

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012 年 3 月 15 日(15.03.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/032985 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/00 (2006.01) *B41M 5/00* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/069756
- (22) 国際出願日: 2011 年 8 月 31 日(31.08.2011)
- (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 2010-198616 2010 年 9 月 6 日(06.09.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士見一丁目 1 1 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 清水 慎介 (SHIMIZU, Shinsuke) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-1-2 日本化薬株式会社機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 桑原 明央 (KUWAHARA, Akio) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-1-2 日本化薬株式会社機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 田部 忠彦 (TABE, Tadahiko) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-1-2 日本化薬株式会社機能化学品研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之(SHOBAYASHI, Masayuki); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1-7-1 2 サピアタワー 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第 21 条(3))

(54) Title: INK SET FOR USE IN INKJET RECORDING, RECORDING METHOD, AND COLORED SUBSTANCE

(54) 発明の名称: インクジェット記録用インクセット、記録方法及びそれを用いた着色体

(57) Abstract: A dye-based ink set for use in inkjet recording, said ink set having a wide color reproduction gamut, particularly in the yellow-golden-yellow-orange-red-magenta hue range, and good discharge stability. Said ink set is characterized by the provision of the following three ink compositions each containing a dye, water, and a water-soluble organic solvent: a) an orange ink composition, b) a magenta ink composition, and c) a yellow ink composition. The ink set is further characterized by containing C.I. Reactive Orange 13 as a colorant for a) the orange ink composition.

(57) 要約: 色再現範囲、特にイエロー～ゴールド～イエロー～オレンジ～レッド～マゼンタの色相範囲での色再現範囲が広く、吐出安定性も良好なインクジェット記録用の、染料インクセットを提供する。該インクセットは、染料、水、水溶性有機溶剤を含有する、a) オレンジインク組成物、b) マゼンタインク組成物、c) イエローインク組成物の3色のインク組成物を備え、かつ、上記 a) オレンジインク組成物が着色剤として C. I. Reactive Orange 13 を含有することを特徴とする。



WO 2012/032985 A1

明 細 書

発明の名称：

インクジェット記録用インクセット、記録方法及びそれを用いた着色体 技術分野

[0001] 本発明は、インクジェット記録用インクセット及びそれを用いたインクジェット記録方法に関し、さらに詳しくは発色性に優れるインクジェット記録用の染料インクセットに関し、特にイエロー～ゴールドンイエロー～オレンジ～レッド～マゼンタの色相範囲での色再現性に優れ、吐出安定性が良好なインクジェット記録用インクセット、及びそれを用いたインクジェット記録方法に関する。

背景技術

[0002] 各種のカラー記録方法の中でも代表的方法の1つであるインクジェットプリンタによる記録方法は、インクの小滴を発生させ、これを種々の被記録材（紙、フィルム、布帛等）に付着させ記録を行うものである。この方法は、記録ヘッドと被記録材とが直接接触しないため、音の発生が少なく静かであり、また小型化、高速化が容易であるという特長を有するため、近年急速に普及しつつあり、今後とも大きな伸長が期待されている。

従来、万年筆、フェルトペン等用のインク及びインクジェットプリント用のインクとしては、水溶性染料を水性媒体中に溶解した水性インクが使用されている。これらの水性インクにおいては、ペン先やインク吐出ノズルでのインクが目詰まりを防止すべく、一般に水溶性有機溶剤が添加されている。そして、これらのインクにおいては、十分な濃度の記録画像を与えること、ペン先やノズルの目詰まりを生じないこと、被記録材上での乾燥性がよいこと、滲みが少ないこと、保存安定性に優れること等が要求される。また、使用される水溶性染料には、特に水への溶解度が高いこと、インクに添加される水溶性有機溶剤への溶解度が高いことが要求される。さらに、形成される画像には、耐水性、耐光性等の画像堅牢性、色再現性が求められている。

[0003] このうち色再現性については、通常、インクジェットではブラック、イエロー、マゼンタ、及びシアンの4色の染料インクを備えたインクセットが用いられており、高画質、高堅牢性の記録物の提供が可能で、かつ、吐出安定性にも優れたインクセットの開発が要望されている。この要望に対し、これまで種々のインクジェット記録用インクセットが提案されてきたが、従来のインクセットでは、人間の目で認識することのできる幅広い色相範囲を完全には再現できず、色再現範囲が狭いという問題があった。

この問題の解決を図る目的としては、特許文献1～10に記載のものが挙げられ、印刷用紙上での知覚色度指数a値及びb値が、それぞれ特定の範囲にあるイエロー、マゼンタ、及びシアンの染料インクの組み合わせであるインクジェット記録用インクセットが提案されている。また、特許文献11では、イエロー、マゼンタ、シアンに、ブルー、レッド、及びグリーンを加えたインクジェット記録用インクセットが提案されている。しかし、特許文献1～11に記載のインクは、イエロー～ゴールドイエロー～オレンジ～レッド～マゼンタの色相範囲での色再現性は乏しいとされ、着色剤として直接染料、酸性染料、又は反応染料を含有し、かつ、この色相範囲において十分な広さの色再現範囲を有するインクセットは未だ提供されていない。

[0004] インクジェット記録用染料インクに適したマゼンタの着色剤としては、例えば特許文献1、7、12に記載のC. I. Direct Red 227、式(1)で表される化合物等が知られている。また、オレンジの着色剤としては、例えば特許文献11、13～16に記載のC. I. Direct Orange 17、C. I. Acid Orange 95、C. I. Reactive Orange 12、13等が知られている。また、イエローの着色剤としては、例えば特許文献2～6、8～11に記載のC. I. Direct Yellow 86、132等が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平5-214259号公報

特許文献2：特開平9－76629号公報

特許文献3：特開平10－329403号公報

特許文献4：特開平11－199815号公報

特許文献5：特開2000－109737号公報

特許文献6：特開2001－115075号公報

特許文献7：特開2001－192591号公報

特許文献8：特開2003－128965号公報

特許文献9：特開2003－138169号公報

特許文献10：特開2003－238870号公報

特許文献11：特表2007－534802号公報

特許文献12：特許第4497448号公報

特許文献13：特許第4408734号公報

特許文献14：特開2005－047990号公報

特許文献15：特開2007－238741号公報

特許文献16：特表2009－545665号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、色再現範囲、特にイエロー～ゴールドンイエロー～オレンジ～レッド～マゼンタの色相範囲での色再現性に優れ、吐出安定性も良好なインクジェット記録用インクセットを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の染料を着色剤として含有する、少なくともオレンジ、マゼンタ、及びイエローの3色のインク組成物を備えるインクジェット記録用インクセットが、特にイエロー～ゴールドンイエロー～オレンジ～レッド～マゼンタの色相範囲での色再現性に優れ、吐出安定性にも優れることを見出し、本発明を完成させた。

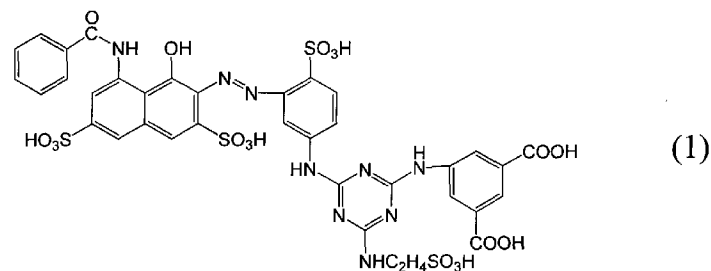
すなわち本発明は、以下の内容に関する。

- [0008] 1) 染料、水、水溶性有機溶剤を含有する、a) オレンジインク組成物、

b) マゼンタインク組成物、c) イエローインク組成物の3色のインク組成物を備え、かつ、上記a) オレンジインク組成物が着色剤としてC. I. R e a c t i v e O r a n g e 13を含有するインクジェット記録用インクセット。

2) 上記b) マゼンタインク組成物が、着色剤として下記式(1)で表される化合物又はその塩を含有する上記1)に記載のインクジェット記録用インクセット。

[化1]



3) 上記c) イエローインク組成物が、着色剤としてC. I. D i r e c t Y e l l o w 132を含有する上記1)又は2)に記載のインクジェット記録用インクセット。

4) 上記a) マゼンタインク組成物の総質量中における着色剤の総含有量が0.5～10質量%であり、上記b) オレンジインク組成物の総質量中における着色剤の総含有量が0.5～10質量%であり、上記c) イエローインク組成物の総質量中における着色剤の総含有量が0.5～10質量%である上記1)乃至3)のいずれか一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

5) 上記a) マゼンタインク組成物の総質量中における着色剤の総含有量が2～6質量%であり、上記b) オレンジインク組成物の総質量中における着色剤の総含有量が2～6質量%であり、上記c) イエローインク組成物の総質量中における着色剤の総含有量が2～6質量%である上記1)乃至3)のいずれか一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

6) 上記1)乃至5)のいずれか一項に記載のインクジェット記録用イン

クセットを用い、該インクセットが備える各インク組成物のインク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に付着させることにより記録を行うインクジェット記録方法。

7) 上記被記録材が情報伝達用シートである上記6)に記載のインクジェット記録方法。

8) 上記1)乃至5)のいずれか一項に記載のインクジェット記録用インクセットにより着色された着色体。

9) 着色がインクジェットプリンタによりなされた上記8)に記載の着色体。

10) 上記1)乃至5)のいずれか一項に記載のインクジェット記録用インクセットが備える各インク組成物を含有する容器が装填されたインクジェットプリンタ。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、特にイエロー～ゴールドイエロー～オレンジ～レッド～マゼンタの色相範囲での色再現性に優れ、吐出安定性にも優れるインクジェット記録用インクセットを提供することができる。また、そのようなインクジェット記録用インクセットを用いたインクジェット記録方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明を詳細に説明する。なお、本発明において特に断りがない限り、スルホ基、カルボキシ基等の酸性官能基は遊離酸の形で表す。また、以下の本明細書においては特に断りがない限り、本発明のインクセットを構成する各インク組成物が含有する「色素又はその塩」については、その両者を含めて「色素」と簡略して記載する。

[0011] 本発明のインクジェット記録方法に用いられるインクセットは、少なくとも、a) オレンジインク組成物、b) マゼンタインク組成物、及びc) イエローインク組成物の3色のインク組成物を備える。

これら3色のインク組成物を備えることにより、本発明のインクセットは

、色再現性に優れ、特にイエロー～ゴールドイエロー～オレンジ～レッド～マゼンタの色相範囲においては比類なき色再現性を可能としている。

[0012] 本発明のインクセットが備えるa) オレンジインク組成物は、着色剤として、C. I. Reactive Orange 13を含有する。この着色剤は色再現性に非常に優れ、特に、ゴールドイエロー～オレンジ～レッドの色範囲での色再現性を顕著に向上させることができる。

[0013] 上記a) オレンジインク組成物の総質量中におけるC. I. Reactive Orange 13の総含有量は、0.5～10質量%であることが好ましい。0.5質量%より少ないと十分な色再現性を実現できず、10質量%より多いと、保存安定性や吐出安定性に問題が生じる場合がある。同様の観点から、より好ましくは2～6質量%である。

[0014] また、色調調整の目的で、本発明の効果を阻害しない範囲で他の着色剤と併用してもよい。

例えばイエロー系の染料では、反応染料の具体例として、C. I. Reactive Yellow 2、3、18、81、84、85、95、99、102等が挙げられる。また、酸性染料の具体例として、C. I. Acid Yellow 1、3、11、17、18、19、23、25、36、38、40、40:1、42、44、49、59、59:1、61、65、72、73、79、99、104、110、159、169、176、184、193、200、204、207、215、219、219:1、220、230、232、235、241、242、246等が挙げられる。また、直接染料の具体例として、C. I. Direct Yellow 8、11、12、21、28、33、39、44、49、50、85、86、87、88、89、98、100、110、144、146等が挙げられる。

オレンジ系の染料では、反応染料の具体例として、C. I. Reactive Orange 5、9、12、35、45、99等が挙げられる。また、酸性染料の具体例として、C. I. Acid Orange 3、7

、8、10、19、24、51、56、67、74、80、86、87、88、89、94、95、107、108、116、122、127、140、142、144、149、152、156、162、166、168等が挙げられる。また、直接染料の具体例として、C. I. Direct Orange 17、26、102等が挙げられる。

レッド系の染料では、反応染料の具体例として、C. I. Reactive Red 3、3:1、4、13、24、29、31、33、125、151、206、218、226、245等が挙げられる。また、酸性染料の具体例として、C. I. Acid Red 1、6、8、9、13、18、27、35、37、52、54、57、73、82、88、97、97:1、106、111、114、118、119、127、131、138、143、145、151、183、195、198、211、215、217、225、226、249、251、254、256、257、260、261、265、266、274、276、277、289、296、299、315、318、336、337、357、359、361、362、364、366、399、407、415等が挙げられる。また、直接染料の具体例として、C. I. Direct Red 2、4、6、9、17、23、26、28、31、39、54、55、57、62、63、64、65、68、72、75、76、79、80、81、83、83:1、84、89、92、95、99、111、141、173、180、184、207、211、212、214、218、221、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243、247等が挙げられる。

C. I. Reactive Orange 13と他の着色剤である上記イエロー系染料、オレンジ系染料、又はレッド系染料との配合比率は、質量基準で、通常50/50~100/0、好ましくは75/25~100/0、より好ましくは90/10~100/0である。

[0015] 本発明のインクセットが備えるb) マゼンタインク組成物が含有する着色

剤は、特に限定されず、C. I. Direct Red 227、上記式（１）で表される化合物又はその塩等を使用することができる。しかし、特に顕著に本発明の効果を奏するためには、上記式（１）で表される化合物又はその塩を含有することが好ましい。この化合物を含有することにより、発色性に優れ、かつインクの吐出安定性も非常に良好になる。なお、当該化合物は、特許文献１２の実施例１８に記載の方法で合成することができる。

[0016] 上記ｂ）マゼンタインク組成物の総質量中における着色剤の総含有量は、０．５～１０質量%であることが好ましい。０．５質量%より少ないと十分な色再現性を実現できず、１０質量%より多いと、保存安定性や吐出安定性に問題が生じる場合がある。同様の観点から、より好ましくは２～６質量%である。

[0017] また、本発明のインクセットに用いるマゼンタインク組成物は、色調調整の目的で、本発明の効果を阻害しない範囲で他の着色剤を含んでもよい。

色調調整に使用される着色剤としては、例えばオレンジ系の染料では、反応染料の具体例として、C. I. Reactive Orange 5、9、12、35、45、99等が挙げられる。また、酸性染料の具体例として、C. I. Acid Orange 3、7、8、10、19、24、51、56、67、74、80、86、87、88、89、94、95、107、108、116、122、127、140、142、144、149、152、156、162、166、168等が挙げられる。また、直接染料の具体例として、C. I. Direct Orange 17、26、102等が挙げられる。

レッド系の染料では、反応染料の具体例として、C. I. Reactive Red 3、3：1、4、13、24、29、31、33、125、151、206、218、226、245等が挙げられる。また、酸性染料の具体例として、C. I. Acid Red 1、6、8、9、13、18、27、35、37、52、54、57、73、82、88、97、97：1、106、111、114、118、119、127、131、138、1

43、145、151、183、195、198、211、215、217、225、226、249、251、254、256、257、260、261、265、266、274、276、277、289、296、299、315、318、336、337、357、359、361、362、364、366、399、407、415等が挙げられる。また、直接染料の具体例として、C. I. Direct Red 2、4、6、9、17、23、26、28、31、39、54、55、57、62、63、64、65、68、72、75、76、79、80、81、83、83:1、84、89、92、95、99、111、141、173、180、184、207、211、212、214、218、221、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243、247等が挙げられる。

バイオレット系の染料では、反応染料の具体例として、C. I. Reactive Violet 1、24等が挙げられる。また、酸性染料の具体例として、C. I. Acid Violet 17、19、21、42、43、47、48、49、54、66、78、90、97、102、109、126等が挙げられる。また、直接染料の具体例として、C. I. Direct Violet 7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100、101等が挙げられる。また、さらに他の染料を含んでもよい。

上記式(1)で表される化合物等の主となる着色剤と、他の着色剤である上記オレンジ系染料、レッド系染料、又はバイオレット系染料との配合比率は、質量基準で、通常50/50~100/0、好ましくは75/25~100/0、より好ましくは90/10~100/0である。

[0018] 本発明のインクセットが備えるc)イエローインク組成物に含有される着色剤は、特に限定されず、C. I. Direct Yellow 86、132等を使用することができる。この中でも、C. I. Direct Yellow 132を用いることが色再現性の観点より特に好ましい。

[0019] 上記c) イエローインク組成物の総質量中における着色剤の総含有量は、0.5～10質量%であることが好ましい。0.5質量%より少ないと十分な色再現性を実現できず、10質量%より多いと、保存安定性や吐出安定性に問題が生じる場合がある。同様の観点から、より好ましくは2～6質量%である。

[0020] また、色調調整の目的で、本発明の効果を阻害しない範囲で他の着色剤を含んでもよい。

色調調整に使用される着色剤としては、例えばイエロー系の染料では、反応染料の具体例として、C. I. Reactive Yellow 2、3、18、81、84、85、95、99、102等が挙げられる。また、酸性染料の具体例として、C. I. Acid Yellow 1、3、11、17、18、19、23、25、36、38、40、40:1、42、44、49、59、59:1、61、65、72、73、79、99、104、110、159、169、176、184、193、200、204、207、215、219、219:1、220、230、232、235、241、242、246等が挙げられる。また、直接染料の具体例として、C. I. Direct Yellow 8、11、12、21、28、33、39、44、49、50、85、86、87、88、89、98、100、110、144、146等が挙げられる。

オレンジ系の染料では、反応染料の具体例として、C. I. Reactive Orange 5、9、12、35、45、99等が挙げられる。また、酸性染料の具体例として、C. I. Acid Orange 3、7、8、10、19、24、51、56、67、74、80、86、87、88、89、94、95、107、108、116、122、127、140、142、144、149、152、156、162、166、168等が挙げられる。また、直接染料の具体例として、C. I. Direct Orange 17、26、102等が挙げられる。また、さらに他の染料を含んでもよい。

C. I. Direct Yellow 132等の主となる着色剤と、他の着色剤である上記イエロー系染料、又はオレンジ系染料との配合比率は、質量基準で、通常50/50~100/0、好ましくは75/25~100/0、より好ましくは90/10~100/0である。

[0021] 本発明のインクジェット記録用インクセットとして好ましい態様としては、a) オレンジインク組成物がC. I. Reactive Orange 13を0.5~10質量%、b) マゼンタインク組成物が上記式(1)で表される化合物又はその塩を0.5~10質量%、c) イエローインク組成物がC. I. Direct Yellow 132を0.5~10質量%、それぞれ含有する場合である。また、より好ましくは、a) オレンジインク組成物がC. I. Reactive Orange 13を2~6質量%、b) マゼンタインク組成物が上記式(1)で表される化合物又はその塩を2~6質量%、c) イエローインク組成物がC. I. Direct Yellow 132を2~6質量%、それぞれ含有する場合である。

[0022] 本発明のインクセットは、これら3色のインク組成物の他に、シアン及びブラックを加えた5色のインク組成物を備えるインクセットとすることにより、フルカラーの印刷を実現できる。シアン及びブラックインク組成物に含有する着色剤は公知のものでよく、特に制限されないが、顔料よりも染料であることが好ましく、直接染料であることがさらに好ましい。

[0023] 本発明のインクセットを、上記5色のインク組成物を備えるインクセットとして用いる場合に使用できるシアンインク組成物に含有される着色剤としては、反応染料の具体例として、C. I. Reactive Blue 2、5、10、13、14、15、15:1、49、63、71、72、75、162、176等が挙げられる。また、酸性染料の具体例として、C. I. Acid Blue 1、7、9、15、23、25、40、61:1、62、72、74、80、83、90、92、103、104、112、113、114、120、127、127:1、128、129、138、140、142、156、158、171、182、185、193、199

、201、203、204、205、207、209、220、221、224、225、229、230、239、249、258、260、264、277:1、278、279、280、284、290、296、298、300、317、324、333、335、338、342、350等が挙げられる。また、直接染料の具体例として、C. I. Direct Blue 1、15、22、25、41、76、77、80、86、87、90、98、106、108、120、158、163、168、199、200、201、202、226等が挙げられる。この中でも、C. I. Direct Blue 86、87、199、C. I. Acid Blue 249が好ましい。また、シアンインク組成物の総質量中における該着色剤の含有量は、通常0.5～10質量%、好ましくは2～6質量%である。

[0024] 本発明のインクセットを、上記5色のインク組成物を備えるインクセットとして用いる場合に使用できるブラックインク組成物に含有される着色剤としては、反応染料の具体例として、C. I. Reactive Black 1、8、23、39等が挙げられる。また、酸性染料の具体例として、C. I. Acid Black 1、2、3、24、24:1、26、31、50、52、52:1、58、60、63、107、109、112、119、132、140、155、172、187、188、194、207、222等、C. I. Food Black 1、2等が挙げられる。また、直接染料の具体例として、C. I. Direct Black 17、19、22、31、32、51、62、71、74、112、113、154、168、195等が挙げられる。この中でも、C. I. Food Black 2、C. I. Direct Black 19、168が好ましい。また、ブラックインク組成物の総質量中における該着色剤の含有量は、通常0.5～10質量%、好ましくは2～6質量%である。

[0025] 上記ブラックインク組成物においてはブルー系染料を主体とし、オレンジ系及びレッド系染料を配合した混合染料も着色剤として用いることができる。また、ブラックインク組成物には色調調整の目的で、さらに他の染料を含

んでもよい。

[0026] 上記ブラックインク組成物に配合される着色剤としては、オレンジ系の染料では、反応染料の具体例として、C. I. Reactive Orange 5、9、12、35、45、99等が挙げられる。また、酸性染料の具体例として、C. I. Acid Orange 3、7、8、10、19、24、51、56、67、74、80、86、87、88、89、94、95、107、108、116、122、127、140、142、144、149、152、156、162、166、168等が挙げられる。また、直接染料の具体例として、C. I. Direct Orange 17、26、102等が挙げられる。

ブラウン系の染料では、反応染料の具体例として、C. I. Reactive Brown 2、8、9、17、33等が挙げられる。また、酸性染料の具体例として、C. I. Acid Brown 2、4、13、14、19、28、44、123、224、226、227、248、282、283、289、294、297、298、301、355、357、413等が挙げられる。

レッド系の染料では、反応染料の具体例として、C. I. Reactive Red 3、3:1、4、13、24、29、31、33、125、151、206、218、226、245等が挙げられる。また、酸性染料の具体例として、C. I. Acid Red 1、6、8、9、13、18、27、35、37、52、54、57、73、82、88、97、97:1、106、111、114、118、119、127、131、138、143、145、151、183、195、198、211、215、217、225、226、249、251、254、256、257、260、261、265、266、274、276、277、289、296、299、315、318、336、337、357、359、361、362、364、366、399、407、415等が挙げられる。また、直接染料の具体例として、C. I. Direct Red 2、4、6、9、17、23

、26、28、31、39、54、55、57、62、63、64、65、68、72、75、76、79、80、81、83、83:1、84、89、92、95、99、111、141、173、180、184、207、211、212、214、218、221、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243、247等
が挙げられる。

バイオレット系の染料では、反応染料の具体例として、C. I. Reac-
tive Violet 1、24等が挙げられる。また、酸性染料の具体
例として、C. I. Acid Violet 17、19、21、42、43、47、48、49、54、66、78、90、97、102、109、
126等が挙げられる。また、直接染料の具体例として、C. I. Dire-
ct Violet 7、9、47、48、51、66、90、93、94
、95、98、100、101等が挙げられる。

ブルー系の染料では、反応染料の具体例として、C. I. Reactiv-
e Blue 2、5、10、13、14、15、15:1、49、63、
71、72、75、162、176等が挙げられる。また、酸性染料の具体
例として、C. I. Acid Blue 1、7、9、15、23、25、
40、61:1、62、72、74、80、83、90、92、103、1
04、112、113、114、120、127、127:1、128、1
29、138、140、142、156、158、171、182、185
、193、199、201、203、204、205、207、209、2
20、221、224、225、229、230、239、249、258
、260、264、277:1、278、279、280、284、290
、296、298、300、317、324、333、335、338、3
42、350等が挙げられる。また、直接染料の具体例として、C. I. D
irect Blue 1、15、22、25、41、76、77、80、
86、87、90、98、106、108、120、158、163、16
8、199、200、201、202、226等が挙げられる。

グリーン系の染料では、反応染料の具体例として、C. I. Reactive Green 5、8、19等が挙げられる。また、酸性染料の具体例として、C. I. Acid Green 9、12、16、19、20、25、27、28、40、43、56、73、81、84、104、108、109等が挙げられる。

特にオレンジ系、レッド系、ブルー系の染料の配合が好ましい。また、ブラックインク組成物の総質量中における着色剤の総含有量は、これらの配合可能な着色剤も含めて上記の範囲でよい。

[0027] 本発明のインクセットを、上記5色のインク組成物を備えるインクセットとして用いる場合に使用できるブラックインク組成物に含有される着色剤としては、黒色の顔料を用いることもできる。黒色の顔料としては、ファーンブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック顔料が好ましい。カーボンブラックの具体例としては、例えば、Raven 760 ULTRA、Raven 780 ULTRA、Raven 790 ULTRA、Raven 1060 ULTRA、Raven 1080 ULTRA、Raven 1170、Raven 1190 ULTRA I I、Raven 1200、Raven 1250、Raven 1255、Raven 1500、Raven 2000、Raven 2500 ULTRA、Raven 3500、Raven 5000 ULTRA I I、Raven 5250、Raven 5750、Raven 7000（コロンビア・カーボン社製）；Monarch 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400、Regal 1330 R、Regal 1400 R、Regal 1660 R、Mogul L（キャボット社製）；Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex 3

5、Printex U、Printex V、Printex 140 U、Printex 140V、Special Black 4、Special Black 4A、Special Black 5、Special Black 6（デグサ社製）；MA7、MA8、MA100、MA600、MCF-88、No. 25、No. 33、No. 40、No. 47、No. 52、No. 900、No. 2300（三菱化学社製）；等が挙げられる。

[0028] 上記の顔料は、通常、分散剤によって水性溶媒中に分散されたものが好ましい。この際に使用される分散剤としては、水溶性樹脂が用いられ、平均分子量1000～30000の範囲のものが好ましく、5000～20000の範囲のものがより好ましい。また、その酸価は50～500の範囲のものが好ましく、80～300の範囲のものがより好ましい。このような分散剤の具体例としては、例えば、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、アクリルアミド及びその誘導体等から選ばれた少なくとも2つ以上の単量体からなるブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体、又はこれらの塩等が挙げられる。

これらの顔料分散剤として用いられる樹脂は、インク的全質量に対して0.1～5質量%の範囲で含有させることが好ましく、0.1～2.5質量%の範囲で含有させることがより好ましい。

[0029] 顔料を分散させる方法としては、サンドミル（ビーズミル）、ロールミル、ボールミル、ペイントシェーカー、超音波分散機、マイクロフルイダイザー等を用いる方法が挙げられ、これらの中でもサンドミル（ビーズミル）が好ましい。また、サンドミル（ビーズミル）を用いた顔料分散液の調製は、径の小さいビーズ（0.01mm～1mm径）を使用し、ビーズの充填率を大きくした条件で行うことが好ましい。このような条件で分散を行うことにより、染料の粒子サイズを小さくすることができ、分散性の良好な分散液を

得ることができる。また、該分散液の調製後に、濾過、遠心分離等により、粒子サイズの大きい顔料等の成分を除去することも好ましく行われる。また、該分散液の調製時の泡立ち等を抑える目的で、上記のシリコーン系、アセチレングリコール系等の消泡剤を極微量添加してもよい。

[0030] 顔料としては、顔料表面に親水性官能基を導入した自己分散顔料を用いてもよい。自己分散顔料の具体例としては、例えば、BONJET CW-1（オリエント化学社製）；Aqua jet-Black 001、Aqua jet-Black 162（東海カーボン社製）；Cabot jet 200、Cabot jet 300（キャボット社製）；等が挙げられる。

[0031] 本発明のインクセットには、上記の5色のインクセット、すなわちオレンジ、マゼンタ、イエロー、シアン、及びブラックの各インク組成物を備えるインクセットに、必要に応じてライトオレンジ、ライトマゼンタ、ライトイエロー、ライトシアン、ライトブラック等の、一般に「特色」とも呼称されるインク組成物を加えた6～10色のインクセットとし、より色相に富んだ印刷を実現することもできる。

[0032] 上記特色のライトオレンジ、ライトマゼンタ、ライトイエロー、ライトシアン、ライトブラックのインク組成物としては、上記の5色のインク組成物、すなわちマゼンタ、オレンジ、イエロー、シアン、及びブラックの各インク組成物中に含まれる染料濃度をそれぞれ低減して調製したインク組成物を使用するのがよい。上記特色のインク組成物の染料濃度は、上記の5色のインク組成物の染料濃度に対して、質量基準で通常1/2以下、好ましくは1/4以下、より好ましくは1/6以下、下限はおおよそ1/20、好ましくは1/10である。

また、ライトオレンジインク、ライトマゼンタインク、ライトイエローインク、ライトシアンインク、ライトブラックインク組成物に含有される着色剤は、上記の5色のインク組成物、すなわちマゼンタ、オレンジ、イエロー、シアン、及びブラックの各インク組成物と同じものがよい。

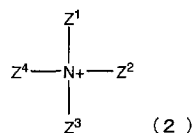
[0033] 上記の染料は、粉末状；塊状；ウェットケーキ；等の染料等を使用するこ

ともできる。市販のこれら反応染料には、工業染色用粉末、捺染用液状品、インクジェット捺染用等の各種の品質があり、製造方法、純度等がそれぞれ異なり、中には塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム等の無機塩を相当量（製品の総質量中において、おおよそ10～40質量%）含有するものもある。本発明のインクセットを構成する各インク組成物は、保存安定性及びインクジェットプリンタからの吐出精度への悪影響を少なくするため、できるだけ不純物の少ない材料を使用して調製するのが好ましい。また、特に精製操作を行わない水等は、カルシウムイオン、マグネシウムイオン等の金属イオンを含むため、このような水等をインク組成物の調製に使用した場合にも、微量ながら該イオン等が混入する。上記の無機塩及び金属イオンを含めて、本明細書においては便宜上、「無機不純物」と以下記載する。これらの無機不純物は、染料のインク組成物に対する溶解度及び貯蔵安定性を著しく悪くするだけでなく、インクジェットプリンタヘッドの腐食・磨耗の原因ともなる。これらの無機不純物を除去するために限外濾過法、逆浸透法、イオン交換法等の公知の方法を利用し、インク組成物中に含有する無機不純物をできるだけ除去することが好ましい。インク組成物の総質量中に含有する無機不純物の含有量は、通常1質量%以下、好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下であり、0質量%でもよい。

[0034] 上記式（1）で表されるアゾ化合物の塩は、無機又は有機の陽イオンの塩である。そのうち無機塩の具体例としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩が挙げられ、好ましい無機塩は、リチウム、ナトリウム、カリウムの塩、及びアンモニウム塩である。また、有機の陽イオンの塩としては、例えば下記一般式（2）で表される4級アンモニウムイオンの塩が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、遊離酸、その互変異性体、及びそれらの各種の塩が混合物であってもよい。例えば、ナトリウム塩とアンモニウム塩との混合物、遊離酸とナトリウム塩との混合物、リチウム塩、ナトリウム塩、及びアンモニウム塩の混合物など、いずれの組み合わせを用いてもよい。塩の種類によって溶解性等の物性値が異なる場合

もあり、必要に応じて適宜塩の種類を選択したり、複数の塩等を含む場合にはその比率を変化させることにより目的に適う物性を有する混合物を得ることもできる。

[0035] [化2]



[0036] 一般式(2)において、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、及びヒドロキシアлкоキシアルキル基よりなる群から選択される基を表す。

一般式(2)における Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 のアルキル基の具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル等が挙げられ、ヒドロキシアルキル基の具体例としては、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル、3-ヒドロキシブチル、2-ヒドロキシブチル等のヒドロキシC1-C4アルキル基が挙げられ、ヒドロキシアлкоキシアルキル基の例としては、ヒドロキシエトキシメチル、2-ヒドロキシエトキシエチル、3-ヒドロキシエトキシプロピル、2-ヒドロキシエトキシプロピル、4-ヒドロキシエトキシブチル、3-ヒドロキシエトキシブチル、2-ヒドロキシエトキシブチル等のヒドロキシC1-C4アルコキシC1-C4アルキル基が挙げられる。これらのうち、ヒドロキシエトキシC1-C4アルキルが好ましい。特に好ましいものとしては、水素原子；メチル；ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル、3-ヒドロキシブチル、2-ヒドロキシブチル等のヒドロキシC1-C4アルキル基；ヒドロキシエトキシメチル、2-ヒドロキシエトキシエチル、3-ヒドロキシエトキシプロピル、2-ヒドロキシエトキシプロピル、4-ヒドロキシエトキシブチル、3-ヒドロキシエトキシブチル、2-ヒドロキシエト

キシブチル等のヒドロキシエトキシC 1－C 4 アルキル基が挙げられる。

[0037] 上記一般式（2）で表される化合物として好ましいZ¹、Z²、Z³、及びZ⁴の組み合わせの具体例を下記表1に示す。

[0038] [表1]

化合物 No.	Z ¹	Z ²	Z ³	Z ⁴
1-1	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
1-2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
1-3	H	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH
1-4	CH ₃	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH
1-5	H	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃
1-6	CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃
1-7	H	-C ₂ H ₄ OH	H	-C ₂ H ₄ OH
1-8	CH ₃	-C ₂ H ₄ OH	H	-C ₂ H ₄ OH
1-9	H	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	H	-CH ₂ CH(OH)CH ₃
1-10	CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	H	-CH ₂ CH(OH)CH ₃
1-11	CH ₃	-C ₂ H ₄ OH	CH ₃	-C ₂ H ₄ OH
1-12	CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃

[0039] 上記式（1）で表されるアゾ化合物を所望の塩とするには、カップリング反応後、所望の無機塩又は有機の陽イオンの塩を反応液に添加することにより塩析するか、あるいは塩酸等の鉱酸の添加により遊離酸の形で単離し、これを水、酸性の水、水性有機媒体等を必要に応じ用いて洗浄することにより無機塩を除去後、水性の媒体中で所望の無機又は有機の塩基により中和することで対応する塩の溶液とすることができる。ここで酸性の水とは、例えば硫酸、塩酸等の鉱酸や酢酸等の有機酸を水に溶解し、酸性にしたものをいう。また、水性有機媒体とは、水を含有する水と混和可能な有機物質、及び水と混和不可能ないわゆる有機溶剤等をいい、具体例としては後述する水溶性有機溶剤等が挙げられるが、通常溶剤として分類されない有機物質であっても水と混和可能なものであれば必要に応じて使用することが可能である。この通常溶剤として分類されない有機物質の例としては、尿素や糖類等を挙げる事ができる。

無機塩の例としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム等のアルカリ金属塩、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム等のアンモニウム塩が挙げられる。有機の陽イオンの塩の例としては、有機アミンのハロゲン塩等が挙げられる。無機の塩基の例としては、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、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る。有機の塩基の例としては、有機アミン、例えばジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の上記一般式（２）で表される４級アンモニウム類の塩等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0040] 本発明のインクセットを構成するインク組成物について説明する。本発明のインクセットを構成する各インク組成物は、セルロースからなる材料を染色することが可能である。また、その他のカルボンアミド結合を有する材料にも染色が可能であり、皮革、織物、紙の染色に幅広く用いることができる。

[0041] 本発明のインクセットを構成する各インク組成物は、 25°C における粘度がE型粘度計にて測定したときには通常 $3\sim 20\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の範囲であることが好ましい。同様に、プレート法にて測定したときには通常 $20\sim 40\text{ mN/m}$ の範囲であることが好ましい。各インク組成物の粘度は上記の範囲で、使用するプリンタの吐出量、応答速度、インク液滴の飛行特性、インクジェットヘッドの特性等を考慮し、適切な物性値に調整するのがよい。

[0042] 本発明のインクセットを構成する各インク組成物は、水溶性有機溶剤を含有する。水溶性有機溶剤は、粘度調整剤や乾燥防止剤としての機能を有する。また、本発明のインクセットを構成するインク組成物が反応染料を含有する場合、水溶性有機溶剤としては、インク組成物中において該染料と反応しないものが好ましい。また、インクジェットプリンタにおけるノズルでの目詰まりの防止等を目的とし、水溶性有機溶剤としては湿潤効果の高いものが好ましい。なお、反応染料を含有しないインク組成物の場合には、必ずしも反応染料と反応することのない水溶性有機溶剤である必要はない。

上記のような水溶性有機溶剤としては、多価アルコール類、ピロリドン類等を挙げることができる。多価アルコール類としては、例えばアルコール性水酸基を $2\sim 3$ 個有する $\text{C}2\sim\text{C}6$ 多価アルコール、繰り返し単位が 4 以上で、分子量 $20,000$ 程度以下のポリ $\text{C}2\sim\text{C}3$ アルキレングリコール、

好ましくは液状のポリアルキレングリコール等が挙げられる。これらの中ではC 2－C 3 アルキレングリコール及びピロリドン類が好ましく、前者がより好ましい。

水溶性有機溶剤の具体例としては、グリセリン、1，3－ペンタンジオール、1，5－ペンタンジオール等のアルコール性水酸基を2～3個有するC 2－C 6 多価アルコール；ジグリセリン、ポリグリセリン等のポリグリセリルエーテル；ポリオキシエチレンポリグリセリルエーテル、ポリオキシプロピレンポリグリセリルエーテル等のポリオキシC 2－C 3 アルキレンポリグリセリルエーテル；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、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール等の、モノ、ジ、又はトリC 2－C 3 アルキレングリコール；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリC 2－C 3 アルキレングリコール；2－ピロリドン、N－メチル－2－ピロリドン等のピロリドン類；等が挙げられる。これらの中では、グリセリン、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、イソプロピルアルコール、及び2－ピロリドンが好ましい。

水溶性有機溶剤は、単独又は併用して使用される。

[0043] 本発明のインクセットを構成する各インク組成物は、上記の水溶性有機溶剤以外に、例えば界面活性剤、pH調整剤、防腐防黴剤等のインク調製剤をさらに含有してもよい。

インク組成物の表面張力は、各種の界面活性剤、すなわちアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン界面活性剤等で調整するのが好ましい。

[0044] アニオン界面活性剤としては、アルキルスルホカルボン酸塩、 α －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－アシルアミノ酸又はその塩、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燐酸塩、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燐酸エステル、アルキル型燐

酸エステル、アルキルアリールスルホン酸塩、ジエチルスルホ琥珀酸塩、ジエチルヘキシルスルホ琥珀酸塩、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としては、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挙げられる。

両性界面活性剤としては、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タイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシン、イミダゾリン誘導体等が挙げられる。

ノニオン界面活性剤としては、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オレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレン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エート、ポリオキシエチレンモノオレエート、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アルコール系；等が挙げられる。他の具体例としては、例えば、日信化学社製 商品名サーフィノール104、105 PG50、82、420、440、465、485、オルフィンSTG；等が挙げられる。好ましくはサーフィノール系、より好ましくはサーフィノール104 PG50、サーフィノール440である。

[0045] 本発明のインクセットを構成する各インク組成物は、pH調整剤として、さらにトリエタノールアミンを含有することが好ましい。各インク組成物の総質量中におけるトリエタノールアミンの含有量は、通常0.01～2質量%、好ましくは0.05～1.0質量%である。

[0046] また、本発明のインクセットを構成する各インク組成物には、必要に応じて、防腐防黴剤；トリエタノールアミン以外のpH調整剤；等のインク調製剤を添加することもできる。これらのインク調製剤は合計で、インク組成物の総質量に対して、通常0～10質量%程度であり、好ましくは0.05～5質量%程度である。

防腐防黴剤としては、例えば、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ソジウムピリジンチオンー1-オキサイド、ジンクピリジンチオンー1-オキサイド、1,2-ベンズイソチアゾリンー3-オン、1-ベンズイソチアゾリンー3-オンのアミン塩等が挙げられる。また、他の具体例としては、アベシア社製プロクセルGXL等、好ましくはプロクセルGXLが挙げられる。

pH調整剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の水酸化アルカリ類、ジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン等の3級アミン類、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン等が挙げられる。

本発明のインクセットを構成する各インク組成物は、上記各成分を適宜、攪拌等のそれ自体公知の方法で水に混合することによって調製することができる。

[0047] 本発明のインクセットを構成する各インク組成物は、その総質量中において、色素として少なくとも一種類以上の染料、水、及び水溶性有機溶剤を含有する。各インク組成物は、これらに加えて、さらにpH調整剤を含有するのが好ましい。

以下に各インク組成物の総質量中における各成分の含有量を記載するが、これらはいずれも質量基準である。

色素として含有する染料は、通常0.5～10%、好ましくは2～6%である。

水溶性有機溶剤の含有比率は、同様に通常1～50%、好ましくは5～40%である。これ以外の残部は水である。

また、pH調整剤、好ましくはトリエタノールアミンをさらに含有する場合、その含有比率は上記のとおりでよい。

上記の各インク組成物に含有してもよい他のインク調製剤としては、好ましくはノニオン性界面活性剤、及び防腐防黴剤が挙げられる。これらを含有する場合、その含有比率は合計でインク組成物の総質量に対して0～10%、好ましくは0.05～5%である。

[0048] 本発明のインクセットを構成する各インク組成物は、必要に応じて上記成分をそれぞれ混合し、染料等の固形分が溶解するまで攪拌することにより得られる。インクジェット捺染に用いる場合には、各インク組成物をメンブランフィルタ等で濾過することにより、夾雑物を除いたものを使用するのが好ましい。メンブランフィルタの孔径は通常1～0.1ミクロン、好ましくは、0.5～0.1ミクロンである。

なお、各インク組成物が含有する水溶性有機溶剤及びインク調製剤の種類は、それぞれ独立に上記の中から選択してもよいが、同一のものを使用するのが好ましい。また、各インク組成物中における着色剤、水溶性有機溶剤、インク調製剤等の含有量については、各色で同一である必要はなく、含有する着色剤の性質等に応じて、該組成物の粘度等を考慮しながら適宜調整するのが好ましい。

[0049] 本発明の着色体とは、本発明のインクセットにより着色された物質のことである。着色体の材質には特に制限はなく、例えば紙、フィルム等の情報伝達用シート、繊維や布（セルロース、ナイロン、羊毛等）、皮革、カラーフィルター用基材など、着色されるものであれば何でもよく、これらに限定されるものではない。着色方法としてはインクジェットプリンタを用いたインクジェット記録方法が用いられる。

実施例

[0050] 以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。実施例において特に断りがない限り、「部」は質量部を、「%」は質量%をそれぞれ意味する。

[0051] 下記表 2 に示した組成比で染料を混合し、固形分が溶解するまでおおよそ 1 時間攪拌することによりインク組成物を得た後、 $0.45\ \mu\text{m}$ のメンブランフィルタ（商品名、セルロースアセテート系濾紙、アドバンテック社製）で濾過することにより試験用のインク組成物を調製した。また、それらのインク組成物を用い、実施例 1 ～ 3 に記載の組み合わせのインクセットを作成した。

[0052] [表2]

インク組成	組成割合
染料	4.0 部
グリセリン	5.0 部
尿素	5.0 部
2-ピロリドン	4.0 部
イソプロピルアルコール	3.0 部
ブチルカルビトール	2.0 部
サーフィノール 440	0.1 部
水酸化ナトリウム+水	残部
合計	100.0 部

[0053] 実施例 1

オレンジ：C. I. Reactive Orange 13

マゼンタ：上記式（1）で表される化合物

イエロー：C. I. Direct Yellow 132

[0054] 実施例 2

オレンジ：C. I. Reactive Orange 13

マゼンタ：上記式（1）で表される化合物

イエロー：C. I. Direct Yellow 86

[0055] 実施例 3

オレンジ：C. I. Reactive Orange 13

マゼンタ：C. I. Direct Red 227

イエロー：C. I. Direct Yellow 86

[0056] また、比較例として実施例と同様に比較例用の染料を表 2 に示した組成比で混合し、同様の方法で比較例のインクセットを得た。

[0057] 比較例 1

オレンジ：C. I. Acid Orange 95

マゼンタ : C. I. Direct Red 227

イエロー : C. I. Direct Yellow 86

[0058] 比較例 2

マゼンタ : 上記式 (1) で表される化合物

イエロー : C. I. Direct Yellow 132

[0059] インクジェットプリント

上記で得られたインクセットを使用し、Canon社製インクジェットプリンタ、商品名 PIXUS iP4100により、上質普通紙 (Ziegler社製、商品名 Ziegler Z-plot 650) にインクジェットプリントを行った。

印刷の際は、反射濃度が数段階の階調で得られるように画像パターンを作り、印字物を得た。

[0060] 各印字物の色相評価

上記のようにして得た各実施例及び比較例の色相について評価を行った。色相は、GRETAG-MACBETH社製の測色機、商品名 SpectroEyeを用いて、印刷物の最も彩度の高い階調部分を測色することにより a^* 、 b^* を測定した。またその値より彩度 C^* を下記式より求めた。彩度はより数値の大きいものが高鮮明で良い。

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

[0061] 実施例 1 のインクセットによって再現されるイエロー、ゴールドンイエロー、オレンジ、レッド、マゼンタの側色結果を表 3 に示す。

[0062] [表3]

	a^*	b^*	C^*
イエロー	10.3	86.9	87.5
ゴールドンイエロー	49.1	71.5	86.7
オレンジ	55.9	64.6	85.5
レッド	59.9	46.8	76.0
マゼンタ	64.5	-4.5	64.6

[0063] 実施例 2 のインクセットによって再現されるイエロー、ゴールドンイエロー、オレンジ、レッド、マゼンタの側色結果を表 4 に示す。

[0064]

[表4]

	a*	b*	C*
イエロー	19.8	79.8	82.2
ゴールドンイエロー	49.1	70.3	85.7
オレンジ	55.9	64.6	85.5
レッド	60.0	46.4	75.8
マゼンタ	64.5	-4.5	64.6

[0065] 実施例3のインクセットによって再現されるイエロー、ゴールドンイエロー、オレンジ、レッド、マゼンタの側色結果を表5に示す。

[0066] [表5]

	a*	b*	C*
イエロー	19.8	79.8	82.2
ゴールドンイエロー	49.1	70.3	85.7
オレンジ	55.9	64.6	85.5
レッド	58.2	39.0	70.0
マゼンタ	59.9	-4.8	60.1

[0067] 比較例1のインクセットによって再現されるイエロー、ゴールドンイエロー、オレンジ、レッド、マゼンタの側色結果を表6に示す。

[0068] [表6]

	a*	b*	C*
イエロー	19.8	79.8	82.2
ゴールドンイエロー	44.1	68.2	81.2
オレンジ	52.3	58.4	78.4
レッド	57.7	34.9	67.4
マゼンタ	59.9	-4.8	60.1

[0069] 比較例2のインクセットによって再現されるイエロー、ゴールドンイエロー、オレンジ、レッド、マゼンタの側色結果を表7に示す。

[0070] [表7]

	a*	b*	C*
イエロー	10.3	86.9	87.5
ゴールドンイエロー	42.4	53.0	67.9
オレンジ	51.9	39.1	65.0
レッド	52.6	32.9	62.1
マゼンタ	64.5	-4.5	64.6

[0071] 表3～7の結果から明らかなように、本発明のインクジェット記録用インクセットである実施例1～3は、比較例1～2と比べてゴールドンイエロー、オレンジ、レッドの色相において高い彩度を示した。また、実施例1は比較例1～2と比べてイエロー、ゴールドンイエロー、オレンジ、レッド、マゼンタの全ての色相において高い彩度を示した。以上の結果から、本発明の実施例のインクセットは各比較例に比べて、イエロー～ゴールドンイエロー

～オレンジ～レッド～マゼンタの色相範囲で高い彩度を示し、色再現範囲が広く、高画質の画像であった。

産業上の利用可能性

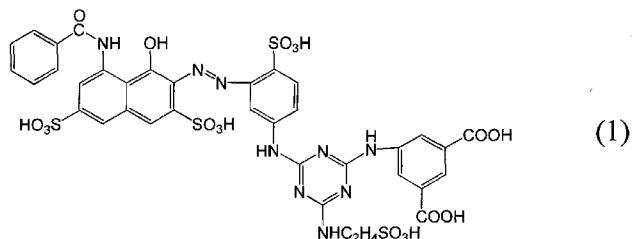
[0072] 本発明のインクジェット記録用インクセットは、特にイエロー～ゴールド～イエロー～オレンジ～レッド～マゼンタの色相における色再現性に優れた印字物の提供が可能である。

請求の範囲

[請求項1] 染料、水、水溶性有機溶剤を含有する、a) オレンジインク組成物、b) マゼンタインク組成物、c) イエローインク組成物の3色のインク組成物を備え、かつ、前記a) オレンジインク組成物が着色剤としてC. I. Reactive Orange 13を含有するインクジェット記録用インクセット。

[請求項2] 前記b) マゼンタインク組成物が、着色剤として下記式(1)で表される化合物又はその塩を含有する請求項1に記載のインクジェット記録用インクセット。

[化1]



[請求項3] 前記c) イエローインク組成物が、着色剤としてC. I. Direct Yellow 132を含有する請求項1又は2に記載のインクジェット記録用インクセット。

[請求項4] 前記a) マゼンタインク組成物の総質量中における着色剤の総含有量が0.5～10質量%であり、前記b) オレンジインク組成物の総質量中における着色剤の総含有量が0.5～10質量%であり、前記c) イエローインク組成物の総質量中における着色剤の総含有量が0.5～10質量%である請求項1乃至3のいずれか一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

[請求項5] 前記a) マゼンタインク組成物の総質量中における着色剤の総含有量が2～6質量%であり、前記b) オレンジインク組成物の総質量中における着色剤の総含有量が2～6質量%であり、前記c) イエローインク組成物の総質量中における着色剤の総含有量が2～6質量%である請求項1乃至3のいずれか一項に記載のインクジェット記録用イ

ンクセット。

- [請求項6] 請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載のインクジェット記録用インクセットを用い、該インクセットが備える各インク組成物のインク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に付着させることにより記録を行うインクジェット記録方法。
- [請求項7] 前記被記録材が情報伝達用シートである請求項 6 に記載のインクジェット記録方法。
- [請求項8] 請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載のインクジェット記録用インクセットにより着色された着色体。
- [請求項9] 着色がインクジェットプリンタによりなされた請求項 8 に記載の着色体。
- [請求項10] 請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載のインクジェット記録用インクセットが備える各インク組成物を含有する容器が装填されたインクジェットプリンタ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/069756

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/00 (2006.01) i, B41J2/01 (2006.01) i, B41M5/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN), Colour Index

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-545665 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 24 December 2009 (24.12.2009), paragraph [0023]; examples & US 2008/0032098 A1 & EP 2046901 A1 & WO 2008/019075 A1	1, 4-10 2, 3
X Y	JP 2007-534802 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 29 November 2007 (29.11.2007), claims; paragraphs [0036], [0037], [0048], [0065] & US 2005/0235867 A1 & EP 1745111 A1 & WO 2005/105936 A1	1, 3-10 2, 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
20 September, 2011 (20.09.11)

Date of mailing of the international search report
27 September, 2011 (27.09.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/069756

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2010/013649 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 04 February 2010 (04.02.2010), paragraphs [0018] to [0021], [0035] & EP 2311917 A1 & CN 102076793 A & KR 10-2011-0042060 A	1, 4-10 2, 3
Y A	JP 2004-83892 A (Nippon Kayaku Co., Ltd., Nihon Kayaku Tokyo Co., Ltd.), 18 March 2004 (18.03.2004), claims; examples 18, 20 (Family: none)	2 1, 3-10
A	WO 2007/116867 A1 (Seiko Epson Corp.), 18 October 2007 (18.10.2007), claims; examples 1, 2 & JP 2007-297596 A & US 2007/0242118 A1 & CN 101410466 A	1-10
A	JP 2002-241652 A (Konica Corp.), 28 August 2002 (28.08.2002), claims; examples (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D11/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA/REGISTRY (STN)
Colour Index

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2009-545665 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2009.12.24, 【0023】, 【実施例】 & US 2008/0032098 A1 & EP 2046901 A1 & WO 2008/019075 A1	1, 4-10 2, 3
X Y	JP 2007-534802 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2007.11.29, 【特許請求の範囲】, 【0036】, 【0037】, 【0048】, 【0065】 & US 2005/0235867 A1 & EP 1745111 A1 & WO 2005/105936 A1	1, 3-10 2, 3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 0 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中野 孝一

4 H

4 8 7 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

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 請求項の番号
X A	WO 2010/013649 A1 (日本化薬株式会社) 2010.02.04, [0018] — [0021], [0035] & EP 2311917 A1 & CN 102076793 A & KR 10-2011-0042060 A	1, 4-10 2, 3
Y A	JP 2004-83892 A (日本化薬株式会社, 株式会社日本化薬東京) 2004.03.18, 【特許請求の範囲】, 実施例 18, 20 (ファミリーなし)	2 1, 3-10
A	WO 2007/116867 A1 (セイコーエプソン株式会社) 2007.10.18, 請求 の範囲, 実施例 1, 2 & JP 2007-297596 A & US 2007/0242118 A1 & CN 101410466 A	1-10
A	JP 2002-241652 A (コニカ株式会社) 2002.08.28, 【特許請求の範囲】, 【実施例】 (ファミリーなし)	1-10