

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-149217

(P2012-149217A)

(43) 公開日 平成24年8月9日(2012.8.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09D 11/00 (2006.01)</b>	C09D 11/00	2C056
<b>C09B 67/22 (2006.01)</b>	C09B 67/22	Z 2H186
<b>C09B 67/44 (2006.01)</b>	C09B 67/22	A 4J039
<b>B41M 5/00 (2006.01)</b>	C09B 67/44	A
<b>B41J 2/01 (2006.01)</b>	B41M 5/00	E

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-142329 (P2011-142329)  
 (22) 出願日 平成23年6月27日 (2011.6.27)  
 (31) 優先権主張番号 特願2010-294325 (P2010-294325)  
 (32) 優先日 平成22年12月28日 (2010.12.28)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 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  
 (74) 代理人 100115107  
 弁理士 高松 猛  
 (72) 発明者 藤江 賀彦  
 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号  
 富士フイルム株式会社内  
 (72) 発明者 立石 桂一  
 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号  
 富士フイルム株式会社内  
 (72) 発明者 田中 俊春  
 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内  
 Fターム(参考) 2C056 EA04 EA13 FC02 FC06  
 最終頁に続く

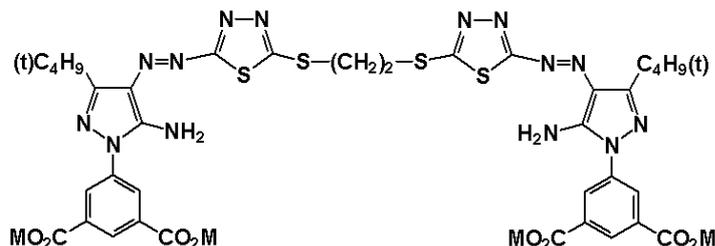
(54) 【発明の名称】 インク組成物、インクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】貯蔵安定性に優れ、普通紙を用いた場合の印刷濃度が十分に濃く、にじみや色移りも抑制された可能で、更に、得られる画像の堅牢性にも優れたインク組成物を提供する。

【解決手段】下記一般式(Y)で表される第1の色材と、特定の第2の色材とを、水性媒体中に含有するインクであって、25における色材1の溶解度が10(g/100g溶剤)以下である水混和性有機溶剤を少なくとも1種含有するインク組成物。第1の色材の含有量に対する第2の色材の含有量は質量比率で0.001以上1.0以下である。下記一般式(Y)中、Mは各々独立に水素原子又はカチオンを表し、Mがカチオンを表す場合は、Li<sup>+</sup>イオン、Na<sup>+</sup>イオン、K<sup>+</sup>イオン又はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンを表し、少なくとも1つのMがK<sup>+</sup>イオンである。

一般式(Y)



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも、第 1 の色材、第 2 の色材及び水混和性有機溶剤を含有するインク組成物であって、

前記第 1 の色材が下記一般式 ( Y ) で表される化合物であり、

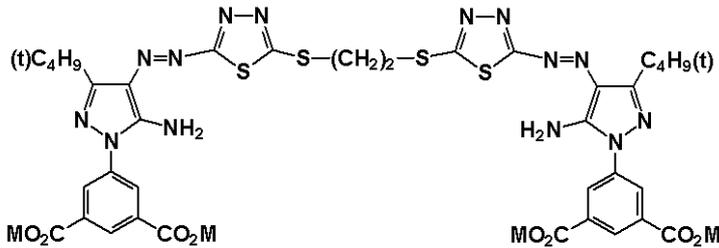
前記第 2 の色材が下記群 A から選択される少なくとも 1 種の化合物であり、

前記第 2 の色材のインク組成物中における含有量 ( 質量 % ) が、前記第 1 の色材のインク組成物中における含有量 ( 質量 % ) に対して、質量比率で 0 . 0 0 1 以上 1 . 0 以下であり、

前記水混和性有機溶剤として、25 における前記第 1 の色材の溶解度が 10 ( g / 100 g 溶剤 ) 以下となる水混和性有機溶剤を少なくとも 1 種含有するインク組成物。

一般式 ( Y )

## 【化 1】



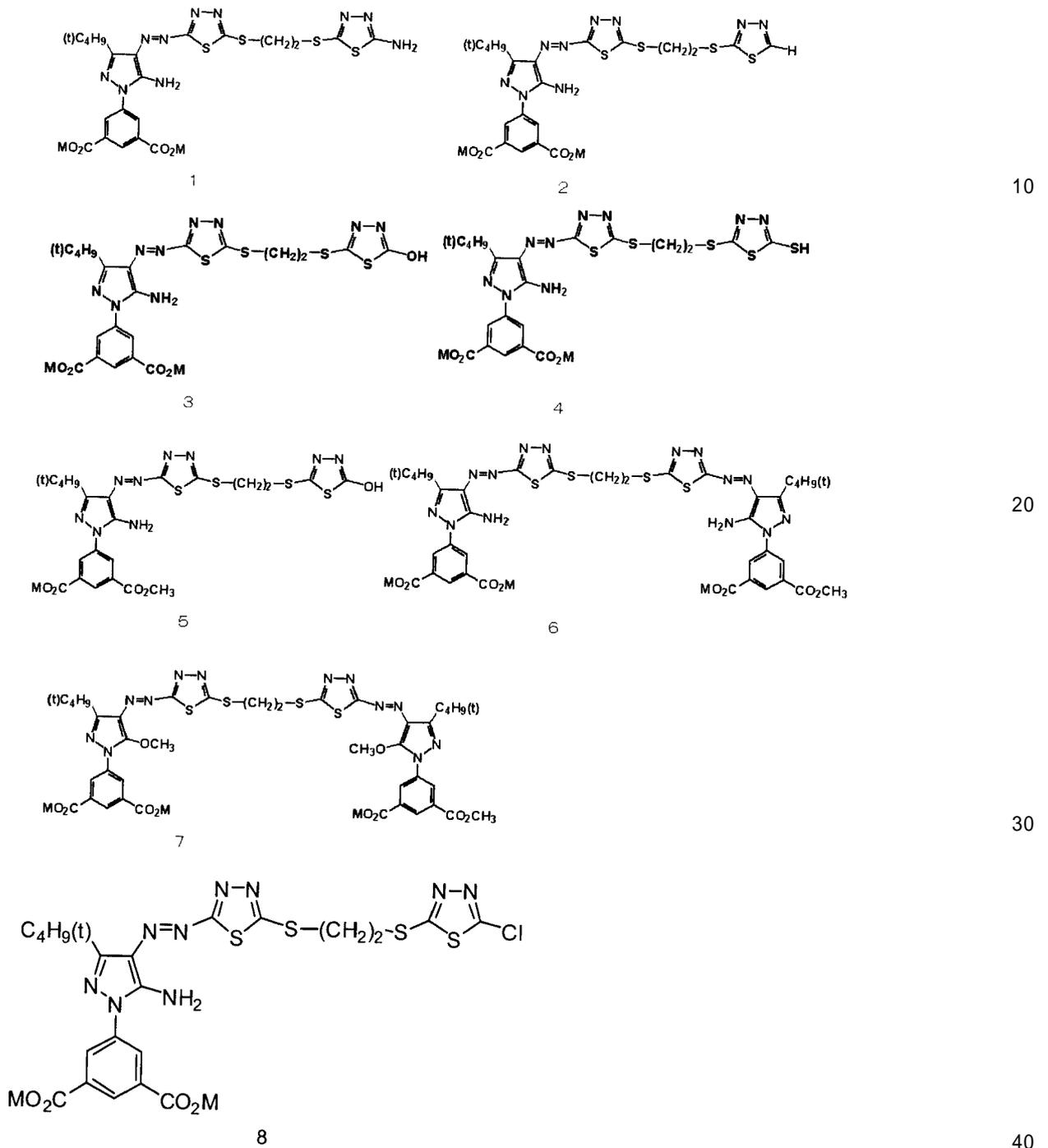
一般式 ( Y ) 中、M はそれぞれ独立に水素原子又はカチオンを表し、M がカチオンを表す場合は、Li<sup>+</sup> イオン、Na<sup>+</sup> イオン、K<sup>+</sup> イオン又は NH<sub>4</sub><sup>+</sup> イオンを表す。

10

20

## 【化 2】

群A :



群 A 中、M はそれぞれ独立に水素原子又はカチオンを表し、M がカチオンを表す場合は  $\text{Li}^+$  イオン、 $\text{Na}^+$  イオン、 $\text{K}^+$  イオン又は  $\text{NH}_4^+$  イオンを表す。

## 【請求項 2】

前記群 A より選択される化合物が、1、2、3 及び 8 から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載のインク組成物。

## 【請求項 3】

前記一般式 (Y) で表される化合物において、M の主成分が  $\text{K}^+$  イオンであり、群 A より選択される化合物において、M の主成分が  $\text{K}^+$  イオンである請求項 1 又は 2 に記載のインク組成物。

## 【請求項 4】

前記一般式 ( Y ) で表される化合物及び群 A より選択される化合物における M が全て K<sup>+</sup> イオンである請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のインク組成物。

## 【請求項 5】

前記第 2 の色材のインク組成物中における含有量 ( 質量 % ) が、前記第 1 の色材のインク組成物中における含有量 ( 質量 % ) に対して、質量比率で、0.001 以上 0.2 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のインク組成物。

## 【請求項 6】

前記第 2 の色材のインク組成物中における含有量が、インク組成物全質量に対して、0.01 ~ 1.1 質量 % 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。

10

## 【請求項 7】

前記一般式 ( Y ) で表される第 1 の色材の含有量が、インク組成物全質量に対して、0.1 ~ 20 質量 % 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。

## 【請求項 8】

前記インク組成物中の水混和性有機溶剤の含有量が、インク組成物全質量に対して、5 ~ 50 質量 % 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。

## 【請求項 9】

前記水混和性有機溶剤が多価アルコール類を含む請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のインク組成物。

## 【請求項 10】

前記水混和性有機溶剤が更にグリコール誘導体を含む混合溶剤である請求項 9 に記載のインク組成物。

20

## 【請求項 11】

前記多価アルコールとしてグリセリンを含む請求項 9 又は 10 に記載のインク組成物。

## 【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載のインク組成物を含有するインクジェット記録用インク。

## 【請求項 13】

請求項 12 に記載のインクジェット記録用インクを用いるインクジェット記録方法。

## 【請求項 14】

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受像材料にインク滴を記録信号に応じて吐出させ、受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法であって、インク滴が請求項 12 に記載のインクジェット記録用インクからなるインクジェット記録方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、貯蔵安定性に優れ、得られる画像の印刷濃度が十分に濃く、にじみや色移りも抑制されたインク組成物、インクジェット記録用インク、及び該インクを用いたインクジェット記録方法に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

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、 piezo 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。

50

## 【 0 0 0 3 】

これらのインクジェット記録用インクに用いられる色素に対しては、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、更には、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色素を捜し求めることは、極めて難しい。

## 【 0 0 0 4 】

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色素は、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。

これまでの研究により、インクジェット記録用インクの性能の改善が行われてきている。特許文献1には、特定のピラゾリルアゾ色素により、インクジェット記録用インクに要求される良好な色相と堅牢性の高さを両立できることが開示されている。

特許文献2には、色再現性、色濃度、耐光性、耐オゾン性に優れるインク組成物として、maxが異なる2種以上のイエロー染料を含むインク組成物が記載されている。

## 【 0 0 0 5 】

また、特許文献3には、特定の染料と水混和性有機溶剤とを用いた、光・熱・オゾンガスに対する堅牢性が高く、長期間、あるいは過酷な条件下に経時したインクでも吐出安定性が高い優れたインクジェット用インクが記載されている。

一方、特許文献4には、特定の有機溶剤を用いることで、堅牢性に加え耐固着性や吐出安定性を改善したインクが記載されている。

また、特許文献5には、長期間放置しても色材の析出や固化が起こりにくく、低温低湿の環境下だけでなく、高温低湿の環境下での間欠吐出安定性にも優れたインクジェット用インクが記載されている。

しかしながら、インクジェット記録用のコーティング等を施されていない普通紙に対する印刷濃度を更に濃くすることが求められていた。また、にじみや色移りの防止についても更に改善が求められていた。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開2004-83903号公報

【 特許文献 2 】 特開2005-264085号公報

【 特許文献 3 】 特許第4424894号公報

【 特許文献 4 】 特開2009-256599号公報

【 特許文献 5 】 特開2009-293012号公報

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 7 】

従って、本発明が解決しようとする課題は、貯蔵安定性に優れ、普通紙に対する印刷濃度(光学濃度:OD)が十分に高く、にじみや色移りも抑制され、更に、得られる画像の堅牢性にも優れたインク組成物、該インク組成物を用いたインクジェット記録用インク、及び該インクジェット記録用インクを用いたインクジェット記録方法を提供することである。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 8 】

上記課題は、以下の方法により解決された。即ち、本発明によれば下記のインク組成物、インクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法が提供される。

【 0 0 0 9 】

〔 1 〕

少なくとも、第 1 の色材、第 2 の色材及び水混和性有機溶剤を含有するインク組成物であって、

前記第 1 の色材が下記一般式 ( Y ) で表される化合物であり、

前記第 2 の色材が下記群 A から選択される少なくとも 1 種の化合物であり、

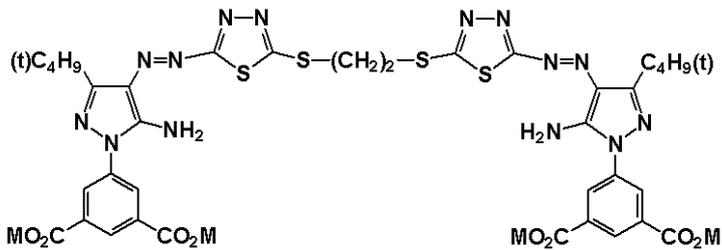
前記第 2 の色材のインク組成物中における含有量 ( 質量 % ) が、前記第 1 の色材のインク組成物中における含有量 ( 質量 % ) に対して、質量比率で 0 . 0 0 1 以上 1 . 0 以下であり、

前記水混和性有機溶剤として、25 における前記第 1 の色材の溶解度が 10 ( g / 100 g 溶剤 ) 以下となる水混和性有機溶剤を少なくとも 1 種含有するインク組成物。

10

一般式 ( Y )

【 化 1 】

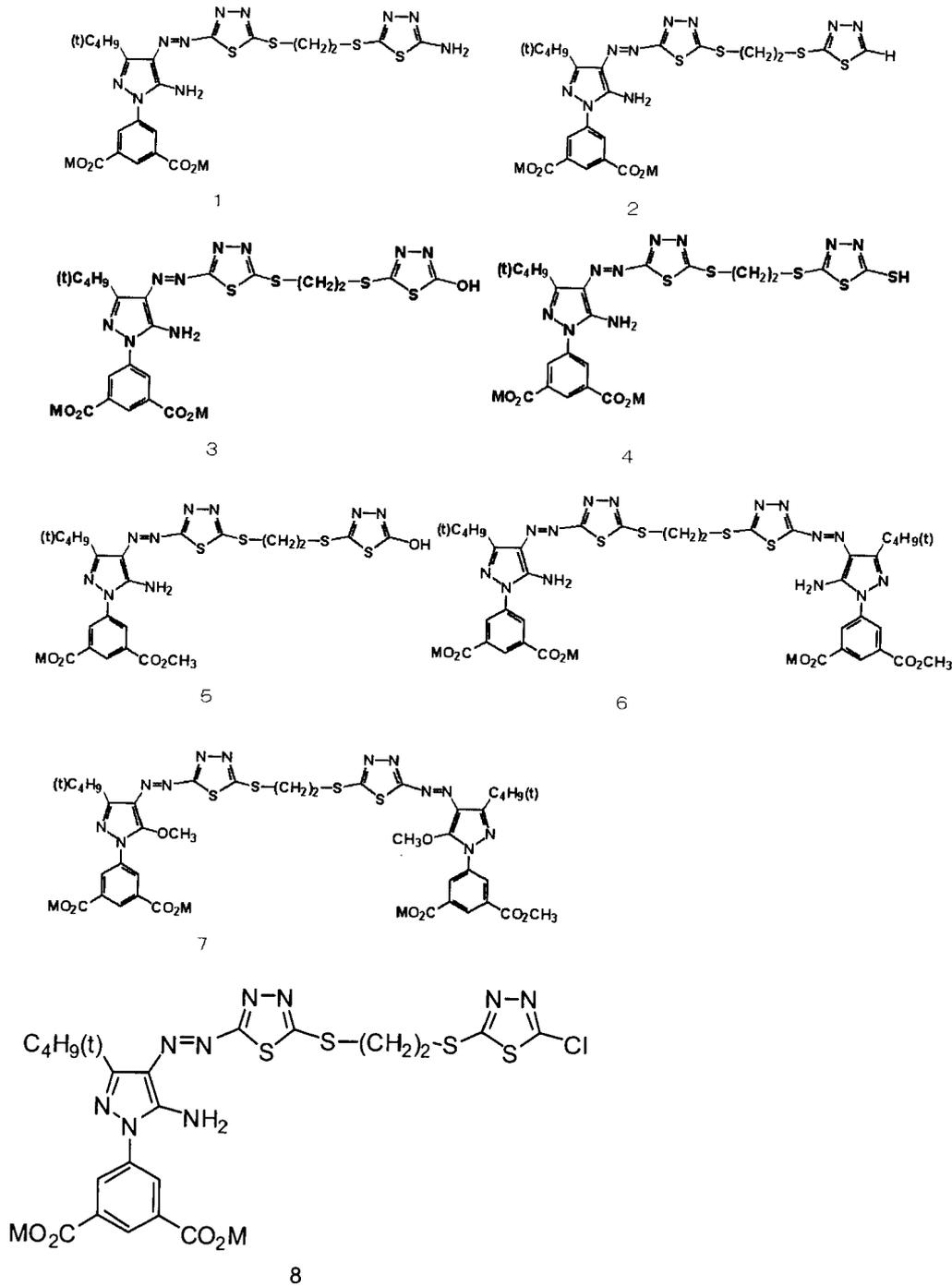


20

一般式 ( Y ) 中、M はそれぞれ独立に水素原子又はカチオンを表し、M がカチオンを表す場合は、Li<sup>+</sup> イオン、Na<sup>+</sup> イオン、K<sup>+</sup> イオン又は NH<sub>4</sub><sup>+</sup> イオンを表す。

## 【化 2】

群 A :



10

20

30

40

群 A 中、M はそれぞれ独立に水素原子又はカチオンを表し、M がカチオンを表す場合は  $\text{Li}^+$  イオン、 $\text{Na}^+$  イオン、 $\text{K}^+$  イオン又は  $\text{NH}_4^+$  イオンを表す。

〔 2 〕

前記群 A より選択される化合物が、1、2、3 及び 8 から選ばれる少なくとも 1 種である上記〔 1 〕に記載のインク組成物。

〔 3 〕

前記一般式 ( Y ) で表される化合物において、M の主成分が  $\text{K}^+$  イオンであり、群 A より選択される化合物において、M の主成分が  $\text{K}^+$  イオンである上記〔 1 〕又は〔 2 〕に記載のインク組成物。

〔 4 〕

50

前記一般式 ( Y ) で表される化合物及び群 A より選択される化合物における M が全て K<sup>+</sup> イオンである上記〔 1 〕～〔 3 〕のいずれか一項に記載のインク組成物。

〔 5 〕

前記第 2 の色材のインク組成物中における含有量 ( 質量 % ) が、前記第 1 の色材のインク組成物中における含有量 ( 質量 % ) に対して、質量比率で、0.001 以上 0.2 以下である上記〔 1 〕～〔 4 〕のいずれか一項に記載のインク組成物。

〔 6 〕

前記第 2 の色材のインク組成物中における含有量が、インク組成物全質量に対して、0.01 ~ 1.1 質量 % である上記〔 1 〕～〔 5 〕のいずれか一項に記載のインク組成物。

〔 7 〕

前記一般式 ( Y ) で表される第 1 の色材の含有量が、インク組成物全質量に対して、0.1 ~ 20 質量 % である上記〔 1 〕～〔 6 〕のいずれか一項に記載のインク組成物。

〔 8 〕

前記インクジェット記録用インク組成物中の水混和性有機溶剤の含有量が、インク組成物全質量に対して 5 ~ 50 質量 % である上記〔 1 〕～〔 7 〕のいずれか一項に記載のインク組成物。

〔 9 〕

前記水混和性有機溶剤が多価アルコール類を含む上記〔 1 〕～〔 8 〕のいずれか一項に記載のインク組成物。

〔 10 〕

前記水混和性有機溶剤が更にグリコール誘導体を含む混合溶剤である上記〔 9 〕に記載のインク組成物。

〔 11 〕

前記多価アルコールとしてグリセリンを含む上記〔 9 〕又は〔 10 〕に記載のインク組成物。

〔 12 〕

上記〔 1 〕～〔 11 〕のいずれか一項に記載のインク組成物を含有するインクジェット記録用インク。

〔 13 〕

上記〔 12 〕に記載のインクジェット記録用インクを用いるインクジェット記録方法。

〔 14 〕

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受像材料にインク滴を記録信号に応じて吐出させ、受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法であって、インク滴が上記〔 12 〕に記載のインクジェット記録用インクからなるインクジェット記録方法。

【発明の効果】

【 0010 】

本発明によれば、貯蔵安定性に優れ、普通紙に対する印刷濃度が十分に高く、にじみや色移りも抑制することが可能で、更に、得られる画像の堅牢性にも優れたインク組成物、インクジェット記録用インク及び該インクジェット記録用インクを用いたインクジェット記録方法が提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0011 】

以下、本発明について詳細に説明する。

以下の記載において、第 1 の色材である、一般式 ( Y ) で表される化合物、及び式 ( Y - 1 ) で表される化合物は、それぞれ「一般式 ( Y ) の化合物」、及び「式 ( Y - 1 ) の化合物」と省略して記載することがある。また、第 2 の色材である、群 A から選択される少なくとも 1 種の化合物は、「群 A の化合物」と省略して記載することがある。

【 0012 】

本発明のインクジェット記録用インクは、少なくとも、第 1 の色材、第 2 の色材及び水

10

20

30

40

50

混和性有機溶剤を含有するインク組成物であって、

前記第 1 の色材が下記一般式 ( Y ) で表される化合物 ( 以下、一般式 ( Y ) で表される化合物を「アゾ染料」と表記する場合がある ) であり、

前記第 2 の色材が下記群 A から選択される少なくとも 1 種の化合物であり、

前記第 2 の色材のインク組成物中における含有量 ( 質量 % ) が、前記第 1 の色材のインク組成物中における含有量 ( 質量 % ) に対して、質量比率で 0 . 0 0 1 以上 1 . 0 以下であり、

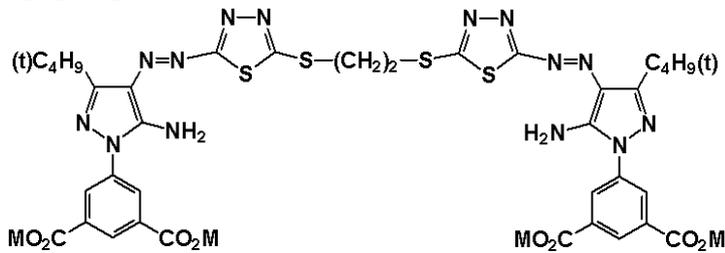
前記水混和性有機溶剤として、25 における前記第 1 の色材の溶解度が 10 ( g / 100 g 溶剤 ) 以下となる水混和性有機溶剤を少なくとも 1 種含有する。

一般式 ( Y )

10

【 0 0 1 3 】

【 化 3 】



【 0 0 1 4 】

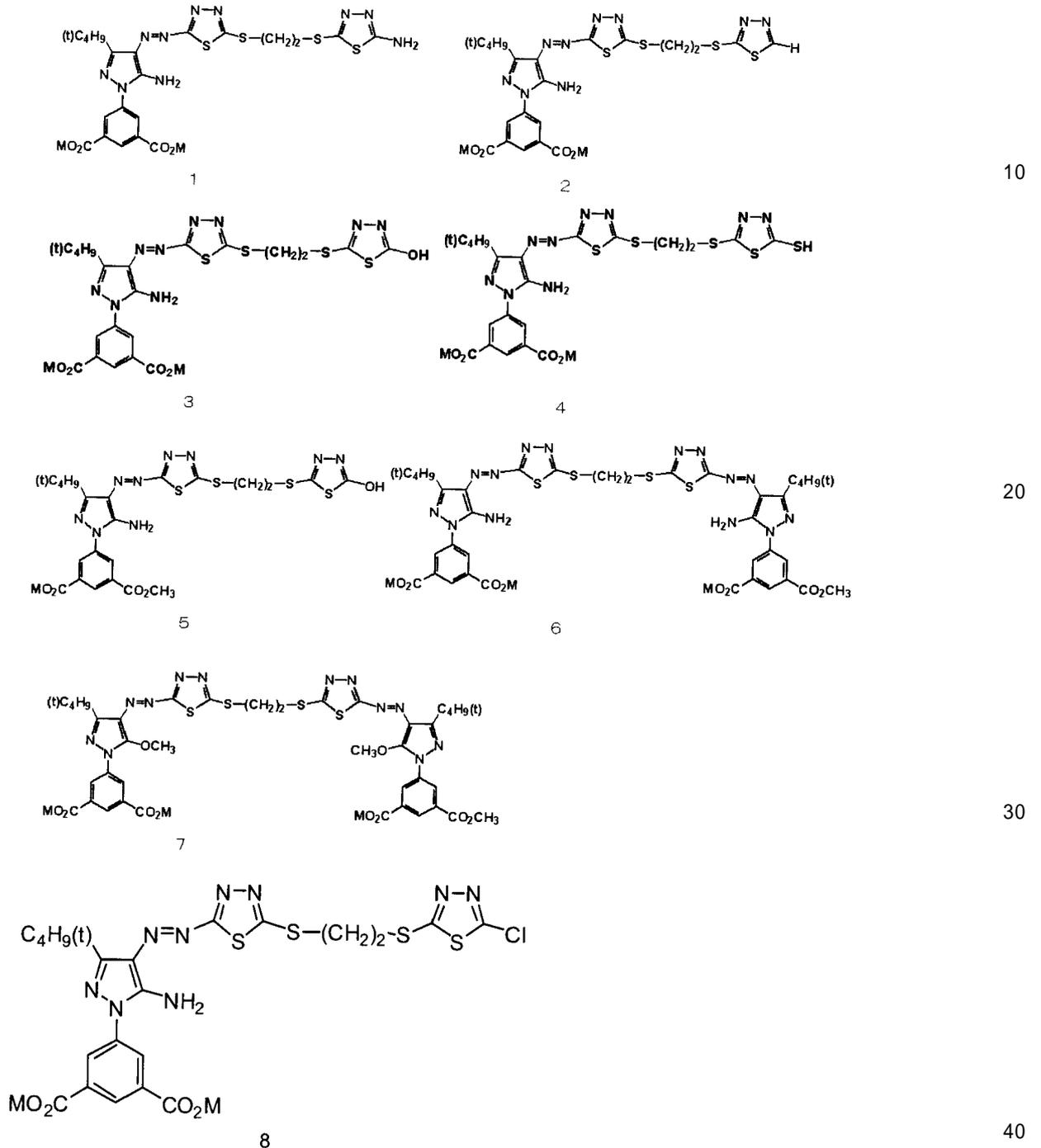
20

一般式 ( Y ) 中、M はそれぞれ独立に水素原子又はカチオンを表し、M がカチオンを表す場合は  $Li^+$  イオン、 $Na^+$  イオン、 $K^+$  イオン又は  $NH_4^+$  イオンを表す。

【 0 0 1 5 】

## 【化4】

群A:



## 【0016】

群A中、Mはそれぞれ独立に水素原子又はカチオンを表し、Mがカチオンを表す場合はLi<sup>+</sup>イオン、Na<sup>+</sup>イオン、K<sup>+</sup>イオン又はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンを表す。

## 【0017】

本発明においては特に、第1の色材として、下記式(Y-1)で表される化合物を用い、かつ、第2の色材として、上記群Aにおける化合物1, 2, 3, 5, 6又は8を用いることが好ましく、特に1, 2, 3, 6又は8を用いることがより好ましく、1, 2, 3又は8を用いることが更に好ましい。

## 【0018】

インクが、第1の色材として一般式(Y)で表される化合物を含有し、第2の色材として群Aから選択される少なくとも1種の化合物を特定の量含有し、更に前記第1の色材の溶解度が特定の値以下の(第1の色材が溶解しづらい)水混和性有機溶剤を少なくとも1種含有することにより、普通紙に対しても十分な濃度で印刷することができ、更ににじみや色移りも抑制することができる。

これは、一般式(Y)で表される化合物(染料)が溶解しづらい水混和性有機溶剤を用いることにより、インクが紙へ浸透した場合に紙繊維が比較的親水性であるため繊維への染料の吸着がより促進され、かつ染料が繊維上で不溶化しやすくなるため、紙表面での染料の固定ができるため十分な濃度が得られるもの推定している。また、染料周辺に存在する溶剤が染料の移動をし難くさせ、にじみにくく色移りも抑制されるものと推定している。

10

一方、染料が溶剤に溶解しづらい場合、染料が析出し貯蔵安定性が低下する場面があるが、第2の色材を加えることによって染料析出を抑制し、貯蔵安定性を向上することが見出された。

更に、上記の構成により、色調や耐光性を含めた画像堅牢性が予想外に向上することが見出された。

【0019】

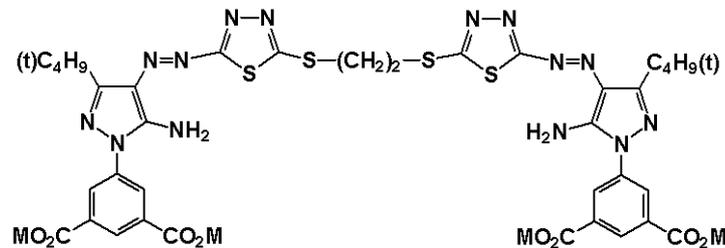
(第1の色材)  
本発明のインク組成物において使用する第1の色材は、一般式(Y)で表される化合物で、該化合物は、アゾ染料(イエロー染料)で、典型的には水溶性染料である。以下に、一般式(Y)で表されるアゾ染料について説明する。

20

一般式(Y)

【0020】

【化5】



30

【0021】

一般式(Y)中、Mはそれぞれ独立に水素原子又はカチオンを表し、Mがカチオンを表す場合は、Li<sup>+</sup>イオン、Na<sup>+</sup>イオン、K<sup>+</sup>イオン、又はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンを表す。

【0022】

Mは、水素原子又はカチオンを表し、Mがカチオンを表す場合は、Li<sup>+</sup>イオン、Na<sup>+</sup>イオン、K<sup>+</sup>イオン、又はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンを表す。Mは、Na<sup>+</sup>イオン、K<sup>+</sup>イオン又はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンが好ましく、Na<sup>+</sup>イオン、K<sup>+</sup>イオンがより好ましく、K<sup>+</sup>イオンが最も好ましい。一般式(Y)で表される染料において、Mの主成分であるカウンターカチオンがK<sup>+</sup>イオンであることが好ましく、全てのMがK<sup>+</sup>イオンであることがより好ましい。ここで、カウンターカチオンMの主成分とは、全カウンターカチオンM中、80%以上(好ましくは90%以上)を占めるイオンを意味する。

40

一般式(Y)で表される化合物のイオン性親水性基のカウンターカチオンMの主成分がK<sup>+</sup>イオンであれば、インク溶液中の溶解性が高くなり、塩の形成・析出を抑制しインク溶液の貯蔵安定性を大幅に向上することができるためである。

【0023】

一般式(Y)で表される染料は複数種類のMが存在する混合塩の状態であってもよい。混合塩である場合、インク中に含まれる一般式(Y)で表される染料が有するMのうち、モル分率で好ましくは50~100%、より好ましくは60~100%、更に好ましくは80~100%、その中でも特に90~100%のMがK<sup>+</sup>イオンであることが好ましい。K<sup>+</sup>イオン以外のMとしては、Na<sup>+</sup>イオン、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンが好ましく、Na<sup>+</sup>イオ

50

ンがより好ましい。

K<sup>+</sup>イオンとNa<sup>+</sup>イオンとの混合塩は、紙への浸透性とインク液の安定性のバランスを取る上で好ましい。

【0024】

また、混合塩ではなく、インク中に含まれる全ての一般式(Y)で表される染料のMがK<sup>+</sup>イオンであることも好ましい。全てのMがK<sup>+</sup>イオンであることにより、水溶液又はインク溶液中に溶解した分子分散状態において、イオン性親水性基であるカルボキシ基又はその塩(-CO<sub>2</sub>M)が解離して-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>とK<sup>+</sup>にイオン化した状態でカチオン種が交換することにより、より水溶液又はインク溶液に対して溶解性の低い塩の状態を形成して着色剤の塩の状態を析出することを抑制し易いといった効果が得られるためである。全

10

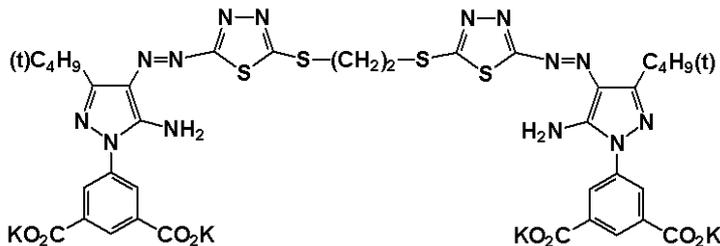
てがK<sup>+</sup>イオンの場合には、インク液の物性を制御するための添加剤の種類を減らすことができ、またインク保存時の環境の影響を受けにくくすることができる。

上記一般式(Y)の化合物の中でも特に、下記式(Y-1)の化合物を使用することが好ましい。

式(Y-1)

【0025】

【化6】



20

【0026】

一般式(Y)及び式(Y-1)で表される染料は、一般的な合成法で合成することが可能であり、例えば特開2004-083903の[0066]及び[0067]の記載の方法と同様に合成することができる。

【0027】

当該染料を使用することで、普通紙に対しても印刷濃度の高いインクが得られ、また、画像のにじみや色移りも抑制することができる。また良好な色相や色濃度を有する品質とすることができる。更に、一般的なアゾ染料に比して、光、熱、空気、水、薬品等に対する堅牢性に優れるため、インク及び記録画像の保存安定性に寄与する。

30

【0028】

(第2の色材)

〔群A〕

本発明のインク組成物は、第1の色材として使用する上記で説明した前記一般式(Y)の化合物又は前記式(Y-1)の化合物に加えて、印画物のにじみや色移りを抑制し、かつ、インク組成物の貯蔵安定性(インクの保存安定性など)、インクの印刷濃度、印画物の画像堅牢性を向上させる観点から、第2の色材を含有してなることが必要である。本発明では、第2の色材として、下記群Aから選択される少なくとも1種の化合物を用いる。下記群Aから選択される少なくとも1種の化合物の中でも、特に群Aにおける化合物1, 2, 3, 5, 6又は8が好ましく、特に1, 2, 3, 6又は8がより好ましく、1, 2, 3又は8が更に好ましい。

40

【0029】

本発明においては、第2の色材として、群Aから選択される少なくとも1種の化合物は、単独でも、又は複数を組み合わせて使用してもよい。本発明においては、第2の色材として、1と2と3及び8を組み合わせて使用することが好ましい。この1, 2, 3及び8の組み合わせた上で、更に5又は6を併用、又は5及び6を併用してもよい。

【0030】

50

また、下記群 A から選択される少なくとも 1 種の化合物は、前記一般式 ( Y ) の化合物と組み合わせて用いることで相乗効果が発揮され、以下のような効果を得ることができる。すなわち、これらの色材を含有させることで、高い着色力を有し、印刷濃度が高いイエローインク組成物とすることができるだけでなく、更に耐光性に優れた画像を与え、加えて、インク供給経路の目詰まり防止や保存安定性を十分満足させることができる。以下、これらの一般式について説明する。

【 0 0 3 1 】



$H_4^+$  イオン、が好ましく、更に  $Na^+$  イオン、 $K^+$  イオンが好ましく、 $K^+$  イオンがより好ましい。群 A から選択される少なくとも 1 種の化合物において、カウンターカチオン M の主成分が  $K^+$  イオンであることが好ましく、全ての M が  $K^+$  イオンであることがより好ましい。

#### 【0033】

群 A から選択される少なくとも 1 種の化合物は複数種類の M が存在する混合塩の状態であってもよい。混合塩である場合、インク組成物中に含まれる群 A から選択される化合物が有する M のうち、モル分率で好ましくは 50 ~ 100 %、更に好ましくは 80 ~ 100 %、より好ましくは 90 ~ 100 % の M が  $K^+$  イオンであることが好ましい。 $K^+$  イオン以外の M としては、 $Na^+$  イオン、 $NH_4^+$  イオンが好ましく、 $Na^+$  イオンがより好ましい。

10

#### 【0034】

また、混合塩ではなく、インク組成物中に含まれる全ての群 A から選択される化合物の M が  $K^+$  であることが特に好ましい。全ての M が  $K^+$  イオンであることにより、水溶液又はインク溶液中に溶解した分子分散状態において、イオン性親水性基であるカルボキシ基又はその塩 ( $-CO_2M$ ) が解離して  $-CO_2^-$  と  $M^+$  にイオン化した状態でカチオン種が交換することにより、より水溶液又はインク溶液に対して溶解性の低い塩の状態を形成して着色剤の塩の状態を析出することを抑制し易いといった効果が得られるためである。

群 A から選択される化合物は、一般的な合成法で合成することが可能であり、例えば特開 2004-083903 公報中に記載のジアゾ成分及びカップリング成分を変更、種々組み合わせることで一般式 (Y) 又は式 (Y-1) と同様に合成することができる。

20

#### 【0035】

本発明においては、一般式 (Y) で表される化合物において、カウンターカチオン M の主成分が  $K^+$  イオンであり、群 A より選択される化合物においても、カウンターカチオン M の主成分が  $K^+$  イオンであることが好ましい。ここで、カウンターカチオン M の主成分とは、全カウンターカチオン M 中、80 % 以上を占めるイオン、好ましくは 90 % 以上を占めるイオンを意味する。

一般式 (Y) で表される化合物及び群 A より選択される化合物のイオン性親水性基のカウンターカチオン M の主成分が  $K^+$  イオンであれば、インク組成物中の溶解性が高くなり、塩の形成・析出を抑制しインク組成物の貯蔵安定性を大幅に向上することができるため

30

である。また、一般式 (Y) で表される化合物及び群 A より選択される化合物における M が全て  $K^+$  イオンであることがより好ましい。これによりインク組成物の貯蔵安定性を大幅に向上することができるためである。

#### 【0036】

##### 〔色材の含有量〕

本発明のインク組成物は、インク原料として、着色剤 (第 1 の色材、第 2 の色材、及び必要に応じて他の色材 (染料、顔料等)) を高い濃度で含む濃厚水溶液とすることができる。濃厚水溶液の着色剤濃度は 20 質量 % 以下、15 質量 % 以下、好ましくは 12 質量 % 以下であることが染料の経時安定性、取り扱いの容易さ (粘度) の点で好ましく、染料の経時安定性の向上や輸送コストの抑制の観点から、8 質量 % 以上の濃度であることが好ましい。

40

また、本発明のインク組成物は、インクジェット用インクとすることもできる。インクジェット用インクの着色剤濃度はインク粘度や、印画物の濃度の点で、1 ~ 12 質量 % が好ましく、2 ~ 8 質量 % がより好ましく、3 ~ 6 質量 % が特に好ましい。

#### 【0037】

インク組成物中の第 1 の色材 [一般式 (Y) の化合物、好ましくは式 (Y-1) の化合物] の含有量 (質量 %) は、インク組成物全量に対し、好ましくは 0.1 ~ 20 質量 % であり、より好ましくは 0.5 ~ 15 質量 % であり、更に好ましくは 1.0 ~ 10 質量 % である。

50

また、インク組成物中の第2の色材〔群Aから選択される少なくとも1種の化合物〕の含有量は、以下のようにすることが好ましい。すなわち、第2の色材の含有量（質量％）は、インク組成物全量に対して、0.001～2.0質量％であることが好ましく、0.005～1.5質量％であることがより好ましく、0.01～1.1質量％であることが更に好ましく、0.05質量～0.8質量％であることが特に好ましい。

【0038】

なお、この場合の第2の色材の含有量は、他の色材との関連において、下記のようにすることが、より好ましい。群Aから選択される少なくとも1種の化合物のいずれかを単独で用いる場合はその含有量が、また、これらから選ばれる2種以上を併用する場合はその合計含有量が、それぞれ上記の範囲を満足するように構成することが好ましい。第1の色材及び/又は第2の色材の含有量を上記範囲とすることで、印画物のにじみや色移りを抑制し、画像の耐光性と色調を満足させるだけでなく、保存安定性や記録耐久性といった、インク組成物を用いたインクの信頼性の点も満足させることが可能となる。

10

【0039】

群A中の化合物1は、インク組成物全質量を基準として、0.001～1.0質量％含まれることが好ましく、0.01～1.0質量％含まれることがより好ましい。

群A中の化合物2は、インク組成物全質量を基準として、0.003～3.0質量％含まれることが好ましく、0.1～3.0質量％含まれることがより好ましい。

群A中の化合物3は、インク組成物全質量を基準として、0.001～1.0質量％含まれることが好ましく、0.01～1.0質量％含まれることがより好ましい。

20

群A中の化合物4は、インク組成物全質量を基準として、0.0～0.5質量％含まれることが好ましい。

群A中の化合物5は、インク組成物全質量を基準として、0.0～0.5質量％含まれることが好ましい。

群A中の化合物6は、インク組成物全質量を基準として、0.0～0.5質量％含まれることが好ましい。

群A中の化合物7は、インク組成物全質量を基準として、0.0～0.5質量％含まれることが好ましい。

群A中の化合物8は、インク組成物全質量を基準として、0.002～2.0質量％含まれることが好ましく、0.05～2.0質量％含まれることがより好ましい。

30

【0040】

インク組成物全質量を基準とした、第2の色材の含有量（質量％）は、第1の色材の含有量（質量％）に対して、質量比率で、 $(\text{第2の色材} / \text{第1の色材}) = 0.001$ 以上1.0以下であることが必要である。本発明においては更に、第2の色材の含有量（質量％）は、第1の色材の含有量（質量％）に対して、質量比率で、 $(\text{第2の色材} / \text{第1の色材}) = 0.001$ 以上0.3以下であることが好ましい。

第2の色材の含有量の質量比率を上記範囲となるように構成することで、第1の色材が有する溶解性・耐光性と第2の色材が有する溶解性・耐光性との組み合わせから予測される性能をはるかに上回る高いレベルの耐光性を有する画像を形成することができる。また、より好ましい色調の画像を得ることができる。第2の色材の含有量（質量％）は、第1の色材の含有量（質量％）に対して、質量比率で、 $(\text{第2の色材} / \text{第1の色材}) = 0.001$ 以上0.2以下であることがより好ましく、0.01以上0.2以下であることが更に好ましく、0.02以上0.12以下であることがより更に好ましい。色材の含有量の質量比率をこの範囲とすることで、上記の含有量の質量比率においても特に高いレベルの耐光性を有する画像を形成することができる。更には特に好ましい色調の画像を得ることができ、加えて、インクとしての信頼性も十分に満足することが可能となる。

40

【0041】

第1の色材と第2の色材とを特定の質量比率で用いることで、相乗効果が発揮され、予測を上回るインクの貯蔵安定性付与と印画物の画像堅牢化を両立できる理由を本発明者らは以下のように推測している。第1の色材は、もともと水性媒体に対する溶解性が低い傾

50

向があるため、これらの化合物を含有するインク組成物を用いたインクを記録媒体に付与すると、その直後から速やかに色材の会合や凝集が起こる。会合や凝集は、画像を形成している記録媒体上の色材の堅牢性を向上させる傾向がある。しかし、その一方で、過度の会合や凝集は、水溶液及びインク溶液への溶解性を低下させる場合がある。これに対し、第1の色材と第2の色材とを共存させることで、記録媒体上で、第1の色材が耐光性に関して最適な会合や凝集の状態を形成し、これにより、画像の耐光性が向上したものと考えられる。

#### 【0042】

また、第1の色材と第2の色材とを特定の質量比率で用いることで、相乗効果が発揮され、インク組成物を用いたインクの信頼性が達成される理由を本発明者らは以下のように推測している。上記で述べた通り、インク中には、インクカートリッジやインク供給経路を構成する部材から溶出したと考えられる不純物が混入し、インク供給経路の目詰まりやインク供給特性の低下、インク保存安定性の低下の原因となる場合がある。本発明者らは検討の結果、第一の色材構造に類似の第二の色材をインク中に共存させることにより、インクの着色力を低下させることなく、第一の色材の結晶化抑制を付与することができ、インクの貯蔵安定性を大幅に向上させることができたと考えている。つまり、色材として第1の色材のみを使用することでは達成が困難であったインクの信頼性に関して、第2の色材を併用することにより、予想を上回る効果が得られ、十分な信頼性を達成することができるのである。

#### 【0043】

また、インク組成物中の第1の色材と、第2の色材との含有量の合計（質量%）が、インク組成物全質量を基準として、1.00質量%以上24.00質量%以下であることが好ましく、2.00質量%以上18.00質量%以下であることがより好ましく、特に3.00質量%以上12.00質量%以下であることが好ましい。含有量の合計が1.00質量%以上であれば、耐光性及び発色性が十分に得られ、含有量の合計が24.00質量%以下であれば、インク中に不溶物の析出等が無くインクジェット吐出特性に優れる。

#### 【0044】

なお、本発明のインク組成物がインクジェット記録用インクのイエローインクである場合、イエローインクとして好ましい色調とは、以下の二つのことを意味する。すなわち、イエローインクのみを用いて形成した画像が赤味や緑味を帯びていないことを意味する。更に、これに加えて、イエローインクを用いて形成する2次色の画像、つまりレッドやグリーン画像を形成する際に、レッド及びグリーンの色再現範囲をいずれも大きく損失することがない色調を有することを意味する。

#### 【0045】

（インク組成物）

本発明のインク組成物（本発明のインクともいう）は、前記一般式（Y）で表される染料（第1の色材）と、前記第2の色材とを、例えば、水混和性有機溶剤を含む水性媒体中に含有させてなる。

本発明のインク組成物は、インクジェット記録用インクとして用いられることが好ましい。すなわち、本発明は本発明のインク組成物を含有するインクジェット記録用インクにも関する。

本発明のインクジェット記録用インクは、インクジェット記録用インクの前液（前述の濃厚水溶液）を水等により希釈して調整することができる。本発明のインク組成物が含有していてもよい後述の成分を同様に含ませることができる。

#### 【0046】

本発明に用いられる上記イエロー染料は、優れたオゾンガスに対する強制褪色速度定数を有する。オゾンガスに対する強制褪色速度定数の測定は、当該インクのみを反射型受像媒体に印画して得られた画像の該インクの主分光吸収領域の色であってステータスAのフィルターを通して測定した反射濃度が0.90～1.10の濃度の着色領域を初期濃度点として選択し、この初期濃度を開始濃度（＝100%）とする。この画像を5mg/Lの

10

20

30

40

50

オゾン濃度を常時維持するオゾン褪色試験機を用いて褪色させ、その濃度が初期濃度の80%となるまでの時間を測定し、この時間の逆数 $[\text{hour}^{-1}]$ を求め、褪色濃度と時間関係が一次反応の速度式に従うとの仮定のもとに、褪色反応速度定数とする。したがって、求められる褪色速度定数は当該インクによって印画された着色領域の褪色速度定数であるが、本明細書では、この値をインクの褪色速度定数として用いる。

【0047】

試験用の印画パッチは、JISコード2223の黒四角記号を印字したパッチ、マクベスチャートの階段状カラーパッチ、そのほか測定面積が得られる任意の階段濃度パッチを用いることができる。

【0048】

測定用に印画される反射画像（階段状カラーパッチ）の反射濃度は、国際規格ISO 5-4（反射濃度の幾何条件）を満たした濃度計によりステータスAフィルターを透した測定光で求められた濃度である。

【0049】

オゾンガスに対する強制褪色速度定数測定用の試験チャンバーには、内部のオゾンガス濃度を定常的に5mg/Lに維持可能なオゾン発生装置（例えば乾燥空気に交流電圧を印可する高圧放電方式）が設けられ、曝気温度は25℃に調節される。

【0050】

なお、この強制褪色速度定数は、光化学スモッグ、自動車排気、家具の塗装面や絨毯などからの有機蒸気、明室の額縁内の発生ガスなどの環境中の酸化性雰囲気による酸化の受け易さの指標であって、オゾンガスによってこれらの酸化性雰囲気を代表させた指標である。

【0051】

本発明のインク組成物（好ましくはインクジェット記録用インク）には、前記一般式（Y）で表される水溶性アゾ染料とともに色調を整えるためや性能のバランスをとるために他の染料を併用してもよい。また、フルカラーの画像を得る目的で、本発明のインク組成物とともに他の染料や色素を含むインクを併用してもよい。

併用することが出来る染料や色素の例としては以下を挙げるることができる。

【0052】

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若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よく、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、更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。

【0053】

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若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、キサントゲ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よく、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

10

20

30

40

50

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、更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。

【0054】

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、オキソノール染料、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、キサントゲ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若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よく、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、更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

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できる。

【0055】

水溶性染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料等が挙げられる。好ましいものとしては、

C . I . ダイレクトレッド 2、4、9、23、26、31、39、62、63、72、75、76、79、80、81、83、84、89、92、95、111、173、184、207、211、212、214、218、21、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243、247

20

C . I . ダイレクトバイオレット 7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100、101

C . I . ダイレクトイエロー 8、9、11、12、27、28、29、33、35、39、41、44、50、53、58、59、68、86、87、93、95、96、98、100、106、108、109、110、130、132、142、144、161、163

C . I . ダイレクトブルー 1、10、15、22、25、55、67、68、71、76、77、78、80、84、86、87、90、98、106、108、109、151、156、158、159、160、168、189、192、193、194、199、200、201、202、203、207、211、213、214、218、225、229、236、237、244、248、249、251、252、264、270、280、288、289、291

30

C . I . ダイレクトブラック 9、17、19、22、32、51、56、62、69、77、80、91、94、97、108、112、113、114、117、118、121、122、125、132、146、154、166、168、173、199

C . I . アシッドレッド 35、42、52、57、62、80、82、111、114、118、119、127、128、131、143、151、154、158、249、254、257、261、263、266、289、299、301、305、336、337、361、396、397

40

C . I . アシッドバイオレット 5、34、43、47、48、90、103、126

C . I . アシッドイエロー 17、19、23、25、39、40、42、44、49、50、61、64、76、79、110、127、135、143、151、159、169、174、190、195、196、197、199、218、219、222、227

C . I . アシッドブルー 9、25、40、41、62、72、76、78、80、82、92、106、112、113、120、127：1、129、138、143、175、181、205、207、220、221、230、232、247、258、260、264、271、277、278、279、280、288、290、326 C . I . アシッドブラック 7、24、29、48、52：1、172

50

C . I . リアクティブレッド 3、13、17、19、21、22、23、24、29、35、37、40、41、43、45、49、55  
 C . I . リアクティブバイオレット 1、3、4、5、6、7、8、9、16、17、22、23、24、26、27、33、34  
 C . I . リアクティブイエロー 2、3、13、14、15、17、18、23、24、25、26、27、29、35、37、41、42  
 C . I . リアクティブブルー 2、3、5、8、10、13、14、15、17、18、19、21、25、26、27、28、29、38  
 C . I . リアクティブブラック 4、5、8、14、21、23、26、31、32、34  
 C . I . ベーシックレッド 12、13、14、15、18、22、23、24、25、27、29、35、36、38、39、45、46  
 C . I . ベーシックバイオレット 1、2、3、7、10、15、16、20、21、25、27、28、35、37、39、40、48  
 C . I . ベーシックイエロー 1、2、4、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、29、32、36、39、40  
 C . I . ベーシックブルー 1、3、5、7、9、22、26、41、45、46、47、54、57、60、62、65、66、69、71  
 C . I . ベーシックブラック 8、  
 等が挙げられる。

10

## 【0056】

20

更に本発明のインクには、顔料も併用し得る。

本技術に用いられる顔料としては、市販のものその他、各種文献に記載されている公知のものが利用できる。文献に関してはカラーインデックス (The Society of Dyers and Colourists 編)、「改訂新版顔料便覧」日本顔料技術協会編 (1989年刊)、「最新顔料応用技術」CMC出版 (1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版 (1984年刊)、W. Herbst, K. Hunger 共著による Industrial Organic Pigments (VCH Verlagsgesellschaft, 1993年刊)等がある。具体的には、有機顔料ではアゾ顔料 (アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料)、多環式顔料 (フトロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフトロン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等)、染付けレーキ顔料 (酸性又は塩基性染料のレーキ顔料)、アジン顔料等があり、無機顔料では、黄色顔料の C . I . Pigment Yellow 34, 37, 42, 53 など、赤系顔料の C . I . Pigment Red 101, 108 など、青系顔料の C . I . Pigment Blue 27, 29, 17:1 など、黒系顔料の C . I . Pigment Black 7, マグネタイトなど、白系顔料の C . I . Pigment White 4, 6, 18, 21などを挙げる事ができる。

30

## 【0057】

40

画像形成用に好ましい色調を持つ顔料としては、青ないしシアン顔料ではフトロシアニン顔料、アントラキノン系のインダントロン顔料 (たとえば C . I . Pigment Blue 60 など)、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料が好ましく、特にフトロシアニン顔料 (好ましい例としては、C . I . Pigment Blue 15:1、同 15:2、同 15:3、同 15:4、同 15:6 などの銅フトロシアニン、モノクロロないし低塩素化銅フトロシアニン、アルニウムフトロシアニンでは欧州特許 860475号に記載の顔料、C . I . Pigment Blue 16である無金属フトロシアニン、中心金属が Zn、Ni、Ti であるフトロシアニンなど、中でも好ましいものは C . I . Pigment Blue 15:3、同 15:4、アルミニウムフトロシアニン) が最も好ましい。

## 【0058】

50

赤ないし紫色の顔料では、アゾ顔料（好ましい例としては、C.I. Pigment Red 3、同5、同11、同22、同38、同48：1、同48：2、同48：3、同48：4、同49：1、同52：1、同53：1、同57：1、同63：2、同144、同146、同184）など、中でも好ましいものはC.I. Pigment Red 57：1、同146、同184）、キナクリドン系顔料（好ましい例としてはC.I. Pigment Red 122、同192、同202、同207、同209、C.I. Pigment Violet 19、同42、なかでも好ましいものはC.I. Pigment Red 122）、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料（好ましい例としてはキサンテン系のC.I. Pigment Red 81：1、C.I. Pigment Violet 1、同2、同3、同27、同39）、ジオキサジン系顔料（例えばC.I. Pigment Violet 23、同37）、ジケトピロロピロール系顔料（例えばC.I. Pigment Red 254）、ペリレン顔料（例えばC.I. Pigment Violet 29）、アントラキノン系顔料（例えばC.I. Pigment Violet 5：1、同31、同33）、チオインジゴ系（例えばC.I. Pigment Red 38、同88）が好ましく用いられる。

10

#### 【0059】

黄色顔料としては、アゾ顔料（好ましい例としてはモノアゾ顔料系のC.I. Pigment Yellow 1, 3, 74, 98、ジスアゾ顔料系のC.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 83、総合アゾ系のC.I. Pigment Yellow 93, 94, 95, 128, 155、ベンズイミダゾロン系のC.I. Pigment Yellow 120, 151, 154, 156, 180など、なかでも好ましいものはベンジジン系化合物を原料に使用しないもの）、イソインドリン・イソインドリノン系顔料（好ましい例としてはC.I. Pigment Yellow 109, 110, 137, 139など）、キノフトロン顔料（好ましい例としてはC.I. Pigment Yellow 138など）、フラパントロン顔料（例えばC.I. Pigment Yellow 24など）が好ましく用いられる。

20

#### 【0060】

黒顔料としては、無機顔料（好ましくは例としてはカーボンブラック、マグネタイト）やアニリンブラックを好ましいものとして挙げることができる。

この他、オレンジ顔料（C.I. Pigment Orange 13, 16など）や緑顔料（C.I. Pigment Green 7など）を使用してもよい。

30

#### 【0061】

本技術に使用できる顔料は、上述の裸の顔料であっても良いし、表面処理を施された顔料でも良い。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート、ジアゾニウム塩から生じるラジカルなど）を顔料表面に結合させる方法などが考えられ、次の文献や特許に記載されている。

- (1) 金属石鹸の性質と応用（幸書房）
- (2) 印刷インキ印刷（CMC出版 1984）
- (3) 最新顔料応用技術（CMC出版 1986）
- (4) 米国特許5,554,739号、同5,571,311号
- (5) 特開平9-151342号、同10-140065号、同10-292143号、同11-166145号

40

特に、上記(4)の米国特許に記載されたジアゾニウム塩をカーボンブラックに作用させて調製された自己分散性顔料や、上記(5)の日本特許に記載された方法で調製されたカプセル化顔料は、インク中に余分な分散剤を使用することなく分散安定性が得られるため特に有効である。

#### 【0062】

本発明においては、顔料は更に分散剤を用いて分散されていてもよい。分散剤は、用いる顔料に合わせて公知の種々のもの、例えば界面活性剤型の低分子分散剤や高分子型分散

50

剤を用いることが出来る。分散剤の例としては特開平3-69949号、欧州特許549486号等に記載のものを挙げることができる。また、分散剤を使用する際に分散剤の顔料への吸着を促進するためにシナジストと呼ばれる顔料誘導体を添加してもよい。

本技術に使用できる顔料の粒径は、分散後で0.01~10 $\mu$ mの範囲であることが好ましく、0.05~1 $\mu$ mであることが更に好ましい。

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造時に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、縦型あるいは横型のアジテーターミル、アトライター、コロイドミル、ボールミル、3本ロールミル、パールミル、スーパーミル、インペラー、デスパーサー、KDミル、ダイナトロン、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986)に記載がある。

10

#### 【0063】

次に、本発明のインク組成物が含有し得る界面活性剤について説明する。

本発明で使用される界面活性剤としては脂肪酸塩類、高級アルコールのエステル塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、スルホコハク酸エステル塩類、高級アルコールのリン酸エステル塩類等のアニオン界面活性剤、脂肪族アミン塩類、4級アンモニウム塩類等のカチオン界面活性剤、高級アルコールのエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、アセチレングリコール及びそのエチレンオキサイド付加物等のノニオン界面活性剤、アミノ酸型、ベタイン型等の両性界面活性剤、フッ素系、シリコン系化合物等が挙げられる。これらは単独であるいは2種以上を用いることができる。

20

#### 【0064】

本発明のインクジェット記録用インクに界面活性剤を含有させ、表面張力等のインクの液物性を調整することで、インクの吐出安定性を向上させ、画像の耐水性の向上や印字したインクの滲みの防止などに優れた効果を持たせることができる。また、上記の界面活性剤は2種類以上併用してもよい。

本発明で用いるインク組成物は、吐出安定性の向上、混色時の滲みの防止、ひげ防止などのような印字品質を向上しつつ、吐出時にハード表面へのインクの付着等による印字不良も防ぐ観点から、界面活性剤を0.005~5質量%含有することが好ましく、より好ましくは0.005~3質量%含有する。インク組成物中の界面活性剤の含有量が0.005~5質量%の範囲にあると、吐出安定性の低下、混色時の滲みの発生、ひげ発生などの印字品質の低下が起こらず、吐出時、ノズル周辺部へのインクの付着等による印字不良を抑えることができる。

30

#### 【0065】

本発明の組成物インクは、水性媒体中に前記染料を溶解させ、更に界面活性剤を特定量添加し、必要に応じてその他の添加剤を溶解及び/又は分散させることによって作製することができる。本発明における「水性媒体」とは、水又は水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて湿潤剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものを意味する。

#### 【0066】

本発明のインク液を調液する際には、水溶性インクの場合、まず水に溶解することが好ましい。そのあと、各種溶剤や添加物を添加し、溶解、混合して均一なインク液とする。

40

このときの溶解方法としては、攪拌による溶解、超音波照射による溶解、振とうによる溶解等種々の方法が使用可能である。中でも特に攪拌法が好ましく使用される。攪拌を行う場合、当該分野では公知の流動攪拌や反転アジターやディゾルバを利用した剪断力を利用した攪拌など、種々の方式が利用可能である。一方では、磁気攪拌子のように、容器底面との剪断力を利用した攪拌法も好ましく利用できる。

#### 【0067】

水性のインクジェット用インクの調製方法については、特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特開2002-020657、同2002-060663の各公報に詳細が記載されて

50

いて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

【0068】

〔水混和性有機溶剤〕

本発明に用いる水混和性有機溶剤は、前記一般式(Y)で表される染料の25における溶解度が10(g/100g溶剤)以下のものが選択される。ここで溶解度とは溶剤100g中にある一定の温度で溶解可能な溶質の質量を表し、単位は「g/100g溶剤」である。

本発明の一般式(Y)で表される染料はその構造によって溶解性に多少変動があるが、本発明のインクは、染料種によってその溶解度が10(g/100g溶剤)以下となるような水混和性有機溶剤を適宜選択する必要がある。

本発明の染料の25における溶解度は、より好ましくは8(g/100g溶剤)以下であり、更に好ましくは5(g/100g溶剤)以下である。

本発明のインク組成物における水混和性有機溶剤の含有量は、インクの安定性及び吐出安定性と、乾燥性とを両立させる観点から、インク組成物全質量に対して、1~60質量%であることが好ましく、より好ましくは5~50質量%である。

【0069】

前記水混和性有機溶剤の例は、以下のものが挙げられる。下記の中から本発明に適切な水混和性有機溶剤を選ぶことができる。

・アルコール類(モノアルコール、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ドデカノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、及びアセチレンアルコール類)、

・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、チオジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどのエチレンジオール類； 2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-1,3-プロパンジオール、3-メトキシ-1,2-プロパンジオールなどのプロパンジオール類； 2-ブテン-1,4-ジオール、1,3-ブタンジオール、2-メチル-1,4-ブタンジオールなどのブタンジオール類； 2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、3-メチル-1,3-ペンタンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオールなどのペンタンジオール類； 1,2-ヘキサジオールなどのヘキサジオール類； 1,2,6-トリメチル-1,7-ヘプタンジオール、2,4,6-トリエチル-1,7-ヘプタンジオールなどのヘプタンジオール類； 3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールなどのオクタンジオール類； その他、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などのアルキレンジオール類； グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール、トリメチロールプロパンなどのポリオール類)、

・グリコール誘導体(例えば、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エチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール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、ポリ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イソプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、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)、

【0070】

・アミン(例えば、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

10

20

30

40

50

リエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン)、及び、

・その他の極性溶媒(例えば、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、3-メチルスルホラン、3-スルホレン、ビス(2-ヒドロキシエチル)スルホン、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-ピロリドン-5-カルボン酸、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、ジアセトンアルコール、4-ピコリン)。

なお、水混和性有機溶剤は、2種類以上を併用してもよい。2種類以上の水混和性有機溶剤を用いる場合、少なくとも1種は前記一般式(Y)で表される染料の25における溶解度が10(g/100g溶剤)以下のものであればよく、該溶解度が10(g/100g溶剤)を超えるものを含んでいてもよいが、用いる水混和性有機溶剤の全てが溶解度が10(g/100g溶剤)以下であることが好ましい。

10

#### 【0071】

水混和性有機溶剤としては、グリセリン、プロピレングリコール(PG)、ジプロピレングリコール(DPG)、エチレングリコールモノブチルエーテル(EGmBE)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(DEGmBE)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGmE)、プロピレングリコールモノプロピルエーテル(PGmPE)などが好ましい。

#### 【0072】

水混和性有機溶剤は多価アルコール類を含むことが好ましく、なかでもグリセリンを含むことがより好ましい。グリセリンは、水に溶解易く、保湿剤としても優れ、臭気毒性も殆どなく、安価に入手できる一方、前記本発明に係る染料の溶解能が低く、要求特性を制御し易いためである。

20

また、水混和性有機溶剤は、少なくとも1種がアルコール及び/又はその誘導体(多価アルコール類等)を含む2種以上からなる混合物であることが好ましく、グリコール誘導体を含む混合溶媒であることがより好ましい。

水混和性有機溶剤が混合溶媒である場合、多価アルコール類の含有量は水混和性有機溶剤の全質量に対して40質量%~100質量%であることが好ましく、60質量%~100質量%であることがより好ましく、80質量%~100質量%であることが更に好ましい。

これらの溶剤は市販されているものを使用することができ、また通常の方法で合成することもできる。

30

#### 【0073】

本発明では以上の化合物のほかにインクジェット用記録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。

#### 【0074】

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。

40

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、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

50

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10～50質量%含有することが好ましい。

【0075】

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、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、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も用いることができる。これらはインク中に10～30質量%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。

10

【0076】

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、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。

20

【0077】

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ヒドロキノン類、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62-215272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。

30

【0078】

本発明に使用される防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。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。なお、これらの詳細については「防菌防黴辞典」(日本防菌防黴学会辞典編集委員会編)等に記載されている。又、防錆剤としては例えば、酸性亜鉛硫酸塩、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、4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。これらはインク中の0.02～5.00質量%使用するのが好ましい。

40

【0079】

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できる。25℃でのインクのpHが8～11に調整されているものである。pHが8以上であると染料の溶解性がよくノズルの詰まりが防止でき、11以下であると耐水性が良好に保てる。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。

前記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

50

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。前記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）、アンモニウムなどが挙げられる。また、前記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。前記無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸などが挙げられる。

**【0080】**

本発明で用いるインクの表面張力は25 において20～50mN/m以下であることが好ましく、20～40mN/m以下であることが更に好ましい。この値とすることで、吐出安定性、印字品質が良好となる傾向にあり、吐出時のノズル周辺部へのインクの付着等による印字不良を防止し易くなる。

10

**【0081】**

本発明に用いられるインクの粘度は30mPa・s以下が好ましい。更に20mPa・s以下に調整することがより好ましいので、粘度を調整する目的で、粘度調整剤が使用されることがある。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など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。更に詳しくは、「粘度調整技術」（技術情報協会、1999年）第9章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ（98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。

**【0082】**

更に本発明において、ポリマー微粒子分散物を用いることもできる。これらの詳細については特開2002-264490号に記載されている。

20

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。

**【0083】**

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、特開昭62-238783号公報、特開平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。

30

**【0084】**

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10～250μm、坪量は10～250g/m<sup>2</sup>が望ましい。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。更に支持体には、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、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙及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）又は色味付け色素（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。

40

50

## 【0085】

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。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（気相法）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。

10

## 【0086】

上記顔料を受像層に含有する記録紙としては、具体的には、特開平10-81064号、同10-119423号、同10-157277号、同10-217601号、同10-348409号、特開2001-138621号、同2000-43401号、同2000-211235号、同2000-309157号、同2001-96897号、同2001-138627号、特開平11-91242号、同8-2087号、同8-2090号、同8-2091号、同8-2093号、同8-174992号、同11-192777号、特開2001-301314号などに開示されたものを用いることができる。

## 【0087】

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又は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。

20

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、耐オゾン性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

30

## 【0088】

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

40

## 【0089】

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等が挙げられる。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1～15質量%が好ましく、特に3～10質量%

50

であることが好ましい。

#### 【0090】

耐光性向上剤、耐ガス性向上剤としては、フェノール化合物、ヒンダードフェノール化合物、チオエーテル化合物、チオ尿素化合物、チオシアン酸化合物、アミン化合物、ヒンダードアミン化合物、TEMPO化合物、ヒドラジン化合物、ヒドラジド化合物、アミジン化合物、ビニル基含有化合物、エステル化合物、アミド化合物、エーテル化合物、アルコール化合物、スルフィン酸化合物、糖類、水溶性還元性化合物、有機酸、無機酸、ヒドロキシ基含有有機酸、ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、トリアジン化合物、ヘテロ環化合物、水溶性金属塩、有機金属化合物、金属錯体等が挙げられる。

これらの具体的な化合物例としては、特開平10-182621号、特開2001-260519号、特開2000-260519号、特公平4-34953号、特公平4-34513号、特公平4-34512号、特開平11-170686号、特開昭60-67190号、特開平7-276808号、特開2000-94829号、特表平8-512258号、特開平11-321090号等に記載のものが挙げられる。

10

#### 【0091】

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)及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。

20

#### 【0092】

硬膜剤としては特開平1-161236号公報の222頁、特開平9-263036号、特開平10-119423号、特開2001-310547号、に記載されている材料等を用いることが出来る。

#### 【0093】

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。

30

#### 【0094】

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、擬ベーマイト、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。

40

#### 【0095】

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。

50

## 【0096】

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。

## 【0097】

本発明は、本発明に係るインクジェット記録用インクを用いるインクジェット記録方法にも関する。

10

本発明のインク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、ピエゾ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。

好ましい被記録材と記録方式の組み合わせは、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受像材料にインク滴を記録信号に応じて吐出させ、受像材料上に画像を記録するインクジェット記録方法である。

20

## 【0098】

本発明のインクジェット記録用インクは、インクジェット記録以外の用途に使用することもできる。例えば、ディスプレイ画像用材料、室内装飾材料の画像形成材料及び屋外装飾材料の画像形成材料などに使用が可能である。

## 【0099】

ディスプレイ画像用材料としては、ポスター、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、商業宣伝用チラシ、包装紙、ラッピング材料、紙袋、ビニール袋、パッケージ材料、看板、交通機関（自動車、バス、電車など）の側面に描画や添付した画像、ロゴ入りの洋服、等各種の物を指す。本発明の染料をディスプレイ画像の形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

30

## 【0100】

室内装飾材料としては、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、照明器具の部材、家具の部材、床や天井のデザイン部材等各種の物を指す。本発明の染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

## 【0101】

屋外装飾材料としては、壁材、ルーフィング材、看板、ガーデニング材料屋外装飾小物（置物や人形など）、屋外照明器具の部材等各種の物を指す。本発明の染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像のみならず、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

40

## 【0102】

以上のような用途において、パターンが形成されるメディアとしては、紙、繊維、布（不織布も含む）、プラスチック、金属、セラミックス等種々の物を挙げることができる。染色形態としては、媒染、捺染、若しくは反応性基を導入した反応性染料の形で色素を固定化することもできる。この中で、好ましくは媒染形態で染色されることが好ましい。

## 【実施例】

## 【0103】

50

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、これに限定されるものではない。

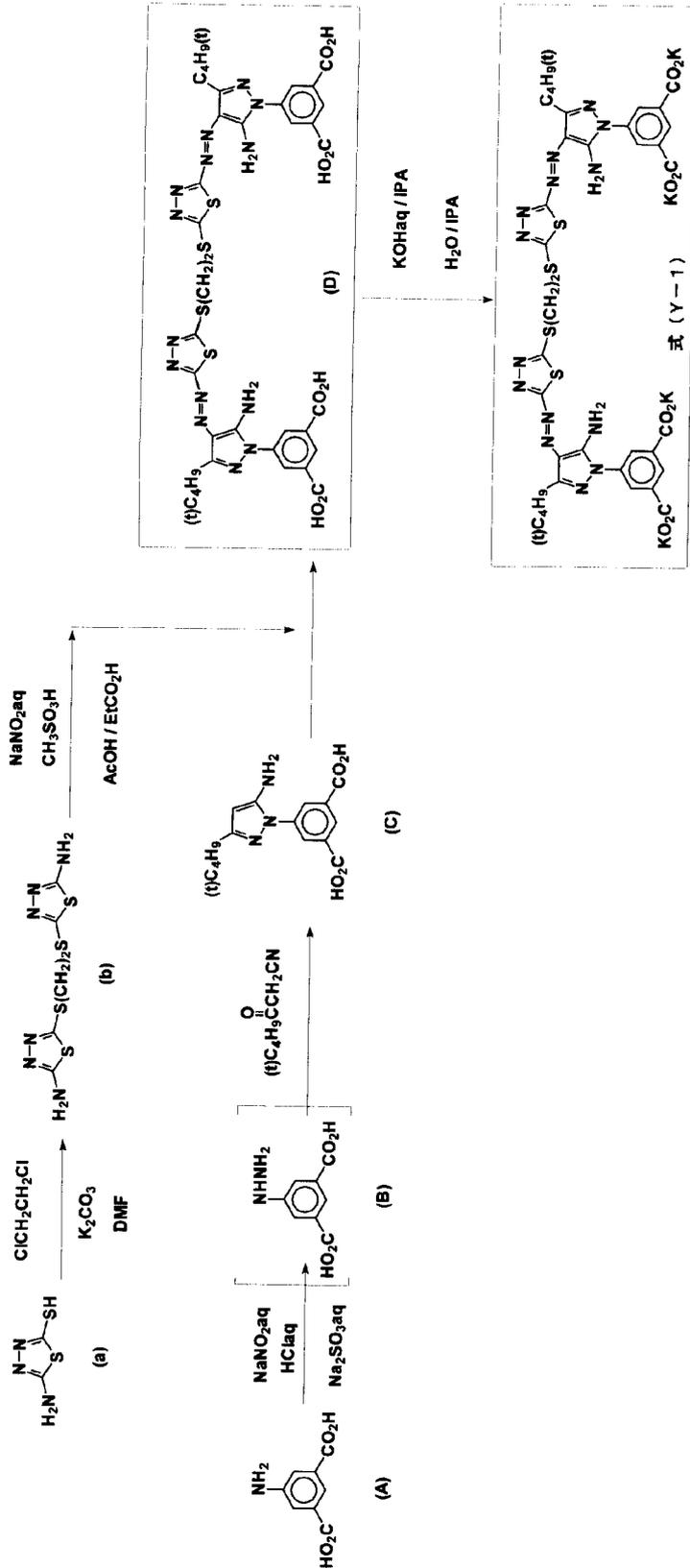
【0104】

本発明に係る式( Y - 1 )で表される染料は、例えば下記合成ルートから誘導することができる。

以下の実施例において、  $\lambda_{max}$  は吸収極大波長であり、  $\epsilon_{max}$  は吸収極大波長におけるモル吸光係数を意味する。

【0105】

【化 8】



10

20

30

40

【 0 1 0 6 】

(合成例 1)

DMF (N, N - ジメチルホルムアミド) 450 mL と 1, 2 - ジクロロエタン 24.75 g 中に、室温で化合物 (a) (2 - アミノ - 5 - メルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾール (和光純薬工業 (株) 製 / カタログ番号 019 - 11125)) 76.5 g を加え、炭酸カリウム 79.5 g を添加後に 70 まで昇温して同温度で 30 分間攪拌した。引

50

き続き、80 の温水 375 mL を上記反応液中に 10 分間かけて滴下し、内温 25 まで冷却した。析出した結晶をろ別し、イオン交換水 250 mL、引き続きメタノール 150 mL で洗浄後 70 にて一晚乾燥して化合物 (b) 65.1 g を得た。

## 【0107】

## (合成例 2)

アミノイソフタル酸 (A) ( (和光純薬工業 (株) 製 / カタログ番号 322 - 26175) ) 181.2 g をイオン交換水 1000 mL に懸濁後、濃塩酸 257 mL を添加し、氷浴で 5 に保った。そこへ亜硝酸ナトリウム 69.7 g の水溶液 116 mL を滴下した (反応液 A)。亜硫酸ナトリウム 378.1 g の水溶液 1300 mL を内温 25 で攪拌し、そこへ上記反応液 A を注入した。この状態で 30 分攪拌した後、内温を 30 まで加熱して、60 分攪拌した。この反応液に塩酸 500 mL を添加し、すぐに内温 50 まで昇温した (反応液 B)。この状態で 90 分攪拌した後に、ピバロイルアセトニトリル (東京化成 (株) 製 / カタログ番号 P1112) 125.2 g とイソプロパノール 100 mL を上記反応液 B に添加後、内温を 93 まで昇温し、240 分間攪拌した。室温まで冷却後、析出した結晶 (C) を吸引濾過し、結晶をイオン交換水 1500 mL、続いてイソプロパノール 1000 mL で洗浄後乾燥した。単離収率 223.5 g。収率 73.7%。

10

## 【0108】

## (合成例 3)

メタンスルホン酸 100 mL、酢酸 120 mL、プロピオン酸 180 mL 中に、室温で化合物 (b) 29.2 g を添加し、内温を 45 まで昇温して均一溶液にした後に内温 0 まで冷却した。引き続き、 $\text{NaNO}_2$  14.7 g とイオン交換水 27 mL の溶液を上記均一溶液中に内温 0 ~ 10 を保ちながら滴下し、内温 5 で 15 分間攪拌して、ジアゾニウム塩を調整した。合成例 2 で作成したカプラー成分 (C) 60.6 g、メタノール 600 mL、エチレングリコール 600 mL から予め作成した溶液に、内温 0 ~ 10 を保つ速度で上記ジアゾニウム塩溶液を滴下した。引き続き、内温 25 で 30 分間攪拌した。析出した結晶をろ過し、メタノール 250 mL で洗浄後、粗結晶を 650 mL の水に分散し、その後内温 80 で 30 分間攪拌後室温まで冷却し、ろ過、水 300 mL で洗浄後、60 で一晚乾燥して、64.47 g の色素 (D) を得た。

20

## 【0109】

## (合成例 4)

予め調整した KOH (錠剤) 16.5 g とイオン交換水 414.9 mL の溶液中に、内温 20 ~ 30 で上記合成例 3 で作成した色素 (D) 46.1 g を添加して溶解した。

引き続き、酢酸カリウム 40.0 g とメタノール 200 mL の溶液を上記色素水溶液中に内温 25 で滴下し、引き続き同温で 10 分間攪拌した。その後、イソプロパノール 2488 mL を滴下して造塩し、同温度で 30 分間攪拌後にろ過、イソプロパノール 500 mL で洗浄、70 で一晚乾燥して、44 g の式 (Y - 1) で表される水溶性染料の粗結晶を得た。

30

## 【0110】

## (合成例 5)

イオン交換水 78.3 mL に式 (Y - 1) で表される水溶性染料の粗結晶 8.7 g を室温で溶解後、0.1 N 塩酸を用いて水溶液の pH 値を 8.5 に調整し、0.2  $\mu\text{m}$  のメンブランフィルターでろ過後、ろ液中に IPA (イソプロパノール) 391.5 mL を内温 25 で滴下した。析出した結晶をろ過、イソプロパノール 100 mL で洗浄後、80 で一晚乾燥して、7.8 g の式 (Y - 1) で表される水溶性染料の精結晶を得た。{  $m_{\text{ax}} : 428 \text{ nm} (\text{H}_2\text{O})$ 、 $m_{\text{ax}} : 4.20 \times 10^4$  }

40

## 【0111】

## (合成例 6)

合成例 4 の KOH を NaOH に、酢酸カリウムを酢酸ナトリウムに変更した以外は、合成例 4 及び合成例 5 と同様の操作を行い、7.7 g の水溶性染料 (Y - 2 : 一般式 (Y))

50

中の  $M = Na^+$  ) の精結晶を得た。

【0112】

(合成例7)

合成例4のKOHをLiOHに、酢酸カリウムを酢酸リチウムに変更した以外は、合成例4及び合成例5と同様の操作を行い、7.4gの水溶性染料(Y-3:一般式(Y)中の $M = Li^+$ )の精結晶を得た。

【0113】

(合成例8)

合成例4のKOHを $NH_4OH$ に、酢酸カリウムを酢酸アンモニウムに変更した以外は、合成例4及び合成例5と同様の操作を行い、7.3gの水溶性染料(Y-4:一般式(Y)中の $M = NH_4^+$ )の精結晶を得た。

10

【0114】

(実施例1~7、比較例1~3)

[インク液の調整]

上記合成例5で得られた水溶性染料Y-1(色材1)及び群Aの染料(色材2)を用いて、下記のようにして本発明のインク液1~7及び比較用のインク液101~103をそれぞれ調製した。

まず、下記表1に示した各成分を超純水を加えて合計1000gとした後、30~40で加熱しながら1時間攪拌溶解した。その後、平均孔径 $0.25\mu m$ のマイクロフィルターで減圧ろ過しインク液を調製した。

20

【0115】

【表 1】

表 1 (単位: g)

	比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例2	比較例3
	101	1	2	3	4	5	6	7	102	103
インク液										
染料										
色材1:Y-1	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5	50	25	50	22.7
色材2:群Aの1 M=K <sup>+</sup>	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.007	3.57	0.0036	3.89
色材2:群Aの2 M=K <sup>+</sup>	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	1.95	0.022	10.71	0.0107	11.67
色材2:群Aの3 M=K <sup>+</sup>	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.007	3.57	0.0036	3.89
色材2:群Aの8 M=K <sup>+</sup>	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	0.014	7.15	0.0071	7.78
溶剤										
DEG	150			50						
TEGmME	170									
グリセリン		200	150	150	150	200	200	200	200	200
DEGmBE		150					150	150	150	150
DPG			100	150						
PGmME			100		150					
TEGmBE					40					
PG						150				
TEG						40				
界面活性剤 W-1	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
PROXEL XL2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
色材2/色材1 (質量比)	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.001	1.0	0.0005	1.2

【 0 1 1 6 】

10

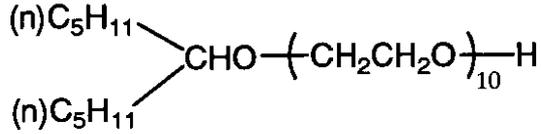
20

30

40

【化9】

(W-1)



【0117】

10

DEG：ジエチレングリコール

TEGmME：トリエチレングリコールモノメチルエーテル

DEGmBE：ジエチレングリコールモノブチルエーテル

DPG：ジプロピレングリコール

PGmME：プロピレングリコールモノメチルエーテル

TEGmBE：トリエチレングリコールモノブチルエーテル

PG：プロピレングリコール

TEG：トリエチレングリコール

PROXEL XL2（商品名）：1，2 - ベンズイソチアゾリン-3 - オン、AVECIA社製

【0118】

20

上記各溶剤中における染料（Y-1）の溶解度（25℃）を下記表2に示す。

【0119】

【表2】

表2（g / 100 g 溶剤）

	Y-1
DEG	14
TEGmME	13
グリセリン	1
DEGmBE	0.2
DPG	5
PGmME	1
TEGmBE	12
PG	5
TEG	14

30

【0120】

（画像記録及び評価）

以上の本発明（インク液1～5）及び比較例（インク液101～103）のインク液について、下記評価を行った。その結果を表3に示した。

【0121】

40

&lt; 画像の色相評価 &gt;

上記で得られた各インクをそれぞれ、熱エネルギーを利用したインクジェット記録装置（商品名：PIXUS iP8600；キヤノン社製）に搭載した。記録条件を、温度23℃、相対湿度55%、記録密度2,400 dpi × 1,200 dpi、吐出量2.5 pLとした。そして、写真用紙（キヤノン社製 フォト光沢フィルム HG201）及び普通紙（富士ゼロックス社製）上に記録デューティを60%とした画像を形成して、画像を温度23℃、相対湿度55%で24時間自然乾燥した。このようにして得られた記録物の画像の部分について、分光光度計（Spectrolineo；Gretag Macbeth製）を用いて色相角を測定し、色相角を指標として画像濃度の評価を行った。評価基準は以下の通りである。本発明においては、下記の評価基準でAA、A及びBを印刷濃

50

度が十分で許容できるレベル、Cを印刷濃度が低く許容できないレベルとした。なお、上記写真用紙は、支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受像層を有する記録媒体である。

AA：色相角が88°以上90°以下。

A：色相角が85°以上88°未満、又は90°より大きく92°以下。

B：色相角が83°以上85°未満、又は92°より大きく94°以下。

C：色相角が83°未満、又は94°より大きい。

#### 【0122】

<細線のにじみ(画像のにじみ)の評価>

上記で得られた各インクをそれぞれ、熱エネルギーを利用したインクジェット記録装置(商品名:PIXUS iP8600;キヤノン社製)に搭載した。記録条件を、温度23、相対湿度55%、記録密度2,400dpi×1,200dpi、吐出量2.5pLとした。そして、写真用紙(キヤノン社製 フォト光沢フィルム HG201)上に記録デューティを60%とした細線パターンを形成して、温度40、相対湿度85%で3日間保存後、目視にて細線のにじみを以下の基準で評価した。下記の評価基準でAA及びAを許容できるレベル、B及びCを許容できないレベルとした。

AA：にじみがないもの

A：にじみが少ないもの

B：にじみが中程度のもの

C：にじみが多いもの

#### 【0123】

<色移りの評価>

上記で得られた各インクをそれぞれ、熱エネルギーを利用したインクジェット記録装置(商品名:PIXUS iP8600;キヤノン社製)に搭載した。記録条件を、温度23、相対湿度55%、記録密度2,400dpi×1,200dpi、吐出量2.5pLとした。そして、写真用紙(キヤノン社製 フォト光沢フィルム HG201)上に記録デューティを60%とした画像を形成した。連続6枚の画像を記録して記録装置の集積部に集積させ、全記録が終了後、記録紙の記録面に重なっていた記録紙裏面の色移りを観察した。色移りが無いものを、1枚でも色移りがあるものをxで評価した。

#### 【0124】

<耐光性>

上記で得られた各インクをそれぞれ、熱エネルギーを利用したインクジェット記録装置(商品名:PIXUS iP8600;キヤノン製)に搭載した。記録条件を、温度23、相対湿度55%、記録密度2,400dpi×1,200dpi、吐出量2.5pLとした。

記録媒体(商品名:キヤノン写真用紙 光沢 プロ[プラチナグレード]PT-101;キヤノン製)に記録デューティを50%とした画像を形成して、画像を温度23、相対湿度55%で24時間自然乾燥した。このようにして得られた記録物の画像の部分について、光学濃度を測定した(「試験前の光学濃度」とする)。更に、この記録物を、スーパーキセノン試験機(商品名: SX-75;スガ試験機製)を用いて、照射強度100キロルクス、槽内温度24、相対湿度60%で72時間曝露した。その後、記録物の画像の部分について、光学濃度を測定した(「試験後の光学濃度」とする)。なお、光学濃度は、分光光度計(Spectrorolino;Gretag Macbeth製)を用いて、光源:D50、視野:2°の条件で測定した。得られた試験前の光学濃度及び試験後の光学濃度の各値から、下記式に基づいて光学濃度の残存率を算出して、耐光性の評価を行った。耐光性の基準は以下の通りである。本発明においては、下記の評価基準でAA、Aを許容できるレベル、B及びCを許容できないレベルとした。

#### 【0125】

10

20

30

40

【数 1】

$$\text{光学濃度の残存率} [\%] = \frac{\text{試験後の光学濃度}}{\text{試験前の光学濃度}} \times 100 [\%]$$

【0126】

- AA：光学濃度の残存率が90%以上。  
 A：光学濃度の残存率が80%以上90%未満。  
 B：光学濃度の残存率が70%以上80%未満。  
 C：光学濃度の残存率が70%未満。

10

【0127】

&lt;インクの保存安定性&gt;

上記各インクをそれぞれ、インクジェット記録装置（商品名：PIXUS iP8600；キヤノン製）用のインクカートリッジに充填し、インクカートリッジ内のインクが蒸発しないようにインク供給口を閉じた。このインクカートリッジを密閉容器に入れて、温度60の恒温槽の中で3ヶ月間保存した。その後、インクカートリッジを恒温槽から取り出し、上記インクジェット記録装置のヘッドカートリッジに装着した。そして、ヘッドカートリッジの吐出口を露出した状態で、温度35、湿度10%で2週間保存した。その後、ヘッドカートリッジを上記と同様のインクジェット記録装置に装着して、吸引を所定の回数行い、回復性を確認することで、インクの保存安定性の評価を行った。なお、吸引とは、前記インクジェット記録装置（商品名：PIXUS iP8600；キヤノン製）に具備された機能の一つである、「プリントヘッドのクリーニング」のことである。保存安定性の評価基準は以下の通りである。本発明においては、下記の評価基準でAA及びAを許容できるレベル、B及びCを許容できないレベルとした。

20

- AA：4回以下の吸引で全ての吐出口が問題なく吐出できる状態に回復した。  
 A：5回の吸引で全ての吐出口が問題なく吐出できる状態に回復した。  
 B：6回の吸引で全ての吐出口が問題なく吐出できる状態に回復した。  
 C：7回以上の吸引を行っても吐出できない吐出口があった。

【0128】

30

【表 3】

	インク液	色相		にじみ	色移り	耐光性	保存安定性
		写真用紙	普通紙				
比較例1	101	A	C	B	×	A	A
実施例1	1	AA	A	AA	○	AA	AA
実施例2	2	AA	A	AA	○	AA	AA
実施例3	3	AA	A	AA	○	AA	AA
実施例4	4	AA	A	AA	○	AA	AA
実施例5	5	AA	B	A	○	AA	AA
実施例6	6	AA	A	AA	○	A	A
実施例7	7	AA	A	AA	○	A	A
比較例2	102	A	A	AA	○	B	B
比較例3	103	A	A	AA	○	B	C

40

【0129】

表3に示される結果より、本発明のインク組成物をインクジェット記録に用いた場合、比較例に比べ、普通紙に対しても十分な印刷濃度が得られ、得られる画像のにじみや色移りの防止及び耐光性に優れ、インクの保存安定性にも優れることが分かる。

50

また、実施例 1、6 及び 7 のインク液 1、6 及び 7 と比較例 2 及び 3 のインク液 102 及び 103 の結果より、色材 2 / 色材 1 の比率が 0.001 ~ 1.0 の範囲において画像濃度、耐光性及び保存安定性に優れた結果が得られることが分かる。

なお、使用する受像紙を EPSON 社製 PM 写真用紙、キャノン社製 PR-201 に変更した場合でも上記結果と同様の効果が見られた。

【0130】

(実施例 8 ~ 17)

下記表 5 に示すように、上記インク液 1 の色材 1 を水溶性染料 Y-1 から合成例 6 ~ 8 で得られた水溶性染料 Y-2 ~ Y-4 に変更し、色材 1 の含有量並びに色材 2 の種類及び含有量を変更した以外は、インク液 1 と同様にしてインク液 8 ~ 14 を調整した。インク液 8 ~ 14 で用いた溶剤 (グリセリン及び DEGmBE) に対する Y-2 ~ Y-4 の溶解度 (25 ) を下記表 4 に示す。また、上記インク液 1 の色材 2 を下記表 6 に示す種類に変更した以外は、インク液 1 と同様にしてインク液 15 ~ 17 を調整した。

10

インク液 8 ~ 17 を実施例 1 と同様に評価した。その結果を下記表 7 に示す。

【0131】

【表 4】

表 4 (g / 100 g 溶剤)

	Y-2	Y-3	Y-4
グリセリン	1	1	1
DEGmBE	0.2	0.2	0.2

20

【0132】

【表 5】

表 5 (単位 : g)

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
インク液	8	9	10	11	12	13	14
染料							
色材 1:Y-1				22.25	22.25	22.25	11.375
色材 1:Y-2	45.5			22.25			11.375
色材 1:Y-3		45.5			22.25		11.375
色材 1:Y-4			45.5				11.375
色材 2:群Aの1 M=K <sup>+</sup>				0.325	0.325	22.25	11.375
色材 2:群Aの2 M=K <sup>+</sup>				0.975	0.975	0.325	0.1625
色材 2:群Aの3 M=K <sup>+</sup>				0.325	0.325	0.975	0.4875
色材 2:群Aの8 M=K <sup>+</sup>				0.65	0.65	0.325	0.1625
色材 2:群Aの1 M=Na <sup>+</sup>	0.65			0.325		0.65	0.325
色材 2:群Aの2 M=Na <sup>+</sup>	1.95			0.975			0.1625
色材 2:群Aの3 M=Na <sup>+</sup>	0.65			0.325			0.4875
色材 2:群Aの8 M=Na <sup>+</sup>	1.3			0.65			0.1625
色材 2:群Aの1 M=Li <sup>+</sup>		0.65			0.325		0.325
色材 2:群Aの2 M=Li <sup>+</sup>		1.95			0.975		0.1625
色材 2:群Aの3 M=Li <sup>+</sup>		0.65			0.325		0.4875
色材 2:群Aの8 M=Li <sup>+</sup>		1.3			0.65		0.1625
色材 2:群Aの1 M=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>			0.65			0.325	0.325
色材 2:群Aの2 M=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>			1.95			0.975	0.1625
色材 2:群Aの3 M=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>			0.65			0.325	0.4875
色材 2:群Aの8 M=NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>			1.3			0.65	0.1625
溶剤							
クリセリン	200	200	200	200	200	200	200
DEGmBE	150	150	150	150	150	150	150
界面活性剤 W-1	6	6	6	6	6	6	6
PROXEL XL2	10	10	10	10	10	10	10
色材 2/色材 1 (質量比)	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100

【 0 1 3 3 3 】

10

20

30

40

【表 6】

表 6 (単位 : g)

	実施例15	実施例16	実施例17
インク液	15	16	17
染料			
色材1:Y-1	44.83	44.88	45.70
色材2:群Aの1 M=K <sup>+</sup>	0.623	0.607	0.586
色材2:群Aの2 M=K <sup>+</sup>	1.868	1.819	1.758
色材2:群Aの3 M=K <sup>+</sup>	0.623	0.607	0.586
色材2:群Aの4 M=K <sup>+</sup>			0.117
色材2:群Aの5 M=K <sup>+</sup>		0.121	0.117
色材2:群Aの6 M=K <sup>+</sup>	0.124	0.121	0.117
色材2:群Aの7 M=K <sup>+</sup>			0.117
色材2:群Aの8 M=K <sup>+</sup>	1.245	1.213	1.172
溶剤			
グリセリン	200	200	200
DEGmBE	150	150	150
界面活性剤 W-1	6	6	6
PROXEL XL2	10	10	10
色材2/色材1 (質量比)	0.100	0.100	0.100

【 0 1 3 4 】

【表 7】

	インク液	画像濃度		にじみ	色移り	耐光性	保存安定性
		写真用紙	普通紙				
実施例8	8	AA	A	AA	○	A	A
実施例9	9	AA	A	AA	○	A	A
実施例10	10	AA	A	AA	○	A	A
実施例11	11	AA	A	AA	○	A	A
実施例12	12	AA	A	AA	○	A	A
実施例13	13	AA	A	AA	○	A	A
実施例14	14	AA	A	AA	○	A	A
実施例15	15	AA	A	AA	○	AA	A
実施例16	16	AA	A	AA	○	AA	A
実施例17	17	AA	A	AA	○	A	A

【 0 1 3 5 】

表 3 及び 7 に示されるように、インク液 1 及び 8 ~ 10 の結果から、色材 1 及び 2 におけるカウンターカチオンとしては K<sup>+</sup> イオンが優れていることが分かる。また、インク液 1 及び 15 ~ 17 の結果から、色材 2 としては群 A 中の 1、2、3、及び 8 が優れていることが分かる。

なお、使用する受像紙を EPSON 社製 PM 写真用紙、キャノン社製 PR - 201 に

変更した場合でも上記結果と同様の効果が見られた。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 B 29/46 (2006.01)	B 4 1 J 3/04 1 0 1 Y	
C 0 9 B 35/34 (2006.01)	C 0 9 B 29/46	
	C 0 9 B 35/34	

Fターム(参考) 2H186 BA10 BA11 DA08 DA12 DA14 FA02 FB16 FB17 FB18 FB25  
FB29 FB53  
4J039 BC09 BC19 BC40 BC41 BC51 BC55 BE01 BE02 BE12 CA03  
EA17 GA24

【要約の続き】

【選択図】なし