

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年2月2日 (02.02.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/011660 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09D 11/00 (2006.01) B41M 5/00 (2006.01)  
B41J 2/01 (2006.01) C09B 47/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/014245
- (22) 国際出願日: 2005年7月28日 (28.07.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-221832 2004年7月29日 (29.07.2004) JP  
特願2005-216232 2005年7月26日 (26.07.2005) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): キヤノン株式会社 (CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 岡村 大二 (OKAMURA, Daiji) [JP/JP]; 〒1468501 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 Tokyo (JP). 滝沢 吉久 (TAKIZAWA, Yoshihisa) [JP/JP]; 〒1468501 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 Tokyo (JP). 佐藤 真一 (SATO, Shinichi) [JP/JP]; 〒1468501 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 Tokyo (JP). 吉澤 純 (YOSHIZAWA, Jun) [JP/JP]; 〒1468501 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 Tokyo (JP). 中村 邦彦 (NAKAMURA, Kunihiko) [JP/JP]; 〒1468501 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 Tokyo (JP). 相川 嘉秀 (AIKAWA, Yoshihide) [JP/JP]; 〒1468501 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 Tokyo (JP). 山下 知洋 (YAMASHITA, Tomohiro) [JP/JP]; 〒1468501 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 Tokyo (JP). 神納 雅典 (JINNOU, Masanori) [JP/JP]; 〒1468501 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 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 岡部 正夫, 外(OKABE, Masao et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 富士ビル602号室 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LIGHT INK-JET INK, INK SET, METHOD OF INK-JET RECORDING, INK CARTRIDGE, RECORDING UNIT, AND INK-JET RECORDER

(54) 発明の名称: インクジェット用淡インク、インクセット、インクジェット記録方法、インクカートリッジ、記録ユニット及びインクジェット記録装置

(57) Abstract: A light ink-jet ink which has excellent coloring properties and can combine resistance to environmental gases with freedom from bronzing. The light ink-jet ink is used in combination with a deep ink-jet ink having a relatively high colorant content, and comprises water, a water-soluble organic solvent, and a colorant. The light ink-jet ink is characterized in that the deep ink-jet ink and the light ink-jet ink satisfy a specific requirement.

(57) 要約: 発色性に優れ、耐環境ガス性と耐ブロンズ性を両立することができるインクジェット用淡インクを提供すること。色材の含有量が相対的に多いインクジェット用濃インクと共に用いられ、且つ、少なくとも、水、水溶性有機溶剤、色材を含有するインクジェット用淡インクにおいて、前記インクジェット用濃インク及び前記インクジェット用淡インクが、特定の条件を満たすことを特徴とするインクジェット用淡インク。

WO 2006/011660 A1

## 明 細 書

インクジェット用淡インク、インクセット、インクジェット記録方法、インクカートリッジ、記録ユニット及びインクジェット記録装置

5

## 技術分野

本発明は、高い耐環境ガス性を持ち、且つ、記録媒体上に印字した際にも金属光沢、所謂ブロンズ現象の発生が抑制された、良好な画像を得ることができるインクジェット用インクに関する。又、本発明は、前記インクジェット用インクを用いたインクジェット記録方法、インクカートリッジ、記録ユニット及びインクジェット記録装置に関する。

10

## 背景技術

インクジェット記録方法は、インク小滴を普通紙、及び、光沢メディア等の記録媒体上に付与して、画像を形成する記録方法であり、その低価格化、記録速度の向上により、急速に普及が進んでいる。又、その記録画像の高画質化が進んだことに加えて、デジタルカメラの急速な普及に伴い、銀塩写真に匹敵する写真画像の出力方法として広く一般的になっている。

15

近年、インク滴の極小液滴化や、多色インクの導入に伴う色域の向上等により、今まで以上に高画質化が進んでいる。しかしその反面、色材やインクに対する要求はより大きくなり、発色性の向上や、目詰まり、吐出安定性等の信頼性においてより厳しい特性が要求されている。

20

一方で、銀塩写真と比較した場合のインクジェット記録方法の問題点には、得られた記録物の画像保存性が挙げられる。一般に、インクジェット記録方法により得られた記録物は銀塩写真と比較して、その画像保存性が低く、記録物が光、湿度、熱、空気中に存在する環境ガス等に長時間さらされた際に、記録

25

物上の色材が劣化し、画像の色調変化や褪色が発生しやすいといった問題があった。特に、耐環境ガス性を銀塩写真のレベルまで向上させることは、インクジェット記録方式における従来からの課題であった。又、インクジェット用インクとして用いられる色相である、イエロー、マゼンタ、シアンのうち、最も  
5 耐環境ガス性が劣るのはシアンである。このため、シアンインクの耐環境ガスをイエローインクやマゼンタインクと同等のレベルまで向上させることは、インクジェット記録方式において重要な課題の1つとなっている。

シアン色相を有するインクジェット用インクの色材の基本骨格は、フタロシアニン骨格とトリフェニルメタン骨格の2つに大別される。前者の代表的な色  
10 材には、C. I. Direct Blue 86、87、C. I. Direct Blue 199等があり、又、後者の代表的な色材には、C. I. Acid Blue 9等がある。

一般に、フタロシアニン系色材は、トリフェニルメタン系色材と比較して、耐光性に優れるという特徴がある。更に、フタロシアニン系色材は、湿度や熱  
15 に対する堅牢度が高く、発色性が良好なことから、インクジェット用インクの色材として広く用いられている。

しかし、フタロシアニン系色材は、空気中の環境ガス（オゾン、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$ ）、特にオゾンガスに対する堅牢度が劣る傾向がある。特に、アルミナ、シリカ等の無機物を含有するインク受容層を持つ記録媒体に印字した記録物に  
20 における堅牢性の低さは顕著であり、記録物を長時間室内に放置すると著しく褪色してしまう。この耐環境ガス性を向上させる目的で、インクに添加するための様々な化合物が開示されている（例えば、特開平5-171085号、特開平11-29729号、特開平10-130517号、特開2000-303009号及び特開2002-249677号）。しかし、何れの場合もインク  
25 ジェット用インクとしての良好な発色性と高い耐環境ガス性の両立は成されていないのが実情である。

更に、フタロシアニン系色材のもう1つの課題に、色材の凝集性の高さ起因する金属光沢、いわゆるブロンズ現象の発生がある。記録物においてブロンズ現象が発生した場合、その光学反射特性が変化し、画像の発色性、色相が著しく変化し、画像品位の著しい低下を引き起こす。このブロンズ現象は、インクが記録媒体に付与された際に、インク中での色材の凝集性の高さ、記録媒体へのインクの浸透性の低下等により、記録媒体表面において色材が凝集するために発生すると考えられる。特に、耐環境ガス性を高める目的でその分子中にアミノ基が導入された色材や、水への溶解性が低い色材を含有するインクでは、ブロンズ現象の発生が顕著となる傾向がある。

- 10  例えば、特定のフタロシアニン系色材を用いることで、耐環境ガス性を向上する提案がある（例えば、特登録2942319号）。この特定のフタロシアニン系色材を用いることで、フタロシアニン系色材における課題の一つである耐環境ガス性は得られる。しかし、前記提案にはブロンズ現象に関する言及はなく、その耐ブロンズ性については不明である。つまり、耐ブロンズ性、及び
- 15  耐環境ガス性は、未だ両立されていない課題である。

従って、発色性に優れ、高い耐環境ガス性を有し、更に、ブロンズ現象の発生が抑制されたフタロシアニン系色材を用いたインクジェット用インクの探索は必要不可欠な課題となっている

## 20. 発明の開示

発明が解決しようとする課題

- 特に近年、銀塩写真に匹敵する高品位の記録物を得るために、同一の色調を有し、且つ、色材濃度が異なる複数のインクを組み合わせ用いて画像形成を行うことが多い。具体的には、色材の含有量が相対的に多いインク（所謂濃インク）と、色材の含有量が相対的に少ないインク（所謂淡インク）とを組み合わせ用いて画像形成を行う。このことにより、淡色部の粒状性を減少し、階
- 25

調性に優れた画像を形成することが可能となる。

しかし、一般に淡インクで形成した画像は、濃インクで形成した画像と比較して、耐環境ガス性に劣る傾向がある。実際に、従来の淡インクを用いて印字した画像は、銀塩写真と比較して明らかに耐環境ガス性に劣るという課題がある。従って、濃インクと淡インクを組み合わせるインクシステムにおいては、淡インクの色材は濃インクの色材よりも、耐環境ガス性に優れた特性を持つことが必要となる。

この課題を解決するために、特にフタロシアニン骨格を持つ色材を含有するインクにおいては、色材の凝集性を高めることで、淡インクにおける耐環境ガス性を高める方法が考えられる。一般に、色材濃度が高くなると、ブロンズ現象が発生しやすい傾向にあるが、従来の淡インクの色材濃度ではブロンズ現象が発生するという課題は生じていなかった。しかし、色材の凝集性を高めると、色材の含有量（質量%）が、インク全質量に対して0.5質量%以上3.0質量%未満である淡インクにおいてもブロンズ現象が発生することがわかった。

本発明者らが鋭意検討を行った結果、色材の含有量（質量%）が、淡インク全質量に対して0.5質量%以上3.0質量%未満の淡インクにおいても、一般式（I）で表される化合物又はその塩の置換基の種類を変化させることで、色材の凝集性を的確にコントロールできることを見出した。その結果、良好な発色性を有し、ブロンズ現象の発生が抑制され、優れた耐環境ガス性が得られることがわかった。

又、濃インク及び淡インクを備えてなるインクジェット記録装置を用いて記録媒体に画像を形成する場合、画像の淡色部においては濃インクと比較して淡インクを多く付与し、画像の濃色部では淡インクと比較して濃インクを多く付与することで、高い階調表現を得ている。

本発明者らの検討によると、画像の階調領域における中間部付近では、濃インク及び淡インクを共に多く付与するため、記録媒体上において色材の凝集性

が高まり、ブロンズ現象の発生を引き起こしやすい傾向にあることがわかった。

更に、上記でも述べたように、淡インクで形成した画像は、濃インクで形成した画像と比較して、耐環境ガス性に劣る傾向があるため、淡インクの色材には濃インクの色材よりも高い凝集性を付与する必要がある。このとき、全階調  
5 領域にわたってブロンズ現象の発生を抑制するために濃インクに求められる性能は、凝集性の高い色材を含有する淡インクと共に印字された場合においても、ブロンズ現象を抑制することができる適度な凝集性を有し、且つ、高い堅牢性を持つことが求められる。

本発明者らが鋭意検討を行った結果、従来のインクジェット用シアンインク  
10 と同程度の発色性を維持するために、色材の含有量（質量％）を、濃インク全質量に対して少なくとも3.0質量％以上に設定した濃インクにおいても、一般式（I）で表される化合物又はその塩の置換基の種類を変化させることで、色材の凝集性を的確にコントロールできることを見出した。その結果、色材濃度  
15 が3.0質量％以上と高い濃インクと、淡インクとを組み合わせると、ブロンズ現象の発生が抑制され、優れた耐環境ガス性が得られることがわかった。

これらのことから、耐環境ガス性に優れた濃インクと組み合わせると用いられる淡インクには、非常に高い耐環境ガス性を付与する必要性が生じる反面、結果としてブロンズ現象が発生しやすいという課題が生じる。つまり、耐環境ガ  
20 ス性の良好な濃インクと共に使用したときに、耐環境ガス性に優れ、ブロンズを発生しない淡インクが必要である。

従って、本発明の目的は、発色性に優れ、耐環境ガス性と耐ブロンズ性を両立することができるインクジェット用淡インクを提供することにある。

又、本発明の別の目的は、前記インクジェット用淡インクを用いたインクセ  
25 ャット、インクジェット記録方法、インクカートリッジ、記録ユニット及びインクジェット記録装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

上記の目的は、下記の本発明によって達成される。即ち、本発明にかかるインクジェット用淡インクは、色材の含有量が相対的に多いインクジェット用濃インクと共に用いられ、且つ、少なくとも、水、水溶性有機溶剤、色材を含有するインクジェット用淡インクにおいて、前記インクジェット用濃インクが、  
5 下記の条件(1)及び(2)を満たし、且つ、前記インクジェット用淡インクが、下記の条件(3)～(5)を満たすことを特徴とする。

(条件)

(1) 少なくとも、色材として下記一般式(I)で表される化合物又はその塩  
10 を含有し、前記色材の含有量(質量%)が、インクジェット用濃インク全質量に対して3.0質量%以上である。

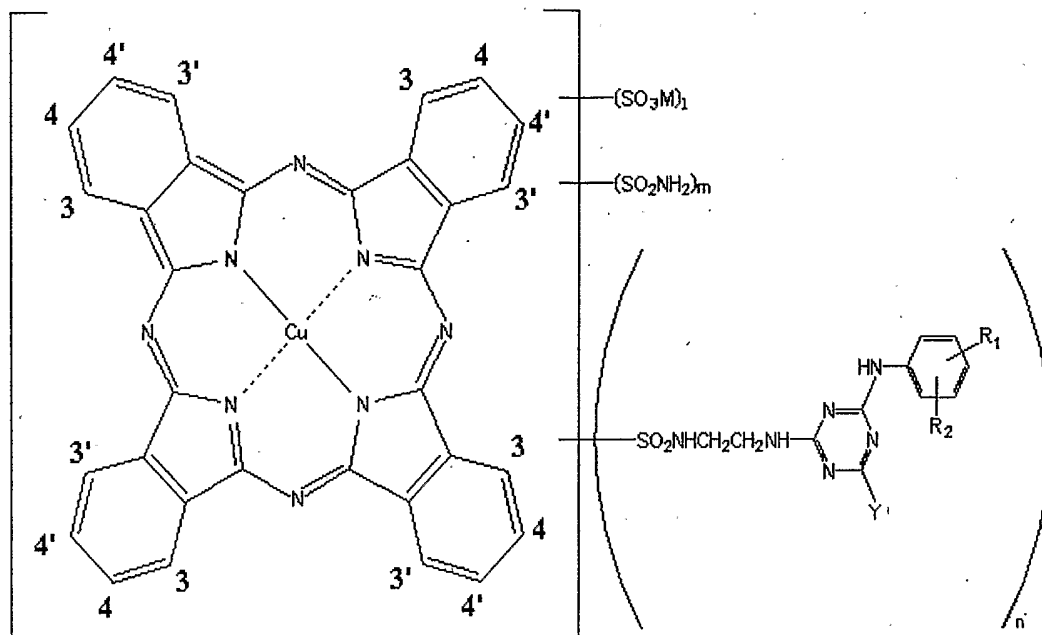
(2) 小角X線散乱法により得られた、前記インクジェット用濃インクの色材濃度が3.0質量%になるように調製した濃インクにおける分子集合体の分散距離の分布を測定した75%を占める分散距離 $d_{75}$ 値が、6.50nm以上7.  
15 10nm以下である。

(3) 前記色材が、下記一般式(I)で表される化合物又はその塩であり、前記色材の含有量(質量%)が、インクジェット用淡インク全質量に対して0.5質量%以上3.0質量%未満である。

(4) 前記水溶性有機溶剤のうち2-ピロリドンの含有量(質量%)が、色材  
20 の含有量(質量%)に対して50.0%以上である。

(5) 小角X線散乱法により得られた、前記インクジェット用淡インクの色材濃度が0.5質量%になるように調製した淡インクにおける分子集合体の分散距離の分布の75%を占める分散距離 $d_{75}$ 値が、6.70nm以上10.60nm以下である。

25 一般式(I)



- (一般式 (I) 中、Mはアルカリ金属又はアンモニウムであり、 $R_1$ 、 $R_2$ はそれぞれ独立に水素原子、スルホン酸基、カルボキシル基 (但し、 $R_1$ 、 $R_2$ が同時に水素原子となる場合を除く) であり、Yは塩素原子、ヒドロキシル基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基であり、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ はそれぞれ  $l = 0 \sim 2$ 、 $m = 1 \sim 3$ 、 $n = 1 \sim 3$  (但し、 $l + m + n = 3 \sim 4$ ) であり、置換基の置換位置は4位若しくは4'位である。)

- 本発明の別の実施態様にかかるインクジェット用淡インクは、色材の含有量が相対的に多いインクジェット用濃インクと共に用いられ、且つ、少なくとも、水、水溶性有機溶剤、色材を含有するインクジェット用淡インクにおいて、前記インクジェット用濃インクが、下記の条件(1)及び(2)を満たし、且つ、前記インクジェット用淡インクが、下記の条件(3)～(5)を満たすことを特徴とする。

(条件)

- (1) 少なくとも、色材として下記一般式 (I) で表される化合物又はその塩を含有し、前記色材の含有量 (質量%) が、インクジェット用濃インク全質量

に対して3.0質量%以上である。

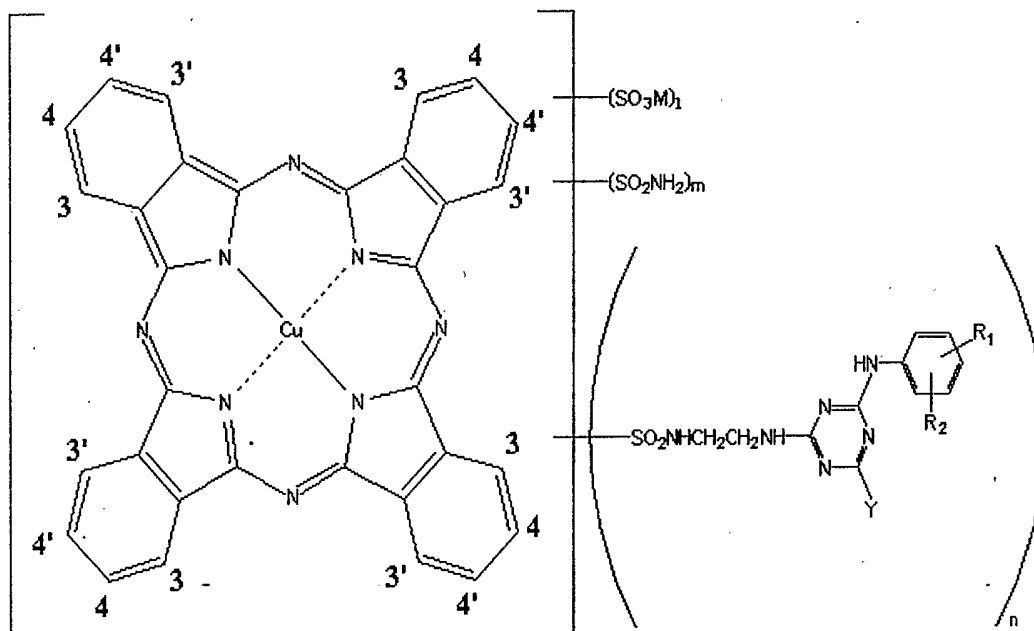
(2) 吸光度を測定して得られた、前記インクジェット用濃インクを2000倍に希釈した濃インクにおける最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) が、612.0nm以上616.0nm以下である。

- 5 (3) 前記色材が、下記一般式 (I) で表される化合物又はその塩であり、前記色材の含有量 (質量%) が、インクジェット用淡インク全質量に対して0.5質量%以上3.0質量%未満である。

(4) 前記水溶性有機溶剤のうち2-ピロリドンの含有量 (質量%) が、色材の含有量 (質量%) に対して50.0%以上である。

- 10 (5) 吸光度を測定して得られた、前記インクジェット用淡インクを2000倍に希釈した淡インクにおける最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) が、608.0nm以上613.0nm以下である。

一般式 (I)



- 15 (一般式 (I) 中、Mはアルカリ金属又はアンモニウムであり、 $R_1$ 、 $R_2$ はそれぞれ独立に水素原子、スルホン酸基、カルボキシル基 (但し、 $R_1$ 、 $R_2$ が同

、時に水素原子となる場合を除く) であり、Yは塩素原子、ヒドロキシル基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基であり、l、m、nはそれぞれ $l = 0 \sim 2$ 、 $m = 1 \sim 3$ 、 $n = 1 \sim 3$  (但し、 $l + m + n = 3 \sim 4$ ) であり、置換基の置換位置は4位若しくは4'位である。)

- 5 本発明の別の実施態様にかかるインクジェット用淡インクは、色材の含有量が相対的に多いインクジェット用濃インクと共に用いられ、且つ、少なくとも、水、水溶性有機溶剤、色材を含有するインクジェット用淡インクにおいて、前記インクジェット用濃インクが、下記の条件(1)及び(2)を満たし、且つ、前記インクジェット用淡インクが、下記の条件(3)～(5)を満たすことを
- 10 特徴とする。

(条件)

(1) 少なくとも、色材として下記一般式(I)で表される化合物又はその塩を含有し、前記色材の含有量(質量%)が、インクジェット用濃インク全質量に対して3.0質量%以上である。

- 15 (2) 吸光度を測定して得られた、前記インクジェット用濃インクを2000倍に希釈した濃インクにおける最大吸収波長( $\lambda_{max}$ )が、612.0nm以上614.0nm以下である。

(3) 前記色材が、下記一般式(I)で表される化合物又はその塩であり、前記色材の含有量(質量%)が、インクジェット用淡インク全質量に対して0.

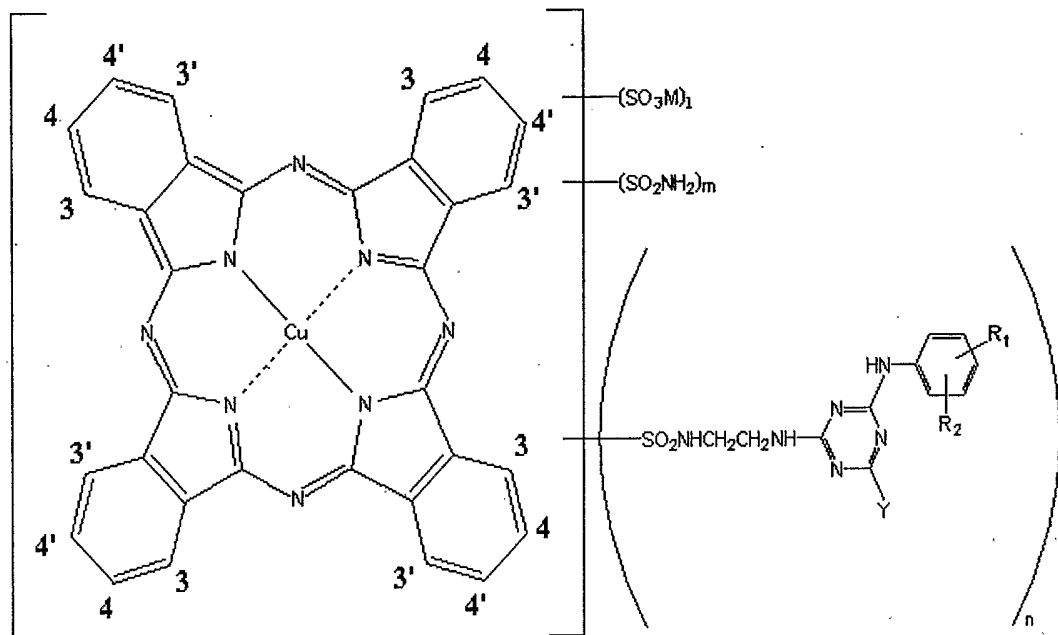
- 20 5質量%以上3.0質量%未満である。

(4) 前記水溶性有機溶剤のうち2-ピロリドンの含有量(質量%)が、色材の含有量(質量%)に対して50.0%以上である。

(5) 吸光度を測定して得られた、前記インクジェット用淡インクを2000

- 25 倍以上613.0nm以下である。

一般式(I)



(一般式 (I) 中、Mはアルカリ金属又はアンモニウムであり、 $R_1$ 、 $R_2$ はそれぞれ独立に水素原子、スルホン酸基、カルボキシル基(但し、 $R_1$ 、 $R_2$ が同時に水素原子となる場合を除く)であり、Yは塩素原子、ヒドロキシル基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基であり、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ はそれぞれ $l = 0 \sim 2$ 、 $m = 1 \sim 3$ 、 $n = 1 \sim 3$ (但し、 $l + m + n = 3 \sim 4$ )であり、置換基の置換位置は4位若しくは4'位である。)

本発明の別の実施態様にかかるインクジェット用淡インクは、色材の含有量が相対的に多いインクジェット用濃インクと共に用いられ、且つ、少なくとも、水、水溶性有機溶剤、色材を含有するインクジェット用淡インクにおいて、前記インクジェット用濃インクが、下記の条件(1)～(3)を満たし、且つ、前記インクジェット用淡インクが、下記の条件(4)～(6)を満たすことを特徴とする。

(条件)

(1) 少なくとも、水、水溶性有機溶剤、色材として下記一般式(I)で表される化合物又はその塩を含有し、前記色材の含有量(質量%)が、インクジェ

ット用濃インク全質量に対して3.0質量%以上である。

(2) 前記水溶性有機溶剤のうち2-ピロリドンの含有量(質量%)が、色材の含有量(質量%)に対して50.0%以上である。

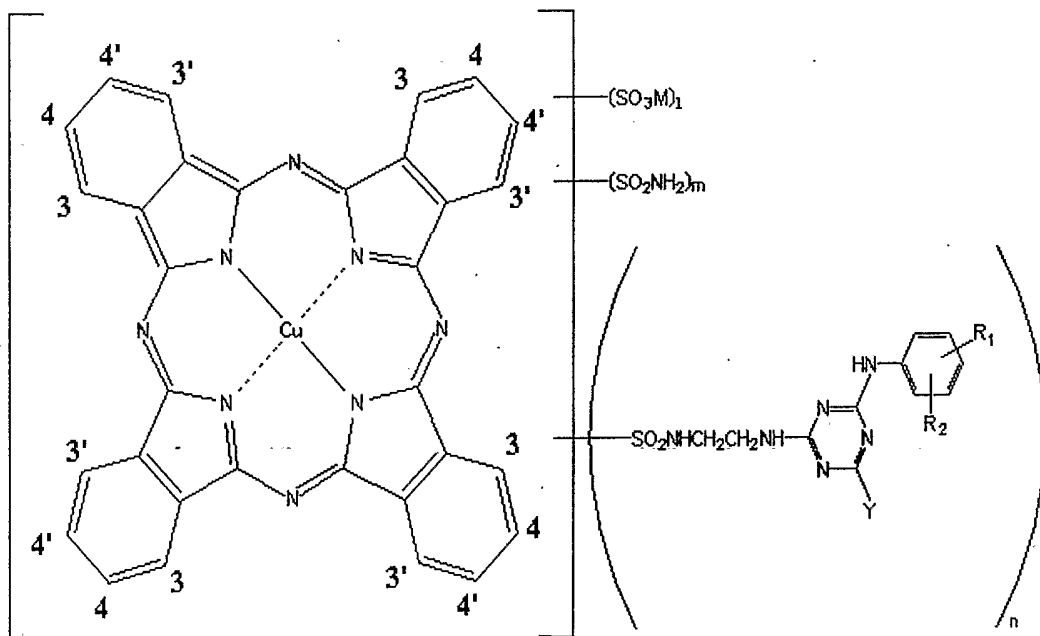
(3) 吸光度を測定して得られた、前記インクジェット用濃インクを2000  
5 倍に希釈した濃インクにおける最大吸収波長( $\lambda_{max}$ )が、612.0nm  
以上616.0nm以下である。

(4) 前記色材が、下記一般式(I)で表される化合物又はその塩であり、前記色材の含有量(質量%)が、インクジェット用淡インク全質量に対して0.5質量%以上3.0質量%未満である。

10 (5) 前記水溶性有機溶剤のうち2-ピロリドンの含有量(質量%)が、色材の含有量(質量%)に対して50.0%以上である。

(6) 吸光度を測定して得られた、前記インクジェット用淡インクを2000  
倍に希釈した希釈淡インクにおける最大吸収波長( $\lambda_{max}$ )が、608.0  
nm以上613.0nm以下である。

15 一般式(I)



(一般式 (I) 中、Mはアルカリ金属又はアンモニウムであり、 $R_1$ 、 $R_2$ はそれぞれ独立に水素原子、スルホン酸基、カルボキシル基(但し、 $R_1$ 、 $R_2$ が同時に水素原子となる場合を除く)であり、Yは塩素原子、ヒドロキシル基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基であり、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ はそれぞれ $l = 0 \sim 2$ 、 $m = 1 \sim 3$ 、 $n = 1 \sim 3$ (但し、 $l + m + n = 3 \sim 4$ )であり、置換基の置換位置は4位若しくは4'位である。)

又、本発明の別の実施態様にかかるインクセットは、複数のインクからなるインクセットにおいて、上記構成のインクジェット用淡インクと、上記構成のインクジェット用濃インクとを含むことを特徴とする。

10 又、本発明の別の実施態様にかかるインクジェット記録方法は、インクをインクジェット方法で吐出して記録媒体に記録を行う工程を有するインクジェット記録方法において、前記インクが、上記構成のインクジェット用淡インクであることを特徴とする。

15 又、本発明の別の実施態様にかかるインクカートリッジは、インクを収容するインク収容部を備えたインクカートリッジにおいて、前記インクが、上記構成のインクジェット用淡インクであることを特徴とする。

20 又、本発明の別の実施態様にかかる記録ユニットは、インクを収容するインク収容部と、インクを吐出するための記録ヘッドとを備えた記録ユニットにおいて、前記インクが、上記構成のインクジェット用淡インクであることを特徴とする。

又、本発明の別の実施態様にかかるインクジェット記録装置は、インクを収容するインク収容部と、インクを吐出するための記録ヘッドとを備えたインクジェット記録装置において、前記インクが、上記構成のインクジェット用淡インクであることを特徴とする。

25 本発明によれば、発色性に優れ、耐環境ガス性と耐ブロンズ性を両立することができるインクジェット用淡インクを提供することができる。

又、本発明の別の実施態様によれば、前記インクジェット用淡インクを用いたインクセット、インクジェット記録方法、インクカートリッジ、記録ユニット及びインクジェット記録装置を提供することができる。

5 図面の簡単な説明

図1は小角X線散乱法の測定原理図である。

図2はフタロシアニン系色材及びトリフェニルメタン系色材の小角X線散乱プロファイルである。

図3はフタロシアニン系色材の分子集合体の分散距離の概念図である。

10 図4は記録装置の斜視図である。

図5は記録装置の機構部の斜視図である。

図6は記録装置の断面図である。

図7はヘッドカートリッジにインクタンクを装着する状態を示した斜視図である。

15 図8はヘッドカートリッジの分解斜視図である。

図9はヘッドカートリッジにおける記録素子基板を示す正面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の好ましい実施の形態を挙げて、詳細に説明する。

20 尚、本発明においては、色材が塩である場合は、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。

又、本発明においては、淡インクの色材の含有量（質量%）は、インク全質量に対して0.5質量%以上3.0質量%未満であり、濃インクの色材の含有量（質量%）は、インク全質量に対して3.0質量%以上である。

<インク>

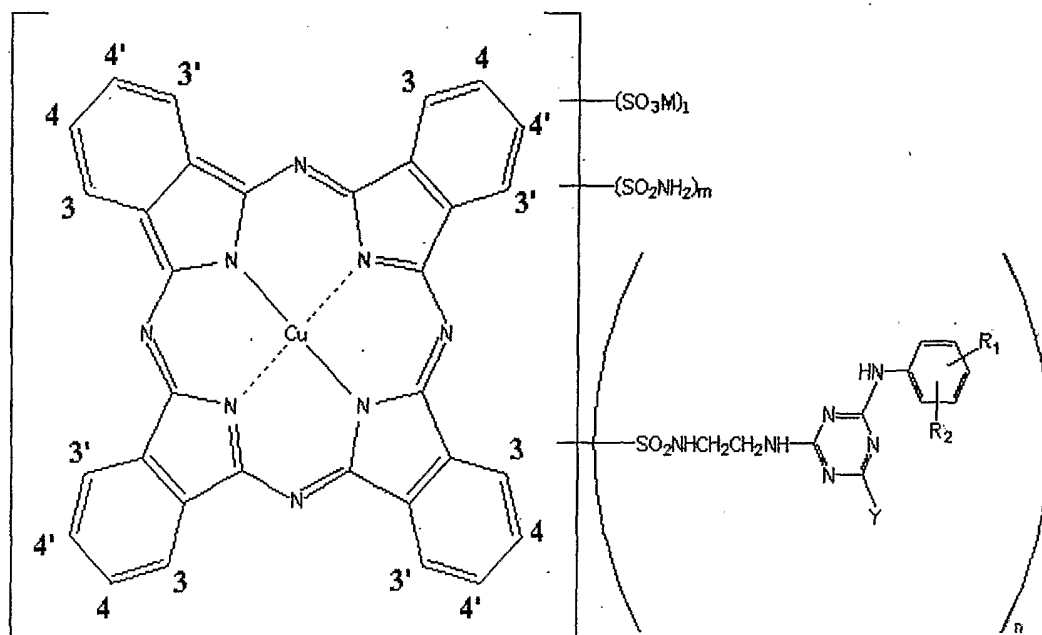
25 以下、本発明にかかるインクジェット用インク（以下、単にインクと呼ぶこともある）を構成する成分等について詳細に述べる。

インクジェット用インクとして広く用いられるイエローインク、マゼンタインク、シアンインクの中でも、特にシアンインクが耐環境ガス性に劣る傾向がある。本発明においては、シアンインクの耐環境ガス性という課題に対して、シアンインクを用いて得られた記録物を、温度40℃、湿度55%、オゾンガス濃度2ppmの環境で20時間暴露したときに、記録物の50% duty部における反射濃度が、暴露前の記録物の50% duty部における反射濃度と比較して、83%以上残存するシアンインク、特に淡シアンインクの提供を目標としている。耐環境ガス性に優れたイエローインク、マゼンタインクを用いて得られた記録物は、上記した暴露条件において反射濃度が83%以上残存するという優れた耐環境ガス性を有している。このため、上記した暴露条件において反射濃度が83%以上残存する淡シアンインク及びシアンインクのインクセットを、耐環境ガス性に優れたイエローインク、マゼンタインクと共に用いることによって、優れた画像保存性を達成することが可能となる。

(色材)

15 本発明にかかるインクは、一般式(I)で表される化合物又はその塩を含有することが必須である。下記一般式(I)で表される化合物又はその塩は、シアンの色相を有し、耐環境ガス性に優れるという特徴を持つフタロシアニン誘導体である。

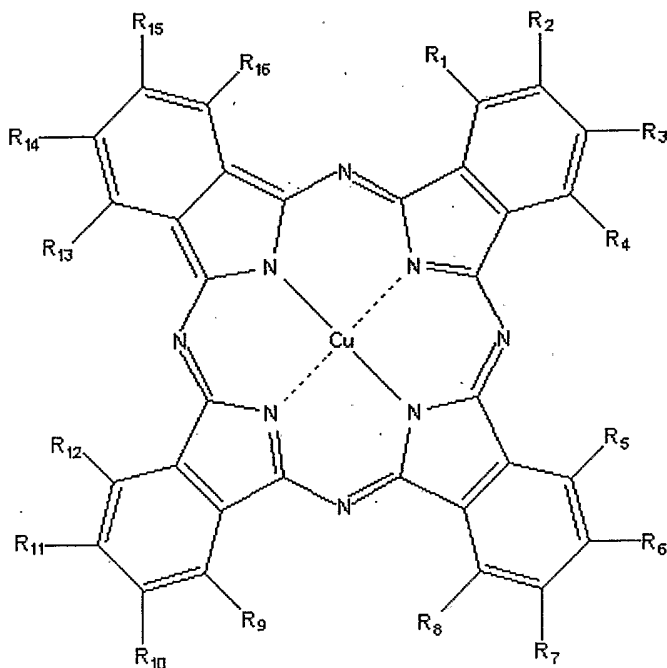
一般式(I)



(一般式 (I) 中、Mはアルカリ金属又はアンモニウムであり、 $R_1$ 、 $R_2$ はそれぞれ独立に水素原子、スルホン酸基、カルボキシル基 (但し、 $R_1$ 、 $R_2$ が同時に水素原子となる場合を除く) であり、Yは塩素原子、ヒドロキシル基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基であり、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ はそれぞれ  $l = 0 \sim 2$ 、 $m = 1 \sim 3$ 、 $n = 1 \sim 3$  (但し、 $l + m + n = 3 \sim 4$ ) であり、置換基の置換位置は4位若しくは4'位である。)

一般に、フタロシアニン誘導体は、その合成時において不可避免的に一般式 (I I I) における置換基  $R_n$  ( $n : 1 \sim 16$ ) の置換位置 ( $R_1 \sim R_{16}$ が結合するベンゼン核上の炭素原子の位置を、それぞれ1位～16位と定義する) 異性体を含むことが多い。しかし、これらの置換位置異性体は、通常互いに区別することなく、同一の誘導体として見なされることが多い。

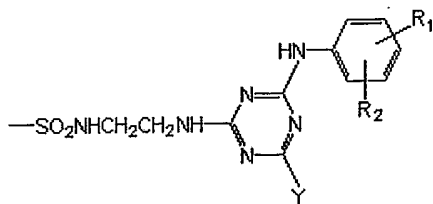
一般式 (I I I)



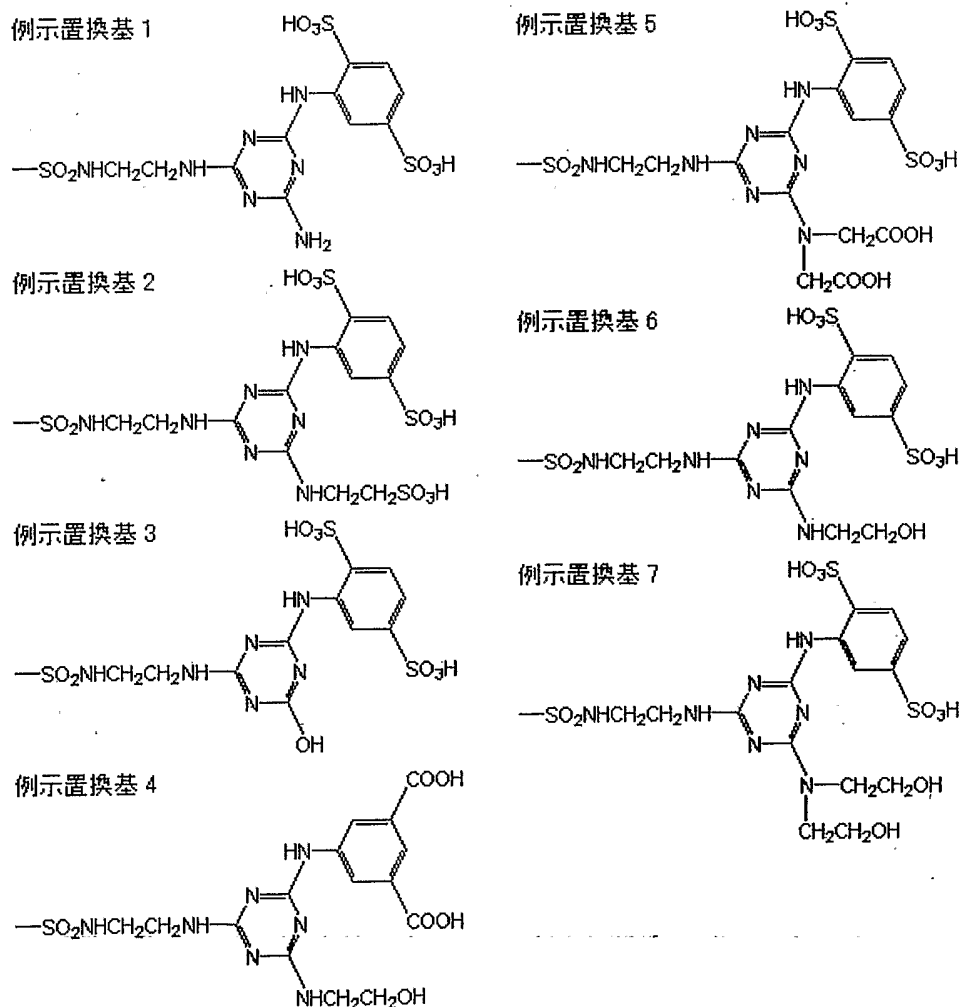
本発明において用いる色材は、スルホン酸基、無置換スルファモイル基（ $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ ）、又は置換スルファモイル基（一般式（IV）で表される基）を、一般式（I）における4位及び4'位（一般式（III）における $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{14}$ 、 $\text{R}_{15}$ ）に選択的に導入し、置換基数を3～4としたフタロシアニン誘導体である。本発明者らは、かかる化合物を含有するインクを用いて得られた記録物が、極めて耐環境ガス性に優れることを見出した。

尚、本発明において用いる一般式（I）で表される化合物又はその塩の合成には、4-スルホフタル酸誘導体、又は、4-スルホフタル酸誘導体及び（無水）フタル酸誘導体を、金属化合物の存在下で反応させることで得られるフタロシアニン化合物を原料に用いる。更に、前記フタロシアニン化合物におけるスルホン基をクロロスルホン基に変換した後、有機アミンの存在下でアミノ化剤を反応させて得られる。

15 一般式（IV）



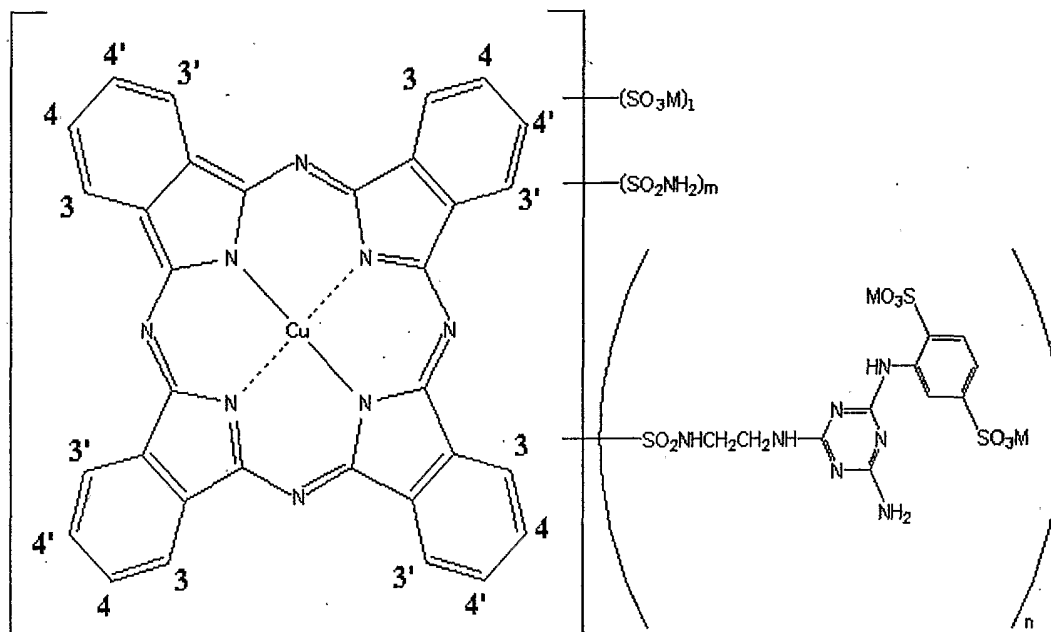
一般式 (IV) で表される置換スルファモイル基の好ましい具体例を以下に示す。勿論、本発明に用いられる置換スルファモイル基は、これに限られるものではない。尚、一般式 (IV) で表される置換スルファモイル基は、遊離酸の形で示す。



中でも、上記例示置換基 1 が置換した化合物、即ち、下記一般式 (I I) で表される化合物又はその塩が、その発色性と耐環境ガス性のバランスから最も好

ましい化合物である。

一般式 (I I)



(一般式 (I I) 中、Mはアルカリ金属又はアンモニウムであり、1、m、n  
5 はそれぞれ  $l = 0 \sim 2$ 、 $m = 1 \sim 3$ 、 $n = 1 \sim 3$  (但し、 $l + m + n = 3 \sim 4$ )  
であり、置換基の置換位置は4位若しくは4'位である。)

しかし、本発明において用いられる一般式 (I) のように、置換基数が3又  
は4、即ち、 $l + m + n = 3 \sim 4$ であり、且つ、置換位置が4位及び4'位に  
限定された化合物においても、下記表1及び表2に示すように、フタロシアニ  
10 ン骨格に置換する置換基であるスルホン酸基 ( $-\text{SO}_3\text{M}$ )、無置換スルファモ  
イル基 ( $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ )、及び置換スルファモイル基 (一般式 (IV) で表さ  
れる基) の数が異なる異性体が多数存在する。一般式 (I) で表される化合物  
又はその塩はこれら異性体の混合物であり、その異性体の数及び種類の違いに  
15 ている。そして、その特性の1つに、色材の凝集性の違いが挙げられる。

表1: 置換基数、置換基位置と異性体の種類 (H+m+n=4の場合)

	スルホン基		無置換スルファモイル基		置換スルファモイル基	
	4位	4'位	4位	4'位	4位	4'位
l,m,n=0,1,3	0	0	1	0	3	0
	0	0	1	0	2	1
	0	0	1	0	1	2
	0	0	1	0	0	3
	0	0	0	1	3	0
	0	0	0	1	2	1
	0	0	0	1	1	2
l,m,n=0,2,2	0	0	0	1	0	3
	0	0	2	0	2	0
	0	0	2	0	1	1
	0	0	2	0	0	2
	0	0	1	1	2	0
	0	0	1	1	1	1
	0	0	1	1	0	2
l,m,n=0,3,1	0	0	0	2	2	0
	0	0	0	2	1	1
	0	0	3	0	1	0
	0	0	3	0	0	1
	0	0	2	1	1	0
	0	0	2	1	0	1
	0	0	1	2	0	1
l,m,n=1,1,2	0	0	1	2	1	0
	0	0	1	2	0	1
	0	0	0	3	0	1
	0	0	0	3	1	0
	1	0	1	0	2	0
	1	0	1	0	1	1
	1	0	0	1	2	0
	1	0	0	1	1	1
	1	0	0	1	0	2
	0	1	1	0	2	0
l,m,n=1,2,1	0	1	1	0	1	1
	0	1	0	1	2	0
	0	1	0	1	1	1
	0	1	0	1	0	2
	1	0	2	0	1	0
	1	0	2	0	0	1
	1	0	1	1	1	0
	1	0	1	1	0	1
	0	1	1	1	1	0
	0	1	0	2	1	0
l,m,n=2,1,1	0	1	0	2	0	1
	2	0	1	0	1	0
	2	0	1	0	0	1
	2	0	0	1	1	0
	2	0	0	1	0	1
	1	1	1	0	1	0
	1	1	1	0	0	1
	1	1	0	1	1	0
	1	1	0	1	0	1
	0	2	1	0	1	0

表2: 置換基数、置換基位置と異性体の種類 (H+m+n=3の場合)

	スルホン基		無置換スルファモイル基		置換スルファモイル基	
	4位	4'位	4位	4'位	4位	4'位
l,m,n=0,1,2	0	0	1	0	2	0
	0	0	1	0	1	1
	0	0	1	0	0	2
	0	0	0	1	2	0
	0	0	0	1	1	1
	0	0	0	1	0	2
l,m,n=0,2,1	0	0	2	0	1	0
	0	0	2	0	0	1
	0	0	1	1	1	0
	0	0	1	1	0	1
	0	0	0	2	1	0
	0	0	0	2	0	1
l,m,n=1,1,1	1	0	1	0	1	0
	1	0	1	0	0	1
	1	0	0	1	1	0
	1	0	0	1	0	1
	0	1	1	0	1	0
	0	1	1	0	0	1
	0	1	0	1	1	0
	0	1	0	1	0	1

一般に、フタロシアニン系色材は、その他の構造の色材（トリフェニルメタン系、アゾ系、キサントゲン系等）と比較して凝集性が高い。又、前記凝集性を高めることで、堅牢性も高くなる。その一方で、凝集性が高い色材は、インク

5 における色材の凝集性も高くなる。そのため、記録媒体上に印字した際に画像品位の低下を招くブロンズ現象の発生が顕著になるという傾向がある。

逆に、色材の凝集性が著しく低い場合、堅牢性、特に耐環境ガス性が低下する。そのため、前記色材を含有するインクを用いて得られた記録物は、耐環境ガス性に優れたイエローインク、マゼンタインクと同レベルの画像保存性を得

10 ることができない場合がある。

従って、一般式(I)で表される化合物又はその塩を色材として用いる場合、ブロンズ現象の発生を抑制することができ、且つ、所望の耐環境ガス性が得られるように、色材の凝集性をコントロールすることが必要となる。

#### 色材の凝集性の測定

15 本発明において用いられる色材の凝集性の測定には、小角X線散乱法が適用できる。

小角X線散乱法は、「最新コロイド化学」(講談社サイエンティフィック 北原文雄、古澤邦夫)及び「表面状態とコロイド状態」(東京化学同人 中垣正幸)等に記載されているように、コロイド溶液におけるコロイド粒子間の距離の算出に汎用に用いられてきた手法である。

- 5 小角X線散乱装置の概要を、小角X線散乱法の測定原理図である図1を用いて説明する。X線源より発生したX線は、第1～第3スリットを通る間に、数mm以下の程度まで焦点サイズを絞られ、試料溶液に照射される。試料溶液に照射されたX線は、試料溶液中の粒子によって散乱された後、イメージングプレート上で検出される。散乱したX線は、その光路差の違いによって干渉が起
- 10 ころため、得られた $\theta$ 値を用いて、粒子間の距離 $d$ 値は、B r a g gの式(下記式(1))によって求められる。尚、ここで求められる $d$ 値は、一定間隔で配列している粒子の中心から中心の距離と考えられる。

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{式(1)}$$

(但し、 $\lambda$  : X線の波長、 $d$  : 粒子間の距離、 $\theta$  : 散乱角)

- 15 一般に、溶液中の粒子が規則正しく配列していない場合、散乱角プロファイルにはピークが発生しない。本発明において用いられる色材(フタロシアニン系色材)の水溶液の場合、 $2\theta = 0^\circ \sim 5^\circ$ の範囲に最大値を持つ強いピークが検出され、フタロシアニン系色材分子の凝集により形成される粒子(分子集合体)が、ある一定の規則で配列していることが確認できる。図2に、下記化
- 20 合物(1)で表される構造を有するトリフェニルメタン系色材、及び一般式(I)で表される構造を有するフタロシアニン系色材、それぞれの10質量%水溶液における散乱角プロファイルを示す。図2より、同じシアンの色相を有する色材においても、フタロシアニン系色材は特異的に散乱角ピークを有することがわかる。つまり、フタロシアニン系色材の場合、水溶液中ではフタロシアニン
- 25 分子がいくつか凝集して分子集合体を形成する。そして、分子集合体間の距離

は、散乱角プロファイルで示されるような一定の分布を有する。

化合物 (1)

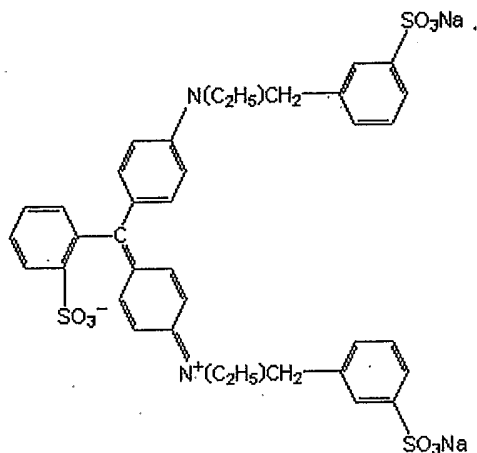


図3は、フタロシアニン系色材の分子集合体の分散距離の概念図である。図  
 5 3に示すように、あるフタロシアニン系色材の分子集合体の半径を $r_1$ 、分子  
 集合体間の距離を $d_1$ とする。フタロシアニン系色材の構造が同一であるなら  
 ば $d_1$ は常に一定である、と仮定すると、フタロシアニン系色材が形成する分  
 子集合体の半径が $r_1 \rightarrow r_2$ と大きくなるのに従って、小角X線散乱法から測  
 定された $d$ 値も $d_2 \rightarrow d_3$ へと大きくなると考えられる。そのため、前記方法  
 10 で測定される $d$ 値は、フタロシアニン系色材の分子集合体の大きさを表す指数  
 であると考えられ、 $d$ 値が大きいほど、色材分子が形成する分子集合体の大き  
 さが大きくなっていると考えられる。

フタロシアニン系色材を含有するインクにおける $d$ 値とブロンズ現象の関  
 係を調べたところ、同一の構造式で示されるフタロシアニン系色材の場合には、  
 15  $d$ 値が大きいほどブロンズ現象が発生しやすい傾向があることがわかった。記  
 録媒体上での色材分子の集合によってブロンズ現象が発生することを考慮す  
 ると、上述の $d$ 値と分子集合体の大きさに相関関係があることを裏付ける結果  
 となった。

散乱角プロファイルにおけるピーク形状は、分子集合体間の距離の分布、即

ち、分子集合体の分散距離の分布を示している。上記で述べたように、この分散距離が分子集合体の大きさを表す指数であることを考えると、かかる散乱角プロファイルは、溶液中における分子集合体の大きさの分布を示していると考えることができる。つまり、散乱角プロファイルのピーク面積を、溶液中の分子集合体全体の大きさとすれば、 $d$  値が大きい、即ち、大きい分子集合体の頻度が高いほど、ブロンズ現象が発生しやすい傾向がある。従って、ブロンズ現象が発生しやすい、大きな分子集合体の頻度を低減させることで、ブロンズ現象の発生を抑制することができると考えられる。但し、著しく小さい分子集合体のみを含有するインクの場合、ブロンズ現象は発生しにくくなるものの、その耐環境ガス性も低下してしまう。このため、ブロンズ現象の発生を抑制することができ、且つ、耐環境ガス性を得るという観点からも、分子集合体の大きさ（ $d$  値の大きさ）を的確にコントロールすることが必要となる。

一般に、色材分子の大きさがある頻度で分布を持つ場合、人間が目視で認識できる視覚限界のしきい値は、その全体量の  $1/4$  とされている。このことから、ブロンズ現象が発生しやすい大きな分子集合体が全体の  $1/4$  以下となる点、言い換えれば、ブロンズ現象が発生しにくい小さな分子集合体が全体の  $3/4$  以上となる点の  $d$  値を  $d_{75}$  値とし、該  $d_{75}$  値を特定の範囲にコントロールすることで、ブロンズ現象の発生が抑制され、高い耐環境ガス性を有するインクを得ることが可能となる。

実際に散乱角プロファイルにおける  $2\theta$  値のピークから算出した  $d_{peak}$  値と上述の  $d_{75}$  値とブロンズ現象の発生レベルの相関性を調査したところ、 $d_{peak}$  値よりも、分子集合体全体の大きさの分布因子を考慮した  $d_{75}$  値の方がブロンズ現象との相関性が高いことが判明した。尚、 $2\theta$  値を求める際のベースラインは、 $0.5^\circ \sim 5^\circ$  の範囲で引く。

そこで、本発明者らは、本発明の淡インクにおいて、フタロシアニン系色材である一般式 (I) で表される化合物又はその塩における、置換基の数、種類

及び置換位置を変化させた化合物、即ち、凝集性をコントロールした染料を用いて以下の実験を行った。前記色材を含有する淡インクを調製し、該インクの散乱角プロファイルを測定し、 $d_{75}$  値を算出した。次に、得られた  $d_{75}$  値から、それぞれの色材の凝集性を評価した。その結果、前記  $d_{75}$  値が、6.70 nm

5 以上 10.60 nm 以下である場合に、ブロンズ現象の発生が効果的に抑制され、高い耐環境ガス性を有するインクとなることわかった。更には、前記  $d_{75}$  値が、6.70 nm 以上 9.10 nm 以下である場合に、特にブロンズ現象の発生が効果的に抑制され、高い耐環境ガス性を有することがわかった。つまり、一般式 (I) で表される化合物又はその塩を含有する淡インクにおいて、淡インク

10 の  $d_{75}$  値が上記範囲を取るように色材の凝集性がコントロールされている場合、ブロンズ現象の発生が効果的に抑制され、高い耐環境ガス性を有することが見出された。

尚、小角 X 線散乱法により  $d$  値を測定する場合は、溶液中の分子密度を一定にする必要がある。このため、色材濃度を一定にしたインクで  $d$  値を測定することが好ましい。本発明の淡インクにおいては、色材の含有量 (質量%) が、

15 インク全質量に対して 0.5 質量% となるように調製したインクを用いて散乱角プロファイルの測定を行った。尚、インクにおける色材の含有量が 0.5 質量% よりも高い場合は、純水を用いて色材濃度が 0.5 質量% になるように希釈した、希釈インクに対して散乱角プロファイルの測定を行った。尚、インク

20 における色材の含有量が 0.5 質量% であることは、該インクを純水で 150 倍に希釈した際の吸光度が、1.15 ~ 1.30 の範囲であることで検証することが可能である。

又、本発明者らは、本発明の淡インクと共に用いられる濃インクにおいて、フタロシアニン系色材である一般式 (I) で表される化合物又はその塩において、置換基の数、種類及び置換位置を変化させた化合物、即ち、凝集性をコン

25 トロールした染料を用いて以下の実験を行った。前記色材を含有する濃インク

を調製し、該インクの散乱角プロファイルを測定し、 $d_{75}$ 値を算出した。次に、得られた $d_{75}$ 値から、それぞれの色材の凝集性を評価した。その結果、前記 $d_{75}$ 値が、6.50nm以上7.10nm以下である場合に、良好な発色性を得るために色材濃度が高く、且つ、上述の淡インクと組み合わせて印字しても、

5 ブロンズ現象の発生が効果的に抑制され、高い耐環境ガス性を有するインクとなることわかった。更には、前記 $d_{75}$ 値が、6.70nm以上7.10nm以下である場合に、ブロンズ現象の発生が特に効果的に抑制され、高い耐環境ガス性を有することがわかった。つまり、一般式(I)で表される化合物又はその塩を含有する濃インクにおいて、濃インクの $d_{75}$ 値が上記範囲を取るように

10 色材の凝集性がコントロールされている場合、良好な発色性を得るために色材濃度が高く、且つ、上述の淡インクと組み合わせて印字しても、ブロンズ現象の発生が効果的に抑制され、高い耐環境ガス性を有することが見出された。

尚、小角X線散乱によって $d$ 値を測定する場合は、上記で述べたように、溶液中の分子密度を一定にする必要がある。このため、色材濃度を一定にしたインクで $d$ 値を測定することが好ましい。本発明の淡インクと共に用いられる濃

15 インクにおいては、色材の含有量(質量%)が、インク全質量に対して3.0質量%となるように調製したインクを用いて散乱角プロファイルの測定を行った。尚、インクにおける色材の含有量が3.0質量%よりも高い場合は、純水を用いて色材濃度が3.0質量%になるように希釈した、希釈インクに対し

20 て散乱角プロファイルの測定を行った。尚、インクにおける色材の含有量が3.0質量%であることは、該インクを純水で1000倍に希釈した際の吸光度が、1.05~1.15の範囲であることで検証することが可能である。

吸光度の測定条件を以下に示す。

分光光度計：自記分光光度計(商品名：U-3300；日立製作所製)

25 測定セル：1cm 石英セル

サンプリング間隔：0.1nm

スキャン速度：30 nm/min

測定回数：5回測定平均

又、上記で述べた色材の凝集性は、吸収スペクトルにおける最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) とも相関性がある。分子集合性が高い ( $d_{75}$  値が高い) インクほど、  
5  $\lambda_{max}$  は低い傾向がある。従って  $d_{75}$  値に相関する  $\lambda_{max}$  を用いて、色材の凝集性を評価することも可能である。淡インクにおいては、純水を用いて2000倍に希釈した淡インクにおける  $\lambda_{max}$  が、608.0 nm以上613.0 nm以下である場合に、ブロンズ現象の発生が効果的に抑制され、高い耐環境ガス性を有するインクとなることわかった。更には、前記  $\lambda_{max}$  が、61  
10 0.0 nm以上613.0 nm以下である場合に、ブロンズ現象の発生が特に効果的に抑制され、高い耐環境ガス性を有するインクとなることわかった。つまり、一般式 (I) 表される化合物又はその塩を含有するインクにおいて、インクの  $\lambda_{max}$  が上記範囲を取るように色材の凝集性がコントロールされている場合、ブロンズ現象の発生が抑制され、高い耐環境ガス性を有することが  
15 見出された。又、濃インクにおいては、純水を用いて2000倍に希釈した濃インクにおける  $\lambda_{max}$  が、612.0 nm以上616.0 nm以下である場合に、良好な発色性を得るために色材濃度が高く、且つ、上述の淡インクと組み合わせることで印字しても、ブロンズ現象の発生が効果的に抑制され、高い耐環境ガス性を有するインクとなることわかった。更には、前記  $\lambda_{max}$  が、612.  
20 0 nm以上614.0 nm以下である場合に、良好な発色性を得るために色材濃度が高く、且つ、上述の淡インクと組み合わせることで印字しても、ブロンズ現象の発生が特に効果的に抑制され、高い耐環境ガス性を有するインクとなることわかった。つまり、一般式 (I) で表される化合物又はその塩を含有するインクにおいて、インクの  $\lambda_{max}$  が上記範囲を取るように色材の凝集性がコント  
25 ールされている場合、良好な発色性を得るために色材濃度が高く、且つ、上述の淡インクと組み合わせることで印字しても、ブロンズ現象の発生が効果的に抑制

され、高い耐環境ガス性を有することが見出された。尚、最大吸収波長の測定条件は、上述の吸光度の測定条件と同様である。

- 又、本発明において用いられる色材は、無置換スルファモイル基の数が少なく、置換スルファモイル基又はスルホン基の数が多いほど、凝集しにくい特性
- 5 を持つことが知られている。特に、本発明における  $d_{75}$  値の規定を満たす場合には、一般式 (I) で表される化合物又はその塩、或いは一般式 (II) で表される化合物又はその塩、における置換基数のうち、1 が  $1 \geq 1$  の化合物を含有する場合、色材の凝集を抑制することができるため、より好ましい。

#### 色材の検証方法

- 10 本発明において用いられる色材の一例である例示化合物 1 (一般式 (II) で表される化合物又はその塩) の検証には、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いた下記 (1) ~ (3) の検証方法が適用できる。

(1) ピークの保持時間

(2) (1) のピークにおける最大吸収波長

- 15 (3) (1) のピークにおけるマススペクトルの  $M/Z$  (posi)

高速液体クロマトグラフィーの分析条件は以下に示す通りである。純水で約 50 倍に希釈したインク溶液に対して、下記の条件で高速液体クロマトグラフィーでの分析を行い、メインピークの保持時間 (retention time)、及び、ピークの最大吸収波長を測定する。

- 20
- ・カラム: Symmetry C18 2.1mm×150mm
  - ・カラム温度: 40℃
  - ・流速: 0.2ml/min
  - ・PDA: 210nm~700nm
  - ・移動相及びグラジエント条件: 表3

表3

	0-15min	15-30min
A 水	87.5%→0%	0%
B アセトニトリル	10%→97.5%	97.5%
C 0.2mol/l 酢酸アンモニウム水溶液	2.5%	2.5%

又、マススペクトルの分析条件は以下に示す通りである。得られたピークに対して、下記の条件でマススペクトルを測定し、M/Z (p o s i) を測定する。

## 5 ・イオン化法

・ESI キャピラリ電圧 3.1kV

脱溶媒ガス 300℃

イオン源温度 120℃

・検出器 p o s i 40V 500-2000amu/0.9sec

- 10 例示化合物1に対するの保持時間、最大吸収波長、M/Zの値を表4に示す。表4に示された値に該当する場合、本発明において用いる化合物に該当すると判断できる。本発明に用いられる色材においては、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) のピークから得られるマススペクトルのピーク比は、色材における置換基の種類、置換位置、及び置換基数が異なる異性体の混合比率によつて異なるが、下記表4に記載されたM/Zのピークは常に検出されるという特徴を有する。従って、本色材の検証方法は、インクが本発明に用いられる色材を含有するか否かを検証する方法として有効な手段である。

表4

保持時間 [min]	最大吸収波長 [nm]	M/Z(Posi)
6.9-7.2	600-620	1670-1672

(水性媒体)

- 20 本発明のインク組成物は、水、或いは水と各種水溶性有機溶剤との混合溶媒

である水性媒体を使用することができる。

水溶性有機溶剤は、水溶性であれば特に制限は無く、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール等の炭素数1~4のアルキルアルコール；N，N-ジメチルホルムアミド又はN，N-ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド；アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-4-オン等のケトン又はケトアルコール；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル；グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1，2又は1，3-プロピレングリコール、1，2又は1，4-ブチレングリコール、ポリエチレングリコール、1，3ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、1，2-ヘキサジオール、1，6-ヘキサジオール、ジチオグリコール、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、トリメチロールプロパン等の多価アルコール類；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、ト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-メチルモルホリン等の複素環類；ジメチルスルホキシド等の含硫黄化合物；尿素、及び、尿素誘導体等を用いることができる。上記水溶性有機溶剤は、単独で用いても、或いは混合物として用いても良い。

これらの水溶性有機溶剤の含有量は、インク全質量に対して好ましくは5.0質量%~90.0質量%、より好ましくは10.0質量%~50.0質量%である。含有量がこの範囲より少ない場合は、インクジェット用として用いた場合の吐出性等の信頼性の悪化の可能性がある、含有量がこの範囲より多い場合は、粘度の上昇によるインク供給不良の可能性があるためである。

又、水は脱イオン水（イオン交換水）を用いることが好ましい。水の含有量は、インク全質量に対して10.0質量%～90.0質量%であることが好ましい。

本発明においては、上述の水溶性有機溶剤中でも、2-ピロリドンは、一般式（I）で表される化合物又はその塩と併用した場合、ブロンズ現象の発生を特に効果的に抑制する効果があるため、好ましい。尚、2-ピロリドンをインクに含有させることにより前記効果を得るためには、インク中における2-ピロリドンの含有量（質量%）が、色材の含有量（質量%）に対して50.0%以上であることが好ましい。

又、2-ピロリドンと同様の効果を有する水溶性有機溶剤には、ポリエチレングリコール（分子量200以上）、及び、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アルキルエーテル類が挙げられる。

これら特定の水溶性有機溶剤が、ブロンズ現象の発生を抑制することができるメカニズムは明確には明らかではないが、以下のように推測される。インクの小角X線散乱法による $d_{75}$ 値は、インク中におけるこれら特定の水溶性有機溶剤の有無によっては変化しない。このことから、これら特定の水溶性有機溶剤は、インク中での色材の凝集性を変化させる訳ではなく、記録媒体上において、色材の分子集合体同志の凝集を抑制することができるためだと考えられる。尚、これら特定の水溶性有機溶剤をインクに含有させることにより前記効果を得るためには、インク中におけるこれら特定の水溶性有機溶剤の含有量（質量%）が、色材の含有量（質量%）に対して50.0%以上であることが好ましい。

#### その他の添加剤

更に、本発明においては必要に応じて、界面活性剤、pH調整剤、防錆剤、防腐剤、防カビ剤、キレート化剤、防錆剤、紫外線吸収剤、粘度調整剤、消泡剤、及び、水溶性ポリマー等、種々の添加剤を含有させてもよい。

界面活性剤の具体例は、アニオン界面活性剤、両面界面活性剤、カチオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤等が挙げられる。

アニオン界面活性剤の具体例は、アルキルスリホカルボン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、N-アシル  
5 アミノ酸及びその塩、N-アシルメチルタウリン塩、アルキル硫酸塩ポリオキシアルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ロジン酸石鹼、ヒマシ油硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、アルキルフェノール型リン酸エステル、アルキル型リン酸エステル、アルキルアリルスルホン塩酸、ジエチルスルホ琥珀酸塩、ジエチルヘキシルス  
10 ルホ琥珀酸ジオクチルスルホ琥珀酸塩等が挙げられる。

カチオン界面活性剤の具体例は、2-ビニルピリジン誘導体、ポリ4-ビニルピリジン誘導体等がある。両面活性剤としては、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイ  
ミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベ  
15 タイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシン、その他イミダゾリン誘導体等がある。

ノニオン界面活性剤の具体例は、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエ  
20 チレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアリルアルキルアルキルエーテル等のエーテル系、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタン  
モノオレエート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレエ  
25 ート、ポリオキシエチレンステアレート等のエステル系、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチ

ン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール等のアセチレングリコール系（例えば、川研ファインケミカル製アセチレノールEH、日信化学製サーフィノール104、82、465、オルフィンSTG等）が挙げられる。

- 5 pH調整剤は、インクのpHを6.0~11.0の範囲に制御できるものであれば任意の物質を用いることができる。具体的には、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、トリスヒドロキシメチルアミノメタン等のアルコールアミン化合物、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、水酸化アンモニウム、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩等が挙げられ
- 10 る。中でも、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、トリスヒドロキシメチルアミノメタン等のアルコールアミン化合物や炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩は、ブロンズ現象の発生を抑制する効果があるために好ましい。

- 15 防腐剤・防カビ剤の具体例は、例えば、有機硫黄系、有機窒素硫黄系、有機ハロゲン系、ハロアシルスルホン系、ヨードプロパギル系、N-ハロアルキルチオ系、ベンツチアゾール系、ニトチリル系、ピリジン系、8-オキシキノリン系、ベンゾチアゾール系、イソチアゾリン系、ジチオール系、ピリジンオキシド系、ニトロプロパン系、有機スズ系、フェノール系、第4アンモニウム塩
- 20 系、トリアジン系、チアジアジン系、アニリド系、アダマンタン系、ジチオカーバメイト系、ブロム化インダノン系、ベンジルブロムアセテート系、無機塩系等の化合物が挙げられる。

- 有機ハロゲン系化合物は、例えば、ペンタクロロフェノールナトリウムが挙げられ、ピリジンオキシド系化合物は、例えば、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウムが挙げられ、無機塩系化合物は、例えば無水酢酸ソーダが
- 25 挙げられ、イソチアゾリン化合物は、例えば、1, 2-ベンズイソチアゾリン

−3−オン、2−n−オクチル−4−イソチアゾリン−3−オン、5−クロロ−2−メチル−4−イソチアゾリン−3−オン、5−クロロ−2−メチル−4−イソチアゾリン−3−オンマグネシウムクロライド、5−クロロ−2−メチル−4−イソチアゾリン−3−オンカルシウムクロライド等が挙げられる。その他の防腐剤・防カビ剤の具体例として、ソルビン酸ソーダ安息香酸ナトリウム等、例えば、アベシア製プロキセルGXL (S)、プロキセルXL−2 (S) 等が挙げられる。

キレート化剤は、例えば、クエン酸ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、二ニトロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウム等が挙げられる。

防錆剤は、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモニウム、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、四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ナイトライト等が挙げられる。

紫外線吸収剤は、例えば、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、桂皮酸系化合物、トリアジン系化合物、スチルベン系化合物、又は、ベンズオキサゾール系化合物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。

粘度調整剤は、水溶性有機溶剤の他に、水溶性高分子化合物が挙げられ、例えば、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリアミン、ポリイミン等が挙げられる。

消泡剤は、フッ素系、シリコン系化合物が必要に応じて用いられる。

#### <記録媒体>

本発明のインクを用いて画像を形成する際に用いる記録媒体は、インクを付与して記録を行う記録媒体であれば何れのものでも使用することができる。

本発明は、色材や顔料等の色材をインク受容層内の多孔質構造を形成する微

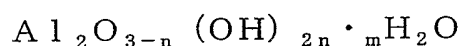
粒子に吸着させて、少なくともこの吸着した微粒子から画像が形成される記録媒体に適用され、インクジェット法を利用する場合に特に好適である。このようなインクジェット用の記録媒体は支持体上のインク受容層に形成された空隙によりインクを吸収するいわゆる吸収タイプであることが好ましい。

- 5 吸収タイプのインク受容層は、微粒子を主体とし、必要に応じて、バインダーやその他の添加剤を含有する多孔質層として構成される。微粒子の具体例は、シリカ、クレイ、タルク、炭酸カルシウム、カオリン、アルミナあるいはアルミナ水和物等の酸化アルミニウム、珪藻土、酸化チタン、ハイドロタルサイト、酸化亜鉛等の無機顔料や尿素ホルマリン樹脂、エチレン樹脂、スチレン樹脂等
- 10 の有機顔料が挙げられ、これらの1種以上が使用される。バインダーとして好適に使用されているものには水溶性高分子やラテックスを挙げることができる。例えば、ポリビニルアルコール又はその変性体、澱粉又はその変性体、ゼラチン又はその変性体、アラビアゴム、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、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等のセルロー
- 15 ス誘導体、SBRラテックス、NBRラテックス、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体ラテックス、官能基変性重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系共重合体ラテックス、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸又はその共重合体、アクリル酸エステル共重合体等が使用され、必要に応じて2種以上を組み合わせて用いることができる。その他、添加剤を使
- 20 用することもでき、例えば、必要に応じて分散剤、増粘剤、pH調整剤、潤滑剤、流動性変性剤、界面活性剤、消泡剤、離型剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等が使用される。

- 特に、本発明において好ましく用いられる記録媒体は、平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下である微粒子を主体として、インク受容層を形成した記録媒体が好ましい。
- 25 前記微粒子の具体例は、シリカ微粒子や酸化アルミニウム微粒子等が挙げられる。シリカ微粒子として好ましいものは、コロイダルシリカに代表されるシリ

カ微粒子である。コロイダルシリカ自体は市場より入手可能であるが、特に、例えば特許第2803134号、同2881847号公報に掲載されたものが好ましい。酸化アルミ微粒子として好ましいものは、アルミナ水和物微粒子等である。このようなアルミナ系顔料の一つとして下記式により表されるアルミ

5 ナ水和物を挙げることができる。



(上記式中、nは1、2又は3の整数の何れかを表し、mは0～10、好ましくは0～5の値を表す。但し、mとnは同時には0にはならない。mH<sub>2</sub>Oは、多くの場合mH<sub>2</sub>O結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相をも表すもの

10 である為、mは整数又は整数でない値を取ることにもできる。又この種の材料を加熱するとmは0の値に達することがありうる。)

アルミナ水和物は、米国特許第4,242,271号、米国特許第4,202,870号に記載のアルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミン酸ナトリウムの加水分解、又、特公昭57-44605号公報に記載のアルミン酸ナ

15 トリウム等の水溶液に硫酸ナトリウム、塩化アルミニウム等の水溶液を加えて中和を行う方法等、公知の方法で製造することができる。

記録媒体は上記したインク受容層を支持するための支持体を有することが好ましい。支持体は、インク受容層が、上記多孔質の微粒子で形成することが可能であって、且つインクジェットプリンタ等の搬送機構によって搬送可能な

20 剛度を与えるものであれば、特に制限はなく、何れのものでも使用できる。具体的には、例えば、天然セルロース繊維を主体としてパルプ原料から成る紙支持体、ポリエステル(例：ポリエチレンテレフタレート)、セルローストリアセテート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリイミド等の材料からなるプラスチック支持体、基紙の少なくとも一方に白色顔料等を

25 添加したポリオレフィン樹脂被樹脂被覆層を有する樹脂被覆紙(例：RCペーパー)が挙げられる。

### <インクセット>

本発明の淡インクは、他のインクと組み合わせてインクセットとした場合においても好ましく使用することができる。又、本発明におけるインクセットとは、インクタンクが複数一体になっているインクタンク自体は無論のこと、単  
5 独のインクタンクを複数組み合わせて使用する場合の状態も含み、更に、前記インクタンク及び記録ヘッドを一体としたものも含まれる。例えば、本発明の淡インクと、これと共に用いられる濃インクをそれぞれ単独のインクタンクとして使用する状態や、本発明の淡インクと他のインクが一体となったインクカートリッジと、本発明の淡インクと共に用いられる濃インクと他のインクが一  
10 体となったインクカートリッジとを共に使用する状態が挙げられる。

### <インクジェット記録方法>

本発明にかかるインクは、インクをインクジェット方法で吐出する工程を有するインクジェット記録方法に用いることが特に好適である。インクジェット記録方法は、インクに力学的エネルギーを作用させてインクを吐出させる記録  
15 方法、及びインクに熱エネルギーを作用させてインクを吐出させる記録方法等がある。特に、本発明においては、熱エネルギーを利用するインクジェット記録方法を好ましく用いることができる。

### <インクカートリッジ>

本発明にかかるインクを用いて記録を行うのに好適なインクカートリッジ  
20 は、これらのインクを収容するインク収容部を備えたインクカートリッジが挙げられる。

### <記録ユニット>

本発明にかかるインクを用いて記録を行うのに好適な記録ユニットは、これらのインクを収容するインク収容部と、記録ヘッドとを備えた記録ユニットが  
25 挙げられる。特に、前記記録ヘッドが、記録信号に対応した熱エネルギーをインクに作用させ、前記エネルギーによりインク液滴を発生させる記録ユニット

が挙げられる。

<インクジェット記録方法>

本発明にかかるインクは、インクをインクジェット方法で吐出する工程を有するインクジェット記録方法に用いることが特に好適である。インクジェット  
5 記録方法は、インクに力学的エネルギーを作用させてインクを吐出させる記録方法、及びインクに熱エネルギーを作用させてインクを吐出させる記録方法等がある。特に、本発明においては、熱エネルギーを利用するインクジェット記録方法を好ましく用いることができる。

<インクカートリッジ>

10 本発明にかかるインクを用いて記録を行うのに好適なインクカートリッジは、これらのインクを収容するインク収容部を備えたインクカートリッジが挙げられる。

<記録ユニット>

本発明にかかるインクを用いて記録を行うのに好適な記録ユニットは、これ  
15 らのインクを収容するインク収容部と、記録ヘッドとを備えた記録ユニットが挙げられる。特に、前記記録ヘッドが、記録信号に対応した熱エネルギーをインクに作用させ、前記エネルギーによりインク液滴を発生させる記録ユニットが挙げられる。

<インクジェット記録装置>

20 本発明にかかるインクを用いて記録を行うのに好適な記録装置は、これらのインクが収容されるインク収容部を有する記録ヘッドの室内のインクに、記録信号に対応した熱エネルギーを与え、前記エネルギーによりインク液滴を発生させる装置が挙げられる。

以下に、インクジェット記録装置の機構部の概略構成を説明する。記録装置  
25 本体は、各機構の役割から、給紙部、用紙搬送部、キャリッジ部、排紙部、クリーニング部及びこれらを保護し、意匠性を持たず外装部から構成されている。

以下、これらの概略を説明していく。

図4は、記録装置の斜視図である。又、図5及び図6は、記録装置本体の内部機構を説明するための図であり、図5は右上部からの斜視図、図6は記録装置本体の側断面図をそれぞれ示したものである。

- 5 記録装置において給紙を行う際には、まず給紙トレイM2060を含む給紙部において記録媒体の所定枚数のみが給紙ローラM2080と分離ローラM2041から構成されるニップ部に送られる。送られた記録媒体はニップ部で分離され、最上位の記録媒体のみが搬送される。用紙搬送部に送られた記録媒体は、ピンチローラホルダM3000及びペーパーガイドフラッパーM3030に案内されて、搬送ローラM3060とピンチローラM3070とのローラ
- 10 対に送られる。搬送ローラM3060とピンチローラM3070とからなるローラ対は、LFモータE0002の駆動により回転され、この回転により記録媒体がプラテンM3040上を搬送される。

- キャリッジ部では記録媒体に画像を形成する場合、記録ヘッドH1001
- 15 (図7)を目的の画像形成位置に配置させ、電気基板E0014からの信号に従って、記録媒体に対しインクを吐出する。記録ヘッドH1001についての詳細な構成は後述するが、記録ヘッドH1001により記録を行いながらキャリッジM4000が列方向に走査する記録主走査と、搬送ローラM3060により記録媒体が行方向に搬送される副走査とを交互に繰り返すことにより、記
- 20 録媒体上に画像を形成していく構成となっている。

最後に画像を形成された記録媒体は、排紙部で第1の排紙ローラM3110と拍車M3120とのニップに挟まれ、搬送されて排紙トレイM3160に排出される。

- 尚、クリーニング部において、画像記録前後の記録ヘッドH1001をクリ
- 25 ーニングする目的のために、キャップM5010を記録ヘッドH1001のインク吐出口に密着させた状態で、ポンプM5000を作用させると、記録ヘッ

ドH1001から不要なインク等が吸引されるようになっている。又、キャップM5010を開けた状態で、キャップM5010に残っているインクを吸引することにより、残インクによる固着及びその後の弊害が起こらないように配慮されている。

5 (記録ヘッド構成)

ヘッドカートリッジH1000の構成について説明する。ヘッドカートリッジH1000は、記録ヘッドH1001と、インクタンクH1900を搭載する手段、及びインクタンクH1900から記録ヘッドにインクを供給するための手段を有しており、キャリッジM4000に対して着脱可能に搭載される。

- 10 図7は、ヘッドカートリッジH1000に対し、インクタンクH1900を装着する様子を示した図である。記録装置は、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、淡マゼンタ、淡シアン、及びグリーンインクによって画像を形成し、従ってインクタンクH1900も7色分が独立に用意されている。上記において、少なくとも一種のインクに、本発明にかかるインクを用いる。そして、図
- 15 に示すように、それぞれがヘッドカートリッジH1000に対して着脱自在となっている。尚、インクタンクH1900の着脱は、キャリッジM4000にヘッドカートリッジH1000が搭載された状態で行えるようになっている。

- 図8は、ヘッドカートリッジH1000の分解斜視図を示したものである。図において、ヘッドカートリッジH1000は、第1の記録素子基板H1100及び第2の記録素子基板H1101、第1のプレートH1200、第2のプレートH1400、電気配線基板H1300、タンクホルダーH1500、流路形成部材H1600、フィルターH1700、シールゴムH1800等から
- 20 構成されている。

- 第1の記録素子基板H1100及び第2の記録素子基板H1101はSi
- 25 基板であり、その片面にインクを吐出するための複数の記録素子（ノズル）がフォトリソ技術により形成されている。各記録素子に電力を供給するA1等の

電気配線は、成膜技術により形成されており、個々の記録素子に対応した複数のインク流路も又、フォトリソグラフィ技術により形成されている。更に、複数のインク流路にインクを供給するためのインク供給口が裏面に開口するように形成されている。

5 図9は、第1の記録素子基板H1100及び第2の記録素子基板H1101の構成を説明するための正面拡大図である。H2000~H2600は、それぞれ異なるインク色に対応する記録素子の列(以下ノズル列ともいう)であり、第1の記録素子基板H1100には、イエローインクの供給されるノズル列H2000、マゼンタインクの供給されるノズル列H2100、及びシアンイン  
10 クの供給されるノズル列H2200の3色分のノズル列が構成されている。第2の記録素子基板H1101には、淡シアンインクの供給されるノズル列H2300、ブラックインクの供給されるノズル列H2400、オレンジインクの供給されるノズル列H2500、及び淡マゼンタインクの供給されるノズル列H2600の4色分のノズル列が構成されている。

15 各ノズル列は、記録媒体の搬送方向に1200dpi(dot/inch; 参考値)の間隔で並ぶ768個のノズルによって構成され、約2ピコリットルのインク滴を吐出させる。各ノズル吐出口における開口面積は、およそ100平方 $\mu\text{m}^2$ に設定されている。又、第1の記録素子基板H1100及び第2の記録素子基板H1101は第1のプレートH1200に接着固定されており、  
20 ここには、第1の記録素子基板H1100及び第2の記録素子基板H1101にインクを供給するためのインク供給口H1201が形成されている。

更に、第1のプレートH1200には、開口部を有する第2のプレートH1400が接着固定されており、この第2のプレートH1400は、電気配線基板H1300と第1の記録素子基板H1100及び第2の記録素子基板H1  
25 101とが電氣的に接続されるように、電気配線基板H1300を保持している。

電気配線基板H1300は、第1の記録素子基板H1100及び第2の記録素子基板H1101に形成されている各ノズルからインクを吐出するための電気信号を印加するものであり、第1の記録素子基板H1100及び第2の記録素子基板H1101に対応する電気配線と、この電気配線端部に位置し記録装置本体からの電気信号を受け取るための外部信号入力端子H1301とを有している。外部信号入力端子H1301は、タンクホルダーH1500の背面側に位置決め固定されている。

一方、インクタンクH1900を保持するタンクホルダーH1500には、流路形成部材H1600が例えば超音波溶着により固定され、インクタンクH1900から第1のプレートH1200に通じるインク流路H1501を形成している。

インクタンクH1900と係合するインク流路H1501のインクタンク側端部には、フィルターH1700が設けられており、外部からの塵埃の侵入を防止し得るようになっている。又、インクタンクH1900との係合部にはシールゴムH1800が装着され、係合部からのインクの蒸発を防止し得るようになっている。

更に、前述のようにタンクホルダーH1500、流路形成部材H1600、フィルターH1700及びシールゴムH1800から構成されるタンクホルダー部と、第1の記録素子基板H1100及び第2の記録素子基板H1101、第1のプレートH1200、電気配線基板H1300及び第2のプレートH1400から構成される記録ヘッド部H1001とを、接着等で結合することにより、ヘッドカートリッジH1000が構成されている。

尚、ここでは記録ヘッドの一形態として、電気信号に応じて膜沸騰をインクに対して生じさせるための熱エネルギーを生成する電気熱変換体（記録素子）を用いて記録を行うバブルジェット（登録商標）方式の記録ヘッドについて一例を挙げて述べた。

この代表的な構成や原理については、例えば、米国特許第4,723,129号明細書、同第4,740,796号明細書に開示されている基本的な原理を用いて行うものが好ましい。この方式は、所謂オンデマンド型、コンティニュアス型の何れにも適用可能であるが、特に、オンデマンド型の場合には、液体（インク）が保持されているシートや液流路に対応して配置されている電気熱変換体に、記録情報に対応して核沸騰を超える急速な温度上昇を与える少なくとも一つの駆動信号を印加することによって、電気熱変換体に熱エネルギーを発生せしめ、記録ヘッドの熱作用面に膜沸騰を生じさせて、結果的にこの駆動信号に一对一に対応した液体（インク）内の気泡を形成できるので有効である。この気泡の成長、収縮により吐出用開口を介して液体（インク）を吐出させて、少なくとも一つの滴を形成する。この駆動信号をパルス形状とすると、即時適切に気泡の成長・収縮が行われるので、特に応答性に優れた液体（インク）の吐出が達成でき、より好ましい。

又、第二の力学的エネルギーを利用したインクジェット記録装置の形態として、複数のノズルを有するノズル形成基板と、ノズルに対向して配置される圧電材料と導電材料からなる圧力発生素子と、この圧力発生素子の周囲を満たすインクを備え、印加電圧により圧力発生素子を変位させ、インクの小液滴をノズルから吐出させるオンデマンドインクジェット記録ヘッドを挙げることができる。

又、インクジェット記録装置は、上述のようにヘッドとインクタンクとが別体となったものに限らず、それらが分離不能に一体になったものを用いるものでもよい。又、インクタンクはヘッドに対し分離可能又は分離不能に一体化されてキャリッジに搭載されるもののほか、装置の固定部位に設けられて、インク供給部材、例えばチューブを介して記録ヘッドにインクを供給する形態のものでよい。更に、記録ヘッドに対し好ましい負圧を作用させるための構成をインクタンクに設ける場合には、インクタンクのインク収納部に吸収体を配置

した形態、あるいは可撓性のインク収容袋とこれに対しその内容積を拡張する方向の付勢力を作用するばね部とを有した形態等を採用することができる。又、記録装置は、上述のようにシリアル記録方式を採るもののほか、記録媒体の全幅に対応した範囲にわたって記録素子を整列させてなるラインプリンタの形

5 態をとるものであってもよい。

#### 実施例

以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更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。尚、特に指定の無い限り、実施例、比較例のインク成分は「質量部」を意味す

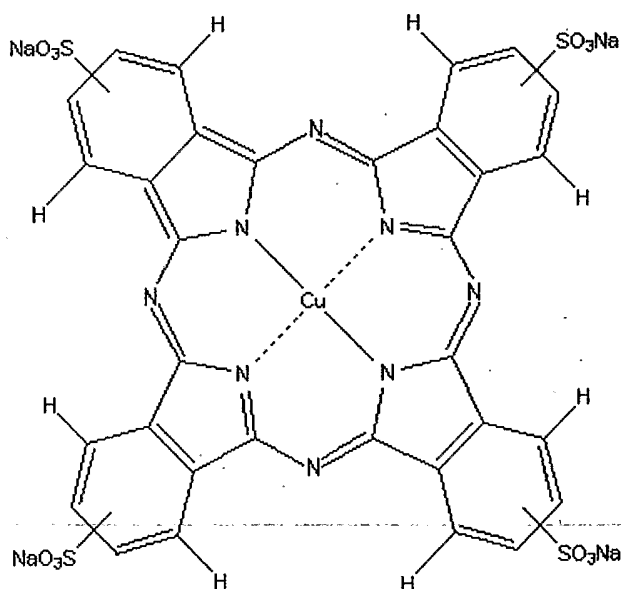
10 る。

#### <色材の合成>

(1) 銅フタロシアニンテトラスルホン酸テトラナトリウム塩 (化合物 (2))

の合成

化合物 (2)



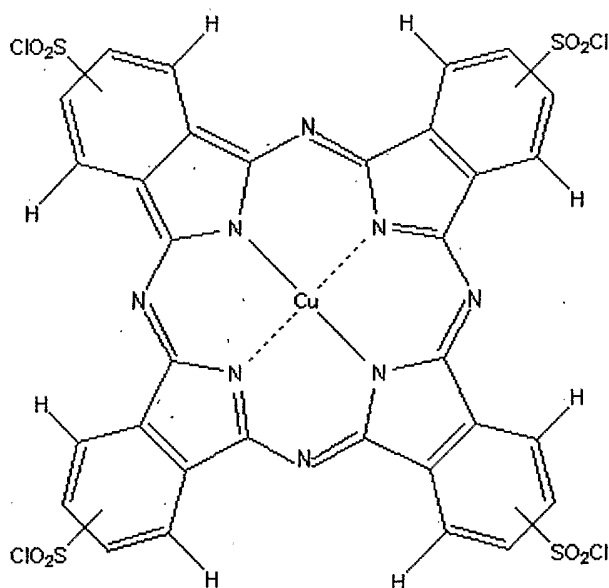
15

スルホラン、4-スルホフタル酸モノナトリウム塩、塩化アンモニウム、尿素、モリブデン酸アンモニウム、塩化銅(II)を混合し、攪拌した後、メタノ

ールで洗浄を行った。その後、水を加え、水酸化ナトリウム水溶液を用いて、  
 溶液のpHを11に調整した。得られた溶液に攪拌下で塩酸水溶液を加え、更  
 に塩化ナトリウムを徐々に加え、結晶を析出させた。得られた結晶を濾別した  
 5 ものを、20%塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、続いてメタノールを加え、析  
 出した結晶を濾別し、70%メタノール水溶液で洗浄した後に乾燥させ、化合  
 物(2)の銅フタロシアニンテトラスルホン酸テトラナトリウム塩を青色結晶  
 として得た。

(2) 銅フタロシアニンテトラスルホン酸クロライド (化合物(3)) の合  
 成

10 化合物(3)



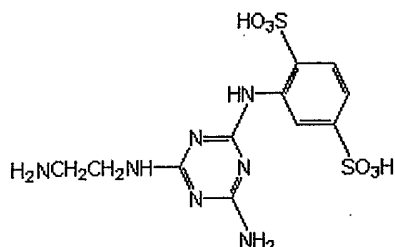
クロロスルホン酸中に、上記で得られた銅フタロシアニンテトラスルホン酸  
 テトラナトリウム塩 (化合物(2)) を徐々に加え、更に、塩化チオニルを滴  
 下し、反応を行った。その後、反応液を冷却し、析出した結晶を濾過し、銅フ  
 15 タロシアニンテトラスルホン酸クロライドのウェットケーキを得た。

(3) 下記化合物(4)の合成

化合物(4)は、一般式(IV)において、Yがアミノ基、 $R_1$ 、 $R_2$ が2、

5 位に置換したスルホン基である化合物である。

化合物 (4)



氷水中に、リパールOH、塩化シアヌル、アニリン-2, 5-ジスルホン酸  
 5 モノナトリウム塩を加え、水酸化ナトリウム水溶液を添加しながら反応を行っ  
 た。次に、反応液に、水酸化ナトリウム水溶液を添加して、反応液のpHを1  
 0に調整した。この反応液に、28%アンモニア水、エチレンジアミンを加え、  
 反応を行なった。得られた反応液に、塩化ナトリウム、濃塩酸を滴下して、結晶  
 を析出させた。析出した結晶を濾過分取し、20%塩化ナトリウム水溶液で洗  
 10 浄し、ウェットケーキを得た。得られたウェットケーキに、メタノール及び水  
 を加え、更に濾過し、メタノールで洗浄を行った後、乾燥させて、化合物(4)  
 を得た。

#### (4) 色材A~Nの合成

氷水中に、(2)で得られた銅フタロシアニンテトラスルホン酸クロライド  
 15 (化合物(3))のウェットケーキを加え、攪拌を行って懸濁させ、更に、ア  
 ンモニア水、(3)で得られた化合物(4)を添加して、反応を行なった。これ  
 に、水、塩化ナトリウムを加えて、結晶を析出させた。得られた結晶を濾過し、  
 塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、再度濾過を行った後、洗浄、乾燥させて、青  
 色結晶として色材Aを得た。上記反応から、この化合物は例示化合物1で表さ  
 20 れる化合物であり、一般式(I)における置換基数の平均が $l = 1.0 \sim 1.5$ 、 $m = 1.0 \sim 1.5$ 、 $n = 2.0 \sim 2.5$ の範囲で示される色材であると  
 推定される。

上記と同様の合成フローで、例示化合物1で表される化合物であり、一般式(I)における置換基数の平均がそれぞれ異なる色材B~Nを合成した。色材A~Nにおける置換基数の平均を下記表5に示す。

表5

色材	l	m	n
A	1.0~1.5	1.0~1.5	2.0~2.5
B	0~0.5	1.0~1.5	2.0~2.5
C	1.0~1.5	1.5~2.0	2.0~2.5
D	0~0.5	1.0~1.5	2.0~2.5
E	0.5~1.0	1.0~1.5	2.0~2.5
F	0.5~1.0	1.0~1.5	2.0~2.5
G	1.0~1.5	1.5~2.0	2.0~2.5
H	1.0~1.5	1.0~1.5	1.5~2.0
I	0	1.5~2.5	1.5~2.5
J	0	1.5~2.0	2.0~2.5
K	0	1.5~2.0	2.0~2.5
L	1.0~1.5	1.0~1.5	2.0~2.5
M	0	1.5~2.5	1.5~2.5
N	0	2.5~3.0	0.5~1.5

## 5 <耐ブロンズ性の評価>

### (1) 濃インクの調製

下記表6に示した各成分を混合し、十分攪拌した後、ポアサイズ0.2  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターにて加圧濾過を行い、濃インクA~Eを調製した。

表6

	濃インク				
	A	B	C	D	E
色材A	3.0				
色材B		3.0			
色材C			3.0		
色材D				3.0	
色材E					3.0
グリセリン	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
アセチレノールEH(*)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
イオン交換水	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0

(\*)アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物  
(界面活性剤; 川研ファインケミカル製)

## (2) 淡インクの調製

下記表7に示した各成分を混合し、十分攪拌した後、ポアサイズ0.2  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターにて加圧濾過を行い、淡インクA、G、I、J、K、M、Nを調製した。

表7

	淡インク						
	A	G	I	J	K	M	N
色材A	0.5						
色材G		0.5					
色材I			0.5				
色材J				0.5			
色材K					0.5		
色材M						0.5	
色材N							0.5
グリセリン	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
2-ピロリドン	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
アセチレノールEH(*)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
イオン交換水	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0

(\*) アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物  
(界面活性剤; 川研ファインケミカル製)

5

(3)  $d_{75}$  値の測定

濃インクA~E(色材濃度: 3.0質量%)、及び淡インクA、G、I、J、K、M、N(色材濃度: 0.5質量%)について、小角X線散乱法により散乱角プロファイルを測定した。散乱角プロファイルの測定条件は以下に示す通りである。

10

- ・装置: Nano Viewer (理学製)
- ・X線源: Cu-K $\alpha$
- ・出力: 45 kV-60 mA
- ・実効焦点: 0.3 mm $\phi$  + Confocal Max-Flux Mirror

15 or

- ・1<sup>st</sup> Slit: 0.5 mm、2<sup>nd</sup> Slit: 0.4 mm、3<sup>rd</sup> Slit: 0.8 mm

- ・照射時間：40min（濃インク）、240min（淡インク）
- ・ビームストッパー：3.0mmφ
- ・測定法：透過法
- ・検出器：Blue Imaging Plate

5 得られた散乱角プロファイルから、X線回折データ処理ソフトJADE (Material Data, Inc.) を用いて、バックグラウンドを除去したピーク面積、及び、同ピーク面積全体の75%以上が含まれる $2\theta$ 値 ( $2\theta_{75}$ 値) を測定した。又、 $2\theta_{75}$ 値から、下記式(2)に基づいて $d_{75}$ 値を算出した。結果を表8に示す。

10 
$$d_{75} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{75}} \quad \text{式(2)}$$

(4) 最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) の測定

濃インクA~E（色材濃度：3.0質量%）、及び淡インクA、G、I、J、K、M、N（色材濃度：0.5質量%）を、それぞれ純水で2000倍に希釈した後に、最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) を測定した。結果を表8に示す。最大吸

15 収波長 ( $\lambda_{max}$ ) の測定条件は以下に示す通りである。

- ・分光光度計：自記分光光度計（商品名：U-3300；日立製作所製）
- ・測定セル：1cm 石英セル
- ・サンプリング間隔：0.1nm
- ・スキャン速度：30nm/min
- 20 ・測定回数：5回測定平均

表8

	色材濃度 [質量%]	d <sub>75</sub> 値 [nm]	最大吸収波長 λ max[nm]
濃インクA	3.0	6.90	613.0
濃インクB	3.0	6.70	614.0
濃インクC	3.0	7.10	612.0
濃インクD	3.0	6.69	614.1
濃インクE	3.0	6.50	616.0
淡インクA	0.5	6.70	613.0
淡インクG	0.5	7.52	611.9
淡インクJ	0.5	9.10	610.0
淡インクK	0.5	9.11	609.9
淡インクI	0.5	10.60	608.0
淡インクM	0.5	10.61	607.9
淡インクN	0.5	14.38	603.0

## (5) 記録物の作成

インクジェット記録装置（商品名：Pixus 950i；キヤノン製）に上記で得られた濃インク及び淡インクをそれぞれ搭載し、インクジェット用光沢メディア（商品名：PR101；キヤノン製）に、印字dutyを5、12、21、29、35、43、51、58、66、74、85、90、100%と変化させて、前記濃インク及び前記淡インクをそれぞれ重ね打ちした階調パターンを印字して、記録物を作成した。

## (6) 耐ブロンズ性の評価

上記で得られた記録物の階調パターンにおいて、ブロンズ現象が発生する印字dutyを目視で確認し、その印字dutyをブロンズ現象が発生する印字dutyとした。一般にブロンズ現象は印字dutyが高くなるのに従って発生しやすくなる傾向がある。つまり、ブロンズ現象が発生する印字dutyが低いほどブロンズ現象が発生しやすく、ブロンズ現象が発生する印字dutyが高いほどブロンズ現象が発生しにくいインクと言える。

そこで、所定の濃インク及び淡インクを重ね打ちした階調パターンにおけるブロンズ現象が発生する印字dutyから、インクの耐ブロンズ性を判断することとした。耐ブロンズ性の基準は下記に示すように、AA、A、B、C、D

の5段階に設定し、階調パターンにおいてブロンズ現象が発生する印字 duty のクロス部分がどの判断基準に対応しているかを調べた。又、表9に示した5段階の判断基準は、記録物におけるブロンズ現象の発生を目視により判定した結果と対応している。例えば、階調パターンにおいて、ブロンズ現象が発生する印字 duty がAAであるインクは、記録物においてブロンズ現象が発生しないレベルである。

AA：記録物において、ブロンズ現象が発生しないレベル。

A：記録物において、ほとんどブロンズ現象が発生しないレベル。

B：記録物において、視覚判断でブロンズ現象が発生しているかどうか分からないレベル。

C：記録物において、視覚判断でブロンズ現象の発生が分かる場合があるレベル。

D：記録物において、視覚判断でブロンズ現象の発生が分かるレベル。

表9

		濃インクの 印字duty(%)													
		5	12	21	29	35	43	51	58	66	74	85	90	100	
淡インクの 印字duty (%)	5	D	D	D	C	C	C	C	B	B	B	A	A	AA	
	12	D	D	D	C	C	C	B	B	B	A	A	A	AA	
	21	D	D	D	C	C	B	B	B	B	A	A	AA	AA	
	29	D	D	D	C	C	B	B	B	B	A	A	AA	AA	
	35	D	D	C	C	C	B	B	B	B	A	A	AA	AA	
	43	D	D	C	C	C	B	B	B	B	A	A	AA	AA	AA
	51	D	D	C	C	B	B	B	B	B	A	A	AA	AA	AA
	58	D	D	C	C	B	B	B	B	B	A	A	AA	AA	AA
	66	D	D	C	C	B	B	B	B	B	A	A	AA	AA	AA
	74	D	C	C	B	B	B	B	B	A	A	A	AA	AA	AA
	85	D	C	C	B	B	B	B	B	A	A	AA	AA	AA	AA
	90	D	C	C	B	B	B	B	B	A	A	AA	AA	AA	AA
	100	C	C	B	B	B	B	B	A	A	A	AA	AA	AA	AA

15 表9をもとに、濃インクA～E及び淡インクA、G、I、J、K、M、Nを組み合わせて階調パターンを印字して記録物を作成した。得られた階調パターンにおいて、ブロンズ現象が発生する印字 duty を目視で確認し、その印字

d u t y に対応する表 5 のクロス部分から、耐ブロンズ性の評価を行った。尚、ブロンズ現象が発生する印字 d u t y の判定基準が複数にまたがる場合には、その中で最も低い評価を採用することとした。評価結果を表 1 0 に示す。

表10

		濃インクA	濃インクB	濃インクC	濃インクD	濃インクE
実施例	淡インクA	AA	AA	AA	AA	AA
	淡インクG	AA	AA	AA	AA	AA
	淡インクJ	AA	AA	A	AA	AA
	淡インクK	A	AA	A	A	AA
	淡インクI	B	B	B	B	B
比較例	淡インクM	C	C	C	C	C
	淡インクN	D	D	D	D	D

## 5 <耐ブロンズ性、耐環境ガス性の評価>

### (1) 濃インクの調製

下記表 1 1 に示した処方 1 ~ 4 に従って各成分を混合し、十分攪拌した後、ポアサイズ 0. 2  $\mu$  m のメンブランフィルターにて加圧濾過を行い、濃インクを調製した。尚、表 5 の色材 A を用いて、処方 1 ~ 4 に従って調製した濃インクをそれぞれ A 1 ~ A 4、以下同様にして、下記表 1 1 に示す A 1 ~ I 1 の濃インクを調製した。

### (2) 淡インクの調製

下記表 1 1 に示した処方 5 ~ 8 に従って各成分を混合し、十分攪拌した後、ポアサイズ 0. 2  $\mu$  m のメンブランフィルターにて加圧濾過を行い、淡インクを調製した。尚、色材 G を用いて、処方 5 ~ 8 に従って調製した淡インクをそれぞれ G 5 ~ G 8、以下同様にして、下記表 1 1 に示す A 5 ~ N 5 の淡インクを調製した。

表11

	濃インク処方				淡インク処方			
	処方1	処方2	処方3	処方4	処方5	処方6	処方7	処方8
色材	5.0	5.0	5.0	5.0	1.5	1.5	1.5	1.5
グリセリン	5.00	5.00	5.00	5.00	10.00	10.00	10.00	10.00
尿素	10.00	10.00	10.00	10.00				
2-ピロリドン	5.00	2.50	2.40		2.40	0.75	0.70	
エチレングリコール	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
ジエチレングリコール		2.50	2.60	5.00		1.70	1.80	2.50
アセチレノールEH(*)	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
イオン交換水	66.20	66.20	66.20	66.20	77.30	77.25	77.20	77.20
2-ピロリドン/色材(**)	100	50	48	0	160	50	47	0

(\*) アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物  
(界面活性剤; 川研ファインケミカル製)

(\*\*)  $\{2\text{-ピロリドンの含有量(質量\%)} / \text{色材の含有量(質量\%)}\} \times 100[\%]$

### (3) $d_{75}$ 値の測定

得られた濃インク及び淡インクについて、小角X線散乱法により散乱角プロファイルを測定した。但し、濃インクはそれぞれ純水で1.67倍に希釈した後に、又、淡インクはそれぞれ純水で3.0倍に希釈した後に、散乱角プロファイル

- 5
- 10
- 15
- ・装置 : Nano Viewer (理学製)
  - ・X線源 : Cu-K $\alpha$
  - ・出力 : 45 kV - 60 mA
  - ・実効焦点 : 0.3 mm  $\phi$  + Confocal Max-Flux Mirror
  - ・1<sup>st</sup> Slit : 0.5 mm、2<sup>nd</sup> Slit : 0.4 mm、3<sup>rd</sup> Slit : 0.8 mm
  - ・照射時間 : 40 min (濃インク)、240 min (淡インク)
  - ・ビームストッパー : 3.0 mm  $\phi$
  - ・測定法 : 透過法
  - ・検出器 : Blue Imaging Plate

得られた散乱角プロファイルから、X線回折データ処理ソフトJADE (Material Data Inc. 製) を用いて、バックグラウンドを除去したピーク面積、及び、同ピーク面積全体の75%以上が含まれる $2\theta$ 値 ( $2\theta_{75}$ 値) を測定した。又、 $2\theta_{75}$ 値から、下記式(2)に基づいて $d_{75}$ 値を算出した。結果を表12に示す。

$$d_{75} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{75}} \quad \text{式 (2)}$$

#### (4) 最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) の測定

得られた濃インク及び淡インクを、それぞれ純水で2000倍に希釈した後、最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) を測定した。結果を表12に示す。最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) の測定条件は以下に示す通りである。

- ・分光光度計：自記分光光度計 (商品名：U-3300；日立製作所製)
- ・測定セル：1 cm 石英セル
- ・サンプリング間隔：0.1 nm
- ・スキャン速度：30 nm/min
- ・測定回数：5回測定平均

#### (4) 記録物の作成

インクジェット記録装置 (商品名：Pixus 950i；キヤノン製) に上記で得られた濃インク及び淡インクをそれぞれ搭載し、インクジェット用光沢メディア (商品名：PR101；キヤノン製) に、印字dutyを5、12、21、29、35、43、51、58、66、74、85、90、100%と変化させて、前記濃インク及び前記淡インクをそれぞれ重ね打ちした階調パターンを印字して、記録物を作成した。

#### (5) 耐ブロンズ性の評価

上記で得られた記録物の階調パターンにおいて、耐ブロンズ性の評価を行った。評価方法等は、上記と同様である。評価結果を表12に示す。

## (6) 耐環境ガス性の評価

上記で得られた記録物を、オゾン試験装置（商品名：OMS-H；スガ試験機製）中に置き、温度40℃、湿度55%、オゾンガス濃度2ppmの環境で20時間、オゾン暴露を行った。前記暴露試験前後の記録物の、濃インクの印字dutyが51%、淡インクの印字dutyが51%の重ね打ち部における反射濃度から、下記式（3）に基づいて、残存濃度率を算出した。耐環境ガス性の基準は以下の通りである。評価結果を表12に示す。

$$\text{残存濃度率} = \frac{d_{o_3}}{d_{ini}} \times 100(\%) \quad \text{式(3)}$$

（式（3）中、 $d_{o_3}$ はオゾン暴露後の反射濃度、 $d_{ini}$ はオゾン暴露前の反射濃度である。）

- A：残存濃度率が、88%以上である。
- B：残存濃度率が、83%以上88%未満である。
- C：残存濃度率が、80%以上83%未満である。
- D：残存濃度率が、80%未満である。

表12

		濃インク	d <sub>75</sub> 値 [nm]	λ max [nm]	淡インク	d <sub>75</sub> 値 [nm]	λ max [nm]	耐ブロンズ性	耐環境ガス性
実施例	1	A1	6.90	613.0	G5	7.52	611.9	AA	A
	2	A2	6.91	613.0	G5	7.52	611.9	AA	A
	3	A3	6.91	613.0	G5	7.52	611.9	A	A
	4	A4	6.92	613.0	G5	7.52	611.9	A	A
	5	A1	6.90	613.0	G6	7.53	611.9	B	A
	6	A1	6.90	613.0	A5	6.70	613.0	AA	A
	7	A1	6.90	613.0	J5	9.10	610.0	AA	A
	8	A1	6.90	613.0	K5	9.11	609.9	A	A
	9	A1	6.90	613.0	I5	10.60	608.0	B	A
	10	B1	6.70	614.0	G5	7.52	611.9	AA	A
	11	C1	7.10	612.0	G5	7.52	611.9	AA	A
	12	D1	6.69	614.1	G5	7.52	611.9	AA	B
	13	E1	6.50	616.0	G5	7.52	611.9	AA	B
比較例	1	A1	6.90	613.0	G7	7.55	611.9	C	A
	2	A1	6.90	613.0	G8	7.56	611.9	C	A
	3	A1	6.90	613.0	L5	6.69	613.1	AA	C
	4	A1	6.90	613.0	F5	4.47	616.1	AA	D
	5	A1	6.90	613.0	M5	10.61	607.9	C	A
	6	A1	6.90	613.0	N5	14.38	603.0	D	A
	7	F1	6.49	616.1	G5	7.52	611.9	AA	C
	8	H1	6.43	618.0	G5	7.52	611.9	AA	D
	9	G1	7.11	611.9	G5	7.52	611.9	C	A
	10	I1	7.44	608.0	G5	7.52	611.9	D	A

以上より、本発明の一般式 (I) で表される化合物又はその塩である色材を用いた場合、濃インクの d<sub>75</sub> 値が 6.50 nm 未満、或いは淡インクの d<sub>75</sub> 値が 6.70 nm 未満の場合、耐環境ガス性が十分ではない場合があり、濃インクの d<sub>75</sub> 値が 7.10 nm より大きい場合、或いは淡インクの d<sub>75</sub> 値が 10.60 nm より大きい場合、耐ブロンズ性が十分ではない場合があることが確認された。又、淡インクにおける 2-ピロリドンの含有量 (質量%) が、色材の含有量 (質量%) に対して 50.0% 未満である場合は、耐ブロンズ性が十分ではない場合があることが確認された。又、濃インクにおける 2-ピロリドンの含有量 (質量%) が、色材の含有量 (質量%) に対して 50.0% 以上である場合は、優れた耐ブロンズ性が得られることが確認された。

この出願は2004年7月29日に  
出願された日本国特許出願番号第  
2004-221832及び2005年7月26日に  
出願された日本国特許出願番号第  
2005-216232からの優先権を主張するもので  
あり、その内容を引用してこの出願の一部とするものである。

## 請求の範囲

1. 色材の含有量が相対的に多いインクジェット用濃インクと共に用いられ、且つ、少なくとも、水、水溶性有機溶剤、色材を含有するインクジェット用淡インクにおいて、
- 5 前記インクジェット用濃インクが、下記の条件(1)及び(2)を満たし、且つ、前記インクジェット用淡インクが、下記の条件(3)～(5)を満たすことを特徴とするインクジェット用淡インク。

(条件)

- 10 (1) 少なくとも、色材として下記一般式(I)で表される化合物又はその塩を含有し、前記色材の含有量(質量%)が、インクジェット用濃インク全質量に対して3.0質量%以上である。

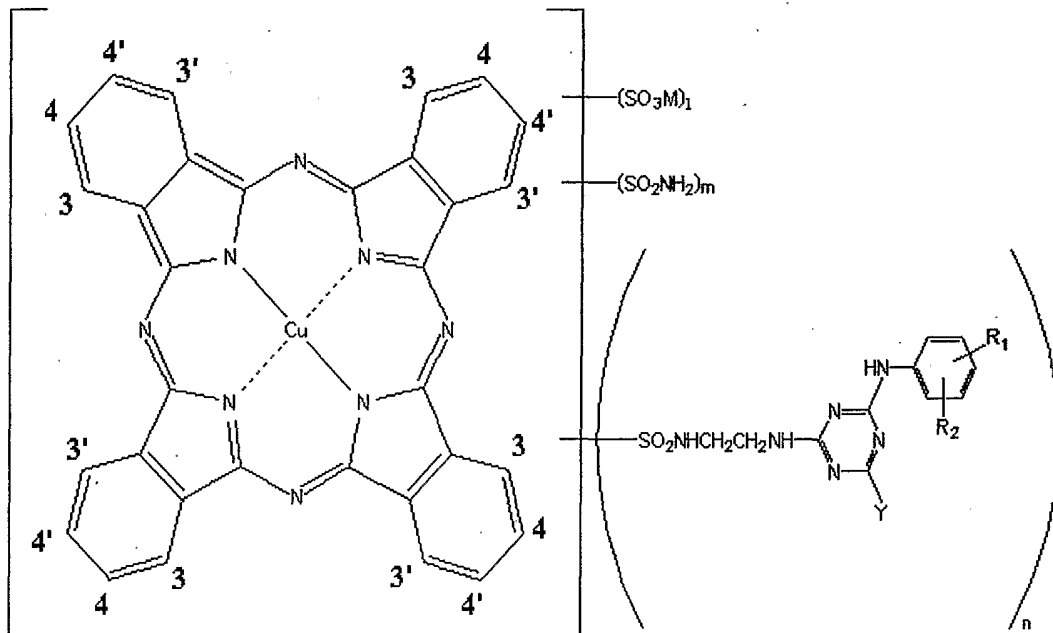
- (2) 小角X線散乱法により得られた、前記インクジェット用濃インクの色材濃度が3.0質量%になるように調製した濃インクにおける分子集合体の分散
- 15 距離の分布を測定した75%を占める分散距離 $d_{75}$ 値が、6.50nm以上7.10nm以下である。

- (3) 前記色材が、下記一般式(I)で表される化合物又はその塩であり、前記色材の含有量(質量%)が、インクジェット用淡インク全質量に対して0.5質量%以上3.0質量%未満である。

20. (4) 前記水溶性有機溶剤のうち2-ピロリドンの含有量(質量%)が、色材の含有量(質量%)に対して50.0%以上である。

- (5) 小角X線散乱法により得られた、前記インクジェット用淡インクの色材濃度が0.5質量%になるように調製した淡インクにおける分子集合体の分散距離の分布の75%を占める分散距離 $d_{75}$ 値が、6.70nm以上10.60
- 25 nm以下である。

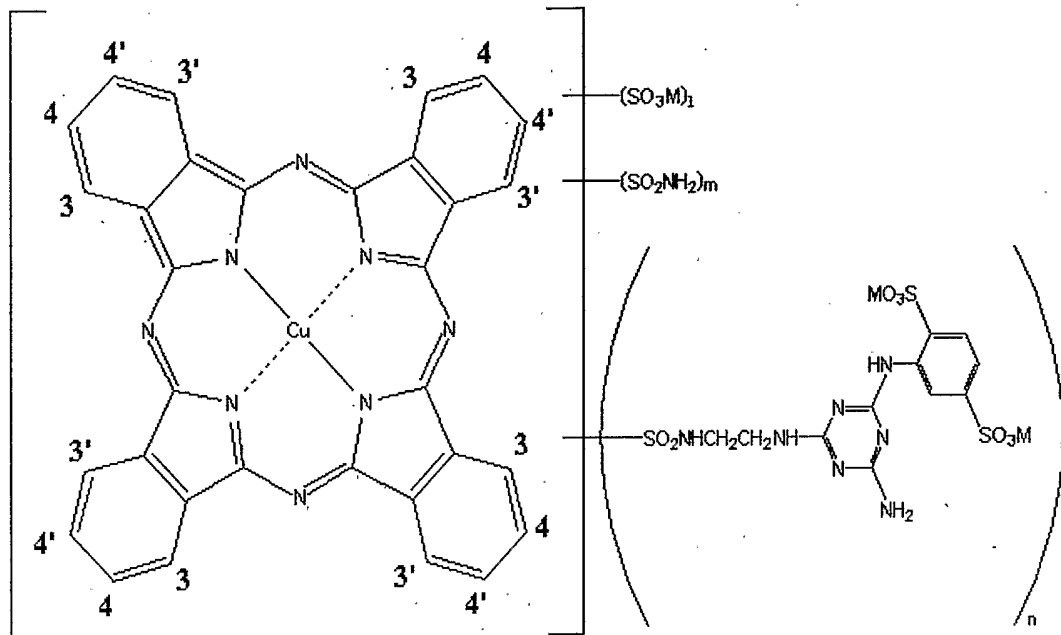
一般式(I)



(一般式 (I) 中、Mはアルカリ金属又はアンモニウムであり、 $R_1$ 、 $R_2$ はそれぞれ独立に水素原子、スルホン酸基、カルボキシル基（但し、 $R_1$ 、 $R_2$ が同時に水素原子となる場合を除く）であり、Yは塩素原子、ヒドロキシル基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基であり、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ はそれぞれ $l=0\sim 2$ 、 $m=1\sim 3$ 、 $n=1\sim 3$ （但し、 $l+m+n=3\sim 4$ ）であり、置換基の置換位置は4位若しくは4'位である。）

2. 前記色材が、下記一般式 (II) で表される化合物又はその塩である請求項1に記載のインクジェット用淡インク。

10. 一般式 (II)



(一般式 (I I) 中、Mはアルカリ金属又はアンモニウムであり、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  はそれぞれ  $l = 0 \sim 2$ 、 $m = 1 \sim 3$ 、 $n = 1 \sim 3$  (但し、 $l + m + n = 3 \sim 4$ ) であり、置換基の置換位置は4位若しくは4'位である。)

- 5 3. 前記色材が、少なくとも  $l \geq 1$  の化合物を含有する請求項1又は2に記載のインクジェット用淡インク。
4. 前記インクジェット用淡インクの  $d_{75}$  値が、 $9.10 \text{ nm}$  以下である請求項1～3の何れか1項に記載のインクジェット用淡インク。
5. 前記インクジェット用濃インクの  $d_{75}$  値が、 $6.70 \text{ nm}$  以上である
- 10 請求項1～4の何れか1項に記載のインクジェット用淡インク。
6. 色材の含有量が相対的に多いインクジェット用濃インクと共に用いられ、且つ、少なくとも、水、水溶性有機溶剤、色材を含有するインクジェット用淡インクにおいて、
- 前記インクジェット用濃インクが、下記の条件(1)及び(2)を満たし、
- 15 且つ、前記インクジェット用淡インクが、下記の条件(3)～(5)を満たすことを特徴とするインクジェット用淡インク。

(条件)

(1) 少なくとも、色材として下記一般式 (I) で表される化合物又はその塩を含有し、前記色材の含有量 (質量%) が、インクジェット用濃インク全質量に対して 3.0 質量%以上である。

5 (2) 吸光度を測定して得られた、前記インクジェット用濃インクを 2000 倍に希釈した濃インクにおける最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) が、612.0 nm 以上 616.0 nm 以下である。

(3) 前記色材が、下記一般式 (I) で表される化合物又はその塩であり、前記色材の含有量 (質量%) が、インクジェット用淡インク全質量に対して 0.

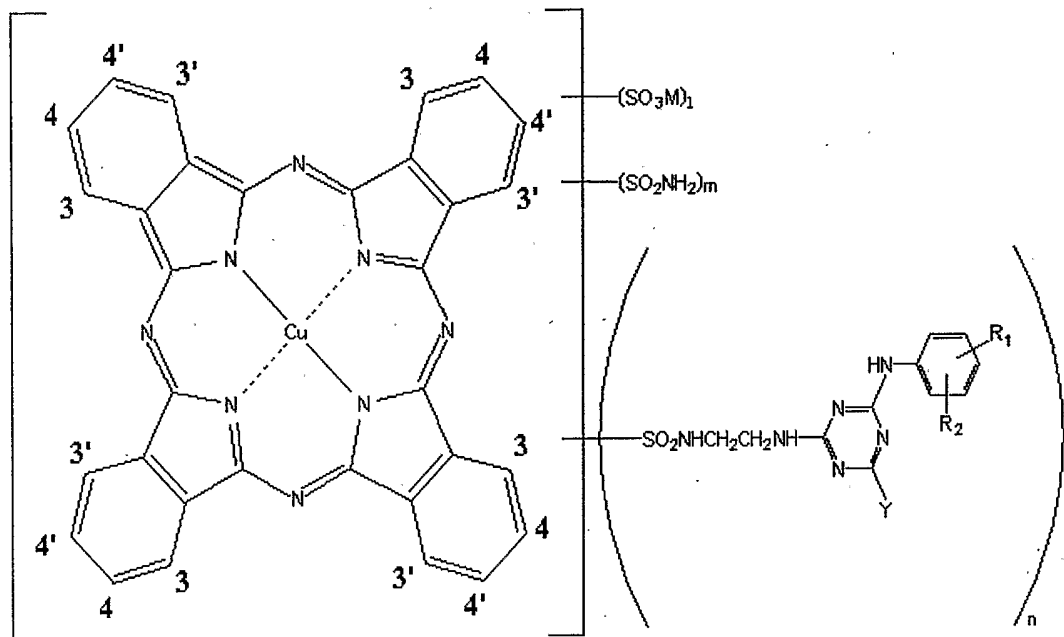
10 5 質量%以上 3.0 質量%未満である。

(4) 前記水溶性有機溶剤のうち 2-ピロリドンの含有量 (質量%) が、色材の含有量 (質量%) に対して 50.0% 以上である。

(5) 吸光度を測定して得られた、前記インクジェット用淡インクを 2000 倍に希釈した淡インクにおける最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) が、608.0 nm

15 以上 613.0 nm 以下である。

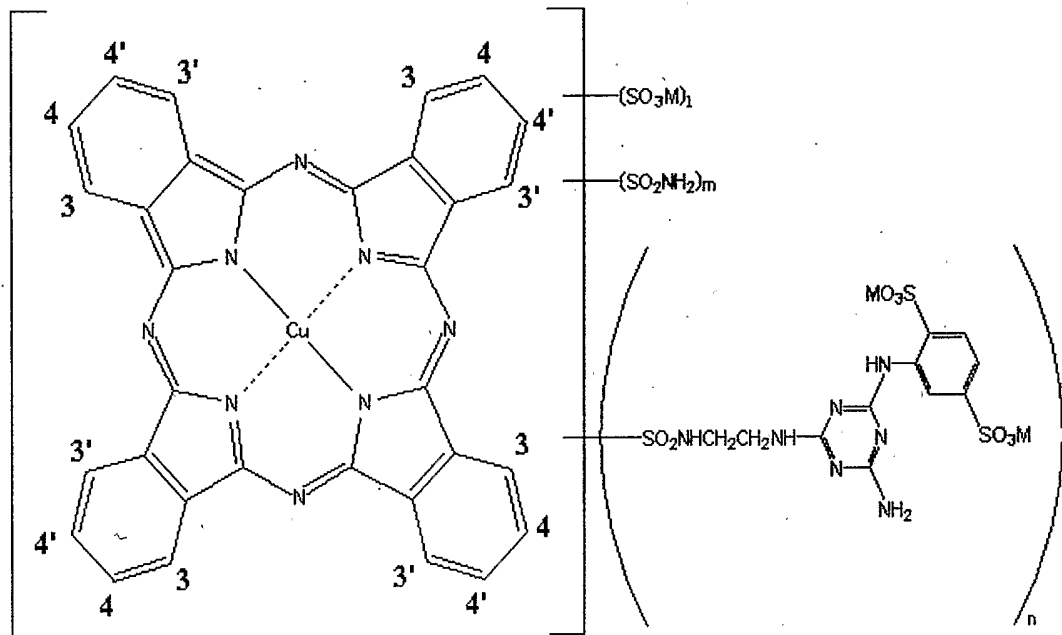
一般式 (I)



(一般式 (I) 中、Mはアルカリ金属又はアンモニウムであり、 $R_1$ 、 $R_2$ はそれぞれ独立に水素原子、スルホン酸基、カルボキシル基（但し、 $R_1$ 、 $R_2$ が同時に水素原子となる場合を除く）であり、 $Y$ は塩素原子、ヒドロキシル基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基であり、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ はそれぞれ  $l = 0 \sim 2$ 、 $m = 1 \sim 3$ 、 $n = 1 \sim 3$ （但し、 $l + m + n = 3 \sim 4$ ）であり、置換基の置換位置は4位若しくは4'位である。）

7. 前記色材が、下記一般式 (II) で表される化合物又はその塩である請求項6に記載のインクジェット用淡インク。

10. 一般式 (II)



(一般式 (I I) 中、Mはアルカリ金属又はアンモニウムであり、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  はそれぞれ  $l = 0 \sim 2$ 、 $m = 1 \sim 3$ 、 $n = 1 \sim 3$  (但し、 $l + m + n = 3 \sim 4$ ) であり、置換基の置換位置は4位若しくは4'位である。)

- 5 8. 前記色材が、少なくとも  $l \geq 1$  の化合物を含有する請求項6又は7に記載のインクジェット用淡インク。
9. 前記インクジェット用淡インクの最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) が、610.0 nm以上613.0 nm以下である請求項6～8の何れか1項に記載のインクジェット用淡インク。
10. 10. 色材の含有量が相対的に多いインクジェット用濃インクと共に用いられ、且つ、少なくとも、水、水溶性有機溶剤、色材を含有するインクジェット用淡インクにおいて、  
前記インクジェット用濃インクが、下記の条件(1)及び(2)を満たし、  
且つ、前記インクジェット用淡インクが、下記の条件(3)～(5)を満たすことを特徴とするインクジェット用淡インク。

(条件)

(1) 少なくとも、色材として下記一般式 (I) で表される化合物又はその塩を含有し、前記色材の含有量 (質量%) が、インクジェット用濃インク全質量に対して 3.0 質量%以上である。

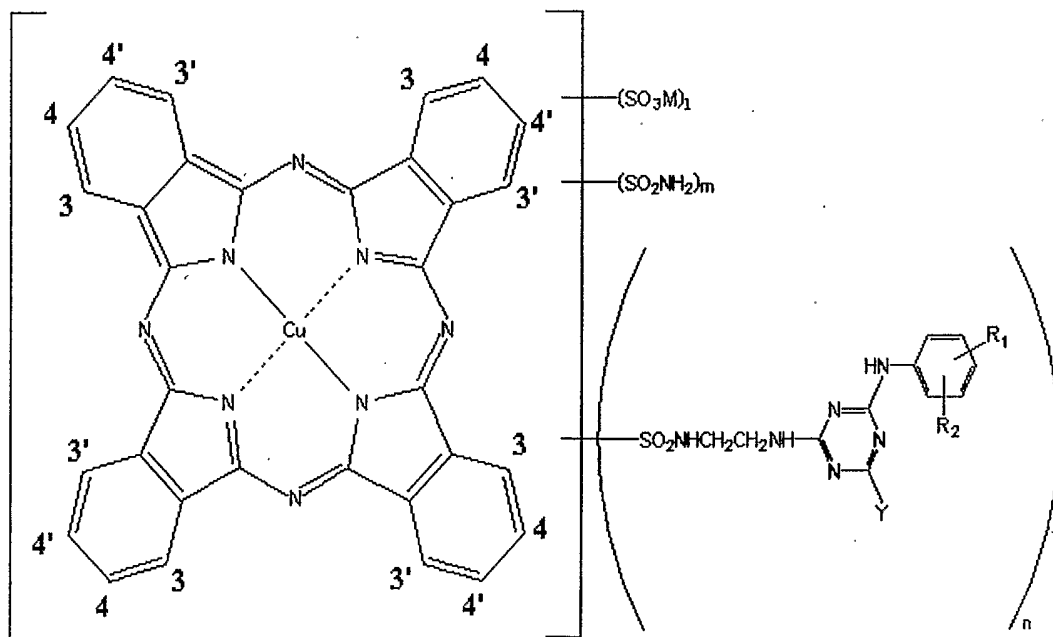
(2) 吸光度を測定して得られた、前記インクジェット用濃インクを 2000 5 倍に希釈した濃インクにおける最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) が、612.0 nm 以上 614.0 nm 以下である。

(3) 前記色材が、下記一般式 (I) で表される化合物又はその塩であり、前記色材の含有量 (質量%) が、インクジェット用淡インク全質量に対して 0.5 質量%以上 3.0 質量%未満である。

10 (4) 前記水溶性有機溶剤のうち 2-ピロリドンの含有量 (質量%) が、色材の含有量 (質量%) に対して 50.0%以上である。

(5) 吸光度を測定して得られた、前記インクジェット用淡インクを 2000 倍に希釈した淡インクにおける最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) が、608.0 nm 以上 613.0 nm 以下である。

15 一般式 (I)



(一般式 (I) 中、Mはアルカリ金属又はアンモニウムであり、 $R_1$ 、 $R_2$ はそれぞれ独立に水素原子、スルホン酸基、カルボキシル基（但し、 $R_1$ 、 $R_2$ が同時に水素原子となる場合を除く）であり、Yは塩素原子、ヒドロキシル基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基であり、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ はそれぞれ  $l = 0 \sim$   
5  $2$ 、 $m = 1 \sim 3$ 、 $n = 1 \sim 3$ （但し、 $l + m + n = 3 \sim 4$ ）であり、置換基の置換位置は4位若しくは4'位である。）

1 1. 色材の含有量が相対的に多いインクジェット用濃インクと共に用いられ、且つ、少なくとも、水、水溶性有機溶剤、色材を含有するインクジェット用淡インクにおいて、

10 前記インクジェット用濃インクが、下記の条件(1)～(3)を満たし、且つ、前記インクジェット用淡インクが、下記の条件(4)～(6)を満たすことを特徴とするインクジェット用淡インク。

(条件)

(1) 少なくとも、水、水溶性有機溶剤、色材として下記一般式 (I) で表さ  
15 れる化合物又はその塩を含有し、前記色材の含有量（質量%）が、インクジェット用濃インク全質量に対して3.0質量%以上である。

(2) 前記水溶性有機溶剤のうち2-ピロリドンの含有量（質量%）が、色材の含有量（質量%）に対して50.0%以上である。

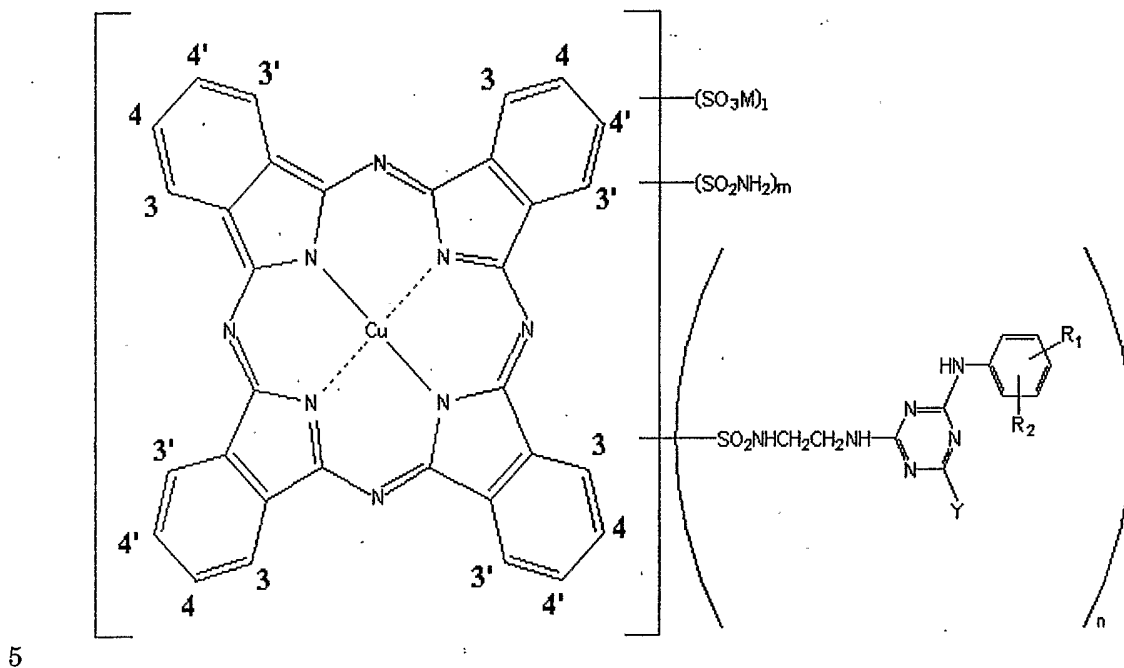
(3) 吸光度を測定して得られた、前記インクジェット用濃インクを2000  
20 倍に希釈した濃インクにおける最大吸収波長（ $\lambda_{max}$ ）が、612.0nm以上616.0nm以下である。

(4) 前記色材が、下記一般式 (I) で表される化合物又はその塩であり、前記色材の含有量（質量%）が、インクジェット用淡インク全質量に対して0.5質量%以上3.0質量%未満である。

25 (5) 前記水溶性有機溶剤のうち2-ピロリドンの含有量（質量%）が、色材の含有量（質量%）に対して50.0%以上である。

(6) 吸光度を測定して得られた、前記インクジェット用淡インクを2000倍に希釈した希釈淡インクにおける最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) が、608.0 nm以上613.0 nm以下である。

一般式 (I)



(一般式 (I) 中、Mはアルカリ金属又はアンモニウムであり、 $R_1$ 、 $R_2$ はそれぞれ独立に水素原子、スルホン酸基、カルボキシル基 (但し、 $R_1$ 、 $R_2$ が同時に水素原子となる場合を除く) であり、Yは塩素原子、ヒドロキシル基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基であり、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ はそれぞれ  $l = 0 \sim 2$ 、 $m = 1 \sim 3$ 、 $n = 1 \sim 3$  (但し、 $l + m + n = 3 \sim 4$ ) であり、置換基の置換位置は4位若しくは4'位である。)

12. 複数のインクからなるインクセットにおいて、少なくとも請求項1～11の何れか1項に記載のインクジェット用淡インクと、請求項1～11の何れか1項に記載のインクジェット用濃インクとを含むことを特徴とするインクセット。

15

13. インクをインクジェット方法で吐出して記録媒体に記録を行う工程

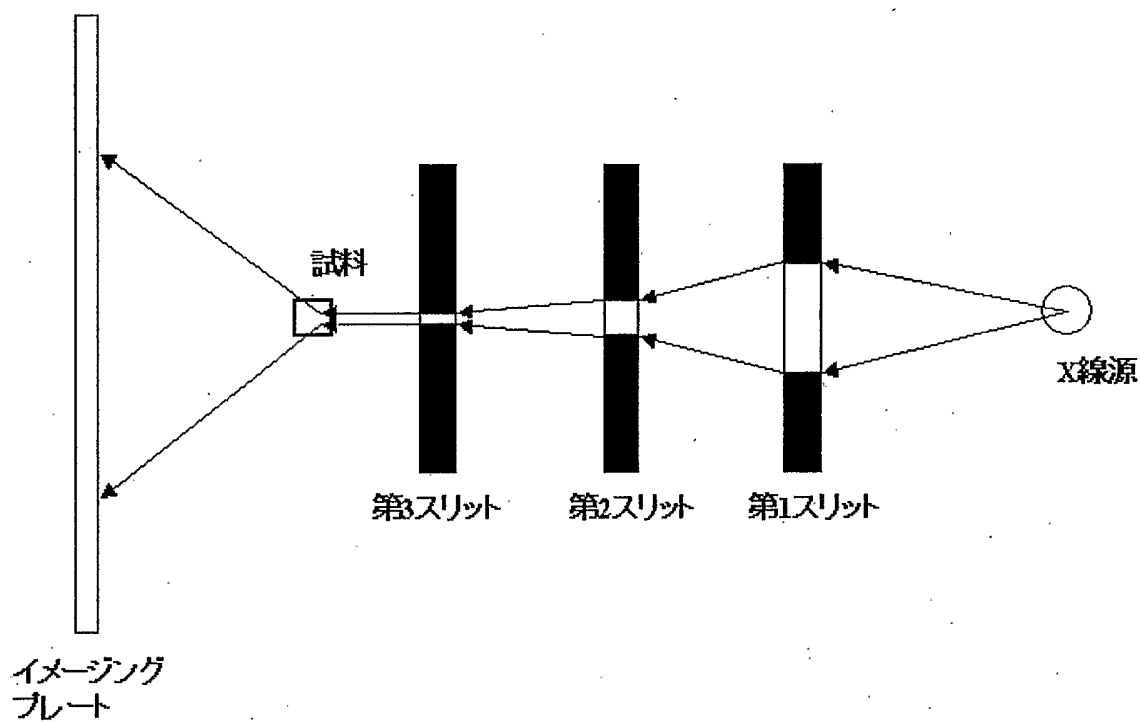
を有するインクジェット記録方法において、前記インクが、請求項1～11の何れか1項に記載のインクジェット用淡インクであることを特徴とするインクジェット記録方法。

14. インクを収容するインク収容部を備えたインクカートリッジにおいて、前記インクが、請求項1～11の何れか1項に記載のインクジェット用淡インクであることを特徴とするインクカートリッジ。

15. インクを収容するインク収容部と、インクを吐出するための記録ヘッドとを備えた記録ユニットにおいて、前記インクが、請求項1～11の何れか1項に記載のインクジェット用淡インクであることを特徴とする記録ユニット。

16. インクを収容するインク収容部と、インクを吐出するための記録ヘッドとを備えたインクジェット記録装置において、前記インクが、請求項1～11の何れか1項に記載のインクジェット用淡インクであることを特徴とするインクジェット記録装置。

Fig. 1



2/9

Fig. 2

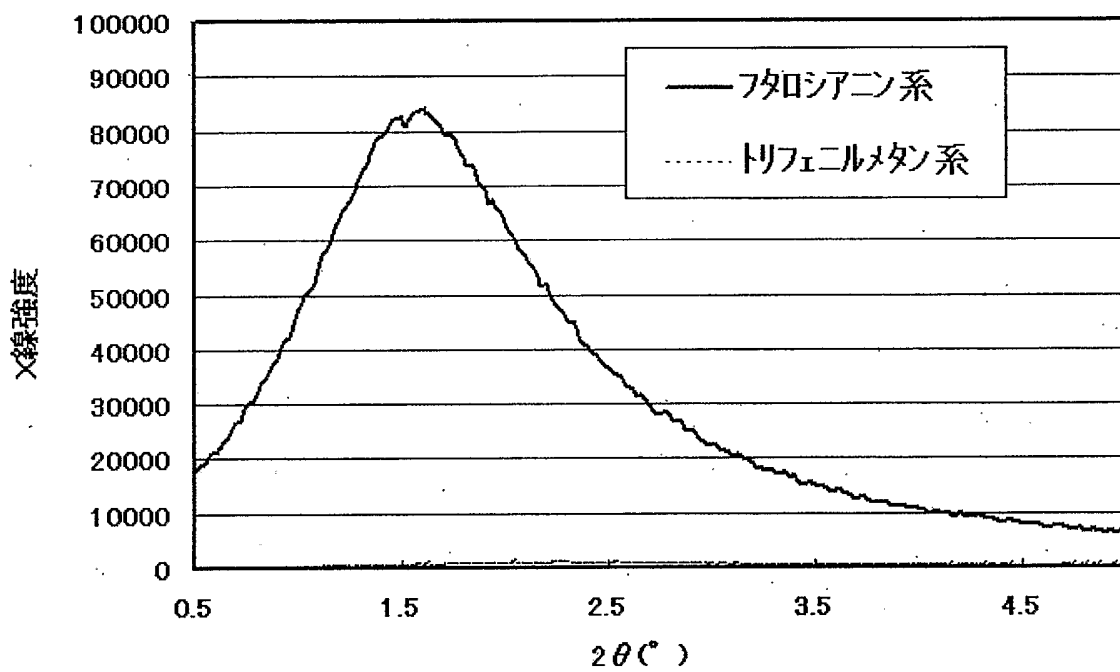
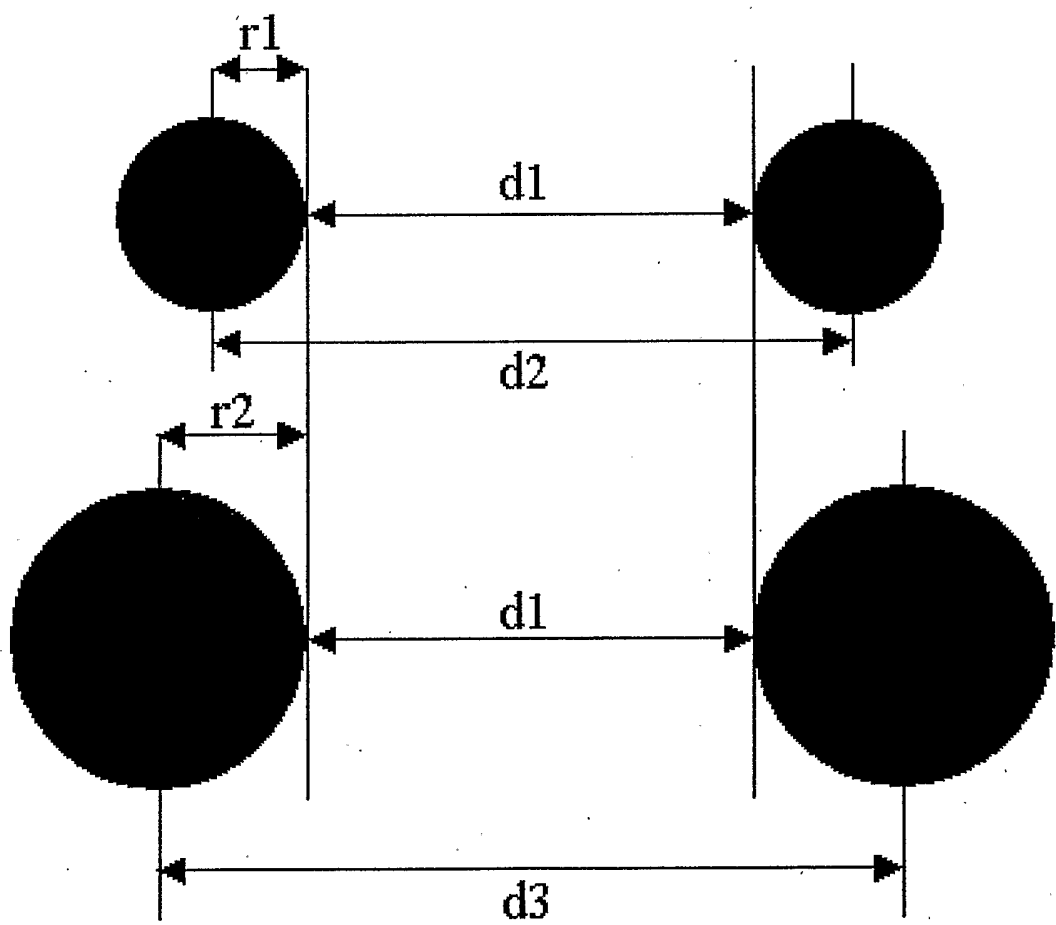


Fig. 3



4/9

Fig. 4

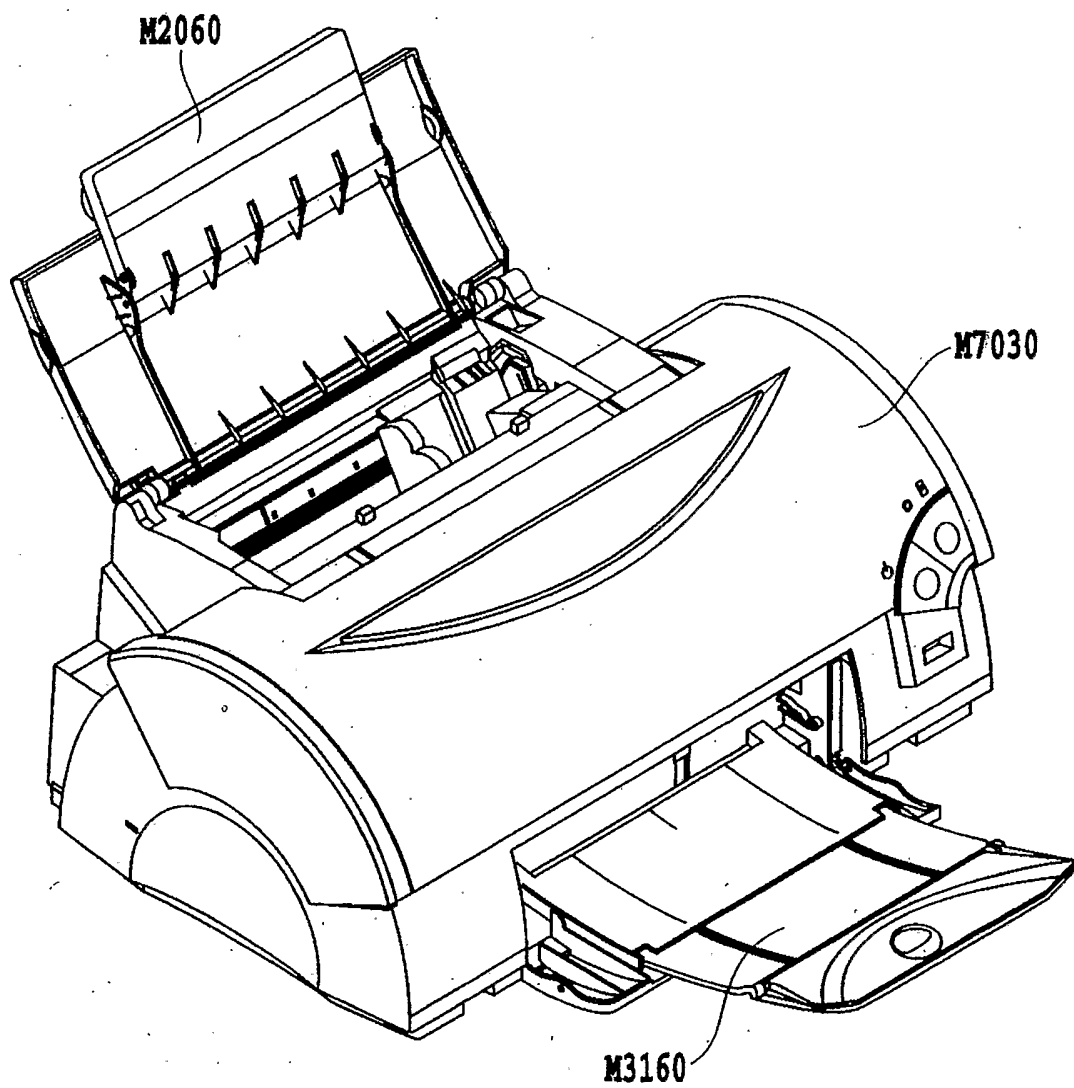


Fig. 5

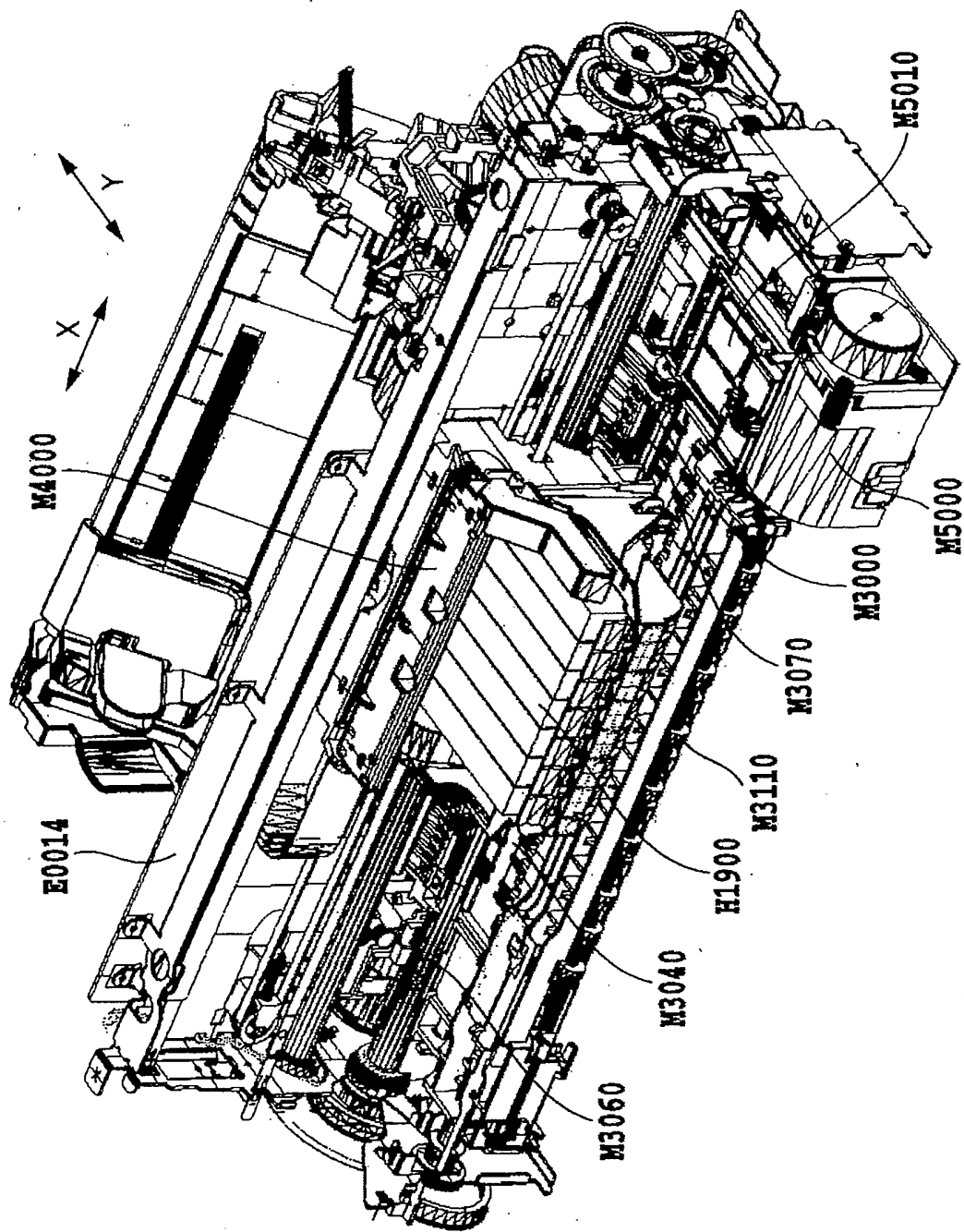


Fig. 6

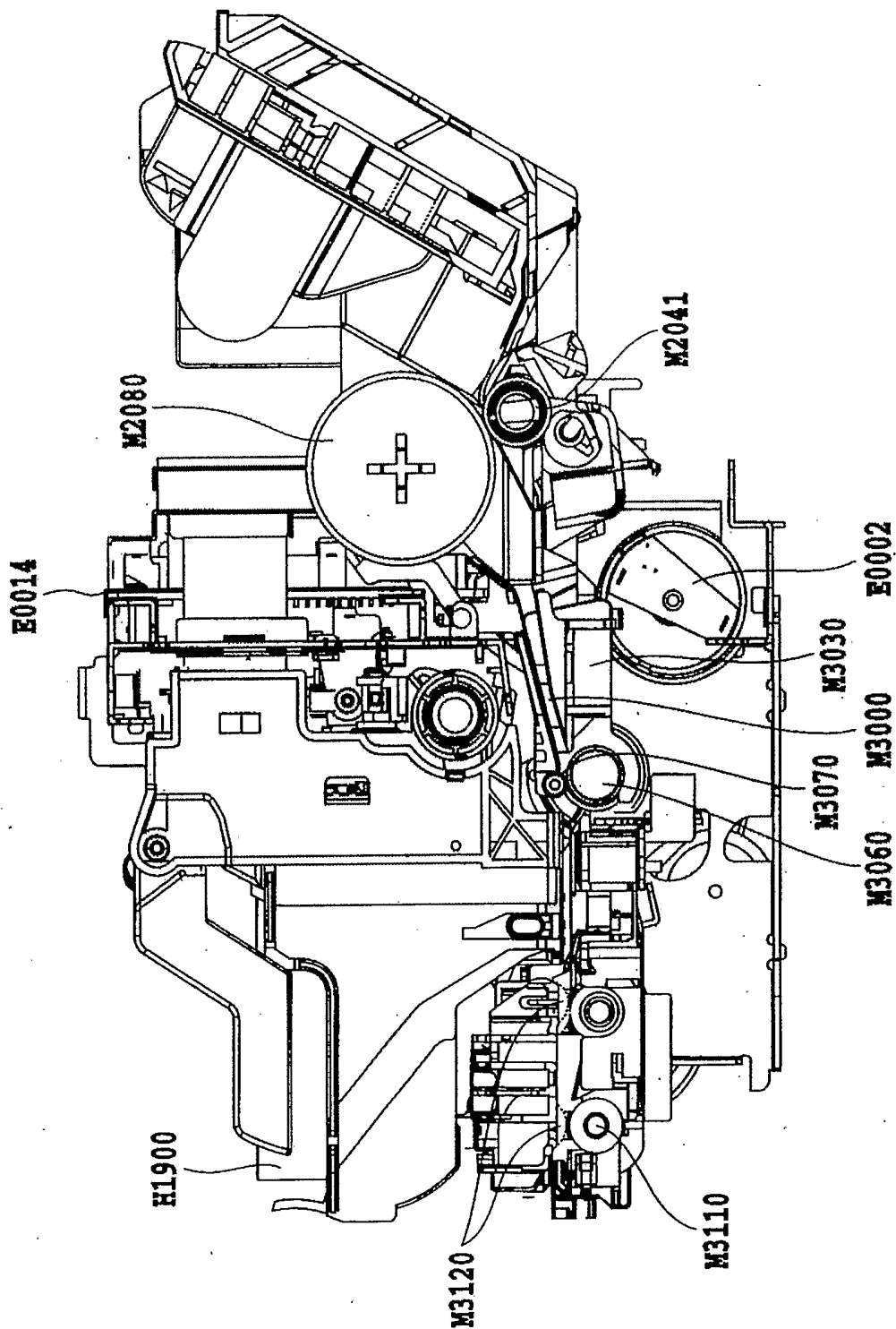


Fig. 7

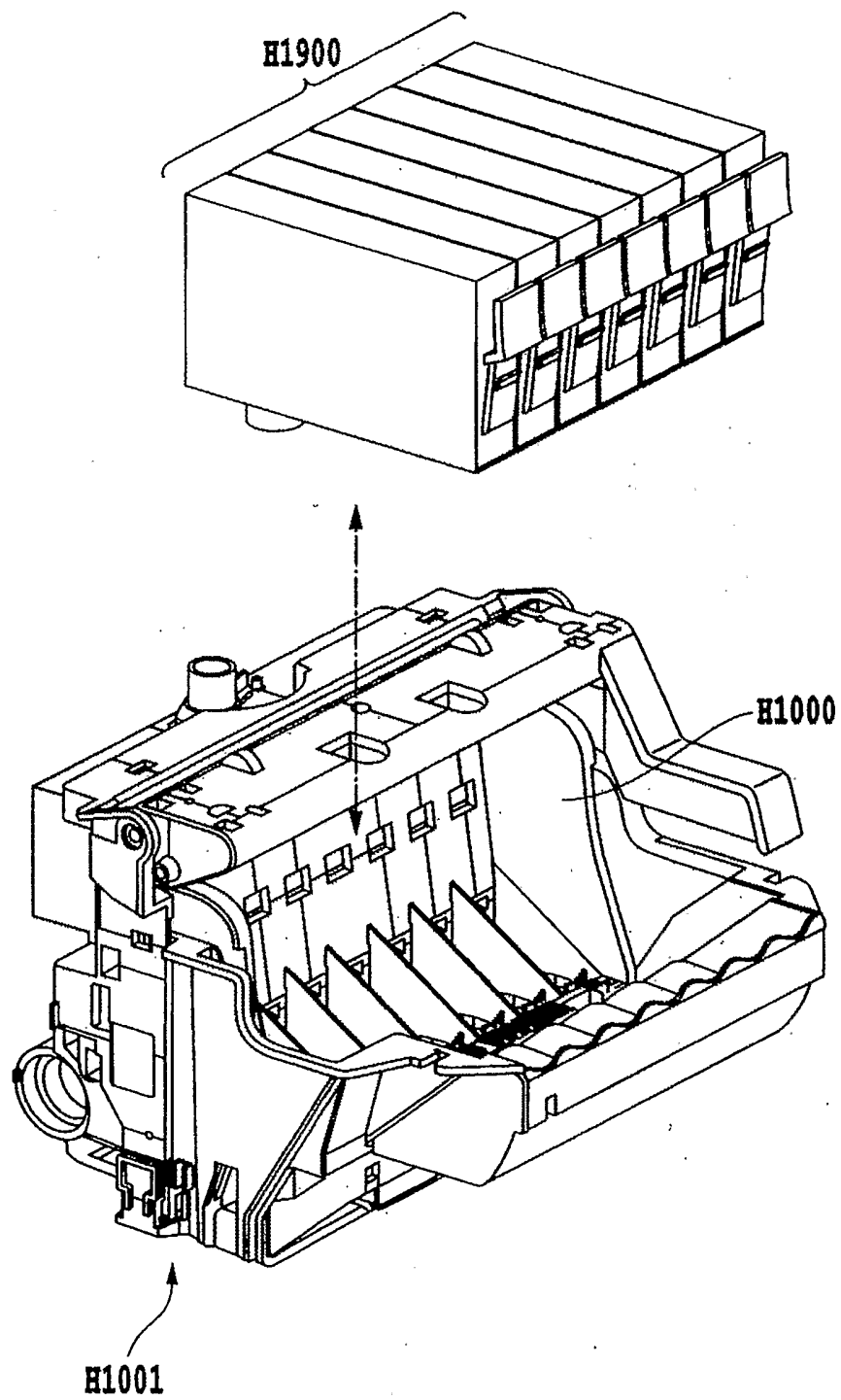


Fig. 8

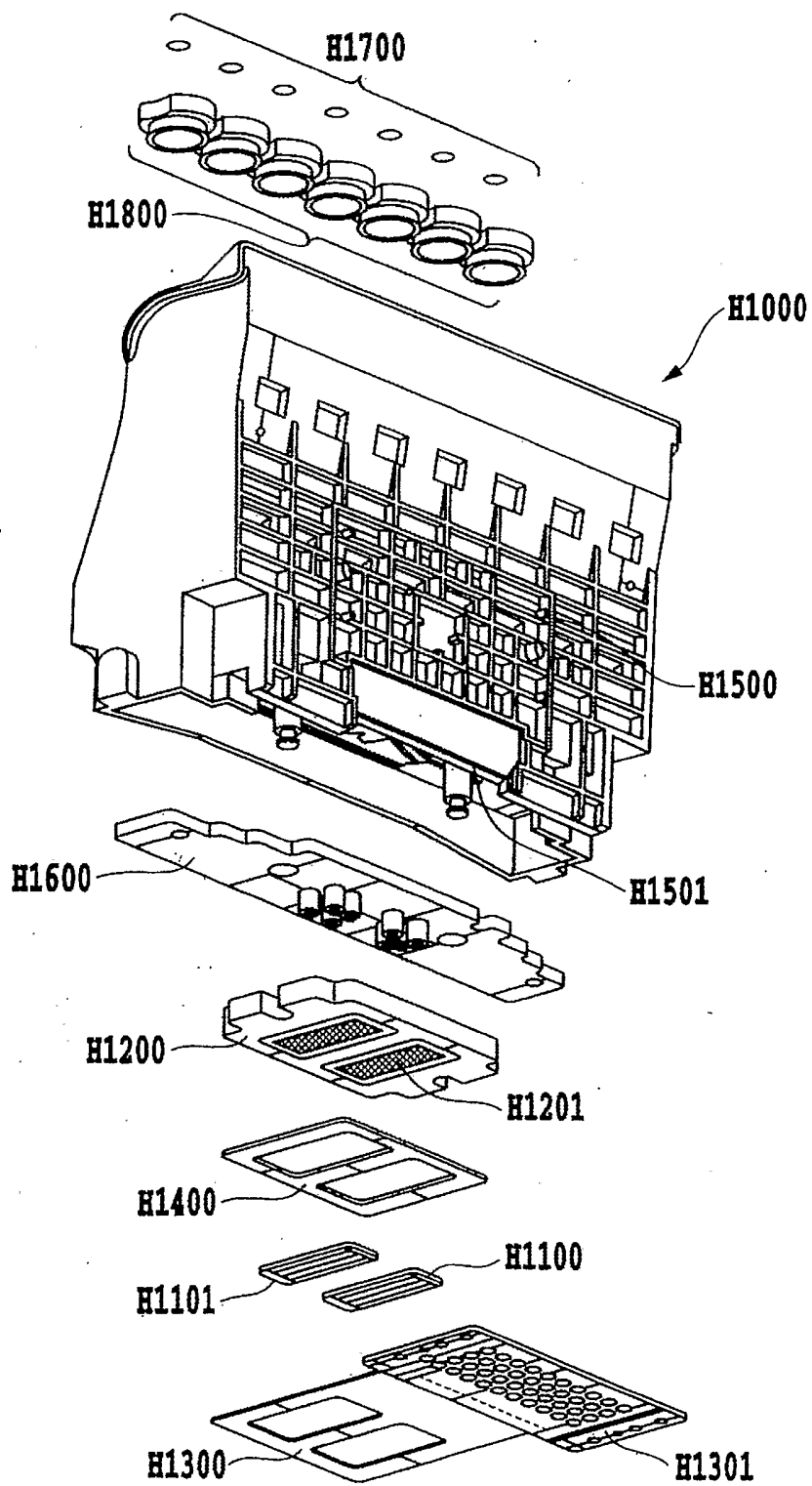
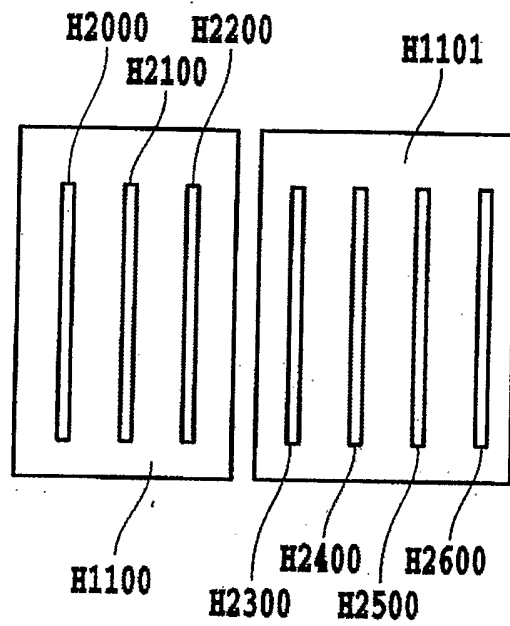


Fig. 9



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014245

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <b>C09D11/00</b> (2006.01), <b>B41J2/01</b> (2006.01), <b>B41M5/00</b> (2006.01), <b>C09B47/26</b> (2006.01)  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <b>C09D11/00</b> (2006.01), <b>B41J2/01</b> (2006.01), <b>B41M5/00</b> (2006.01), <b>C09B47/26</b> (2006.01)  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA (STN), REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2004-323605 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 18 November, 2004 (18.11.04), Claims; Par. Nos. [0071] to [0092], [0126]; examples (Family: none)	1-16
A	JP 57-198758 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 06 December, 1982 (06.12.82), Claims; examples (Family: none)	1-16
A	JP 61-87759 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 06 May, 1986 (06.05.86), Claims; examples (Family: none)	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 September, 2005 (28.09.05)		Date of mailing of the international search report 25 October, 2005 (25.10.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/014245

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 4119591 A1 (BASF AG), 17 December, 1992 (17.12.92), Beispiel 198 (Family: none)	1-16

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl.<sup>7</sup> C09D11/00 (2006.01), B41J2/01 (2006.01), B41M5/00 (2006.01), C09B47/26 (2006.01)</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl.<sup>7</sup> C09D11/00 (2006.01), B41J2/01 (2006.01), B41M5/00 (2006.01), C09B47/26 (2006.01)</p>														
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2005年													
日本国実用新案登録公報	1996-2005年													
日本国登録実用新案公報	1994-2005年													
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p> <p>CA (STN) REGISTRY (STN)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>P, X</td> <td>JP 2004-323605 A (日本化薬株式会社) 2004.11.18, 【特許請求の範囲】、【0071】 - 【0092】、【0126】、【実施例】等 (ファミリーなし)</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 57-198758 A (日本化薬株式会社) 1982.12.06, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 61-87759 A (日本化薬株式会社) 1986.05.06, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	P, X	JP 2004-323605 A (日本化薬株式会社) 2004.11.18, 【特許請求の範囲】、【0071】 - 【0092】、【0126】、【実施例】等 (ファミリーなし)	1-16	A	JP 57-198758 A (日本化薬株式会社) 1982.12.06, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-16	A	JP 61-87759 A (日本化薬株式会社) 1986.05.06, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-16
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号												
P, X	JP 2004-323605 A (日本化薬株式会社) 2004.11.18, 【特許請求の範囲】、【0071】 - 【0092】、【0126】、【実施例】等 (ファミリーなし)	1-16												
A	JP 57-198758 A (日本化薬株式会社) 1982.12.06, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-16												
A	JP 61-87759 A (日本化薬株式会社) 1986.05.06, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-16												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</td> <td>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献													
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>28.09.2005</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>25.10.2005</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>菅原 洋平</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3483</p>	<p>4V 3133</p>												

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	DE 4119591 A1 (BASF AG) 1992.12.17, Beispiel198 (ファミリーなし)	1-16