならず、以下提案するアントラピリドンの会合が促進すると思われる方法で画像形成を行うと、褪色性が著しく向上する。更に、これらの方法を用いることにより、ブロンジングの効果も同時に奏することを見いだした。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明の上記目的は、以下の構成により達成された。

(1)アントラピリドン染料を主染料とするマゼンタインクを用いて記録媒体に記録するインクジェット記録方法において、前記マゼンタインクを用いて記録した反射濃度0.9～1.1のマゼンタ純色像の反射スペクトルが、最大吸収波長での反射濃度をOD_{max}とし、波長430nmでの反射濃度をOD₄₃₀とした時、下式(1)で規定する条件を満たすことを特徴とするインクジェット記録方法。

[0015] 式(1)

$$\cdot 20 \leq OD_{430} / OD_{max} \leq 0.35$$

(2)アントラピリドン染料を主染料とするマゼンタインクを用いて記録媒体に記録するインクジェット記録方法において、前記記録媒体上でアントラピリドン染料の会合体を形成させることを特徴とするインクジェット記録方法。

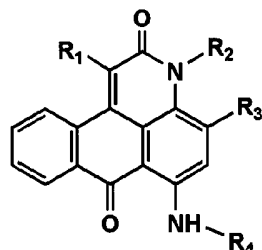
(3)アントラピリドン染料を主染料とするマゼンタインクを用いて記録媒体に記録するインクジェット記録方法において、前記記録媒体が、水溶性多価金属塩を0.4g/m²以上含有することを特徴とするインクジェット記録方法。

(4)マゼンタインクを2種以上用いて記録媒体に記録するインクジェット記録方法において、前記マゼンタインクの全てがアントラピリドン染料を主染料として含有し、前記アントラピリドン染料の少なくとも1種は一般式(1)で表される化合物であることを特

徴とするインクジェット記録方法。

[0016] [化1]

一般式(1)



[0017] [式中、 R_1 はアシル基、アシルオキシ基またはカルバモイル基を表す。 R_2 、 R_3 は各々水素原子または置換基を表す。 R_4 は芳香族環または芳香族ヘテロ環を表す。]

(5) マゼンタインクを2種以上用いて記録媒体に記録するインクジェット記録方法において、前記マゼンタインクの全てがアントラピリドン染料を主染料として含有し、前記アントラピリドン染料の少なくとも1種はアントラピリドン染料骨格を複数結合したものであることを特徴とするインクジェット記録方法。

(6) マゼンタインクを2種以上有するインクセットであって、前記マゼンタインクのうち、最も吸光度が高いマゼンタインクが、アントラピリドン染料を主染料として含有し、且つ、吸光度が600以上、1200未満であるマゼンタインクであることを特徴とするインクセット。

(7) マゼンタインクを2種以上有するインクセットであって、前記マゼンタインクの全てがアントラピリドン染料を主染料として含有し、前記アントラピリドン染料の少なくとも1種が、上記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とするインクセット。

(8) マゼンタインクを2種以上有するインクセットであって、前記マゼンタインクの全てがアントラピリドン染料を主染料として含有し、前記アントラピリドン染料の少なくとも1種が、アントラピリドン染料骨格を複数結合したものであることを特徴とするインクセット。

(9) アントラピリドン染料を主染料とするマゼンタインクであって、水溶性多価金属塩を0.4g/m²以上含有する記録媒体に記録したとき、反射濃度0.9~1.1のマゼンタ純色像の反射スペクトルが、最大吸収波長での反射濃度をODmaxとし、波長430

nmでの反射濃度をOD430とした時、下式(1)で規定する条件を満たすことを特徴とするインクジェット用マゼンタインク。

[0018] 式(1)

$$0.20 \leq OD_{430} / OD_{max} \leq 0.35$$

発明の効果

[0019] 本発明によれば、耐光性、酸化性ガス耐性ともに優れ、彩度が高いインクジェットプリントが得られるインクジェット記録方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]図1は反射濃度スペクトラムを示すグラフである。

[図2]図2は反射濃度スペクトラムを示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0021] 以下、本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明する。

[0022] 種々のアントラピリドン染料を主染料とするマゼンタインクについて、様々な記録媒体に記録して画像の褪色性向上の検討を行ったところ、反射濃度が0.9～1.1の範囲にあるマゼンタ純色像の反射スペクトルを測定した際に、最大吸収波長での反射濃度 OD_{max} に対する、波長430nmでの反射濃度 OD_{430} の比(OD_{430} / OD_{max})が、0.2以上となるようなアントラピリドン染料を主染料とするマゼンタインクと記録媒体との組み合わせにより、著しく褪色性が向上することを見出し、更には、0.25以上の場合に、褪色性のより一層の向上が見られて好ましい。しかしながら、 OD_{430} / OD_{max} が0.35を超える、すなわち、主吸収のマゼンタ濃度に対し、短波側の吸収比率が高くなることにより、色彩度が低下し、加えてブロンジングの発生を引き起こすため好ましくないことが判明した。

[0023] OD_{max} に対する430nmの反射濃度の比率を特定の条件とすることによる褪色性改良のメカニズムに関しては、現在のところ明確ではないが、形成された画像部での染料分子間の相互作用が強まり(例えば、会合体の生成等)、その結果、単分子状態の染料に比べて、耐光性や、酸化性ガス等に対するダメージの受けやすさが低減し、褪色性が向上したものと考えられる。すなわち、例えば生成した会合体由来の反射スペクトルの特徴が430nmに出現したものと推定している。会合体生成による褪色

性向上に関しては、例えば、特開2003-212167号公報に、銅フタロシアニン染料において報告があるが、アントラピリドン染料における報告例はなく、また特定の領域(波長430nmのブルー部)の反射濃度との関係はこれまで知られていない。

- [0024] 本発明のインクジェット記録方法において、アントラピリドン染料分子間の相互作用が強める方法、例えば、会合体を生成させる方法、あるいは本発明で規定する OD_{430} / OD_{max} を0.20以上、0.35以下の範囲に制御する具体的な方法としては、例えば、主染料であるアントラピリドン染料の種類、マゼンタインク中の染料濃度、マゼンタインク中の有機溶媒種、添加量を適宜調整することによって達成できる。
- [0025] アントラピリドン染料の種類としては、上述の一般式(1)で表される化合物を選択することが本発明の効果を発現する上で好ましい。さらに、アントラピリドン染料骨格を複数結合したタイプの染料が本発明の効果を発現する上で好ましい。これらの染料を選択することで染料間の相互作用がより強固になり、会合形成が促進したと考えている。
- [0026] マゼンタインク中の染料濃度としては、色彩度が大幅に低下しない程度に濃くすることが好ましい。また、マゼンタインク中のアントラピリドン染料の割合を高めることが本発明の効果を発現する上で好ましい。具体的には、インク中の全アントラピリドン染料含有量が、全マゼンタ染料の60質量%以上、好ましくは全アントラピリドン染料の比率が80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上、最も好ましくは95質量%以上である。このようにマゼンタインク中のアントラピリドン染料の割合を高めることで染料間の相互作用がより強固になり、会合形成が促進したのが理由と考えている。マゼンタインク中の有機溶媒種、添加量としては、アントラピリドン染料の溶解性を考慮して選択するのが好ましい。特にアントラピリドン染料の溶解性の高い多価アルコールをインク中で染料を安定に溶解するのに必要な量を大幅に超えて用いることは本発明の効果を発現する上で好ましくない。具体的には、インクに多用するグリセリンのインク中の含有率を15%以下にすることが好ましい。
- [0027] また、他の手段としては、記録媒体によっても調整することができ、特に、記録媒体のインク受容層中に多価金属塩を含有させることにより調製することができる。更に、インクジェット記録において、プリント中あるいはプリント前後に、調整剤等を付与する

ことによっても調整することもできる。調整剤としては、1) 3級もしくは4級アミノ基を有する化合物が好ましく、それらはポリマーであることがより好ましく、更には水溶性ポリマーが好ましく、例えば、ポリアリルアミン及びその塩などを好ましく用いることができる。2) 後述する水溶性多価金属塩、特に塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化カルシウム、酢酸ジルコニルが好ましい。調整剤を含む調整液の付与方法としては、1) プリント前に記録媒体の少なくとも一部に付与する方法、2) プリント後に記録媒体の少なくとも一部に付与する方法、3) 記録インクとは別の記録ヘッドから記録インクの出射と同時に記録媒体の少なくとも一部に付与する方法のいずれでもよいが、装置の小型化などから3)の方法が最も好ましい。

[0028] 尚、本発明においてアントラピリドン染料が、会合しているかどうかは、以下の方法により検出することが可能である。

[0029] マゼンタ純色のウェッジ画像を作成し、各濃度の反射スペクトルを測定し、得られたスペクトルを規格化し比較すると反射スペクトルに変化が見られる場合がある。図1には後の実施例、画像5の濃度0.476、0.637、0.829、1.051、1.633のウェッジ画像の各濃度の反射スペクトルを規格化後、重ね合わせて比較したものである。図1より画像濃度が異なることで反射スペクトルに変化が見られることが判る。具体的には、400nmの反射率変化、430nmの反射率変化、550nmの反射率変化、650nmの反射率変化が観測される。この反射スペクトルの明確な変化により会合形成が確認できる。特に、本発明により430nmの反射率変化と画像保存性の関係を見出しており430nmの反射率変化を会合指標とすることは有効である。また、図2には実施例の画像1と画像3を同じく規格化し比較した。これは、用いたインクが同一で記録媒体により会合性が異なることを表している。画像1に対して画像3は430nmの反射スペクトルが異なる。図1を参照してわかる様に、画像3は会合が形成していることがわかる。

[0030] 次いで、本発明に係るアントラピリドン染料について説明する。

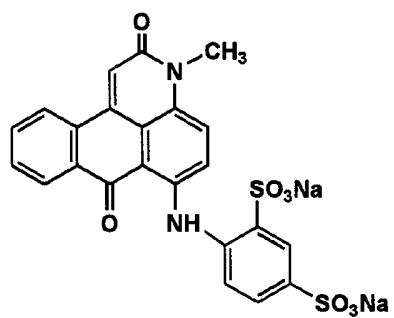
[0031] 本発明でいう主染料とは、マゼンタインク中に複数のタイプのマゼンタ染料を含有する場合、全アントラピリドン染料含有量が、全マゼンタ染料の60質量%以上であるものを意味し、褪色性を考慮した場合、全アントラピリドン染料の比率が80質量%以上であることが好ましく、更に90質量%以上であることが好ましく、最も好ましくは95

質量%以上である。

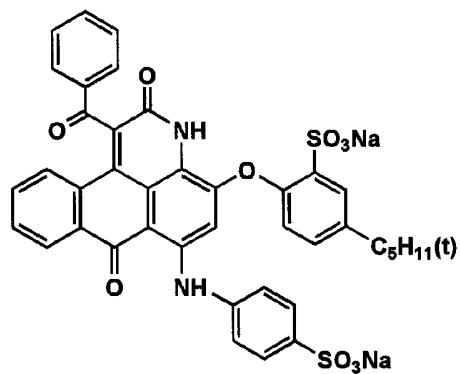
- [0032] また、上記1)の様に、マゼンタインクとしてアントラピリドン染料を主染料とする1種のインクを用いる場合には、吸光度が600以上、1200未満のインクを用いることが好ましく、より好ましくは吸光度が600以上、1000未満である。尚、本発明において、インクの吸光度とは、波長500nm以上、600nm以下の最大吸収波長での吸光度を言う。
- [0033] 本発明に係るマゼンタインクで用いることのできるアントラピリドン染料としては、例えば、特開平10-306221号、同11-29714号、特開2000-109464号、同2000-191660号、同2000-256587号、同2001-72884号、同2001-139836号、同2001-288091号、同2002-332418号、同2002-332419号、同2003-55589号、同2003-192930号等の各公報に記載のアントラピリドン染料を用いることができるが、好ましくは、前記一般式(1)で表される化合物である。
- [0034] 前記一般式(1)において、 R_1 はアシル基(例えば、アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基、ピリジンカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、エトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等)、カルバモイル基(例えば、カルバモイル基、エチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等)を表す。 R_2 、 R_3 は水素原子または置換基を表す。 R_4 は芳香族環または芳香族ヘテロ環を表す。上記の各基はさらに置換基を有しても良い。
- [0035] 特に好ましい染料は、 R_1 がアシル基で、 R_2 がアルキル基のものである。
- [0036] また、アントラピリドン染料骨格を複数結合したタイプの染料も好ましく用いることができる。
- [0037] 以下に、前記一般式(1)で表されるアントラピリドン染料の一例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0038] [化2]

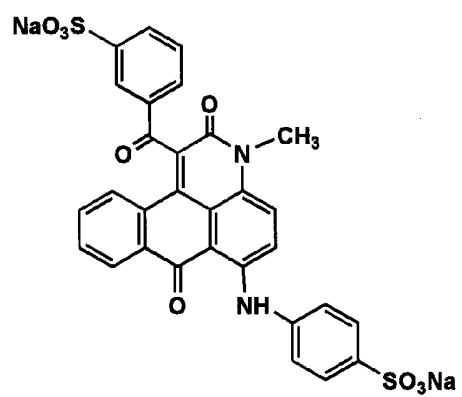
1



2

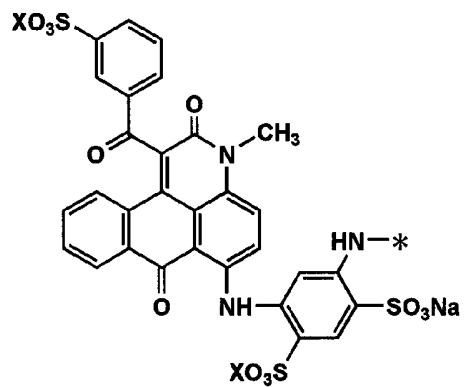
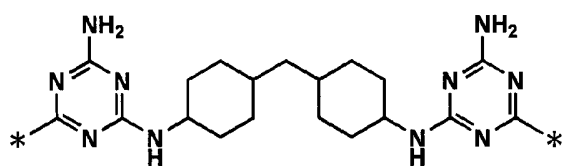


3

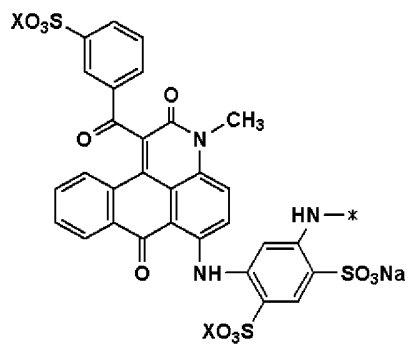
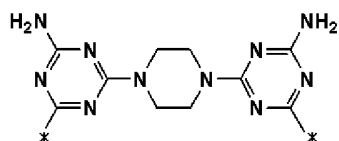


[0039] [化3]

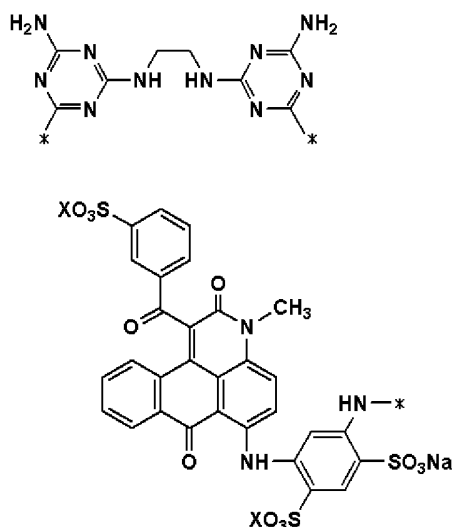
4



[0040] 5



[0041] 6



[0042] 尚、上記化合物4、5、6は、上部パートの2つの*部に、下部パートの*部が1つずつ連結することを意味している。又、Xはカウンタイオンを表し、特にNaイオンが好ましい。

[0043] 次いで、本発明に係るインクの他の構成要素について説明する。

[0044] 本発明のインクジェット記録方法においては、本発明に係るアントラピリドン染料を含むマゼンタインクの他に、他のマゼンタインクあるいは他色のインクを用いることができ、それらのインクには公知の水溶性染料を用いることができ、例えば、アゾ染料、メチン染料、アゾメチン染料、キサントレン染料、キノロン染料、フタロシアン染料、トリフェニルメタン染料、ジフェニルメタン染料等を挙げることができ、その具体的化合物としては、例えば、特開2002-264490号公報に例示した染料を挙げることができる。

[0045] 本発明に係るマゼンタインクやその他のインクには、有機溶媒を含有することができる。有機溶媒は、特に制限はないが、水溶性の有機溶媒が好ましく、具体的にはアルコール類、多価アルコール類、多価アルコールエーテル類、アミン類、アミド類、複素環類挙げることができ、その具体的化合物としては、例えば、特開2003-231832号公報に例示した水溶性有機溶剤を挙げることができる。

[0046] 本発明に係るマゼンタインクやその他のインクにおいて、各種の界面活性剤を用いることができる。本発明で用いることのできる界面活性剤として、特に制限はないが、例えば、ジアルキルスルホコハク酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、脂肪

酸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類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、アセチレングリコール類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類等のノニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩類、第四級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤が挙げられる。特にアニオン性界面活性剤およびノニオン性界面活性剤を好ましく用いることができる。

- [0047] 本発明に係るマゼンタインクやその他のインクでは、上記説明した以外に、必要に応じて、出射安定性、プリントヘッドやインクカートリッジ適合性、保存安定性、画像保存性、その他の諸性能向上の目的に応じて、公知の各種添加剤、例えば、粘度調整剤、比抵抗調整剤、皮膜形成剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、退色防止剤、防ばい剤、防錆剤等を適宜選択して用いることができ、例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等の油滴微粒子、特開昭57-74193号、同57-87988号及び同62-261476号に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号、同57-87989号、同60-72785号、同61-146591号、特開平1-95091号及び同3-13376号等に記載されている退色防止剤、特開昭59-42993号、同59-52689号、同62-280069号、同61-242871号および特開平4-219266号等に記載されている蛍光増白剤等を挙げることができる。
- [0048] 本発明に係るマゼンタインクやその他のインクは、安定吐出するためと、高光沢発現、オゾン耐性を高めるためには、インクの表面張力は40mN/m以下であることが好ましく、20-40mN/mであることがより好ましい。同様の理由でインク粘度は、1.5-10mPa・sが好ましく、3.0-8mPa・sがより好ましい。
- [0049] 本発明のインクジェット記録方法で用いることのできる記録媒体は、普通紙、コート紙、専用光沢紙など種々の用紙を用いることができるが、好ましい記録媒体は、レジンコート紙、フィルムなどの耐水性支持体上に、無機微粒子、バインダーを主成分とした空隙型インク吸収層を設けたもので、特に高光沢なものを用いると、より一層本発明の効果が発現され好ましい。その中でも、特にシリカ微粒子を無機微粒子の主成分として用いた記録媒体が、光沢、インク吸収性、形成した画像の保存性の観点から好ましい。

- [0050] 本発明に係る記録媒体においては、水溶性多価金属塩を $0.4\text{g}/\text{m}^2$ 以上含有することが好ましい。
- [0051] 本発明で用いることのできる多価金属としては、例えば、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニル、アルミニウム等から選ぶことができる。特に好ましい多価金属は水溶性の多価金属塩であり、特にアルミニウム、マグネシウム、カルシウム、ジルコニルが好ましい。具体的には、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化カルシウム、酢酸ジルコニルなどを用いることができる。
- [0052] 水溶性多価金属塩の添加量は、多価金属塩の質量として $0.4\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $2.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下含有することが、本発明で規定する $\text{OD}_{430}/\text{OD}_{\text{max}}$ を所望の範囲に調整できると共に、耐光性向上を達成することができ好ましい。 $0.2\text{g}/\text{m}^2$ 未満では、本発明に係るアントラピリドン染料を主染料とするマゼンタインクとの十分な相乗効果が得られない。また、 $2\text{g}/\text{m}^2$ を超えると、発色性低下やブロンジング発生などを誘発するため好ましくない。
- [0053] 本発明に係る記録媒体としては、シリカ微粒子とバインダーを主成分とした空隙型インク吸収層を有し、水溶性多価金属塩を $0.4\text{g}/\text{m}^2$ 以上含有するものが好ましい。
- [0054] 本発明に係る水溶性多価金属塩を記録媒体に添加する方法としては、多価金属水溶液を記録媒体に付与、乾燥する方法や、記録媒体塗布液に添加する方法などがある。
- [0055] 本発明のインクジェット記録方法で用いることのできるプリンターは、市販されているプリンターのように、インクジェット記録媒体収納部、搬送部、インクカートリッジ、インクジェットプリントヘッドを有するものであり、更に無色インクの付与手段を設けてもよい。更に必要に応じて、ロール状のインクジェット記録媒体収納部、切断部、プリント仕分け装置、プリント収納部を備えたプリンタであると、インクジェット写真を商用利用する場合に有用である。
- [0056] 記録ヘッドとしては、ピエゾ方式、サーマル方式、コンティニューアス方式のいずれでもよいが、インク吐出での安定性の観点からピエゾ方式が好ましい。
- [0057] 本発明のインクジェット記録方法において、記録インク中あるいは無色インク中にポ

リマー微粒子を含有してもよい。その際、ポリマー微粒子の成膜を促進する目的で、記録前、記録時に記録媒体を加熱したり、記録後にプリントを加熱、もしくは加圧の少なくとも1工程を施すことができる。

実施例

[0058] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0059] 《濃淡インクセットの調製》

[マゼンタインクセット1の調製]

(淡色マゼンタインク1の調製)

マゼンタ染料:例示化合物1 吸光度が300になる量

ジエチレングリコール 10質量%

グリセリン 10質量%

トリエチレングリコールモノブチルエーテル 10質量%

サーフィノール465(Air Products社製) 0.5質量%

純水で総量を100質量%に仕上げた。

[0060] (濃色マゼンタインク1の調製)

マゼンタ染料:例示化合物1 吸光度が850になる量

ジエチレングリコール 10質量%

グリセリン 10質量%

トリエチレングリコールモノブチルエーテル 10質量%

サーフィノール465(Air Products社製) 0.5質量%

純水で総量を100質量%に仕上げた。

[0061] [マゼンタインクセット2-8の調製]

上記濃淡マゼンタインクセット1の調製において、マゼンタ染料の種類及び濃淡インクにおける吸光度を、表1に記載のように変更した以外は同様にして、マゼンタインクセット2-8を調製した。

[0062] [マゼンタインク9の調製]

マゼンタ染料:例示化合物4 吸光度が900になる量

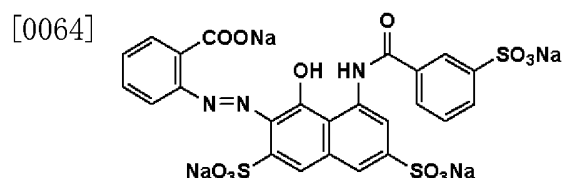
ジエチレングリコール	10質量%
グリセリン	10質量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	10質量%
サーフィノール465 (Air Products社製)	0.5質量%

純水で総量を100質量%に仕上げた。

[0063] [マゼンタインクセット10の調製]

上記濃淡マゼンタインクセット1の調整において、濃色インクのマゼンタ染料を、下記比較染料1に変更した以外は、濃淡インクセット1と同様にして、マゼンタインクセット10を調整した。

比較染料1



[0065] [インクの吸光度測定]

インクの吸光度は、インク液を適当に希釈した後、分光光度計(日本分光社製、V-530)を用いて測定した。

[0066] 《記録媒体の作製》

[記録媒体1の作製]

厚さ約220 μ mのレジコート原紙上に、以下の構成からなるインク受容層塗布液を以下の付量になるように塗布、乾燥して下層1を形成し、これを記録媒体1とした。なお、作製に際しては適量の界面活性剤とホウ酸を添加した。

[0067] (インク受容層塗布液)

気相法シリカ(アエロジル300、一次平均粒径7nm、日本エアロジル工業(株)製)

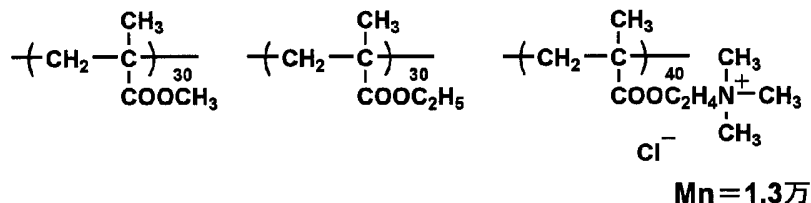
$$22.0 \text{ g/m}^2$$

ポリビニルアルコール(PVA235、クラレ社製) 4.1 g/m^2

カチオン性ポリマー(P-1) 1.8 g/m^2

[0068] [化4]

カチオン性ポリマー(P-1)



[0069] [記録媒体2の作製]

上記作製した記録媒体1のインク受容層上に、ポリ塩化アルミニウム(HAC-25、多木化学(株)製)を固形分が0.35g/m²となるようにオーバーコートして表層を形成した後、溶媒を乾燥して記録媒体2を作製した。

[0070] [記録媒体3の作製]

上記作製した記録媒体1のインク受容層上に、ポリ塩化アルミニウム(HAC-25、多木化学(株)製)を固形分が0.50g/m²となるようにオーバーコートして表層を形成した後、溶媒を乾燥して記録媒体3を作製した。

[0071] [記録媒体4の作製]

上記作製した記録媒体1のインク受容層上に、ポリ塩化アルミニウム(HAC-25、多木化学(株)製)を固形分が0.70g/m²となるようにオーバーコートして表層を形成した後、溶媒を乾燥して記録媒体4を作製した。

[0072] [記録媒体5の作製]

上記作製した記録媒体1のインク受容層上に、ポリ塩化アルミニウム(HAC-25、多木化学(株)製)を固形分が0.80g/m²となるようにオーバーコートして表層を形成した後、溶媒を乾燥して記録媒体5を作製した。

[0073] 《インクジェット画像記録》

上記調製した各インクセットを、インクジェットプリンターPM-740DU(セイコーエプソン社製)のインクカートリッジの対応するインクタンクにそれぞれ充填して、表1に記載の記録媒体との組み合わせで、マゼンタの純色ウエッジ画像(1-8段の濃度変化した画像で、1段目が低濃度、8段目が高濃度である)を出力し、画像1-13を得た。

[0074] 《出力画像の評価》

〔耐光性の評価〕

上記作成した反射濃度が約1.0の各ウエッジ画像をキセノンフェードメーター(アトラス社製、C:65キセノンウェザーメーター)にて70000lxの照度で200時間照射した。反射濃度約1.0の画像部の照射前後の反射濃度を測定し、下式に従って濃度残存率(%)を各々測定した。

[0075] 濃度残存率(%) = (光照射後の画像濃度 / 光照射前の画像濃度) × 100

〔酸化性ガス耐性の評価〕

上記作成した反射濃度が約1.0の各ウエッジ画像を、オゾンガス試験機(スガ試験機械(株)社製オゾンウェザーメーターOMS-H)にてオゾン濃度5ppmで40時間曝露した後、反射濃度約1.0の画像部のオゾン曝露前後の反射濃度を測定し、上式に従って濃度残存率(%)を各々測定した。

[0076] 〔ブロンジング耐性の評価〕

上記作成したマゼンタウエッジの反射濃度1.5付近の部分のブロンズ発生を目視観察し、下記の基準に従ってブロンジング耐性の評価を行った。

[0077] 3:ブロンジングの発生がほとんど認められない

2:わずかにブロンジングの発生が認められる

1:激しくブロンジングが発生している

〔彩度の測定〕

上記作成したマゼンタウエッジの反射濃度1.0付近の部分、光学濃度計X-rite 938(X-rite社製)を用いて濃度測定を行い、CIE1976で規定されるL*a*b*表示系におけるa*b*を求め、下式に従って彩度C*を求めた。

[0078] $C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$

〔OD₄₃₀ / OD_{max} の測定〕

上記作成したマゼンタウエッジの反射濃度0.9-1.1付近の部分について、日立社製の320型分光光度計を用いて、波長域400-700nmの範囲の反射スペクトルを測定した。得られた反射スペクトラムの最大吸収波長における反射濃度OD_{max} と、波長430nmでの反射濃度OD₄₃₀ を求め、OD₄₃₀ / OD_{max} を算出した。

[0079] [染料の会合の有無の測定]

先に述べた検出方法で、染料の会合の有無を確認した。

[0080] 以上により得られた結果を、表1に示す。

[0081] [表1]

画 像 番 号	マゼンタインクジェット				各種濃度の薄茶試薬				備考
	濃色インク 染料濃度	薄色インク 染料濃度	噴光厚 μm	記録速度 mm/s	会合の有無	耐光性 (%)	酸化性ガス耐性 (%)	ブロンジング 耐性	
1	1	300	1	850	なし	35	30	3	78 本発明
2	1	300	1	850	あり	45	46	3	77 本発明
3	1	300	1	850	あり	58	60	3	79 本発明
4	2	300	2	900	あり	60	60	3	78 本発明
5	3	350	1	850	あり	62	49	3	78 本発明
6	3	350	1	850	あり	61	59	3	79 本発明
7	4	300	3	800	あり	62	71	3	77 本発明
8	5	300	4	800	あり	65	63	3	63 本発明
9	4	250	4	850	あり	75	69	2	62 本発明
10	7	500	3	800	あり	66	72	2	77 本発明
11	8	600	1	900	あり	46	51	1	72 本発明
12	9	-	4	900	あり	62	90	2	79 本発明
13	10	300	比較例1	850	なし	20	15	2	78 比較例

[0082] 表1に記載の結果より明らかなように、本発明の画像は、比較例に対し、耐光性、酸化性ガス耐性、ブロンジング耐性に優れ、かつ彩度が良好であることが分かる。

請求の範囲

- [1] アントラピリドン染料を主染料とするマゼンタインクを用いて記録媒体に記録するインクジェット記録方法において、前記マゼンタインクを用いて記録した反射濃度0.9～1.1のマゼンタ純色像の反射スペクトルが、最大吸収波長での反射濃度をOD_{max}とし、波長430nmでの反射濃度をOD₄₃₀とした時、下式(1)で規定する条件を満たすことを特徴とするインクジェット記録方法。

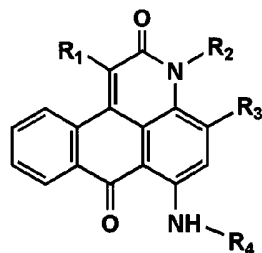
式(1)

$$0.20 \leq OD_{430} / OD_{max} \leq 0.35$$

- [2] 前記インクジェット記録方法に用いられるマゼンタインクが、2種以上のマゼンタインクであり、前記2種以上のマゼンタインクのうち、最も吸光度が高いマゼンタインクが、アントラピリドン染料を主染料として含有し、且つ、吸光度が600以上、1200未満であって、前記2種以上のマゼンタインクを用いて記録した反射濃度0.9～1.1のマゼンタ純色像の反射スペクトルが、式(1)で規定する条件を満たすことを特徴とする請求の範囲第1項に記載のインクジェット記録方法。
- [3] 前記インクジェット記録方法に用いられるマゼンタインクが、2種以上のマゼンタインクであり、前記2種以上のマゼンタインクの全てがアントラピリドン染料を主染料として含有し、前記2種以上のマゼンタインクを用いて記録した反射濃度0.9～1.1のマゼンタ純色像の反射スペクトルが、式(1)で規定する条件を満たすことを特徴とする請求の範囲第1項に記載のインクジェット記録方法。
- [4] 前記アントラピリドン染料が、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項から第3項のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

[化1]

一般式(1)

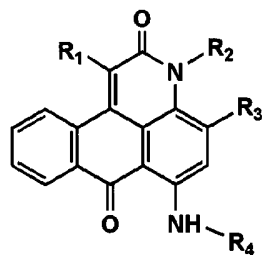


[式中、 R_1 はアシル基、アシルオキシ基またはカルバモイル基を表す。 R_2 、 R_3 は各々水素原子または置換基を表す。 R_4 は芳香族環または芳香族ヘテロ環を表す。]

- [5] 前記アントラピリドン染料が、アントラピリドン染料骨格を複数結合したものであることを特徴とする請求の範囲第1項から第4項のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。
- [6] 前記記録媒体が、水溶性多価金属塩を0.4g/m²以上含有することを特徴とする請求の範囲第1項から第5項のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。
- [7] アントラピリドン染料を主染料とするマゼンタインクを用いて記録媒体に記録するインクジェット記録方法において、前記記録媒体上でアントラピリドン染料の会合体を形成させることを特徴とするインクジェット記録方法。
- [8] 前記インクジェット記録方法に用いられるマゼンタインクが、2種以上のマゼンタインクであり、前記2種以上のマゼンタインクのうち、最も吸光度が高いマゼンタインクが、アントラピリドン染料を主染料として含有し、且つ、吸光度が600以上、1200未満であるマゼンタインクであることを特徴とする請求の範囲第7項に記載のインクジェット記録方法。
- [9] 前記インクジェット記録方法に用いられるマゼンタインクが、2種以上のマゼンタインクであり、前記2種以上のマゼンタインクの全てがアントラピリドン染料を主染料として含有することを特徴とする請求の範囲第7項に記載のインクジェット記録方法。
- [10] 前記アントラピリドン染料が、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲第7項から第9項のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

[化1]

一般式(1)



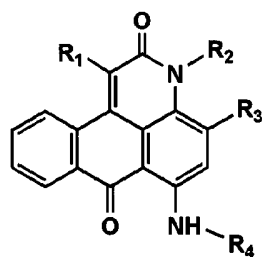
[式中、 R_1 はアシル基、アシルオキシ基またはカルバモイル基を表す。 R_2 、 R_3 は各々

水素原子または置換基を表す。R₄は芳香族環または芳香族ヘテロ環を表す。]

- [11] 前記アントラピリドン染料が、アントラピリドン染料骨格を複数結合したものであることを特徴とする請求の範囲第7項から第10項のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。
- [12] 前記記録媒体が、水溶性多価金属塩を0.4g/m²以上含有することを特徴とする請求の範囲第7項から第11項のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。
- [13] アントラピリドン染料を主染料とするマゼンタインクを用いて記録媒体に記録するインクジェット記録方法において、前記記録媒体が、水溶性多価金属塩を0.4g/m²以上含有することを特徴とするインクジェット記録方法。
- [14] 前記インクジェット記録方法に用いられるマゼンタインクが、2種以上のマゼンタインクであり、前記2種以上のマゼンタインクのうち、最も吸光度が高いマゼンタインクが、アントラピリドン染料を主染料として含有し、且つ、吸光度が600以上、1200未満であるマゼンタインクであることを特徴とする請求の範囲第13項に記載のインクジェット記録方法。
- [15] 前記インクジェット記録方法に用いられるマゼンタインクが、2種以上のマゼンタインクであり、前記2種以上のマゼンタインクの全てがアントラピリドン染料を主染料として含有することを特徴とする請求の範囲第13項に記載のインクジェット記録方法。
- [16] 前記アントラピリドン染料が、下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲第13項から第15項のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

[化1]

一般式(1)



[式中、R₁はアシル基、アシルオキシ基またはカルバモイル基を表す。R₂、R₃は各々

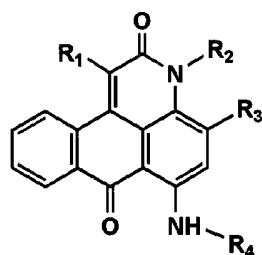
水素原子または置換基を表す。R₄は芳香族環または芳香族ヘテロ環を表す。]

[17] 前記アントラピリドン染料が、アントラピリドン染料骨格を複数結合したものであることを特徴とする請求の範囲第13項から第16項のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

[18] マゼンタインクを2種以上用いて記録媒体に記録するインクジェット記録方法において、前記マゼンタインクの全てがアントラピリドン染料を主染料として含有し、前記アントラピリドン染料の少なくとも1種は一般式(1)で表される化合物であることを特徴とするインクジェット記録方法。

[化1]

一般式(1)

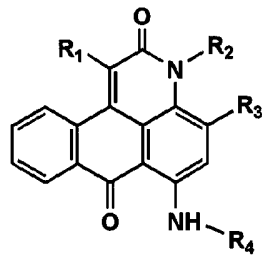


[式中、R₁はアシル基、アシルオキシ基またはカルバモイル基を表す。R₂、R₃は各々水素原子または置換基を表す。R₄は芳香族環または芳香族ヘテロ環を表す。]

[19] マゼンタインクを2種以上用いて記録媒体に記録するインクジェット記録方法において、前記マゼンタインクの全てがアントラピリドン染料を主染料として含有し、前記アントラピリドン染料の少なくとも1種はアントラピリドン染料骨格を複数結合したものであることを特徴とするインクジェット記録方法。

[20] マゼンタインクを2種以上有するインクセットであって、前記マゼンタインクの全てがアントラピリドン染料を主染料として含有し、前記アントラピリドン染料の少なくとも1種が、一般式(1)で表される化合物であることを特徴とするインクセット。

一般式(1)



[式中、 R_1 はアシル基、アシルオキシ基またはカルバモイル基を表す。 R_2 、 R_3 は各々水素原子または置換基を表す。 R_4 は芳香族環または芳香族ヘテロ環を表す。]

- [21] マゼンタインクを2種以上有するインクセットであって、前記マゼンタインクの全てがアントラピリドン染料を主染料として含有し、前記アントラピリドン染料の少なくとも1種が、アントラピリドン染料骨格を複数結合したものであることを特徴とするインクセット。
- [22] アントラピリドン染料を主染料とするマゼンタインクであって、水溶性多価金属塩を0.4g/m²以上含有する記録媒体に記録したとき、反射濃度0.9～1.1のマゼンタ純色像の反射スペクトルが、最大吸収波長での反射濃度をOD_{max}とし、波長430nmでの反射濃度をOD₄₃₀とした時、下式(1)で規定する条件を満たすことを特徴とするインクジェット用マゼンタインク。

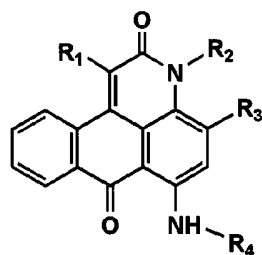
式(1)

$$0.20 \leq OD_{430} / OD_{max} \leq 0.35$$

- [23] 前記アントラピリドン染料が、一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする請求の範囲第22項に記載のマゼンタインク。

[化1]

一般式(1)

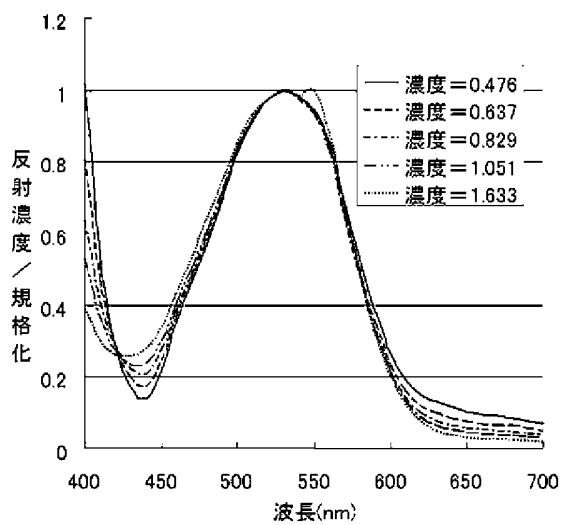


[式中、 R_1 はアシル基、アシルオキシ基またはカルバモイル基を表す。 R_2 、 R_3 は各

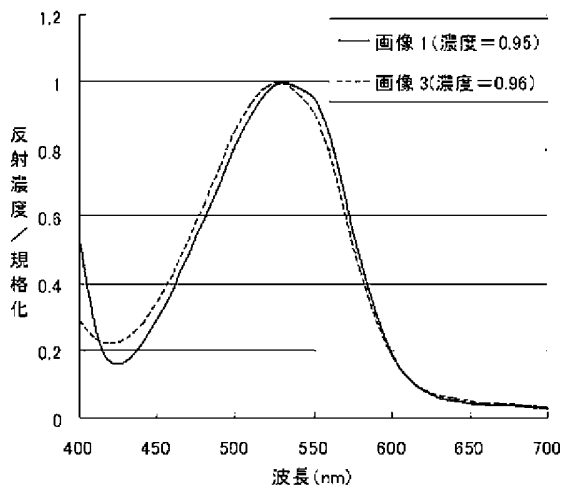
々水素原子または置換基を表す。R4は芳香族環または芳香族ヘテロ環を表す。]

- [24] 前記アントラピリドン染料が、アントラピリドン染料骨格を複数結合したものであることを特徴とする請求の範囲第22項または第23項に記載のマゼンタインク。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002980

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B41M5/00, B41J2/01, C09D11/00//C09B5/14

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.Cl⁷ B41M5/00, B41J2/01, C09D11/00//C09B5/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

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	JP 2000-109464 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 18 April, 2000 (18.04.00),	1, 4, 7, 10, 22, 23
Y	Full text; all drawings & EP 1067155 A1 & US 6471760 B1 & WO 99/48981 A1	6, 11-17, 19, 21
X	JP 2003-55589 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 26 February, 2003 (26.02.03),	1-4, 7-10, 18, 20, 22, 23
Y	Full text (Family: none)	6, 11-17, 19, 21
X	JP 2003-138188 A (Eastman Kodak Co.), 14 May, 2003 (14.05.03),	1, 2, 4, 7, 8, 10, 18, 20, 22, 23
Y	Full text & EP 1281736 A1 & US 2003/0061963 A1	6, 11-17, 19, 21

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
12 April, 2005 (12.04.05)

Date of mailing of the international search report
26 April, 2005 (26.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002980

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-192930 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 09 July, 2003 (09.07.03), Full text & EP 1437385 A1 & US 2004/0239739 A1 & WO 03/27185 A1	1,4,5,7,10, 11,22-24 6,12-17,19, 21
Y	JP 60-257286 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 19 December, 1985 (19.12.85), Full text (Family: none)	6,12-17
Y	JP 2000-309157 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 07 November, 2000 (07.11.00), Full text & DE 10020346 A1 & US 6773771 B1	6,12-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/002980

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002980

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

1. The invention of claim 1 relates to an ink-jet recording method of recording an image on a recording medium with a magenta ink containing an anthrapyridone dye as the main dye, wherein the reflection spectrum of a magenta pure color image recorded with the magenta ink and having a reflection density of 0.9 to 1.1 satisfies the condition prescribed by formula (1) below (the formula will be omitted) where OD_{max} is the reflection density at the maximum absorption wavelength and OD₄₃₀ is the one at a wavelength of 430 nm.

The inventions of claims 2-6 basically refers to claim 1.

2. The invention of claim 7 relates to an ink-jet recording method of recording an image on a recording medium with a magenta ink containing an anthrapyridone dye as the main dye, wherein an anthrapyridone dye aggregate is formed on the recording medium.

The inventions of claims 8-12 basically refers to claim 7.

3. The invention of claim 13 relates to an ink-jet recording method of recording an image on a recording medium with a magenta ink containing an anthrapyridone dye as the main dye, wherein the recording medium contains 0.4 g/m² or more of water-soluble polyvalent metal salt.

The inventions of claims 14-17 basically refers to claim 7.

4. The invention of claim 18 relates to an ink-jet recording method of recording an image on a recording medium with two or more magenta inks, wherein all the magenta inks contain anthrapyridone dyes as their main dyes, and at least one magenta ink is a compound expressed by general formula (1) (the general formula will be omitted).

The invention of claim 19 is basically similar to the invention of claim 18.

5. The invention of claim 20 relates to an ink set containing two or more magenta inks, wherein all the magenta inks contain anthrapyridone dyes as main dyes and at least one anthrapyridone dye is a compound expressed by general formula (1) (the general formula will be omitted).

The invention of claim 21 is basically similar to the invention of claim 20.

6. The invention of claim 22 relates to a magenta ink containing an anthrapyridone dye as the main dye, wherein when an image is recorded on a recording medium containing 0.4 g/m² or more of a water-soluble polyvalent metal salt, the reflection spectrum of the magenta pure color image having a reflection density of 0.9 to 1.1 satisfies the condition prescribed by formula (1) below (the formula will be omitted) where OD_{max} is the reflection density at the maximum absorption wavelength and OD₄₃₀ is the one at a wavelength of 430 nm.

The inventions of claims 23-24 basically refers to claim 22.

"The ink-jet recording method of recording an image on a recording medium with a magenta ink containing an anthrapyridone dye as the main dye" considered as a special technical feature common to the inventions (groups) of items 1-6 mentioned above within the meaning of PCT Rule 13.2 is a known technical feature as disclosed in, for example, JP 2000-109464 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.). Therefore, the inventions (groups) cannot be considered as one group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

Consequently, the inventions (groups) cannot be in a relation satisfying the unity.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ B41M5/00, B41J2/01, C09D11/00 // C09B5/14		
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. ⁷ B41M5/00, B41J2/01, C09D11/00 // C09B5/14		
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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年		
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	J P 2000-109464 A (日本化薬株式会社) 2000.04.18, 全文全図	1, 4, 7, 10, 22, 23
Y	&EP 1067155 A1&US 6471760 B1 &WO 99/48981 A1	6, 11-17, 19, 21
X	J P 2003-55589 A (日本化薬株式会社) 2003.02.26, 全文 (ファミリーなし)	1-4, 7-10, 18, 20, 22, 23
Y		6, 11-17, 19, 21
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 12.04.2005	国際調査報告の発送日 26.4.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 藤井 勲 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	2H 9121

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
X	JP 2003-138188 A (イーストマン コダック カ ンパニー) 2003. 05. 14, 全文	1, 2, 4, 7, 8, 10 , 18, 20, 22, 23
Y	&EP 1281736 A1 &US 2003/0061963 A1	6, 11-17, 19, 21
X	JP 2003-192930 A (日本化薬株式会社) 2003. 07. 09, 全文&EP 1437385 A1	1, 4, 5, 7, 10, 11, 22-24
Y	&US 2004/0239739 A1 &WO 03/27185 A1	6, 12-17, 19, 21
Y	JP 60-257286 A (三菱製紙株式会社) 1985. 12. 19, 全文 (ファミリーなし)	6, 12-17
Y	JP 2000-309157 A (三菱製紙株式会社) 2000. 11. 07, 全文&DE 10020346 A1 &US 6773771 B1	6, 12-17

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

1. 請求の範囲1は、アントラピリドン染料を主染料とするマゼンタインクを用いて記録媒体に記録するインクジェット記録方法において、前記マゼンタインクを用いて記録した反射濃度0.9~1.1のマゼンタ純色像の反射スペクトルが、最大吸収波長での反射濃度をODmaxとし、波長430nmでの反射濃度をOD430とした時、下式(1)(式は割愛)で規定する条件を満たすインクジェット記録方法に関する発明である。

また、請求の範囲2-6は基本的に請求の範囲1を引用する発明である。

2. 請求の範囲7は、アントラピリドン染料を主染料とするマゼンタインクを用いて記録媒体に記録するインクジェット記録方法において、前記記録媒体上でアントラピリドン染料の会合体を形成させてなるインクジェット記録方法に関する発明である。

また、請求の範囲8-12は基本的に請求の範囲7を引用する発明である。

3. 請求の範囲13は、アントラピリドン染料を主染料とするマゼンタインクを用いて記録媒体に記録するインクジェット記録方法において、前記記録媒体が水溶性多価金属塩を0.4g/m²以上含有するインクジェット記録方法に関する発明である。

また、請求の範囲14-17は基本的に請求の範囲7を引用する発明である。

4. 請求の範囲18は、マゼンタインクを2種以上用いて記録媒体に記録するインクジェット記録方法において、前記マゼンタインクの全てがアントラピリドン染料を主染料として含有し、前記アントラピリドン染料の少なくとも1種は一般式(1)で表される化合物(一般式は割愛)であるインクジェット記録方法に関する発明である。

また、請求の範囲19は基本的に請求の範囲18に類似する発明である。

5. 請求の範囲20は、マゼンタインクを2種以上有するインクセットであって、前記マゼンタインクの全てがアントラピリドン染料を主染料として含有し、前記アントラピリドン染料の少なくとも1種は一般式(1)で表される化合物(一般式は割愛)であるインクセットに関する発明である。

また、請求の範囲21は基本的に請求の範囲20に類似する発明である。

6. 請求の範囲22は、アントラピリドン染料を主染料とするマゼンタインクであって、水溶性多価金属塩を0.4g/m²以上含有する記録媒体に記録したとき、反射濃度0.9~1.1のマゼンタ純色像の反射スペクトルが、最大吸収波長での反射濃度をODmaxとし、波長430nmでの反射濃度をOD430とした時、下式(1)(式は割愛)で規定する条件を満たすインクジェット用マゼンタインクに関する発明である。

また、請求の範囲23-24は基本的に請求の範囲22を引用する発明である。

上記1.乃至6.のそれぞれの発明(群)において、PCT規則13.2の意味における特別の技術的事項と考えられる、「アントラピリドン染料を主染料とするマゼンタインクを用いて記録媒体に記録するインクジェット記録方法」は、JP 2000-109464 A(日本化薬株式会社)等に見られるように既知の技術的事項であることから、上記の発明(群)同士は単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であるとは認められない。

したがって、上記発明(群)同士は、単一性を満足する関係であるとはいえない。