

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3829419号
(P3829419)

(45) 発行日 平成18年10月4日(2006.10.4)

(24) 登録日 平成18年7月21日(2006.7.21)

(51) Int. Cl.

F I

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 E

C O 9 D 11/00 (2006.01)

C O 9 D 11/00

B 4 1 J 2/01 (2006.01)

B 4 1 J 3/04 I O I Y

請求項の数 3 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願平9-183671
 (22) 出願日 平成9年7月9日(1997.7.9)
 (65) 公開番号 特開平11-29729
 (43) 公開日 平成11年2月2日(1999.2.2)
 審査請求日 平成15年7月22日(2003.7.22)

(73) 特許権者 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都港区芝五丁目33番8号
 (74) 代理人 100103997
 弁理士 長谷川 暁司
 (72) 発明者 佐野 秀雄
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
 (72) 発明者 山田 昌宏
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内

審査官 菅原 洋平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラー画像の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

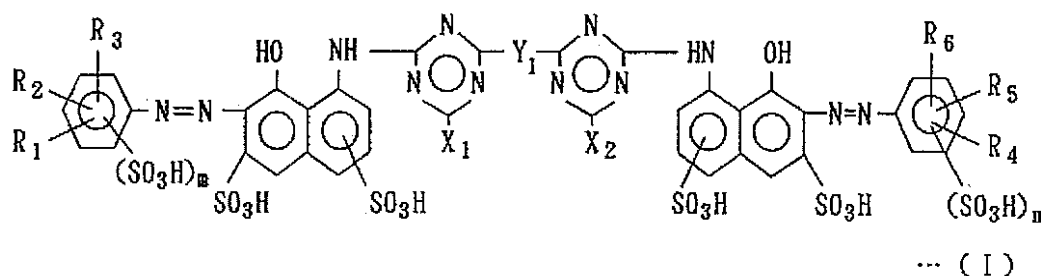
インクジェット方式により、マゼンタ、イエロー、及びシアンの水性インクを吐出し、カラー画像を形成する方法において、各色インクが、それぞれ下記(1)～(3)の群から選択される色素の一種以上を含有することを特徴とするカラー画像の形成方法。

(1) マゼンタインク；

遊離酸の型が下記一般式(I)で表わされる色素。

一般式(I)

【化1】



〔式中、 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 及び R_6 は、それぞれ独立に、置換もしくは非置換の炭素数1～9のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数1～9のアルコキシ基、ハロゲン

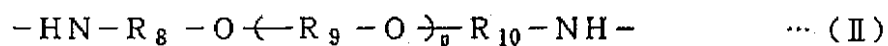
原子、水素原子、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換のカルバモイル基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、置換もしくは非置換のアミノ基、ニトロ基、スルホン酸エステルの基、スルホニル基、カルボキシル基、又はカルボン酸エステルの基を表わす。m, nはそれぞれ独立に0, 1, または2の数を表わす。X₁, X₂は夫々独立に、-OR⁷で示される基を表わし、R⁷は、水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数2又は3のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、シクロヘキシル基、または含窒素複素環基を表わし、これらのうち水素原子以外の基は更に置換基を有していてもよい。

Y¹は下記一般式(II)~(IV)で示される基及びA群の基から選ばれる二価の結合基を示す。

一般式(II)

10

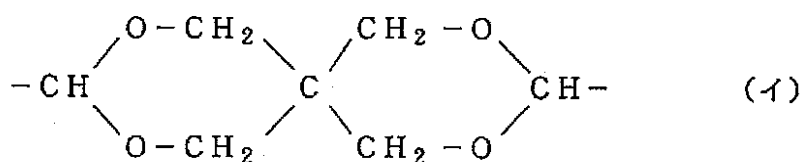
【化2】



(式中、R⁸及びR¹⁰はそれぞれ独立に炭素数1~8の直鎖状あるいは分岐鎖状のアルキレン基を表わし、R⁹は炭素数1~12の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、又は、下記(イ)式を表わし、pは0~20の数を表わす。

【化3】

20



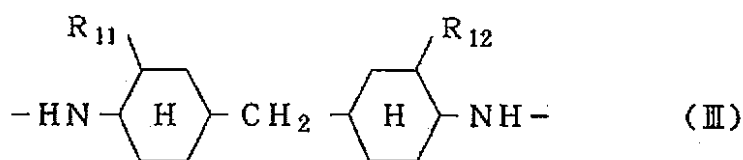
一般式(III)

【化4】

一般式(III)

【化4】

30

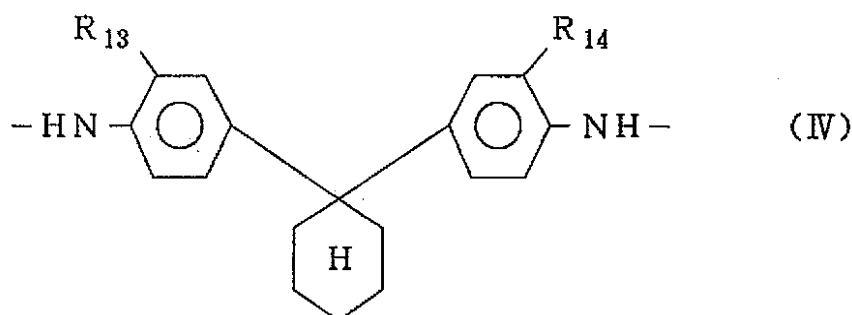


(一般式(III)中、R₁₁, R₁₂は水素原子又はメチル基を表わす。)

一般式(IV)

【化5】

40

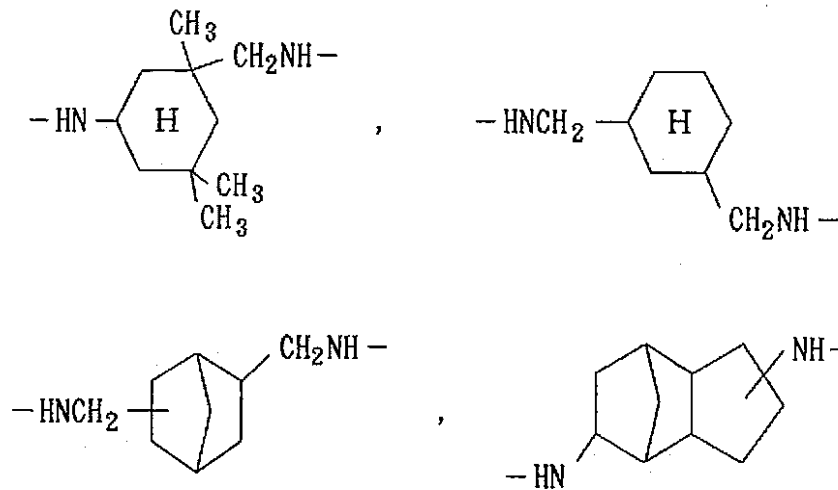


50

(一般式 (IV) 中、 R_{13} 、 R_{14} は水素原子、メチル基又はメトキシ基を表わす。)

(A 群)

【化 6】



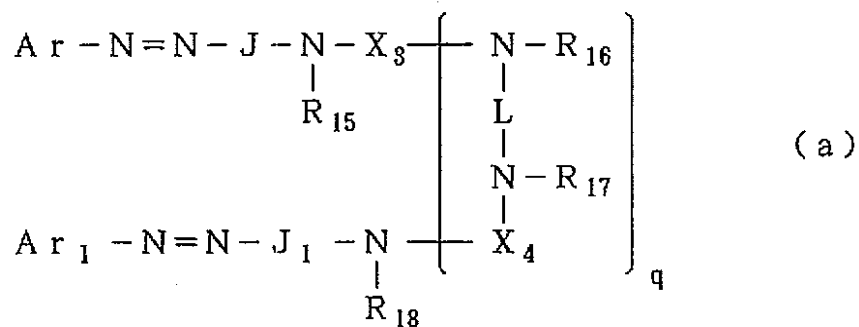
10

(2) イエローインク;

カラーインデックス (C. I.) でアシッドイエロー 23、ダイレクトイエロー 86、1 20 32 及び 142、並びに遊離酸の型が下記一般式 (a) で示される色素。

一般式 (a)

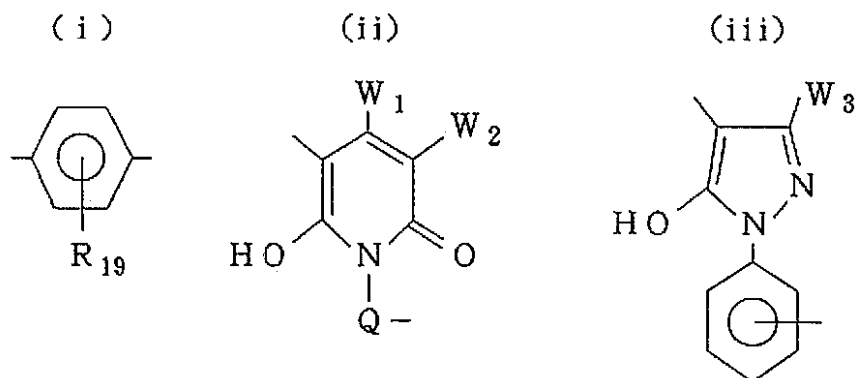
【化 7】



30

{ 式中、Ar、Ar₁ はそれぞれ独立にアリール基又は置換アリール基を表わし、Ar、Ar₁ の少なくとも一つは COOH 基及び COSH 基から選択される置換基を少なくとも一つ有し、J、J₁ はそれぞれ独立に下式 (i)、(ii) 又は (iii) で表わされる連結基である。

【化 8】

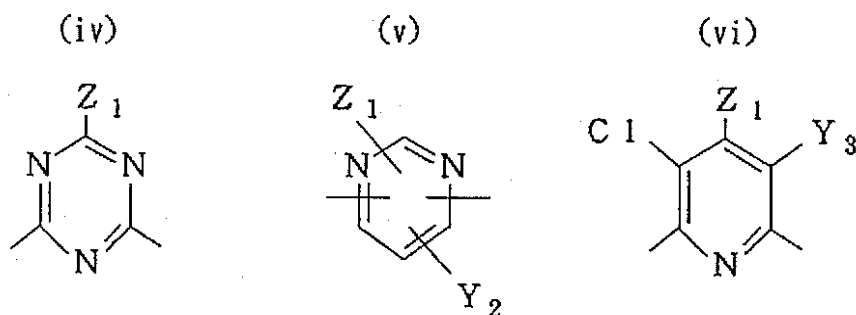


40

50

〔式中、 R_{19} は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、 CN 基、ウレイド基及び $NHCO R_{20}$ 基から選択され、 R_{20} は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、 W_1 はアルキル基であり、 W_2 は水素原子、 CN 基、 $CONR_{24}R_{25}$ 基、ピリジニウム基及び $COOH$ 基から選択され、 Q は炭素数2～8のアルキレン鎖であり、 W_3 は水素原子、アルキル基又は $COOH$ 基であり、 R_{24} 、 R_{25} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基又は置換アルキル基である。〕。 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基を表わし、 L は2価の連結基であり、 q は0または1であり、 X_3 、 X_4 はそれぞれ独立にカルボニル基又は下式 (iv)、(v) 又は (vi) で表わされる連結基である。

【化9】



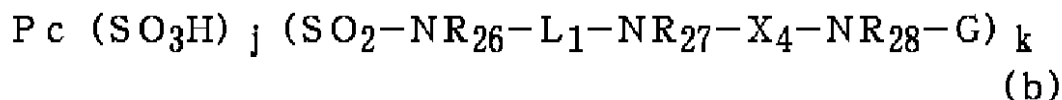
〔式中、 Z_1 は OR_{21} 、 SR_{21} 又は $NR_{22}R_{23}$ であり、 Y_2 は水素原子、塩素原子又は CN 基であり、 Y_3 は塩素原子又は CN 基であり、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} はそれぞれ独立に水素原子、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、又は R_{22} 及び R_{23} はこれらが結合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成する場合がある。〕。一般式 (a) で表わされる化合物は SO_3H 基を持たない場合は少なくとも2つの $COOH$ 基及び $COSH$ 基から選ばれた基を有し、 SO_3H 基を持つ場合は、 $COOH$ 基及び $COSH$ 基から選ばれた基が少なくとも SO_3H 基の数と同数である。}

(3) シアンインク；

カラーインデックス (C.I.) でダイレクトブルー 86 及び 199、アシッドブルー 9、並びに遊離酸の型が下記一般式 (b) で示される色素。

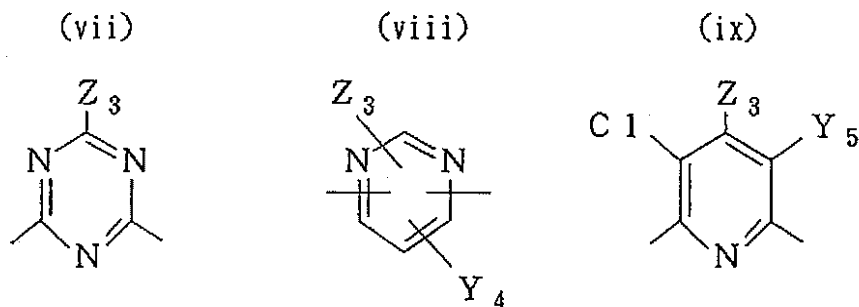
一般式 (b)

【化10】



〔式中、 Pc は金属を含有するフタロシアニン核であり、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、 L_1 は2価の連結基であり、 X_4 はそれぞれ独立にカルボニル基又は下式 (vii)、(viii) 又は (ix) で表わされる連結基である。〕

【化 1 1】



10

〔式中、 Z_3 は $NR_{29}R_{30}$ 、 SR_{31} 又は OR_{31} であり、 Y_4 は水素原子、塩素原子、 Z_3 、 SR_{32} 又は OR_{32} であり、 Y_5 は塩素原子又は CN 基であり、 R_{29} 、 R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、又は R_{29} 及び R_{30} はこれらが結合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成してもよい。〕。Gは CO_2H 基及び $COOH$ 基から選択された1個又は2個の基によって置換された無色の有機基であり、 $(j+k)$ は3~4である。一般式(b)で表わされる化合物は少なくとも1つの SO_3H 基を有し、かつ CO_2H 基及び $COOH$ 基から選択された基を SO_3H 基と同数以上有する。〕

【請求項 2】

20

マゼンタインクが、遊離酸の型が前記一般式(I)で示される色素から選ばれる少なくとも一種の色素、及び下記B群中に示されるキサンテン色素から選ばれる少なくとも一種の色素とを含有するインクであることを特徴とする請求項1記載のカラー画像の形成方法。

〔B群〕

カラーインデックス(C.I.)において、

アシッドレッド50、51、52、87、91、92、93、94、95、98及び289、ベシックレッド1、ベシックバイオレット10

【請求項 3】

マゼンタ、イエロー及びシアンの各色水性インクを組み合わせたインクセットであって、各色インクが、それぞれ下記(1)~(3)の群から選択される色素の一種以上を含有することを特徴とするインクセット。

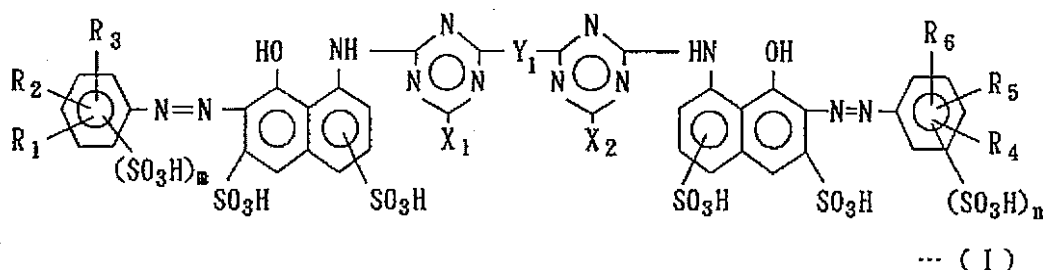
30

(1) マゼンタインク；

遊離酸の型が下記一般式(I)で表わされる色素。

一般式(I)

【化 1】



40

〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、それぞれ独立に、置換もしくは非置換の炭素数1~9のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数1~9のアルコキシ基、ハロゲン原子、水素原子、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換のカルバモイル基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、置換もしくは非置換のアミノ基、ニトロ基、スルホン酸エス

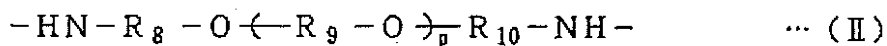
50

テルの基、スルホニル基、カルボキシル基、又はカルボン酸エステルの基を表わす。m, n はそれぞれ独立に 0, 1, または 2 の数を表わす。X₁, X₂ は夫々独立に、-OR₇ で示される基を表わし、R₇ は、水素原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 2 又は 3 のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、シクロヘキシル基、または含窒素複素環基を表わし、これらのうち水素原子以外の基は更に置換基を有していてもよい。

Y₁ は下記一般式 (II) ~ (IV) で示される基及び A 群の基から選ばれる二価の結合基を示す。

一般式 (II)

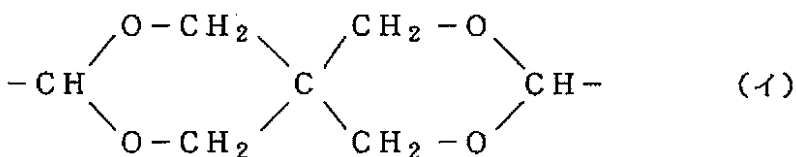
【化 2】



10

(式中、R₈ 及び R₁₀ はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 8 の直鎖状あるいは分岐鎖状のアルキレン基を表わし、R₉ は炭素数 1 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、又は、下記 (イ) 式を表わし、p は 0 ~ 20 の数を表わす。)

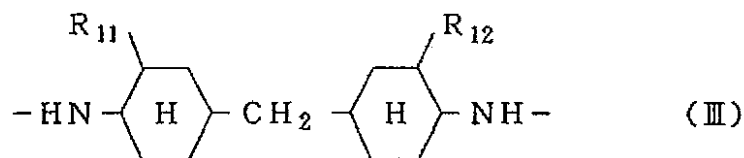
【化 3】



20

一般式 (III)

【化 4】

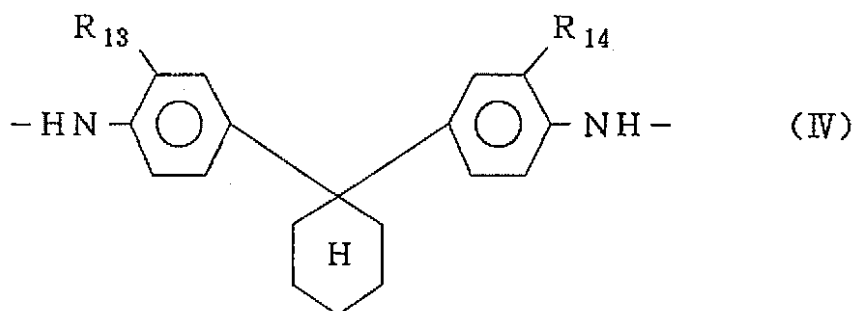


30

(一般式 (III) 中、R₁₁, R₁₂ は水素原子又はメチル基を表わす。)

一般式 (IV)

【化 5】



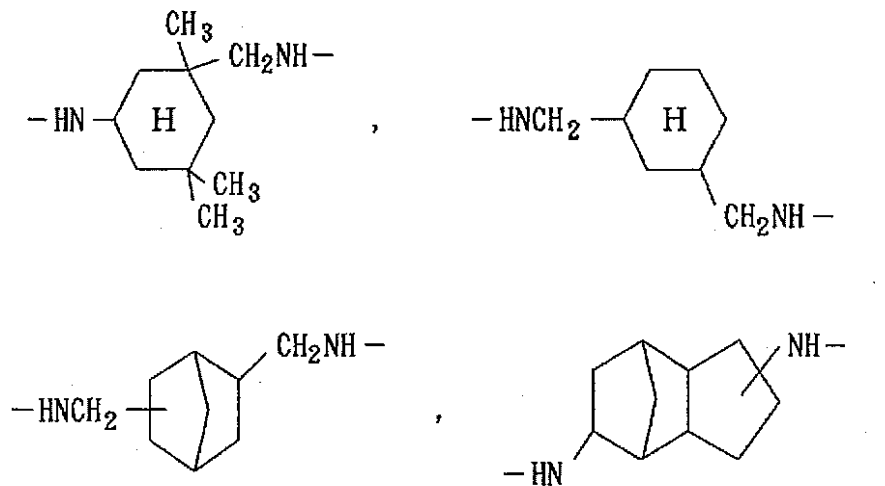
40

(一般式 (IV) 中、R₁₃, R₁₄ は水素原子、メチル基又はメトキシ基を表わす。)

50

(A群)

【化6】



10

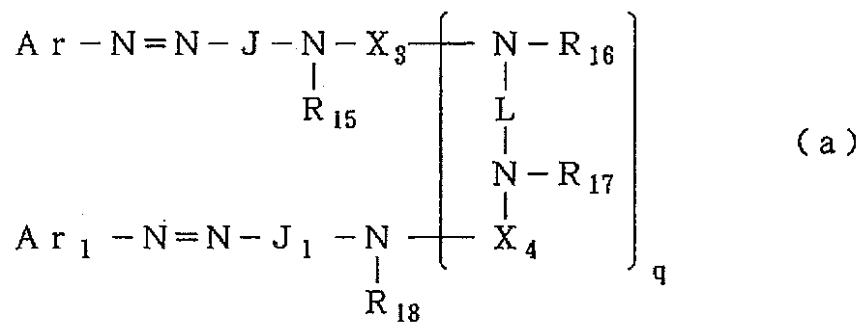
(2) イエローインク；

20

カラーインデックス (C.I.) でアシッドイエロー 23、ダイレクトイエロー 86、132 及び 142、並びに遊離酸の型が下記一般式 (a) で示される色素。

一般式 (a)

【化7】

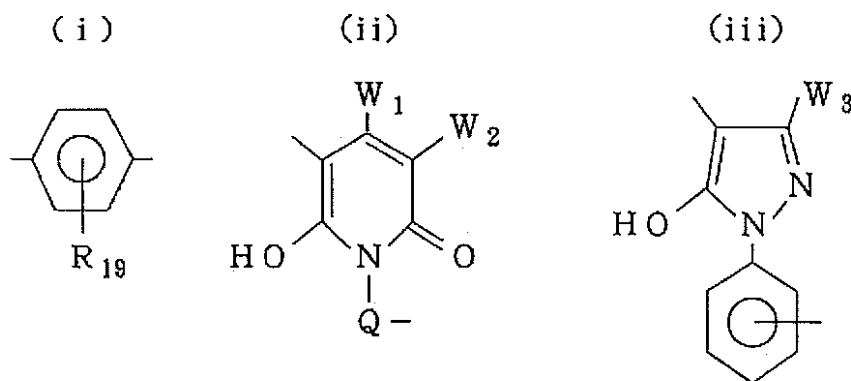


30

{ 式中、Ar、Ar₁ はそれぞれ独立にアリール基又は置換アリール基を表わし、Ar、Ar₁ の少なくとも一つはCOOH基及びCOSH基から選択される置換基を少なくとも一つ有し、J、J₁ はそれぞれ独立に下式 (i)、(ii) 又は (iii) で表わされる連結基である。

40

【化 8】

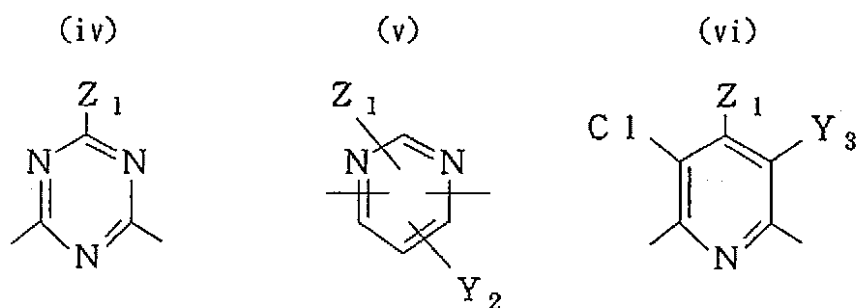


10

〔式中、 R_{19} は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、 CN 基、ウレイド基及び $NHCO R_{20}$ 基から選択され、 R_{20} は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、 W_1 はアルキル基であり、 W_2 は水素原子、 CN 基、 $CONR_{24}R_{25}$ 基、ピリジニウム基及び $COOH$ 基から選択され、 Q は炭素数2～8のアルキレン鎖であり、 W_3 は水素原子、アルキル基又は $COOH$ 基であり、 R_{24} 、 R_{25} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基又は置換アルキル基である。〕。 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基を表わし、 L は2価の連結基であり、 q は0または1であり、 X_3 、 X_4 はそれぞれ独立にカルボニル基又は下式 (iv)、(v) 又は (vi) で表わされる連結基である。

20

【化 9】



30

〔式中、 Z_1 は OR_{21} 、 SR_{21} 又は $NR_{22}R_{23}$ であり、 Y_2 は水素原子、塩素原子又は CN 基であり、 Y_3 は塩素原子又は CN 基であり、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} はそれぞれ独立に水素原子、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、又は R_{22} 及び R_{23} はこれらが結合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成する場合がある。〕。一般式 (a) で表わされる化合物は SO_3H 基を持たない場合は少なくとも2つの $COOH$ 基及び $COSH$ 基から選ばれた基を有し、 SO_3H 基を持つ場合は、 $COOH$ 基及び $COSH$ 基から選ばれた基が少なくとも SO_3H 基の数と同数である。〕

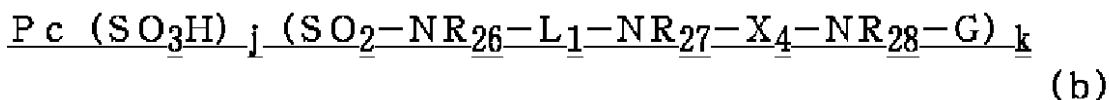
40

(3) シアンインク；

カラーインデックス (C.I.) でダイレクトブルー 86 及び 199、アシッドブルー 9、並びに遊離酸の型が下記一般式 (b) で示される色素。

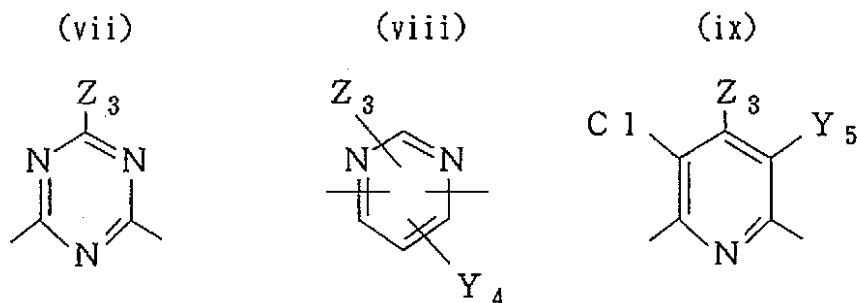
一般式 (b)

【化 1 0】



{ 式中、Pc は金属を含有するフタロシアニン核であり、 R_{26} 、 R_{27} 、 R_{28} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、 L_1 は 2 価の連結基であり、 X_4 はそれぞれ独立にカルボニル基又は下式 (vii)、(viii) 又は (ix) で表わされる連結基である。 }

【化 1 1】



{ 式中、 Z_3 は $\text{NR}_{29}\text{R}_{30}$ 、 SR_{31} 又は OR_{31} であり、 Y_4 は水素原子、塩素原子、 Z_3 、 SR_{32} 又は OR_{32} であり、 Y_5 は塩素原子又は CN 基であり、 R_{29} 、 R_{30} 、 R_{31} 、 R_{32} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、又は R_{29} 及び R_{30} はこれらが結合された窒素原子と一緒に 5 員環又は 6 員環を形成してもよい。 }。G は COSH 基及び COOH 基から選択された 1 個又は 2 個の基によって置換された無色の有機基であり、 $(j+k)$ は 3 ~ 4 である。一般式 (b) で表わされる化合物は少なくとも 1 つの SO_3H 基を有し、かつ COSH 基及び COOH 基から選択された基を SO_3H 基と同数以上有する。 }

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はカラー画像の形成方法に関し、更に詳しくは、インクジェット方式によりマゼンタ、イエロー、及びシアンの各水性インクを組み合わせる用いるフルカラー画像の形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット方式は、インクの小滴を種々の方式によりオリフィスから吐出させ被記録材に付着させ記録するものであり、インクジェット方式に使用されるインクは、次のような性能が要求される。

(1) 被記録材としてオフィスで汎用されている電子写真用紙、ファンホールド紙、ボンド紙のようなノンコート紙、アート紙あるいはコート紙のようなパルプ紙類の他、ポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニルフィルムのような非多孔質フィルム上に形成された水性樹脂あるいは水性樹脂と有機又は無機系微粒子よりなる皮膜などにも良好な記録が行えること。

(2) 耐水性、耐光性に優れた画像を与えること。

(3) 液媒体成分に対する溶解安定性あるいは保存安定性が高く、吐出オリフィスの目詰まりを生じにくいこと。

(4) 光学濃度が高く、色調が鮮明で、かつ再現性の良好な画像を与えること。

【0003】

10

20

30

40

50

このような厳しい要求を満足させるため、例えば特開昭 54 - 89811 号、特開昭 55 - 54367 号、特開昭 57 - 76071 号、特開昭 57 - 164170 号、特開昭 57 - 195775 号、特開昭 57 - 197191 号、特開昭 58 - 12786 号、特開昭 58 - 101171 号、特開昭 59 - 75964 号、特開昭 59 - 106989 号、特開昭 62 - 197466 号、特開昭 62 - 199665 号、特開昭 62 - 199666 号、特開昭 62 - 199667 号、特開昭 63 - 28690 号のように多数の特許が出願されているが、未だ完全なものは得られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記(1)～(4)の要求を全てバランス良く十分に満足するインクを用い、優れたカラー画像を与えるインクジェット記録方法を提供するものである。

10

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、インクに要求される(1)～(4)の特性は、インクに含有される水溶性色素の特性に大きく左右され、その特定の組み合わせが、前記(1)～(4)の全ての特性を満足し、かつ得られるカラー画像も優秀であるカラー画像形成方法に好適なインクセットを与えることを見出し、本発明に至った。

【0006】

即ち本発明の要旨は、インクジェット方式により、マゼンタ、イエロー、及びシアンの水溶性インクを吐出し、カラー画像を形成する方法において、該マゼンタインクは、遊離酸の型が下記一般式(I)で表わされる色素の一種以上を含有し、該イエローインクは、カラーインデックス(C.I.)でアシッドイエロー23、並びにダイレクトイエロー86、132、142、及び遊離酸の型が下記一般式(a)で示される化合物からなる群から選択される色素の一種以上を含有し、該シアンインクは、カラーインデックス(C.I.)でダイレクトブルー86、及び199、アシッドブルー9、並びに遊離酸の型が下記一般式(b)で示される化合物からなる群から選択される色素の一種以上を含有することを特徴とするカラー画像の形成方法に存する。

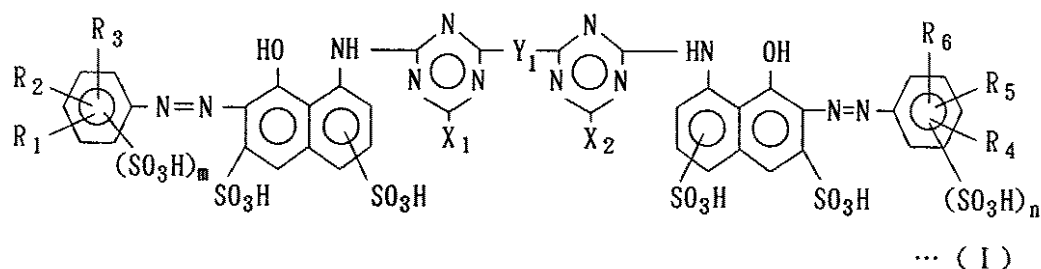
20

一般式(I)

【0007】

【化12】

30



【0008】

40

〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、それぞれ独立に、置換もしくは非置換の炭素数 1～9 のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数 1～9 のアルコキシ基、ハロゲン原子、水素原子、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換のカルバモイル基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、置換もしくは非置換のアミノ基、ニトロ基、スルホン酸エステルの基、スルホニル基、カルボキシル基、又はカルボン酸エステルの基を表わす。 m 、 n はそれぞれ独立に 0、1、または 2 の数を表わす。 X_1 、 X_2 は夫々独立に、 $-OR_7$ で示される基を表わし、 R_7 は、水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 2 又は 3 のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、シクロヘキシル基、または含窒素複素環基を表わし、これらのうち水素原子以外の基は更に置換基を有していてもよい。

Y_1 は下記一般式(II)～(IV)で示される基及び A 群の基から選ばれる二価の結合基を

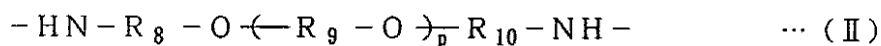
50

示す。

一般式 (II)

【0009】

【化13】

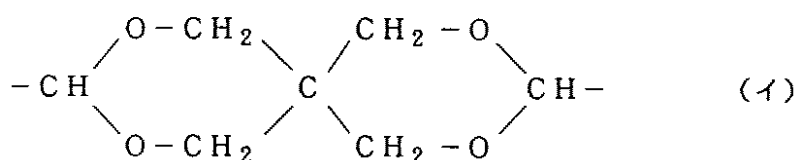


【0010】

(式中、 R_8 及び R_{10} はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 8 の直鎖状あるいは分岐鎖状のアルキレン基を表わし、 R_9 は炭素数 1 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、又は、下記 (イ) 式を表わし、 p は 0 ~ 20 の数を表わす。

【0011】

【化14】



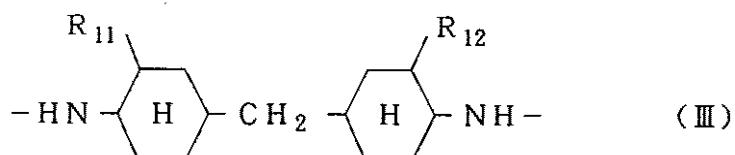
20

【0012】

一般式 (III)

【0013】

【化15】



30

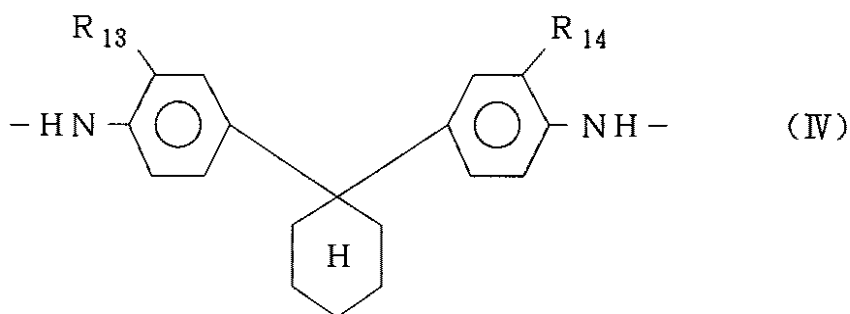
【0014】

(一般式 (III) 中、 R_{11} 、 R_{12} は水素原子又はメチル基を表わす。)

一般式 (IV)

【0015】

【化16】



40

【0016】

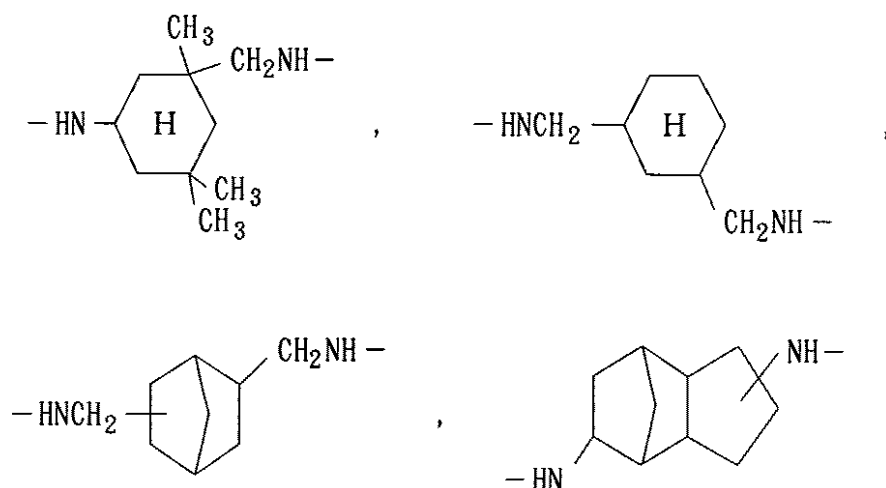
(一般式 (IV) 中、 R_{13} 、 R_{14} は水素原子、メチル基又はメトキシ基を表わす。)

(A群)

【0017】

50

【化 17】



10

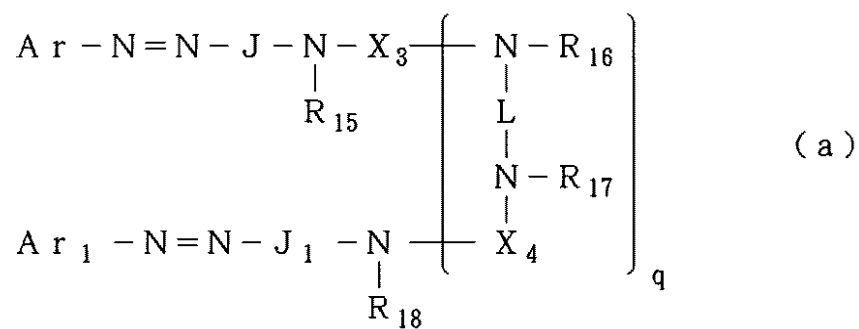
【 0 0 1 8 】

一般式 (a)

20

【 0 0 1 9 】

【化 18】



30

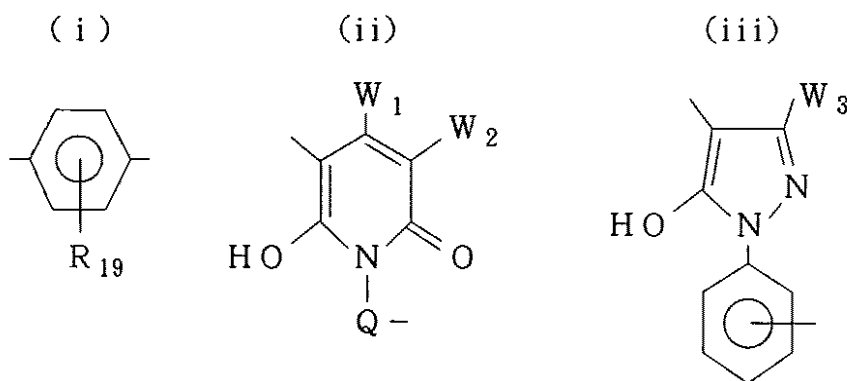
【 0 0 2 0 】

{ 式中、Ar、Ar₁ はそれぞれ独立にアリール基又は置換アリール基を表わし、Ar、Ar₁ の少なくとも一つはCOOH基及びCOSH基から選択される置換基を少なくとも一つ有し、J、J₁ はそれぞれ独立に下式(i)、(ii)又は(iii)で表わされる連結基である。

【 0 0 2 1 】

【化 19】

40



10

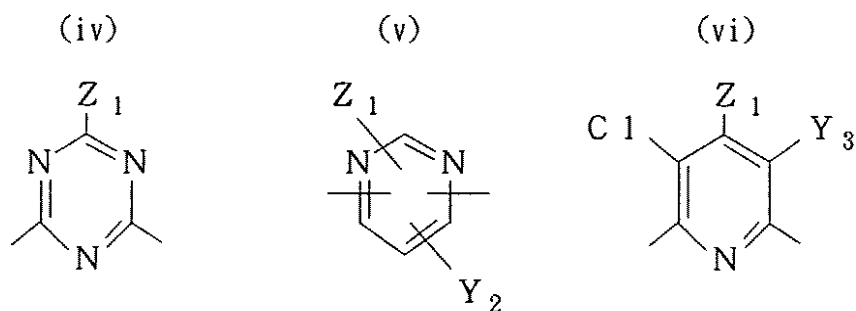
【0022】

〔式中、 R_{19} は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、CN基、ウレイド基及び $NHCO R_{20}$ 基から選択され、 R_{20} は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、 W_1 はアルキル基であり、 W_2 は水素原子、CN基、 $CONR_{24}R_{25}$ 基、ピリジニウム基及び $COOH$ 基から選択され、 Q は炭素数2～8のアルキレン鎖であり、 W_3 は水素原子、アルキル基又は $COOH$ 基であり、 R_{24} 、 R_{25} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基又は置換アルキル基である。〕。 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基を表わし、 L は2価の連結基であり、 q は0または1であり、 X_3 、 X_4 はそれぞれ独立にカルボニル基又は下式(iv)、(v)又は(vi)で表わされる連結基である。

20

【0023】

【化20】



30

【0024】

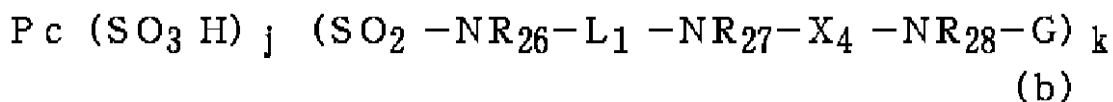
〔式中、 Z_1 は OR_{21} 、 SR_{21} 又は $NR_{22}R_{23}$ であり、 Y_2 は水素原子、塩素原子又はCN基であり、 Y_3 は塩素原子又はCN基であり、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} はそれぞれ独立に水素原子、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、又は R_{22} 及び R_{23} はこれらが結合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成する場合がある。〕。一般式(a)で表わされる化合物が SO_3H 基を持たない場合は少なくとも2つの $COOH$ 基及び $COSH$ 基から選ばれた基を有し、 SO_3H 基を持つ場合は、 $COOH$ 基及び $COSH$ 基から選ばれた基が少なくとも SO_3H 基の数と同数である。〕

40

一般式(b)

【0025】

【化21】



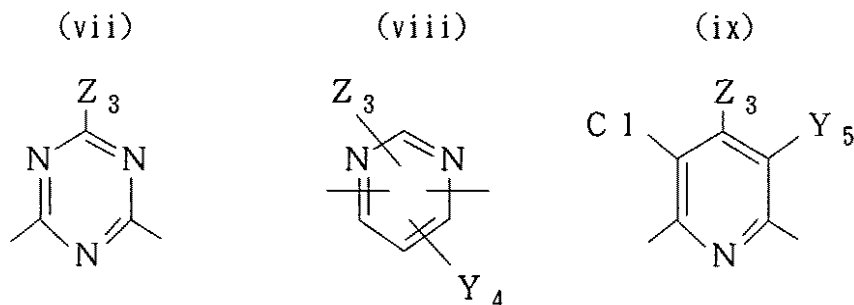
【0026】

{式中、Pcは金属を含有するフタロシアニン核であり、R₂₆、R₂₇、R₂₈はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、L₁は2価の連結基であり、X₄はそれぞれ独立にカルボニル基又は下式(vii)、(viii)又は(ix)で表わされる連結基である。

【0027】

【化22】

10



20

【0028】

{式中、Z₃はNR₂₉R₃₀、SR₃₁又はOR₃₁であり、Y₄は水素原子、塩素原子、Z₃、SR₃₂又はOR₃₂であり、Y₅は塩素原子又はCN基であり、R₂₉、R₃₀、R₃₁、R₃₂はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、又はR₂₉及びR₃₀はこれらが結合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成してもよい。}。GはCOSH基及びCOOH基から選択された1個又は2個の基によって置換された無色の有機基であり、(j+k)は3~4である。一般式(b)で表わされる化合物は少なくとも1つのSO₃H基を有し、かつCOSH基及びCOOH基から選択された基をSO₃H基と同数以上有する。}

30

【0029】

【発明の実施の形態】

次に本発明をさらに詳細に説明すると、インクジェット方式に用いられる水性インクの色素としては、種々の性能が要求されるが、特にカラー画像を形成する場合には、一般的な性能に加えてマゼンタ、イエロー、及びシアンの各色素の耐光性、耐水性等の性能が相互にバランスがとれており、かつ相互の演色関係が良好であることが重要であり、このような特性を備えた3色の色素の組み合わせを求めることは極めて困難なことであったが、本発明によって、以下に述べるごとき一群の特定の色素の組み合わせによって最も優れたインクジェット方式によるカラー画像の形成方法が実現されたものである。

【0030】

40

本発明のマゼンタインクに使用される色素は、遊離酸の型が前記一般式(I)で表されるものである。

詳しくは前記一般式(I)において、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅及びR₆で表わされる置換基としてはそれぞれ独立に置換もしくは非置換の炭素数1~9のアルキル基(例えば、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、トリフロロメチル基、ジメチルアミノメチル基等)、炭素数1~9のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、水素原子、ヒドロキシ基、置換もしくは非置換のカルバモイル基(例えば、カルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等)、置換もしくは非置換のスルファモイル基(例えば、スルファモイル基、N-メチ

50

ルスルファモイル基、N - エチルスルファモイル基、N - エチル - N - フェニルスルファモイル基、N , N - ジメチルスルファモイル基、p - カルボキシフェニルスルファモイル基等)、置換もしくは非置換のアミノ基(例えば、N - メチルアミノ基、カルバモイルアミノ基、N , N - ジエチルアミノ基、アセチルアミノ基、N - メチル - N - アセチルアミノ基等)、ニトロ基、スルホン酸エステルの基(例えば、フェノキシスルホニル基等)、スルホニル基(例えば、ヒドロキシエチルスルホニル基等の置換もしくは非置換の炭素数1 ~ 9のアルキルスルホニル基、例えば、ベンジルスルホニル基等の置換もしくは非置換の炭素数6 ~ 15のアリールスルホニル基)、カルボキシル基(COOH基)、及びカルボンエステルの基(例えば、メトキシカルボニル基等)が挙げられる。

【0031】

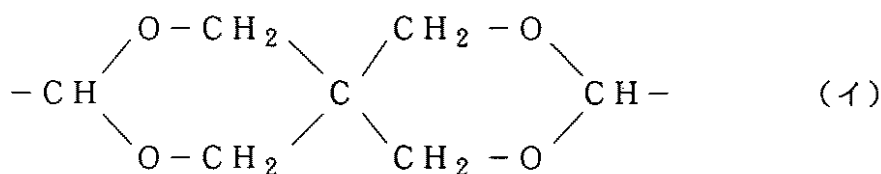
m, nはそれぞれ0, 1または2を表す。X₁及びX₂はそれぞれ - OR₇で示される基を表わし、R₇で表される置換基としては、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは非置換の炭素数1 ~ 8のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、n - ブチル基、n - オクチル基、エチルヘキシル基、イソプロピル基、tert - ブチル基、カルボキシルメチル基等)、置換もしくは非置換の炭素数2又は3のアルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、置換もしくは非置換のアリール基(例えば、フェニル基、4 - ニトロフェニル基、4 - ブチルフェニル基、4 - カルボキシフェニル基等)、置換もしくは非置換のアラルキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基等)、シクロヘキシル基、含窒素複素環基(例えば、ピリジル基等)等が挙げられる。

【0032】

また、Y₁は一般式(II) ~ (IV)で示される基及びA群から選ばれる二価の結合基をあらわすが、一般式(II)において、R₈, R₁₀は炭素数1 ~ 8、好ましくは2 ~ 4の直鎖状あるいは分岐鎖状のアルキレン基(例えばエチレン基、プロピレン基、トリメチレン基等)を表わし、R₉は炭素数1 ~ 12、好ましくは2 ~ 8の直鎖状あるいは分岐鎖状のアルキレン基(例えばエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等)又は下記(イ)式を表わし、pは好ましくは0 ~ 10の数を表わす。

【0033】

【化23】



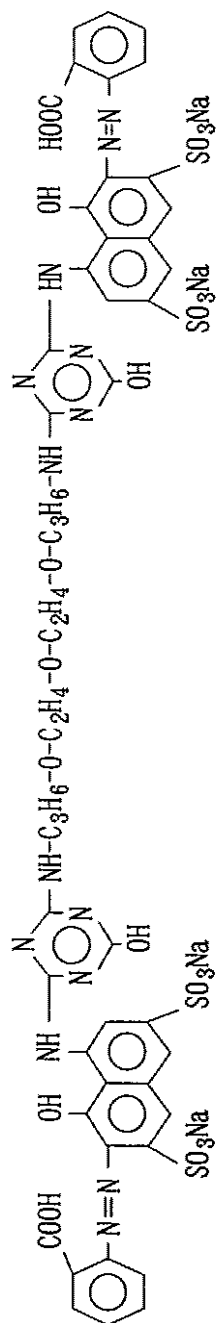
【0034】

本発明で使用する色素は一般式(I)で示される遊離酸型のまま使用してもよいが、塩型でもよい。また複数ある酸の基の一部が塩型のものであってもよく、塩型の色素と遊離酸型の色素が混在していてもよい。このような塩型の例としてNa、Li、K等のアルカリ金属の塩、アルキル基もしくはヒドロキシアルキル基で置換されていてもよいアンモニウムの塩、又は有機アミンの塩があげられる。有機アミンの例として、低級アルキルアミン、ヒドロキシ置換低級アルキルアミン、カルボキシ置換低級アルキルアミン及び炭素数2 ~ 4のアルキレンイミン単位を2 ~ 10個有するポリアミン等があげられる。これらの塩型の場合、その種類は1種類に限られず複数種混在していてもよい。これ等の色素の具体例としては、例えば以下のNo. (1) ~ (24)に示す構造の色素が挙げられる。

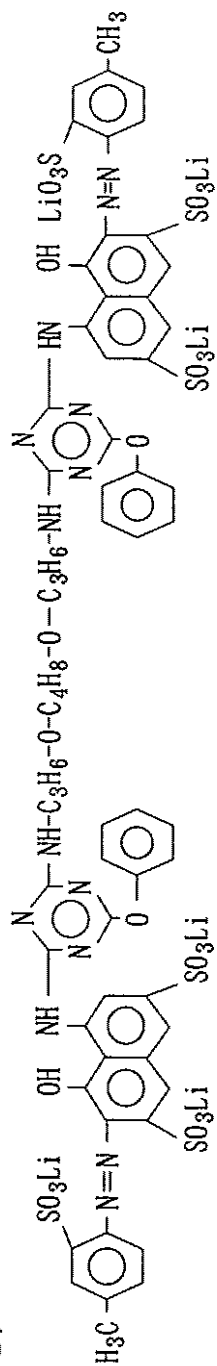
【0035】

【化24】

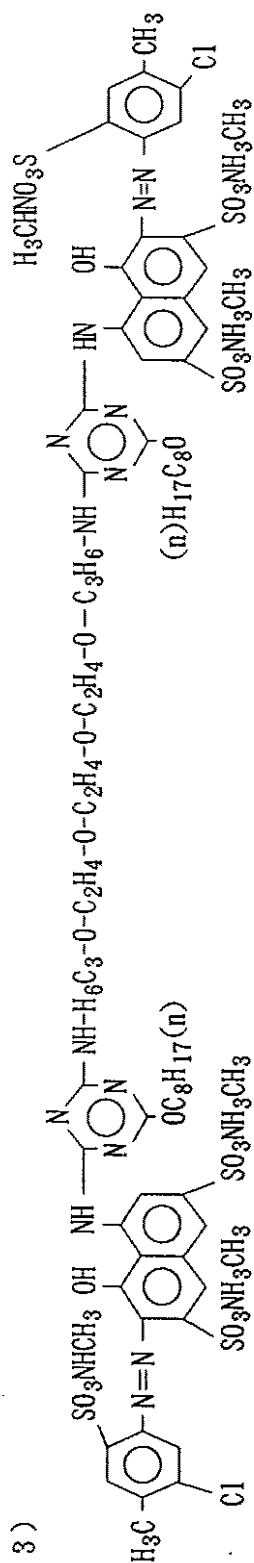
(1)



(2)



(3)



【 0 0 3 6 】
【 化 2 5 】

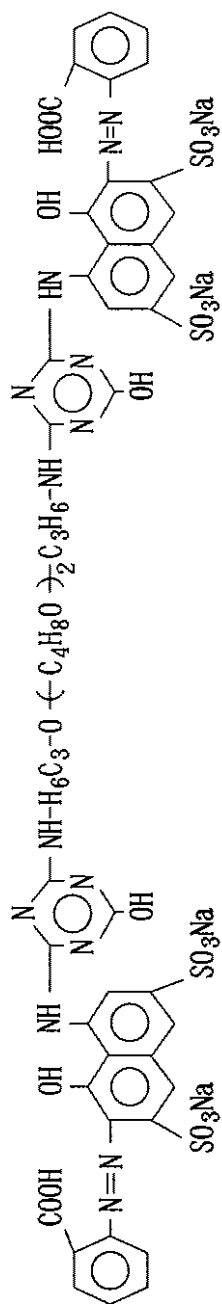
10

20

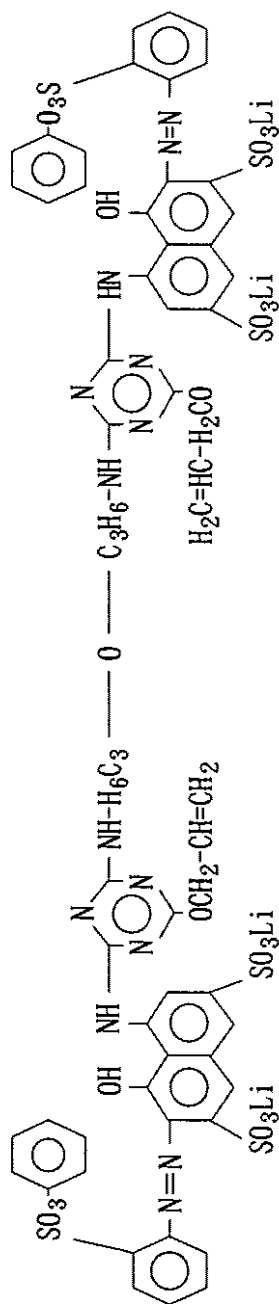
30

40

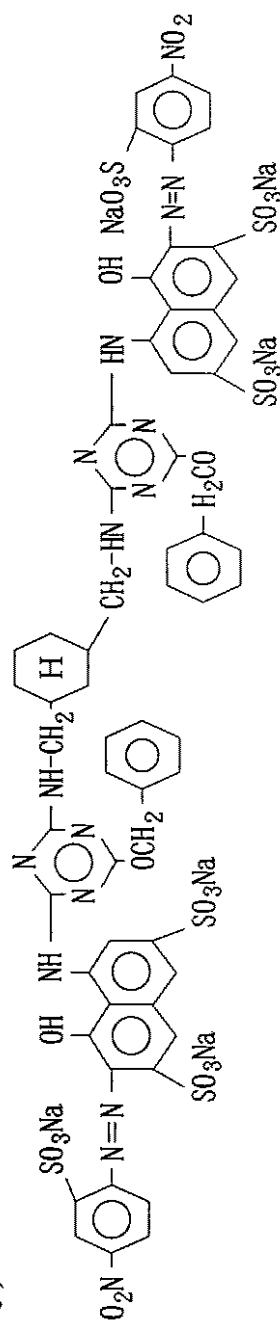
(7)



(8)



(9)



【 0 0 3 8 】
【 化 2 7 】

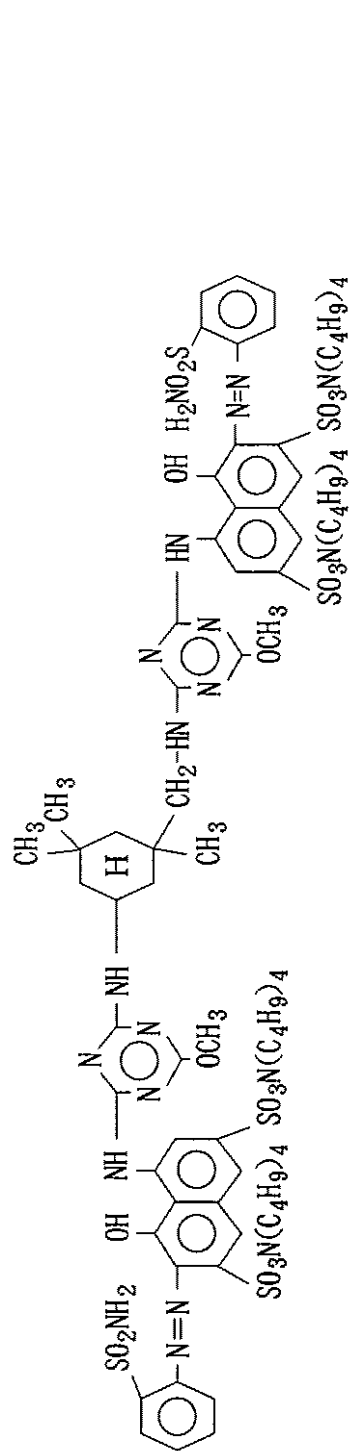
10

20

30

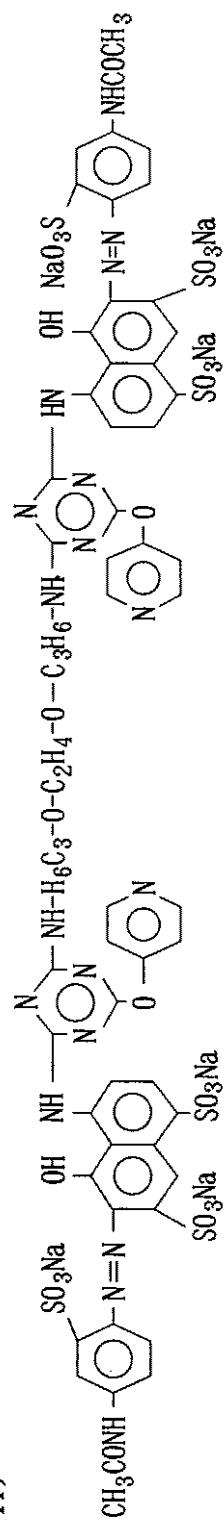
40

(10)

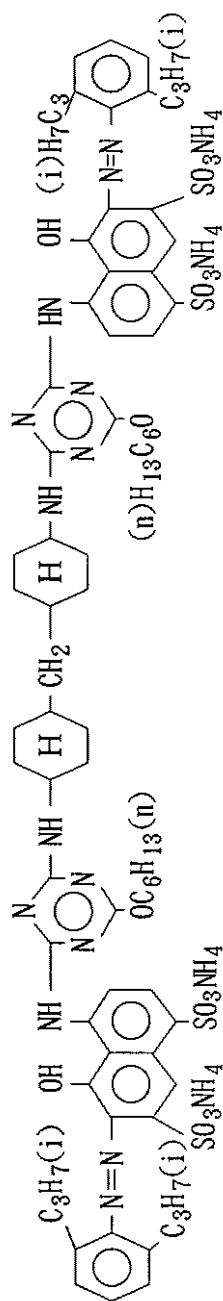


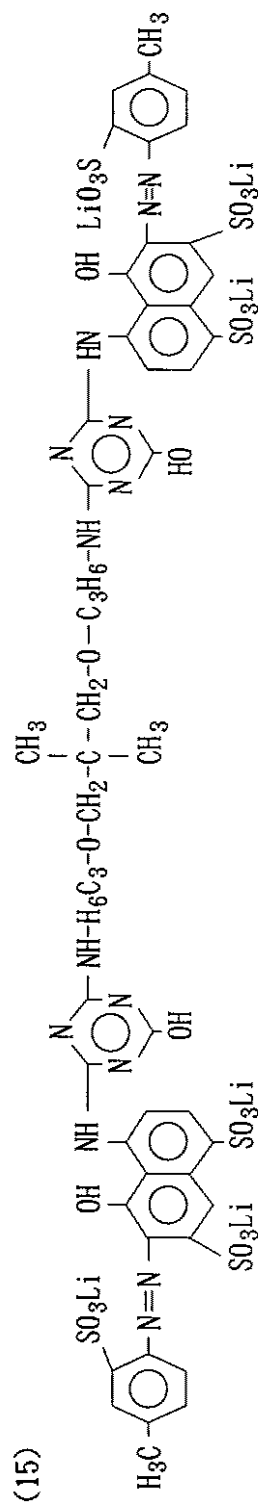
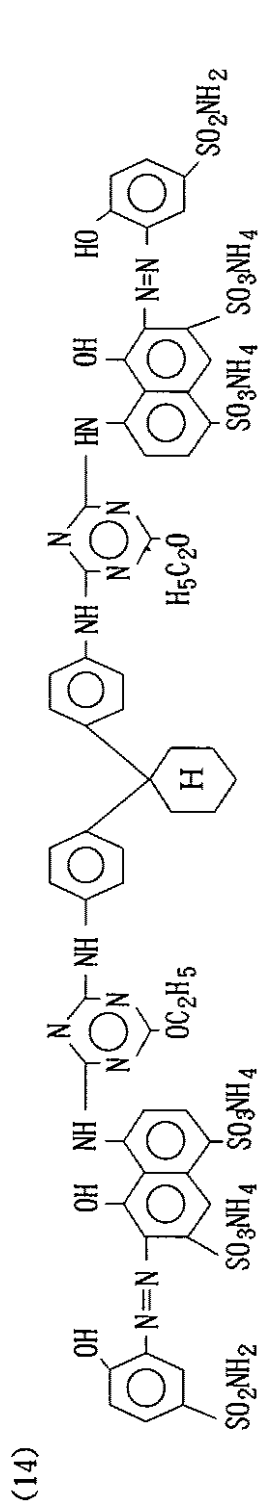
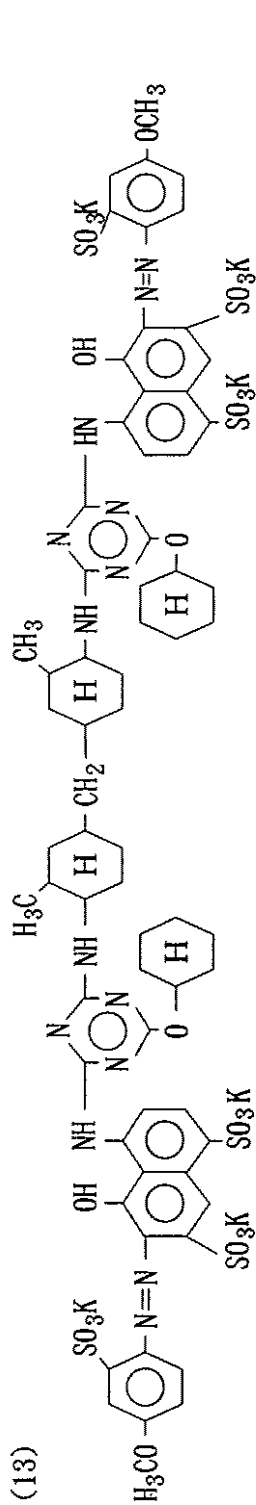
【 0 0 3 9 】
【 化 2 8 】

(11)



(12)





【 0 0 4 0 】

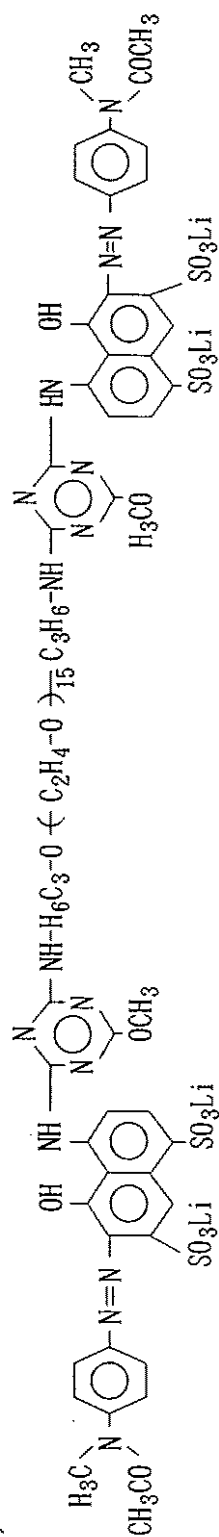
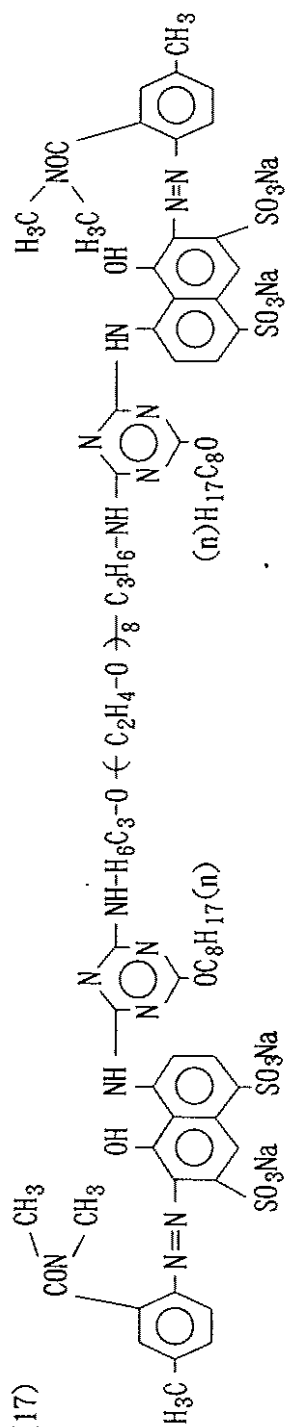
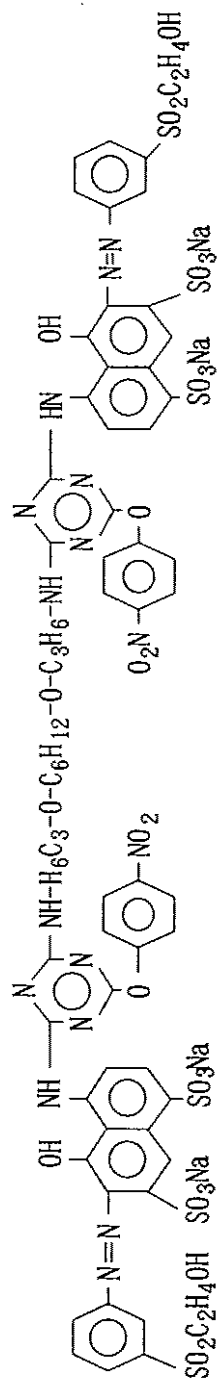
【 化 2 9 】

10

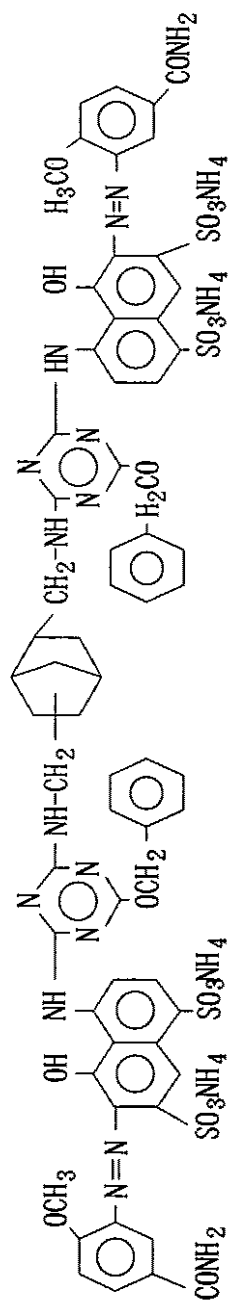
20

30

40

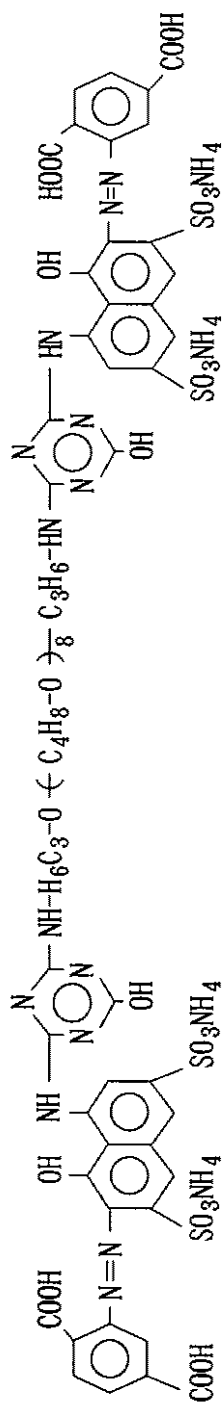


(19)

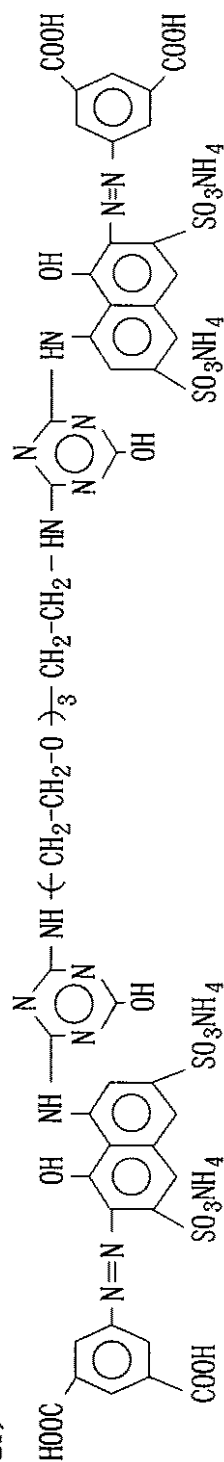


【 0 0 4 2 】
【 化 3 1 】

(20)



(21)

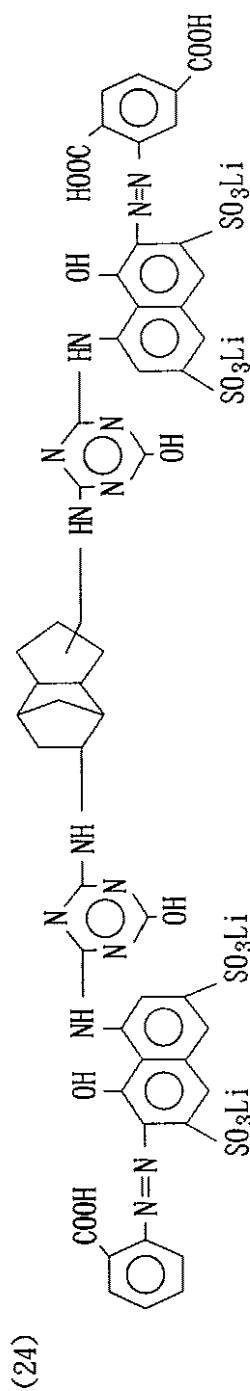
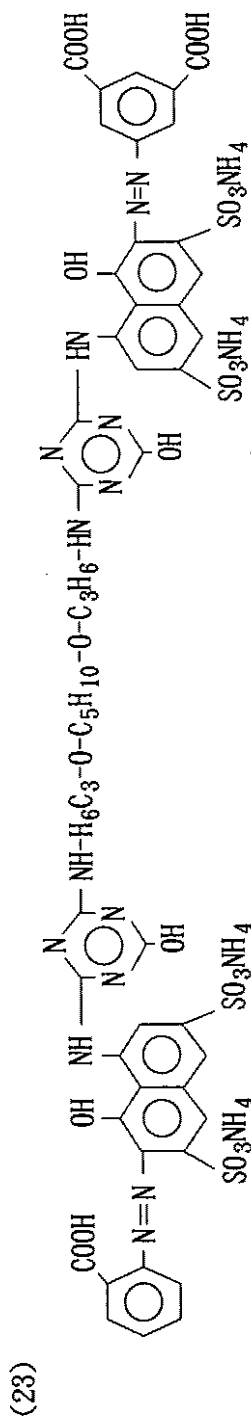
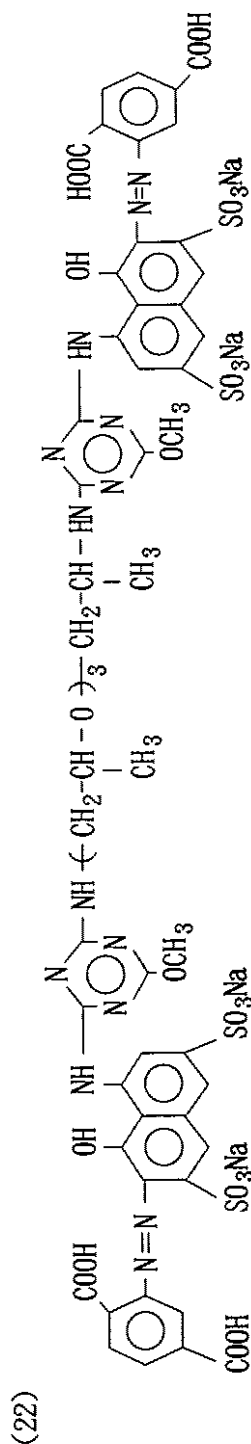


10

20

30

40



【 0 0 4 3 】

一般式 (I) で示される色素は、周知の方法に従って製造することができる。

例えば No. (1) で示される色素は下記 (A) ~ (B) の工程で製造できる。

(A) 2 - アミノ安息香酸と 1 - アミノ - 8 - ヒドロキシ - 3 , 6 - ナフタレンジスルホン酸 (H 酸) とから常法 [例えば細田豊著「新染料化学」(昭和 4 8 年 1 2 月 2 1 日技報堂発行) 第 3 9 6 頁 ~ 4 0 9 頁参照] に従って、ジアゾ化カップリング工程を経てモノアゾ化合物を製造する。

【 0 0 4 4 】

(B) 得られたモノアゾ化合物を塩化シアヌル懸濁液に pH 4 ~ 6 、温度 0 ~ 5 を保持しながら加えて数時間反応を行う。次いで室温にて弱アルカリ性でジエチレングリコール

10

20

30

40

50

ビス(3-アミノプロピル)エーテルをモノアゾ化合物に対して0.5モル比加えて縮合反応を行う。

【0045】

次いで25%水酸化ナトリウム水溶液を50～60℃で加え、加水分解反応を行った後、冷却して、塩化ナトリウムで塩析することにより、目的の染料が得られる。

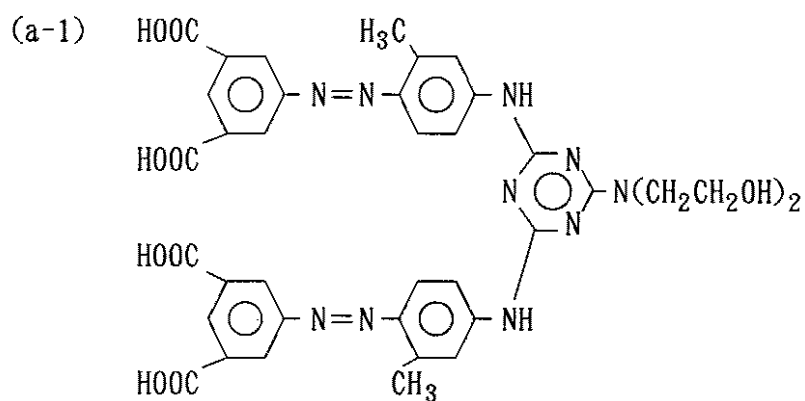
本発明においては、イエローインクとして、カラーインデックス(CI)のアシッドイエロー23、並びにダイレクトイエロー86、132、142、及び遊離酸の型が前記一般式(a)で示される化合物からなる群から選択されるイエロー染料の一種以上を含むインクが使用される。

【0046】

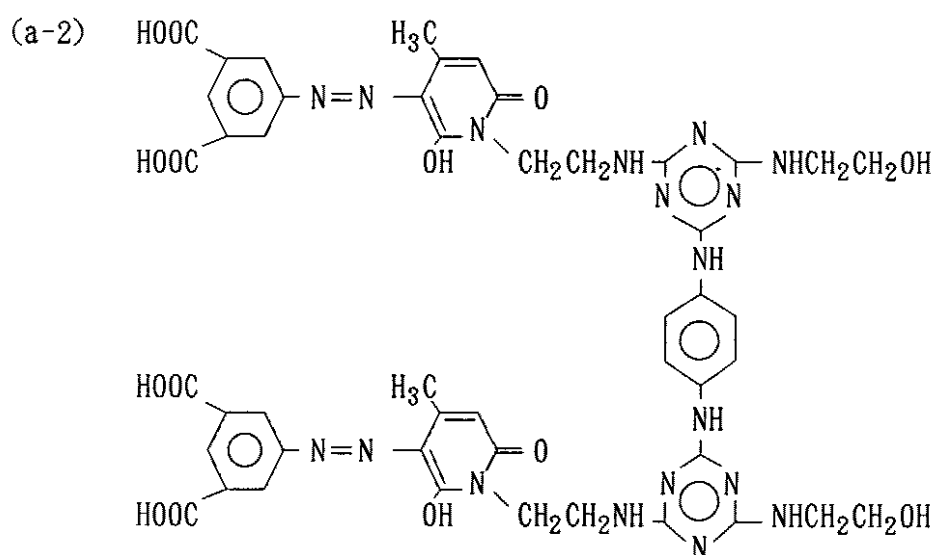
イエローインクに使用される遊離酸の型が前記一般式(a)で示される化合物の具体例の一例は、以下に示すようなものが挙げられる。

【0047】

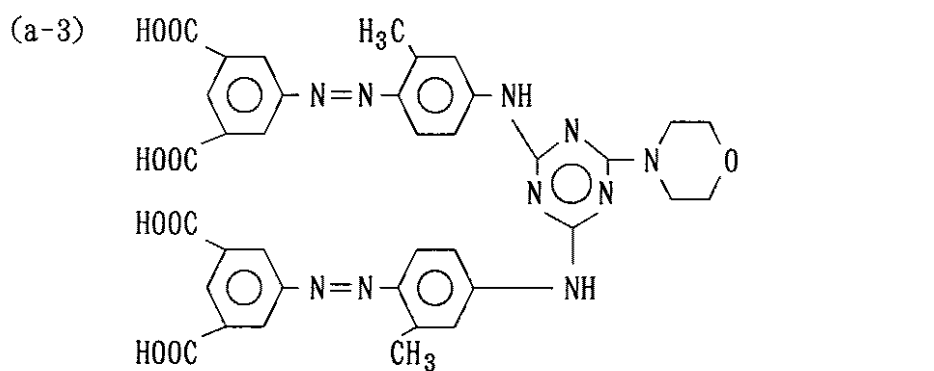
【化32】



10



20



30

40

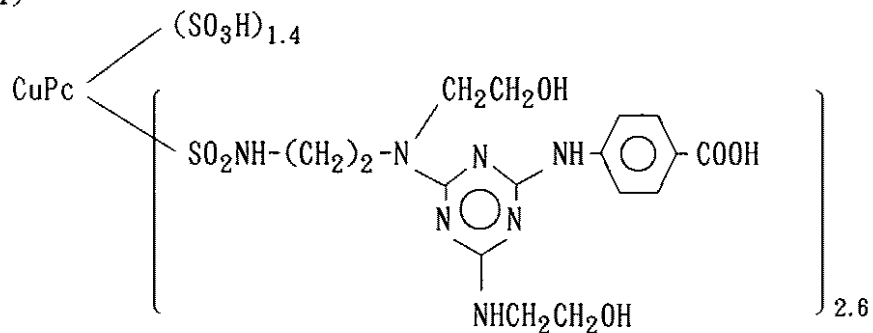
【 0 0 4 8 】

本発明においては、シアンインクとしてC . I . ダイレクトブルー 8 6 及び 1 9 9 、アシッドブルー 9 並びに遊離酸の型が前記一般式 (b) で示される化合物から選ばれる少なくとも 1 種の色素が使用される。一般式 (b) で示される化合物の具体例の一例は、以下に示すようなものが挙げられる。

【 0 0 4 9 】

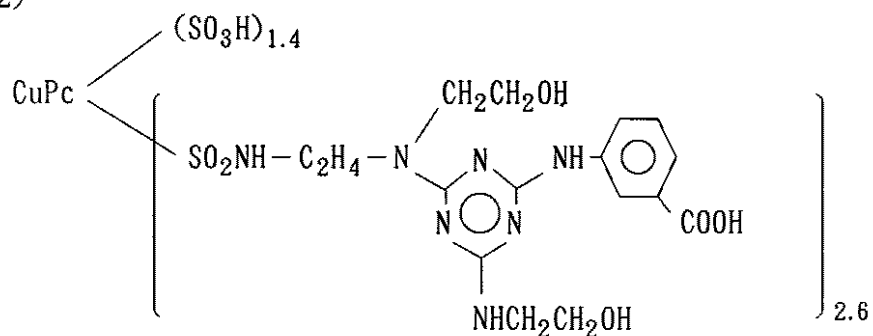
【 化 3 3 】

(b-1)



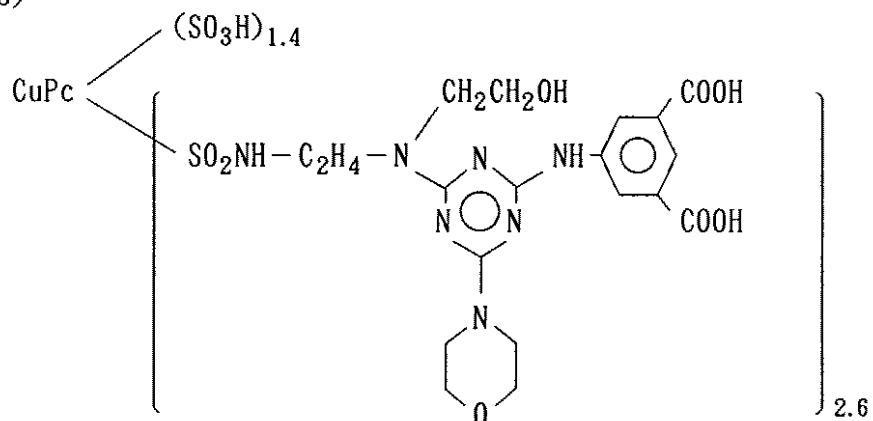
10

(b-2)



20

(b-3)



30

【 0 0 5 0 】

本発明で使用するこれらの各色の水性インクは、いずれも水系の溶剤、及び色素を主成分とし、従来公知の方法で調製される。

40

すなわち各インク中における上述の特定の色素の含有量としては、インク全量に対して 0 . 1 ~ 8 重量 %、特に 0 . 5 ~ 5 重量 % 程度が好ましい。

尚、本発明で使用するマゼンタインクに関しては、印字物の濃度や彩度を向上させるため、必要に応じて下記 B 群に示すキサンテン系色素を添加するのも好ましい。その際、上記一般式 (I) で示される色素と下記 B 群のキサンテン系色素との配合比率は重量比で 1 / 9 ~ 9 / 1、好ましくは 2 / 8 ~ 8 / 2 である。

【 0 0 5 1 】

(B 群)

いずれもカラーインデックスにおいて、

アシッドレッド 5 0、5 1、5 2、8 7、9 1、9 2、9 3、9 4、9 5、9 8、及び 2

50

89、ベイシックレッド1、並びにベイシックバイオレット10

本発明で使用するインクに用いられる溶剤としては、水及び水溶性有機溶剤として、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；ポリエチレングリコール（重量平均分子量約190~400）、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；グリセリン；N-メチル-2-ピロリドン、N-エチルピロリドン；1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン；チオジエタノール；ジメチルスルホキシド；エチレングリコールモノア릴エーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、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、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル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；スルホラン；メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、イソブタノール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類等を含むのが好ましい。これらの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましい。これ等の水溶性有機溶剤は、通常インクの全量に対して1~50重量%の範囲で使用されるが、好ましくは5~45重量%の範囲である。一方、水はインクの全量に対して45~90重量%の範囲で使用される。

【0052】

本発明において、インク中にその全量に対して0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%の尿素、チオ尿素、ピウレット、セミカルバジドから選ばれる化合物を添加したり、又0.001~5.0重量%の界面活性剤、この他ポリビニルアルコール、セルロース類、水溶性樹脂等の粘度調整剤、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の表面張力調整剤、緩衝液等によるpH調整剤、防黴剤等を添加することによって、インク品質、印字後の速乾性及び印字品位等をより一層改良することができる。

【0053】

本発明の方法では各色インクのpHを、好ましくは5~11、より好ましくは6~10に維持して用いることで各色インクの保存安定性をさらに改良することができる。

本発明は、インクジェット記録方式のプリンター用インクとして、上記のような特定のマゼンタ、イエロー、及びシアンのインクを組み合わせる使用することによって、良好なフルカラー印刷等のカラー画像の形成が行えるものである。インクジェット記録方式のプリンターとしては、電気エネルギーを使用する方式、又は熱エネルギーを使用する方式、及びオンデマンド方式、又はコンティニュアス方式のいずれにも使用でき、特に限定されない。

【0054】

【実施例】

以下本発明を実施例について更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれ等の実施例に限定されるものではない。尚、下記において、部又は%とあるのは特に断らない限り、重量基準である。また、色素No.は前示の例示色素のNo.に対応する。

【0055】

〔参考例1〕

（インクの調製）

下記に示した組成の各成分を混合し、次いで平均孔径0.45µmのテフロンフィルターで加圧濾過した後、真空ポンプ及び超音波洗浄機で脱気処理して、マゼンタ、イエロー、及びシアンの各色の水性インクを調製した。

【 0 0 5 6 】

マゼンタインク (1)

—No. (1) の色素	2 部
水	6 9 部
ジエチレングリコール	1 8 部
ポリエチレングリコール	1 1 部
— (重量平均分子量 2 0 0)	

10

イエローインク (1)

—アシッドイエロー 2 3	2 部
水	6 9 部
ジエチレングリコール	1 8 部
ポリエチレングリコール	1 1 部
— (重量平均分子量 2 0 0)	

シアンインク (1)

20

—ダイレクトブルー 8 6	2 部
水	6 9 部
ジエチレングリコール	1 8 部
ポリエチレングリコール	1 1 部
— (重量平均分子量 2 0 0)	

【 0 0 5 7 】

マゼンタインク (2)

—No. (4) の色素	3 部
水	6 9 部
トリエチレングリコール	1 5 部
グリセリン	1 3 部

イエローインク (2)

—ダイレクトイエロー 8 6	3 部
水	6 9 部
トリエチレングリコール	1 5 部
グリセリン	1 3 部

10

シアンインク (2)

—ダイレクトブルー 1 9 9	3 部
水	6 9 部
トリエチレングリコール	1 5 部
グリセリン	1 3 部

20

【 0 0 5 8 】

マゼンタインク (3)

—No. (15) の色素	2 部	
アシッドレッド 52	1 部	
水	77 部	
ジエチレングリコールモノブチルエーテル		3 部
ポリエチレングリコール	17 部	
— (重量平均分子量 300)		

10

イエローインク (3)

—ダイレクトイエロー 132	2 部	
水	78 部	
ジエチレングリコールモノブチルエーテル		3 部
ポリエチレングリコール	17 部	
— (重量平均分子量 300)		

シアンインク (3)

20

—アシッドブルー 9	3 部	
水	77 部	
ジエチレングリコールモノブチルエーテル		3 部
ポリエチレングリコール	17 部	
— (重量平均分子量 300)		

【 0059 】

マゼンタインク (4)

—No. (17) の色素	2部
水	74部
グリセリン	8部
ジエチレングリコール	8部
—尿素	8部

イエローインク (4)

10

—ダイレクトイエロー142	2部
水	74部
グリセリン	8部
ジエチレングリコール	8部
—尿素	8部

シアンインク (4)

20

—ダイレクトブルー86	2部
水	74部
グリセリン	8部
ジエチレングリコール	8部
—尿素	8部

【 0 0 6 0 】

マゼンタインク (5)

—No. (1) の色素	3 部	
水	7 2 部	
グリセリン	1 5 部	
2-ピロリドン	5 部	
—トリエチレングリコールモノブチルエーテル		5 部

イエローインク (5)

10

—No. (a-1) の色素	3 部	
水	7 2 部	
グリセリン	1 5 部	
2-ピロリドン	5 部	
—トリエチレングリコールモノブチルエーテル		5 部

シアンインク (5)

20

—No. (b-1) の色素	3 部	
水	7 2 部	
グリセリン	1 5 部	
2-ピロリドン	5 部	
—トリエチレングリコールモノブチルエーテル		5 部

【0061】

〔参考例2〕

(被記録材の調製)

30

基材として厚さ150 μmのポリ塩化ビニルフィルムを用い、インク吸収層としてポリアミド樹脂水溶液(固形分30%)50重量部及び尿素ホルマリン樹脂12重量部からなる組成物をバーコーターを用いて乾燥膜厚20 μmになるようにフィルム上に塗布し、これを80℃で10分の条件で乾燥し、被記録材を得た。

【0062】

実施例1

参考例1で得られたマゼンタインク(1)、イエローインク(1)、及びシアンインク(1)の3色からなる1セット、マゼンタインク(3)、イエローインク(3)、及びシアンインク(3)の3色からなる1セット、マゼンタインク(4)、イエローインク(4)、及びシアンインク(4)の3色からなる1セット、更にマゼンタインク(5)、イエローインク(5)、及びシアンインク(5)の3色からなる1セットとしたインクセットを各々用いて、インクジェットプリンター(商品名IO-735、シャープ社製品)を用いて、電子写真用紙(ゼロックス株式会社製品)、ボンド紙、及びストックフォーム用紙(ライオン事務機株式会社製品)の各々にインクジェット記録を行い、下記(a)、及び(b)の方法による速乾性及び印字品位の評価を行った。

40

【0063】

(a) 速乾性

インクジェット記録後、60秒間放置後、印字部を指でこすり、画像のずれの有無を目視で判定したところ、いずれの場合も画像のずれは観察されなかった。

(b) 印字品位

50

印字された各ドットについて顕微鏡観察し、ドット周辺のフェザリング（ヒゲ状の滲み）の有無、及び輪郭のシャープさを目視により評価したところ、いずれも結果は良好であった。

【0064】

また、下記（c）～（f）の方法に従って、インクジェット記録に関する評価を行った。

（c）インクの長期保存性

インクをガラス容器に密閉し、0 と 60 で 6 ヶ月間保存した後でも、不溶分の析出は認められず、インクの物性や色調にも変化がなかった。

（d）吐出安定性

室温、5 、及び 40 の雰囲気中でそれぞれ 24 時間の連続吐出を行ったが、いずれの温度でも終始安定した高品質の記録が行えた。 10

（e）吐出応答性

2 秒毎の間欠吐出と、2 ヶ月間放置後の吐出についてオリフィス先端での目詰まりを観察したが、いずれも認められず、安定で均一な吐出が行えた。

（f）記録画像の品質

記録された画像は、濃度が高く鮮明であった。室内光に 3 ヶ月間晒した後の濃度の低下率は 1 % 以下であり、また水中に 1 分間浸漬した後の画像の滲みも極めて僅かであった。

また、記録されたフルカラーの画像もその色バランスが良好で、原色に近い記録が行えた。

【0065】

20

実施例 2

参考例 1 のマゼンタインク（2）、イエローインク（2）、及びシアンインク（2）を 1 セットとして用いて、参考例 2 の被記録材上に実施例 1 と同様にして記録を行い、（a）～（f）の評価を行った結果、いずれも良好であった。

【0066】

【発明の効果】

本発明によれば、マゼンタ、イエロー、及びシアンの 3 色の水性インクに使用されている色素は、それぞれがいずれも液媒体中における溶解安定性、保存安定性、記録特性（信号応答性、液滴形成の安定性、吐出安定性、長時間の連続記録性、長時間の記録休止後の吐出安定性）、被記録材への定着性等の諸物性に優れ、一般のインクジェット方式の水性インクとしての適性も有しており、特に全てのインクがバランスのとれた優れた記録画像の耐候性、耐光性、耐水性、色調の鮮明性、色濃度、相互の演色性を有するため、優れた品質のカラー画質を与えることができる。 30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平08-113745(JP,A)
特開平07-090212(JP,A)
特開平08-034942(JP,A)
特開平08-218021(JP,A)
特開昭58-222166(JP,A)
特開平09-013106(JP,A)
特開平11-158429(JP,A)
特開平11-029730(JP,A)
特開2000-086955(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00-11/20

B41J 2/01-2/21

B41M 5/00

CA(STN)

REGISTRY(STN)