

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7071138号
(P7071138)

(45)発行日 令和4年5月18日(2022.5.18)

(24)登録日 令和4年5月10日(2022.5.10)

(51)国際特許分類

C 0 9 D	11/328 (2014.01)	C 0 9 D	11/328	
B 4 1 J	2/01 (2006.01)	B 4 1 J	2/01	5 0 1
B 4 1 M	5/00 (2006.01)	B 4 1 M	5/00	1 2 0
C 0 9 B	47/20 (2006.01)	C 0 9 B	47/20	
C 0 9 D	11/40 (2014.01)	C 0 9 D	11/40	

F I

請求項の数 12 (全17頁)

(21)出願番号 特願2018-12870(P2018-12870)
 (22)出願日 平成30年1月29日(2018.1.29)
 (65)公開番号 特開2019-131643(P2019-131643)
 A)
 (43)公開日 令和1年8月8日(2019.8.8)
 審査請求日 令和3年1月27日(2021.1.27)

(73)特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74)代理人 100098707
 弁理士 近藤 利英子
 100135987
 弁理士 菅野 重慶
 100168033
 弁理士 竹山 圭太
 川北 絵里子
 (72)発明者 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 キヤノン株式会社内
 山下 知洋
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 キヤノン株式会社内

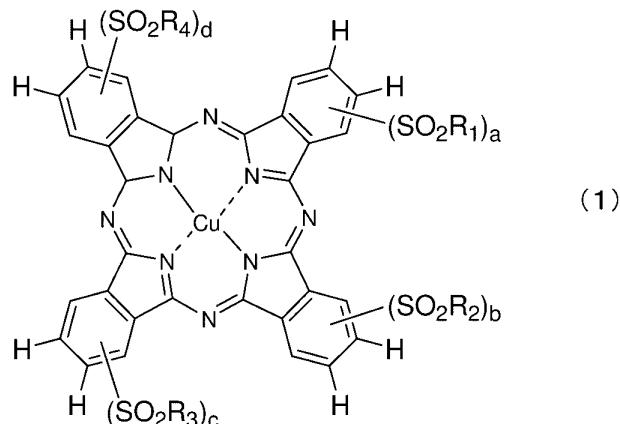
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクセット及びインクジェット記録方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

シアンインク及びイエローインクの組み合わせを有する水性のインクセットであって、
 前記シアンインクの色材が、下記一般式(1)で表される化合物であり、
 前記イエローインクの色材が、C.I.ダイレクトイエロー132であり、
 前記イエローインクが、比誘電率が18.0以上の第1水溶性有機溶剤を含有し、
 前記イエローインク中の、前記第1水溶性有機溶剤の含有量の、水溶性有機溶剤の合計含有量に占める割合(質量%)が、70.0質量%以上であり、
 前記シアンインクが、前記第1水溶性有機溶剤を含有し、
 前記シアンインク中の、前記第1水溶性有機溶剤の含有量の、水溶性有機溶剤の合計含有量に占める割合(質量%)が、75.0質量%以上であることを特徴とするインクセット。



(前記一般式(1)中、R₁、R₂、R₃、及びR₄は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表し、R₁、R₂、R₃、及びR₄の少なくとも1つにはアニオン性基が置換している。a、b、c、及びdは、それぞれ独立に、1又は2を表す)

【請求項2】

前記イエローインク中の、前記第1水溶性有機溶剤の含有量(質量%)が、前記C.I.ダイレクトイエロー132の含有量(質量%)に対する質量比率で、5.0倍以上である請求項1に記載のインクセット。

【請求項3】

前記イエローインク中の前記第1水溶性有機溶剤が、グリセリンを含む請求項1又は2に記載のインクセット。

【請求項4】

前記イエローインク中の、色材の含有量(質量%)が、インク全質量を基準として、1.0質量%以上6.0質量%以下である請求項1乃至3のいずれか1項に記載のインクセット。

【請求項5】

前記イエローインク中の、前記第1水溶性有機溶剤の含有量の、水溶性有機溶剤の合計含有量に占める割合(質量%)が、80.0質量%以下である請求項1乃至4のいずれか1項に記載のインクセット。

【請求項6】

前記イエローインク中の、前記第1水溶性有機溶剤の含有量(質量%)が、前記C.I.ダイレクトイエロー132の含有量(質量%)に対する質量比率で、7.0倍以上である請求項1乃至5のいずれか1項に記載のインクセット。

【請求項7】

前記シアンインク中の前記第1水溶性有機溶剤が、グリセリンを含む請求項1乃至6のいずれか1項に記載のインクセット。

【請求項8】

前記シアンインク中の、前記第1水溶性有機溶剤の含有量の、水溶性有機溶剤の合計含有量に占める割合(質量%)が、85.0質量%以下である請求項1乃至7のいずれか1項に記載のインクセット。

【請求項9】

前記シアンインク中の、水溶性有機溶剤の合計含有量(質量%)が、インク全質量を基準として、3.00質量%以上50.00質量%以下である請求項1乃至8のいずれか1項に記載のインクセット。

【請求項10】

前記シアンインクの色材が、下記一般式(1a)で表される化合物である請求項1乃至9のいずれか1項に記載のインクセット。

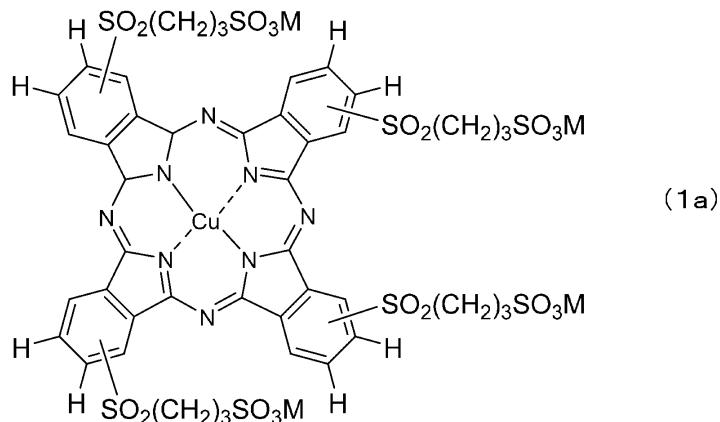
10

20

30

40

50



(前記一般式(1a)中、Mは、それぞれ独立に、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、又は有機アンモニウムを表す)

【請求項11】

前記シアンインク中の、色材の含有量(質量%)が、インク全質量を基準として、1.0質量%以上6.0質量%以下である請求項1乃至10のいずれか1項に記載のインクセット。

【請求項12】

インクをインクジェット方式の記録ヘッドから吐出して記録媒体に画像を記録するインクジェット記録方法であって、

前記インクが、請求項1乃至11のいずれか1項に記載のインクセットを構成する各インクであることを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクセット、及びそれを用いたインクジェット記録方法に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録方法では、シアン、マゼンタ、及びイエローの各インクを単色で用いたり、これらのインクの付与量の比率を変えて混色したりすることで、フルカラーの画像を記録する。したがって、これらのインクに対しては、単色で画像を記録する場合だけではなく、2次色の画像を記録する場合においても、発色性の高い画像を記録可能であることが要求される。2次色のなかでも、特にシアンインクとイエローインクを用いて記録されるグリーン領域の画像は、自然界に多く存在する色味であるため、写真画質の画像の記録に用いられることが多く、より高い発色性が要求されている。また、得られる記録物は長期間の保存に耐えられるものでなければならない。このため、画像の堅牢性に対する要求も高まっている。特に、染料を色材として含有するインクを用いて記録した写真画質の画像は、蛍光灯や直射日光などの光によって退色しやすいため、耐光性の向上が重要な課題となっている。

【0003】

シアンインクの色材としては、発色性の良好なC.I.ダイレクトブルー199がこれまで用いられてきた。しかし、オゾンガスによって褪色しやすく、空気にさらされる環境で記録物を長期間放置すると、発色性が大きく低下することが課題となっていた。そのため、シアンインクを単色で用いて記録した画像の耐オゾン性を改善すべく、特定の置換基を位に有するフタロシアニン染料を含有するシアンインクが提案されている(特許文献1参照)。

【0004】

また、イエローインクの色材としては、発色性や堅牢性のバランスが良好なC.I.ダイ

レクトトイエロー-132が広く用いられている。シアンインクとイエローインクを用いて記録されるグリーン領域の2次色の画像の耐光性を向上させるべく、特定の染料をそれぞれ含有するシアンインクとイエローインクからなるインクセットが提案されている（特許文献2参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2002-249677号公報

特開2003-238870号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者らは、特許文献1で提案された色材を用いたシアンインクと、C.I.ダイレクトトイエロー-132を用いたイエローインクとの組み合わせについて検討した。その結果、高濃度で記録したグリーン領域の画像の耐光性が不十分であることがわかった。また、特許文献2で提案されたインクセットを用いた場合であっても、高濃度で記録したグリーン領域の画像の耐光性は近年要求されるレベルに達するものではなく、不十分であることがわかった。

【0007】

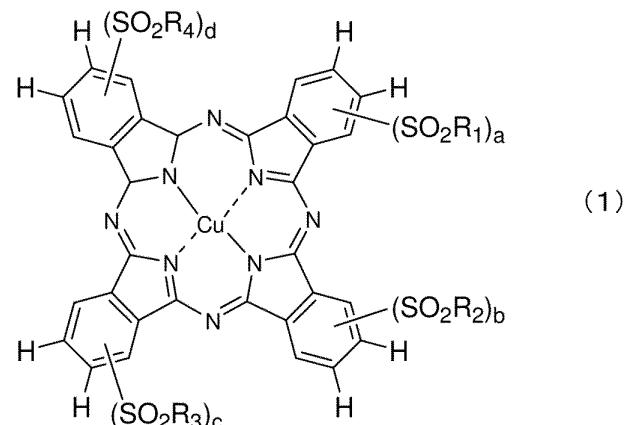
したがって、本発明の目的は、シアンインクとイエローインクの組み合わせを有する、耐光性に優れた2次色画像を記録することが可能なインクセットを提供することにある。また、本発明の別の目的は、前記インクセットを用いたインクジェット記録方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

すなわち、本発明によれば、シアンインク及びイエローインクの組み合わせを有する水性のインクセットであって、前記シアンインクの色材が、下記一般式(1)で表される化合物であり、前記イエローインクの色材が、C.I.ダイレクトトイエロー-132であり、前記イエローインクが、比誘電率が18.0以上の第1水溶性有機溶剤を含有し、前記イエローインク中の、前記第1水溶性有機溶剤の含有量の、水溶性有機溶剤の合計含有量に占める割合（質量%）が、70.0質量%以上であり、前記シアンインクが、前記第1水溶性有機溶剤を含有し、前記シアンインク中の、前記第1水溶性有機溶剤の含有量の、水溶性有機溶剤の合計含有量に占める割合（質量%）が、75.0質量%以上であることを特徴とするインクセットが提供される。

【0009】



（前記一般式(1)中、R₁、R₂、R₃、及びR₄は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表し、R₁

10

20

30

40

50

、R₂、R₃、及びR₄の少なくとも1つにはアニオン性基が置換している。a、b、c、及びdは、それぞれ独立に、1又は2を表す)

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、シアニンインクとイエローインクの組み合わせを有する、耐光性に優れた2次色画像を記録することが可能なインクセットを提供することができる。また、本発明によれば、このインクセットを用いた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】

【0011】

【図1】本発明のインクジェット記録方法に用いられるインクジェット記録装置の一例を模式的に示す図であり、(a)はインクジェット記録装置の主要部の斜視図、(b)はヘッドカートリッジの斜視図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下に、好ましい実施の形態を挙げて、さらに本発明を詳細に説明する。本発明においては、化合物が塩である場合は、インク中では塩はイオンに解離して存在しているが、便宜上、「塩を含有する」と表現する。また、インクジェット用の水性インクのことを、単に「インク」と記載することがある。本発明における各種の物性値は、特に断りのない限り常温(25)における値である。

【0013】

本発明者らは、種々の色材を含有するシアニンインクと、C.I.ダイレクトイエロー-132を含有するイエローインクとを用いて、高濃度で記録した2次色画像の耐光性を高めるための検討を行った。2次色画像の耐光性を向上させるには、単色画像の耐光性を高めることが必要であることが一般的に知られている。しかし、検討の結果、C.I.ダイレクトイエロー-132を含有するイエローインクとシアニンインクで記録される2次色画像の耐光性を向上させるには、さらに、イエローインクの色材を混色部分で凝集させた状態で存在させることが重要であることが判明した。また、混色部分におけるイエローインクの色材の凝集状態は、混色する相手の色材の構造に左右されることも判明した。そして、本発明者らは、イエローインクの色材を混色部分で凝集させた状態で存在させるためのシアニンインク用の色材として、一般式(1)で表される化合物が好適であることを見出した。

20

【0014】

C.I.ダイレクトイエロー-132を含有するイエローインクで記録した単色画像の耐光性について検討したところ、低濃度領域では光による色味の変化が大きく、高濃度領域では色味の変化が小さいことがわかった。以上の結果から、C.I.ダイレクトイエロー-132は、単体で存在する場合には耐光性が低く、凝集状態で存在する場合には耐光性が高まる傾向にあると考えられる。C.I.ダイレクトイエロー-132の構造中のウレイレン基(-NH-CO-NH-)は、光によって分解されやすい。しかし、周囲に他の色材が多く存在していると、ウレイレン基中の-NH-部分の水素と-CO-部分の酸素が色材同士の間で水素結合して安定化し、ウレイレン基は分解されにくくなると考えられる。

30

【0015】

次に、C.I.ダイレクトイエロー-132を含有するイエローインクと、フタロシアニン化合物を含有するシアニンインクとを用いて記録した2次色画像の耐光性について、以下に示す(i)及び(ii)の場合に分けて考察する。

(i) C.I.ダイレクトイエロー-132を含有するイエローインクと、位に置換基を有するフタロシアニン化合物を含有するシアニンインクとの組み合わせの場合

(ii) C.I.ダイレクトイエロー-132を含有するイエローインクと、一般式(1)で表される化合物を含有するシアニンインクとの組み合わせの場合

40

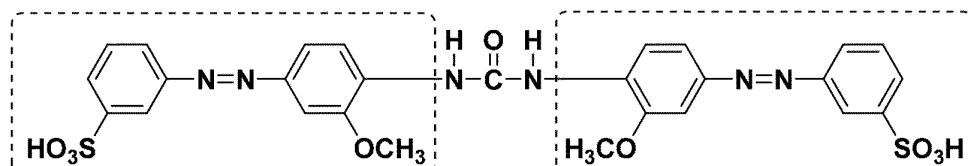
【0016】

上記(i)の場合、シアニンインクとイエローインクを用いて2次色画像を記録すると、C.I.ダイレクトイエロー-132が凝集状態で存在する部分に、フタロシアニン化合物が

50

混在する。フタロシアニン環は平面性が高いため、下記式(2)で表されるC.I.ダイレクトイエロー132の点線で示した平面性の高い部位と相互作用して引き付けあう。このため、イエローインクの色材とシアンインクの色材との凝集が促進され、イエローインクの色材の凝集が緩和されてしまう。その結果、イエローインクの色材が光によって分解されやすくなつて色味が変化し、耐光性が低下すると考えられる。このような現象は、イエローインクの色材とシアンインクの色材がより接触しやすい高濃度領域で顕著に発生すると推測される。

【0017】



(2)

10

【0018】

一方、上記(iii)の場合、一般式(1)で表される化合物はフタロシアニン環の1位に置換基を有するため、1位に置換基を有する従来のフタロシアニン化合物と比べてイエローインクの色材と立体反発しやすい。このため、一般式(1)で表される化合物は、イエローインクの色材との相互作用が弱く、イエローインクの色材の凝集を緩和させにくい。これにより、2次色画像の耐光性の低下を抑制できると考えられる。

20

【0019】

さらに、イエローインクは、比誘電率が18.0以上の第1水溶性有機溶剤を含有することを要する。また、イエローインク中の、第1水溶性有機溶剤の含有量の、水溶性有機溶剤の合計含有量に占める割合(質量%)は、70.0質量%以上であることを要する。比誘電率が高い水溶性有機溶剤が存在することで、イエローインクの色材中の-NH-部分や-CO-部分が分極し、イエローインクの色材同士の間の水素結合が強化され、イエローインクの色材同士の凝集が促進されると考えられる。すなわち、比誘電率が18.0以上の第1水溶性有機溶剤を全溶剤に対して特定の割合でイエローインクに含有させることで、記録される2次色画像の耐光性を向上させることができる。

30

【0020】

<インクセット>

本発明のインクセットは、シアンインク及びイエローインクの組み合わせを有する水性のインクセットである。シアンインクは、一般式(1)で表される化合物を色材として含有する。また、イエローインクは、C.I.ダイレクトイエロー132を色材として含有する。本発明のインクセットは、インクジェット用のインクセットとして特に好適である。本発明のインクセットの形態には、上記各インクをそれぞれ独立に収容してなる複数のインクカートリッジのセットや、複数のインクをそれぞれ収容してなる複数のインク収容部を組み合わせて一体的に構成されたインクカートリッジの状態、が含まれる。本発明のインクセットは、シアンインク及びイエローインクを組み合わせて用いることができるよう構成されていれば、上記の形態に限られるものではなく、どのような形態であってもよい。以下、本発明のインクセットを構成する各インクに含有させる成分などについて説明する。

40

【0021】

(色材)

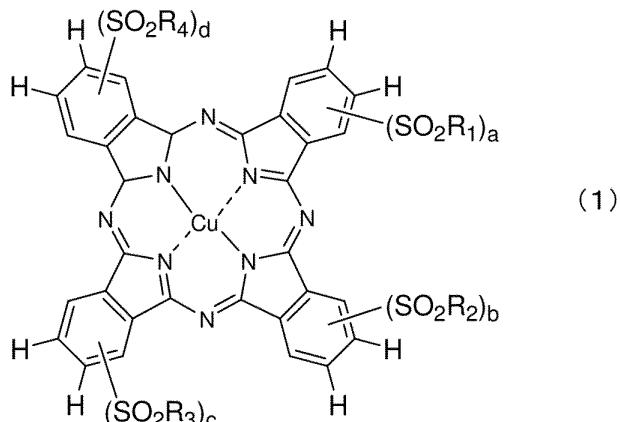
[シアンインクの色材：一般式(1)で表される化合物]

本発明のインクセットを構成するシアンインクの色材(染料)は、位置換型のフタロシアニン染料である下記一般式(1)で表される化合物である。インク中の一般式(1)で表される化合物の含有量(質量%)は、インク全質量を基準として、0.1質量%以上10.0質量%以下であることが好ましく、1.0質量%以上6.0質量%以下であること

50

がさらに好ましい。

【0022】



(前記一般式(1)中、R₁、R₂、R₃、及びR₄は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表し、R₁、R₂、R₃、及びR₄の少なくとも1つにはアニオン性基が置換している。a、b、c、及びdは、それぞれ独立に、1又は2を表す)

【0023】

アルキル基としては、置換又は無置換のアルキル基、及び直鎖又は分岐鎖のアルキル基を挙げることができる。アルキル基の炭素数(置換基を除く)は、1乃至12であることが好ましく、1乃至8であることがさらに好ましく、1乃至5であることが特に好ましい。置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、アルキルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アニオン性基などを挙げることができる。アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基などの無置換アルキル基；ヒドロキシエチル基、メトキシエチル基、シアノエチル基、トリフルオロメチル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基などの置換アルキル基；を挙げることができる。

【0024】

シクロアルキル基としては、置換又は無置換のシクロアルキル基を挙げることができる。シクロアルキル基の炭素数(置換基を除く)は、5乃至12であることが好ましい。置換基としては、アニオン性基などを挙げることができる。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロデシル基などを挙げることができる。

【0025】

アルケニル基としては、置換又は無置換のアルケニル基を挙げることができる。アルケニル基の炭素数(置換基を除く)は、2乃至12であることが好ましい。置換基としては、アニオン性基などを挙げることができる。アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基などを挙げることができる。

【0026】

アラルキル基としては、置換又は無置換のアラルキル基を挙げることができる。アラルキル基の炭素数(置換基を除く)は、7乃至12であることが好ましい。置換基としては、アニオン性基などを挙げることができる。アラルキル基としては、ベンジル基、及び2-フェネチル基などを挙げることができる。

【0027】

アリール基としては、置換又は無置換のアリール基を挙げることができる。アリール基の炭素数(置換基を除く)は、6乃至12であることが好ましい。また、置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アニオン性基などを挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの無置換アリール基；p-トリル基、p-メトキ

10

20

30

40

50

シフェニル基、o-クロロフェニル基、m-(3-スルホプロピルアミノ)フェニル基、m-スルホフェニル基などの置換アリール基；を挙げることができる。なかでも、フェニル基が特に好ましい。

【0028】

ヘテロ環基としては、置換又は無置換のヘテロ環基、及び、5員又は6員のヘテロ環基を挙げることができる。ヘテロ環基は、他の環と縮合環を形成してもよい。置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニルアミノ基、スルホニル基、アシルアミノ基、ハロゲン原子、アニオン性基などを挙げができる。ヘテロ環基を構成する環構造を、ヘテロ環の位置を限定せずに示すと、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、ピラゾール、ベンゾピラゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、ピロール、ベンゾピロール、インドール、イソオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、チオフェン、ベンゾチオフェン、フラン、ベンゾフラン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、シンノリン、フタラジン、キナゾリン、キノクサリン、トリアジンなどを挙げができる。

10

【0029】

上述の通り、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、及びヘテロ環基は、いずれも置換基を有してもよい。さらに置換し得る各基として好適なものは以下の通りである。アニオン性基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基が好ましい。アルキル部分を有する基の炭素数は1乃至10であることが好ましい。アリール基としてはフェニル基が好ましい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子が好ましい。カルバモイル基やスルファモイル基などは環構造を形成してもよい。また、置換基がさらにこれらの基を置換基として有してもよい。

20

【0030】

R₁、R₂、R₃、及びR₄は、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましく、アルキル基、アリール基がさらに好ましく、アルキル基が特に好ましく、置換基を有していることも好ましい。

30

【0031】

R₁、R₂、R₃、及びR₄の少なくとも1つにはアニオン性基が置換している。アニオン性基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基などを挙げることができる。なかでも、カルボン酸基、スルホン酸基が好ましく、スルホン酸基がさらに好ましい。アニオン性基は遊離酸型(H型)であってもよく、塩型であってもよい。アニオン性基が塩型である場合(塩を形成する場合)のカウンターイオンとしては、アルカリ金属、アンモニウム、有機アンモニウムのカチオンを挙げることができる。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどを挙げることができる。有機アンモニウムとしては、メチルアミン、エチルアミンなどの1以上3以下のアルキルアミン類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどの1以上4以下のモノ、ジ又はトリアルカノールアミン類などを挙げることができる。

40

【0032】

一般式(1)中、a、b、c、及びdは、それぞれ独立に、1又は2を表す。したがって、a+b+c+dは4以上8以下である。a+b+c+dは4乃至6であることが好ましく、a、b、c、及びdのそれぞれが1であることがさらに好ましい。

【0033】

R₁、R₂、R₃、及びR₄は、それぞれ独立に、アルキル基であることが好ましく、スルホン酸基などのアニオン性基が置換したアルキル基であることがさらに好ましい。このアルキル基は、直鎖であることが好ましく、その炭素数は1乃至5であることが好ましい。

【0034】

50

〔イエローインクの色材：C.I.ダイレクトイエロー-132〕

本発明のインクセットを構成するイエローインクの色材（染料）は、C.I.ダイレクトイエロー-132である。インク中のC.I.ダイレクトイエロー-132の含有量（質量%）は、インク全質量を基準として、0.1質量%以上10.0質量%以下であることが好ましく、1.0質量%以上6.0質量%以下であることがさらに好ましい。

【0035】

(水性媒体)

本発明のインクセットを構成する各インクは、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒である水性媒体を含有する水性インクである。水は、脱イオン水（イオン交換水）を用いることが好ましい。インク中の水の含有量（質量%）は、インク全質量を基準として、50.00質量%以上95.00質量%以下であることが好ましく、70.00質量%以上90.00質量%以下であることがさらに好ましい。

10

【0036】

水溶性有機溶剤は、水溶性であれば特に制限はなく、アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、グリコールエーテル、含窒素極性溶媒、含硫黄極性溶媒などを用いることができる。インク中の水溶性有機溶剤の含有量（質量%）は、インク全質量を基準として、3.00質量%以上50.00質量%以下であることが好ましく、15.00質量%以上40.00質量%以下であることがさらに好ましい。水溶性有機溶剤の含有量が上記した範囲を外れると、高いレベルのインクの吐出安定性が十分に得られない場合がある。

20

【0037】

イエローインクは、比誘電率が18.0以上の第1水溶性有機溶剤を含有する。そして、イエローインク中の、第1水溶性有機溶剤の含有量の、水溶性有機溶剤の合計含有量に占める割合（質量%）は、70.0質量%以上であり、好ましくは80.0質量%以下である。上記の割合が80.0質量%超であるとインクの粘度が上昇しやすく、インクの吐出性が低下する場合がある。

【0038】

イエローインク中の、第1水溶性有機溶剤の含有量（質量%）は、C.I.ダイレクトイエロー-132の含有量（質量%）に対する質量比率で、5.0倍以上であることが好ましく、また、7.0倍以下であることが好ましい。上記の質量比率が5.0倍未満であると、イエローインクの色材に対する第1水溶性有機溶剤の量が相対的に少ないため、イエローインクの色材の凝集効果が小さくなり、耐光性の向上効果がやや不十分になる場合がある。一方、上記の質量比率が7.0倍超であると、インクの粘度が上昇しやすく、インクの吐出性が低下する場合がある。

30

【0039】

イエローインク中の第1水溶性有機溶剤は、グリセリンを含むことが好ましい。グリセリンは蒸気圧が高いため、インクが記録媒体に付与された後に、水分が蒸発しても色材の近傍に残る。また、C.I.ダイレクトイエロー-132と親和性を有するため、水分蒸発後もグリセリンの存在によりC.I.ダイレクトイエロー-132がその場で凝集しにくく、動くことが可能となる。その結果、C.I.ダイレクトイエロー-132同士が引き付け合いやすくなって凝集が促進され、画像の耐光性をさらに向上させることができる。

40

【0040】

シアンインクは、比誘電率が18.0以上の第1水溶性有機溶剤を含有することが好ましい。そして、シアンインク中の、第1水溶性有機溶剤の含有量の、水溶性有機溶剤の合計含有量に占める割合（質量%）は、75.0質量%以上であることが好ましく、85.0質量%以下であることがさらに好ましい。高濃度領域において、イエローインクとシアンインクは混在している。このため、シアンインクに第1水溶性有機溶剤を含有させることで、イエローインクの色材の凝集をより促進させることができ、画像の耐光性をさらに向上させることができる。上記の割合が75.0質量%未満であると、イエローインクの色材を凝集させる効果が低下しやすく、耐光性のさらなる向上効果がやや不十分になる場合がある。一方、上記の割合が85.0質量%超であるとインクの粘度が上昇しやすく、イ

50

ンクの吐出性が低下する場合がある。

【0041】

シアンインク中の第1水溶性有機溶剤は、グリセリンを含むことが好ましい。前述の通り、グリセリンは蒸気圧が高いため、インクの水分が蒸発してもグリセリンは色材の近傍に残る。また、一般式(1)で表される化合物と親和性を有するため、水分蒸発後もグリセリンの存在により一般式(1)で表される化合物がその場で凝集しにくく、動くことが可能となる。その結果、一般式(1)で表される化合物同士が引き付け合いやすくなつて凝集が促進され、画像の耐光性をさらに向上させることができる。

【0042】

水溶性有機溶剤の比誘電率は、誘電率計(例えば、商品名「B I - 8 7 0」(B R O O K H A V E N I N S T R U M E N T S C O R P O R A T I O N 製)など)を用いて、周波数 10 kHz の条件で測定することができる。なお、温度 25 で固体の水溶性有機溶剤の比誘電率は、50 質量%水溶液の比誘電率を測定し、下記式(1)から算出した値とする。通常「水溶性有機溶剤」とは液体を意味するが、本発明においては、25(常温)で固体であるものも水溶性有機溶剤に含めることとする。

$$sol = 2 \ 50\% - water \ \cdots \ (1)$$

sol: 25 で固体の水溶性有機溶剤の比誘電率

50%: 25 で固体の水溶性有機溶剤の 50 質量%水溶液の比誘電率

water: 水の比誘電率

【0043】

水性インクに汎用であり、25 で固体である水溶性有機溶剤の具体例としては、1,6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、エチレン尿素、尿素、数平均分子量 1,000 のポリエチレングリコールなどを挙げることができる。

【0044】

25 で固体の水溶性有機溶剤の比誘電率を 50 質量%水溶液の比誘電率から算出する理由は、以下に示す通りである。25 で固体の水溶性有機溶剤のうち、水性インクの構成成分となりうるものには、50 質量%を超える高濃度水溶液の調製が困難なものがある。一方、10 質量%以下の低濃度水溶液では水の比誘電率が支配的となり、水溶性有機溶剤の確からしい(実効的な)比誘電率の値を得ることは困難である。そこで、本発明者らが検討を行ったところ、インクに用いる 25 で固体の水溶性有機溶剤のほとんどが、測定対象となる水溶液を調製可能であり、かつ、算出される比誘電率も本発明の効果と整合することができる判明した。以上の理由により、本発明においては 50 質量%水溶液の比誘電率から、25 で固体の水溶性有機溶剤の比誘電率を算出して用いることとした。25 で固体の水溶性有機溶剤であっても、水への溶解度が低く、50 質量%水溶液を調製できないものについては、飽和濃度の水溶液を利用し、上記の sol を算出する場合に準じて算出した比誘電率の値を便宜的に用いる。

【0045】

比誘電率が 18.0 以上の第1水溶性有機溶剤の具体例としては、エチレン尿素(49.7)、グリセリン(42.3)、エチレングリコール(40.4)、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン(37.6)、トリメチロールプロパン(33.7)、N-メチル-2-ピロリドン(32.0)、トリエタノールアミン(31.9)、ジエチレングリコール(31.7)、1,4-ブタンジオール(31.1)、1,3-ブタンジオール(30.0)、3-メチルスルホラン(29.0)、1,2-プロパンジオール(28.8)、1,2,6-ヘキサントリオール(28.5)、2-メチル-1,3-プロパンジオール(28.3)、2-ピロリドン(28.0)、1,5-ペンタンジオール(27.0)、3-メチル-1,3-ブタンジオール(24.0)、3-メチル-1,5-ペンタンジオール(23.9)、エタノール(23.8)、トリエチレングリコール(22.7)、テトラエチレングリコール(20.8)、数平均分子量 200 のポリエチレングリコール(18.9)、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール(18.5)、イソプロパノール(18.3)などを挙げることができる(括弧内の数値は 25 における比誘電率

10

20

30

40

50

である）。第1水溶性有機溶剤の比誘電率は、120.0以下であることが好ましい。第1水溶性有機溶剤の25における蒸気圧は水よりも低いことが好ましい。

【0046】

その他にも、比誘電率が18.0未満の水溶性有機溶剤を用いてもよい。比誘電率が18.0未満の水溶性有機溶剤の具体例としては、以下に示すものを挙げることができる。1,2-ヘキサンジオール(14.8)、n-プロパノール(12.0)、数平均分子量600のポリエチレングリコール(11.4)、トリエチレングリコールモノブチルエーテル(9.8)、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル(9.4)、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル(8.5)、1,6-ヘキサンジオール(7.1)、数平均分子量1,000のポリエチレングリコール(4.6)などを挙げができる(括弧内の数値は25における比誘電率である)。比誘電率は、3.0以上であることが好ましい。これらの水溶性有機溶剤の25における蒸気圧は水よりも低いことが好ましい。

10

【0047】

(その他の添加剤)

本発明のインクセットを構成する各インクは、必要に応じて、界面活性剤、pH調整剤、防錆剤、防腐剤、防黴剤、酸化防止剤、還元防止剤、蒸発促進剤、キレート化剤、及びその他の水溶性樹脂など、種々の添加剤を含有してもよい。なお、これらの添加剤は、一般的にインク中の含有量もかなり少なく、本発明の効果への影響も小さい。このため、本発明においては、これらの添加剤は「水溶性有機溶剤」に含めず、比誘電率を算出する対象としない。

20

【0048】

<インクジェット記録方法>

本発明のインクジェット記録方法は、上記で説明した本発明のインクセットに含まれる各インクをインクジェット方式の記録ヘッドから吐出して記録媒体に画像を記録する方法である。インクを吐出する方式としては、インクに力学的エネルギーを付与する方式や、インクに熱エネルギーを付与する方式が挙げられる。また、本発明においては、インクに熱エネルギーを付与してインクを吐出する方式を採用することが特に好ましい。本発明のインクセットに含まれる各インクを用いること以外、インクジェット記録方法の工程は公知のものとすればよい。

30

【0049】

図1は、本発明のインクジェット記録方法に用いられるインクジェット記録装置の一例を模式的に示す図であり、(a)はインクジェット記録装置の主要部の斜視図、(b)はヘッドカートリッジの斜視図である。インクジェット記録装置には、記録媒体32を搬送する搬送手段(不図示)、及びキャリッジシャフト34が設けられている。キャリッジシャフト34にはヘッドカートリッジ36が搭載可能となっている。ヘッドカートリッジ36は記録ヘッド38及び40を具備しており、インクカートリッジ42がセットされるよう構成されている。ヘッドカートリッジ36がキャリッジシャフト34に沿って主走査方向に搬送される間に、記録ヘッド38及び40から記録媒体32に向かってインク(不図示)が吐出される。そして、記録媒体32が搬送手段(不図示)により副走査方向に搬送されることによって、記録媒体32に画像が記録される。

40

【実施例】

【0050】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、下記の実施例によって何ら限定されるものではない。なお、成分量に関して「部」及び「%」と記載しているものは特に断らない限り質量基準である。

【0051】

<色材の合成>

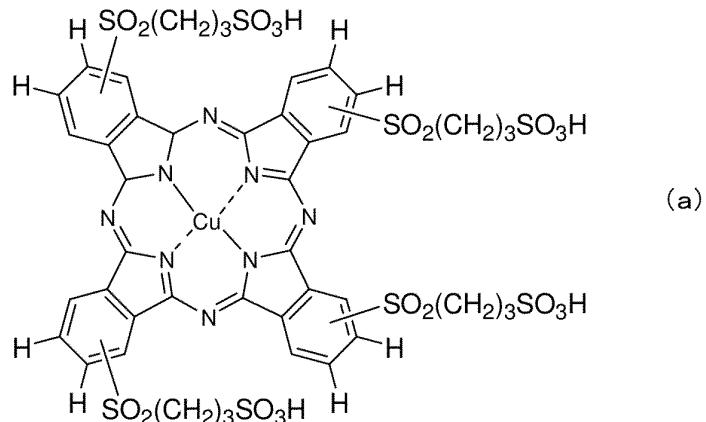
(化合物A)

特開2002-249677号公報の記載を参考にして、遊離酸型として下記式(a)で

50

表される化合物を合成した。その後、常法にしたがってイオン交換を行い、ナトリウム塩型の化合物（この化合物を「化合物A」と記載する）を得た。

【0052】



10

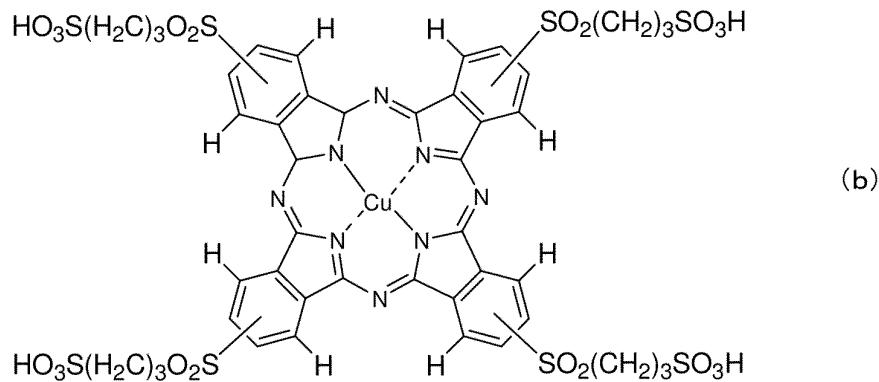
【0053】

（化合物B）

特開2002-249677号公報の記載を参考にして、遊離酸型として下記式（b）で表される化合物を合成した。その後、常法にしたがってイオン交換を行い、ナトリウム塩型の化合物（この化合物を「化合物B」と記載する）を得た。

20

【0054】



30

【0055】

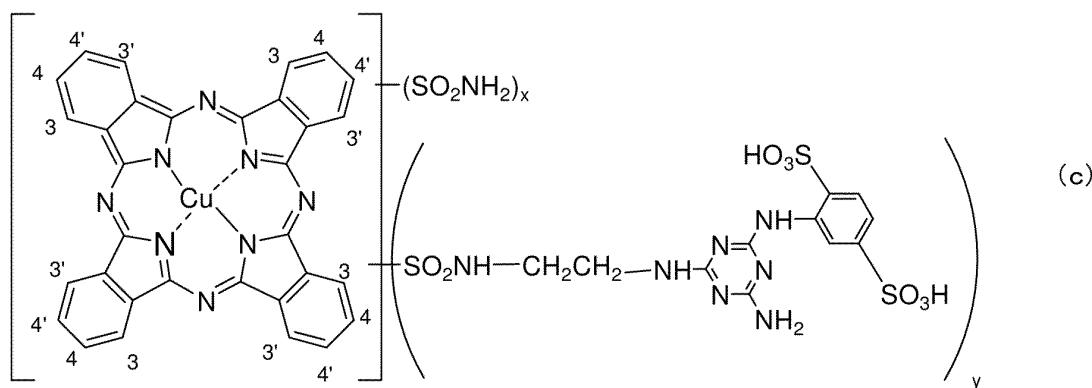
（化合物C）

特開2007-191707号公報の記載を参考にして、遊離酸型として下記式（c）で表される化合物を合成した。その後、常法にしたがってイオン交換を行い、ナトリウム塩型の化合物（この化合物を「化合物C」と記載する）を得た。化合物（c）は、「3位、3'位」の少なくとも1つに置換基を有し、xは約2.0、yは約2.0である。

40

【0056】

50



【 0 0 5 7 】

< インクの調製 >

表1及び2の上段に示す各成分(単位: %)を混合し、十分攪拌した後、ポアサイズが0.2 μmであるミクロフィルター(富士フィルム製)にて加圧ろ過して各インクを調製した。表1の下段にはインクの特性を示した。表1及び2中の「アセチレノールE100」は川研ファインケミカル製のノニオン性界面活性剤であり、「プロキセルGXL(S)」はアーチケミカルズ製の防腐剤の商品名である。

【 0 0 5 8 】

表1: シアンインクの組成、特性

	シアンインク							
	1	2	3	4	5	6	7	8
化合物A	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0			
化合物B						3.0		
化合物C							3.0	
C.I.ダイレクトブルー199								3.0
グリセリン(42.3)	27.0	21.9	22.0			27.0	27.0	27.0
ポリエチレングリコール200(18.9)	2.0	2.0	2.0	29.0	17.0	2.0	2.0	2.0
1,2-ヘキサンヘキサンジオール(14.8)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
トリエチレングリコールモノブチルエーテル(9.8)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
アセチレノールE100	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
プロキセルGXL(S)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
イオン交換水	59.3	64.4	64.3	59.3	71.3	59.3	59.3	59.3
色材の含有量D _C (%)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
第1水溶性有機溶剤の含有量S _C (%)	29.0	23.9	24.0	29.0	17.0	29.0	29.0	29.0
水溶性有機溶剤の合計含有量T _C (%)	37.0	31.9	32.0	37.0	25.0	37.0	37.0	37.0
(S _C /T _C)*100(%)	78.4	74.9	75.0	78.4	68.0	78.4	78.4	78.4

【 0 0 5 9 】

10

20

30

40

50

表2: イエローインクの組成、特性

	イエローインク								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C.I.ダイレクトイエロー-132	3.7	3.7	4.0	4.0	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
グリセリン(42.3)	18.0	19.5	15.5	16.0		18.0		19.5	16.6
ホリエチレングリコール200(18.9)	4.0	4.0	4.0	4.0	22.0	4.0	17.0		4.0
1,2-ヘキサンヘキサンジオール(14.8)	3.0	5.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	9.0	4.0
トリエチレングリコールモノブチルエーテル(9.8)	4.0	5.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	5.0	5.0
アセチレノールE100	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
プロキセルGXL(S)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
イオン交換水	66.6	62.1	68.8	68.3	66.6	66.6	71.6	62.1	66.0
色材の含有量D _Y (%)	3.7	3.7	4.0	4.0	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
第1水溶性有機溶剤の含有量S _Y (%)	22.0	23.5	19.5	20.0	22.0	22.0	17.0	19.5	20.6
水溶性有機溶剤の合計含有量T _Y (%)	29.0	33.5	26.5	27.0	29.0	29.0	24.0	33.5	29.6
(S _Y /T _Y)×100(%)	75.9	70.1	73.6	74.1	75.9	75.9	70.8	58.2	69.6
S _Y /D _Y の値(倍)	5.9	6.4	4.9	5.0	5.9	5.9	4.6	5.3	5.6

10

20

【0060】

<評価>

表3に示す各インクを組み合わせてインクセットとし、以下に示す評価を行った。各インクを充填したインクカートリッジを、熱エネルギーによりインクを吐出する記録ヘッドを搭載したインクジェット記録装置（商品名「PIXUS Pro 9000」、キヤノン製）にセットした。イエローインクはライトマゼンタインクのポジション、シアンインクはブラックインクのポジションにそれぞれセットした。本実施例においては、1/600インチ×1/600インチの単位領域に22ngのインクを付与して記録したベタ画像を「記録デューティが100%である」と定義する。そして、イエローインク及びシアンインクの付与量の比率（質量基準）を1:1として、記録デューティを20~200%の間で20%刻みとした10種の2次色（グリーン）のベタ画像を記録媒体に記録して記録物を得た。記録媒体としては、商品名「キヤノン写真用紙・光沢プロ[プラチナ]」（キヤノン製）を用いた。高濃度領域の評価を行うため、得られた記録物における、記録デューティが160%~200%の5種類のベタ画像について、以下のようにして色変化の程度を求めた。

30

【0061】

得られた記録物におけるベタ画像について、分光光度計（商品名「Spectroline」、Gretag Macbeth製）を用いて、光源：D50、視野：2°の条件下L*、a*、b*を測定した。これをL₁*、a₁*、b₁*とする。この記録物をキセノン試験装置（商品名「キセノンウェザーメーターSX-120」、スガ試験機製）中に載置し、温度23°、相対湿度を50%、照度150klxの条件下、30時間キセノン光を照射した。その後、同様の条件下L*、a*、b*を測定した。これをL₂*、a₂*、b₂*とする。得られた各値から、色変化 $E = \{ (L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2 \}^{1/2}$ の式に基づいて色変化（E）を求めた。そして、5種のベタ画像の色変化 Eの平均値から、以下に示す評価基準にしたがって耐光性を評価した。色変化 Eの値が小さいほど耐光性が優れていることを意味する。本発明においては、下記の評価基準で「AA」、「A」及び「B」を許容できるレベル、「C」を許容できないレベルとした。評価結果を表3に示す。

40

AA：色変化 Eの平均値が1.0未満であった。

A：色変化 Eの平均値が1.0以上1.5未満であった。

50

B : 色変化 E の平均値が 1 . 5 以上 2 . 0 未満であった。

C : 色変化 E の平均値が 2 . 0 以上であった。

【0062】

表3:評価条件、評価結果

		評価条件		耐光性
		シアン インク	イエロー インク	
実施例	1	1	1	AA
	2	1	2	AA
	3	1	3	A
	4	1	4	AA
	5	1	5	A
参考例	6	2	6	A
実施例	7	3	6	AA
	8	1	6	A
	9	4	7	B
比較例	1	1	8	C
	2	1	9	C
	3	6	6	C
	4	7	6	C
	5	8	6	C

10

20

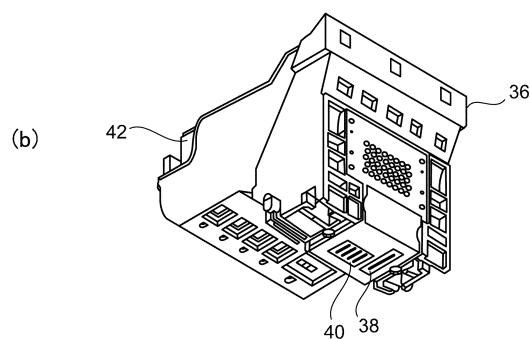
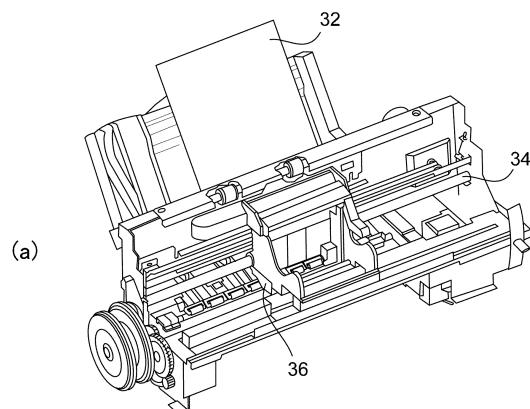
30

40

50

【図面】

【図1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

審査官 桜田 政美

(56)参考文献

特開2002-249677 (JP, A)
特開2006-063329 (JP, A)
特開2005-105135 (JP, A)
特開2009-155605 (JP, A)
特開2003-238870 (JP, A)
特開2013-112799 (JP, A)
特開2005-075778 (JP, A)
特開2005-105095 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C09D 11/328
C09B 47/20
B41J 2/01
B41M 5/00
C09D 11/40