

(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 2006/011663 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)

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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/014251

(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2004-221831 2004 年 7 月 29 日 (29.07.2004) JP
特願2005-216229 2005 年 7 月 26 日 (26.07.2005) 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).

(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): 神納 雅典 (JIN-NOU, 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). 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 (NAKA-MURA, 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). 岡村 大二 (OKAMURA, Daiji) [JP/JP]; 〒1468501

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: INKJET INK, INKJET RECORDING METHOD, INK CARTRIDGE, RECORDING UNIT AND INKJET RECORDER

(54) 発明の名称: インクジェット用インク、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: Disclosed is an inkjet ink which enables to obtain a good image by suppressing metallic luster, namely bronzing which occurs when the ink is printed on a recording medium. Such an inkjet ink contains at least a colorant, and the colorant is composed of a compound represented by a specific general formula or a salt thereof. The inkjet ink further contains a specific amine compound.

(57) 要約: 記録媒体上に印字した際の金属光沢、いわゆる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可能なインクジェット用インクを提供する。該インクジェット用インクは少なくとも色材を含み、該色材が特定の一般式で表される化合物又はその塩であり、更に、特定のアミン化合物を含有する。

WO 2006/011663 A1

明 細 書

インクジェット用インク、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有し、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
10 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。

背景技術

15 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。

20 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。

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、
25 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、 NO_x 、 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号公報、特開平11-29729号公報、特開平10-130517号公報、特開2000-303009号公報、および特開2002-249677号公報参照）。しかし、何れの場合もインク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に起因する金属光沢、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と、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。

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、特許第2942319号公報参照）。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

そこで本発明者らが耐環境ガス性の高い前記一般式（I）で表される化合物又はその塩について検討を行ったところフタロシアニン骨格に結合した置換基の比率等によりブロンズが発生する場合があることを見出した。

従って、本発明の目的は、記録媒体上に印字した際の金属光沢、いわゆる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

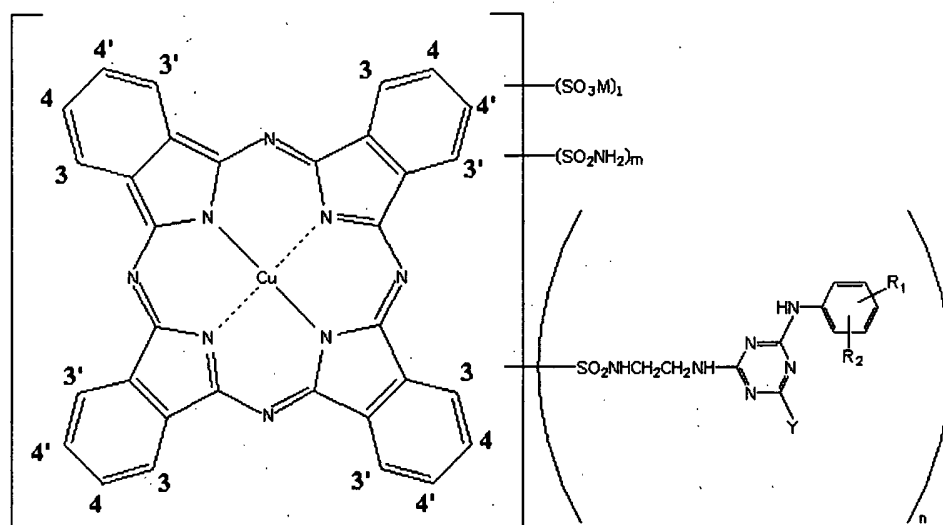
25

ト用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インクを用いた記録方法、記録ユニット、インクカートリッジ及びインクジェット記録装置を提供することにある。

- 5 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インクは、少なくとも、色材を含有するインクジェット用インクにおいて、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、更に、下記一般式（II）で表されるアミン化合物を含有することを特徴とする。

10 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。）
- 15

一般式 (I I)



(一般式 (I I) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、ヒドロキシ低級アルキル基、シクロヘキシル基、モノ又はジアルキルアミノアルキル基、シアノ低級アルキル基、置換されても良いフェニル基である(但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 の全てが水素原子となる場合を除く)。)

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インクであることを特徴とする。

本発明によれば、発色性に優れ、高い耐環境ガス性を有し、更に、耐ブロンズ性に優れた画像を与えるインクジェット用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を提供することができる。

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。

5 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 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。

10 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。

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

15 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。

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。

<インク>

20 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。

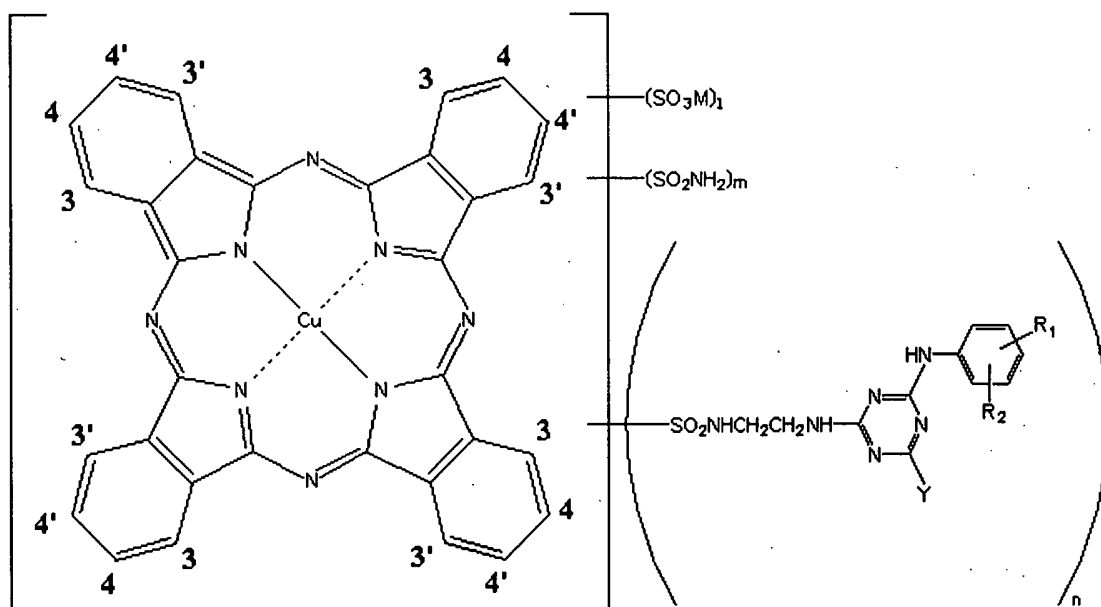
前記一般式（I）で表される化合物又はその塩の含有量（質量％）が、インク全質量に対して 3.0 質量％より多いインクでは、ブロンズが発生しやすい。特に d_{75} 値が 7.50 nm を超える場合に、ブロンズが顕著に発生する場合がある。又、前記一般式（I）で表される化合物又はその塩の含有量（質量％）が、インク全質量に対して 0.5 質量％を超えて 3.0 質量％未満であるインクでは特に d_{75} 値が 10.60 nm を超える場合にブロンズが発生する場合が

ある。本発明者らは、これらの課題を見出し、ブロンズ現象の発生を抑制することが必要であると認識し、本発明を為すに至った。

(色材)

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
5 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)

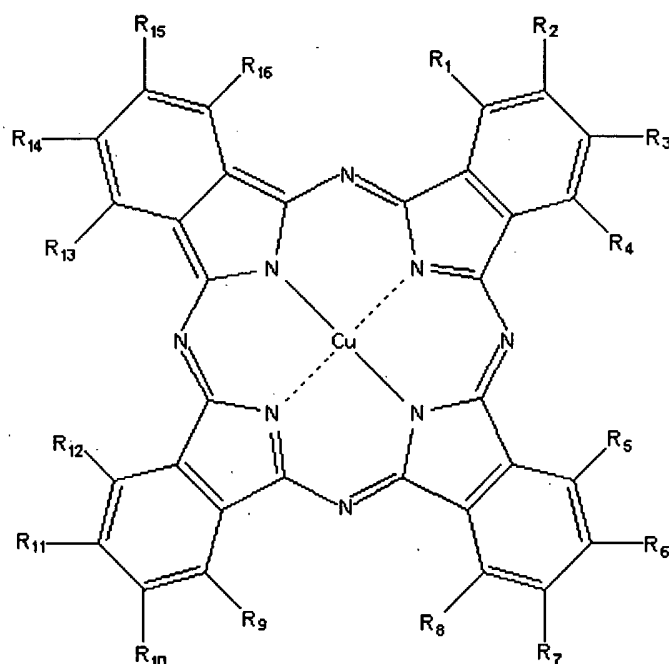


- 10 (一般式 (I) 中、Mはアルカリ金属又はアンモニウムであり、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素原子、スルホン酸基、カルボキシル基（但し、 R_1 、 R_2 が同時に水素原子となる場合を除く）であり、Yは塩素原子、ヒドロキシル基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基であり、 l 、 m 、 n はそれぞれ $l = 0 \sim 2$ 、 $m = 1 \sim 3$ 、 $n = 1 \sim 3$ （但し、 $l + m + n = 3 \sim 4$ ）であり、置換基の
15 置換位置は4位若しくは4'位である。）

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 V) 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 V)



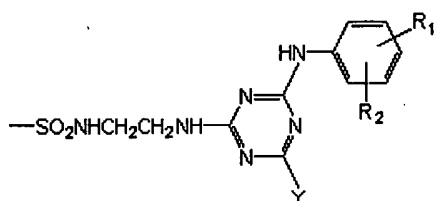
5

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 (I V) で表される基) を、一般式 (I) における4位及び4' 位 (一般式 (I I I) における R_2 、 R_3 、 R_6 、 R_7 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 、 R_{15}) に選択的に導入し、置換基数を3～4
10 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
15 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

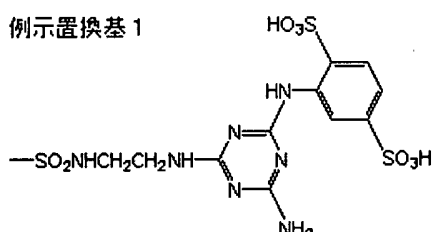
ルホン酸基をクロロスルホン酸基に変換した後、有機アミンの存在下でアミノ化剤を反応させて得られる。

一般式 (V)

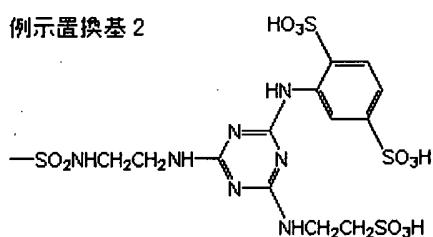


- 5 一般式 (V) で表される置換スルファモイル基の好ましい具体例を以下に示す。勿論、本発明に用いられる置換スルファモイル基は、これに限られるものではない。尚、一般式 (V) で表される置換スルファモイル基は、遊離酸の形で示す。

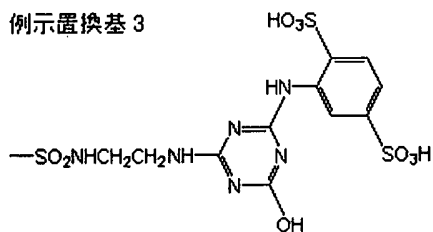
例示置換基 1



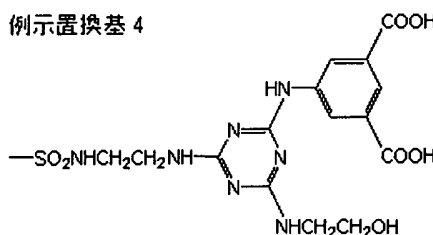
例示置換基 2



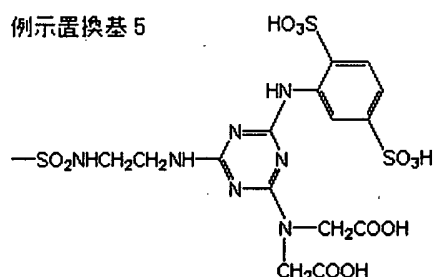
例示置換基 3



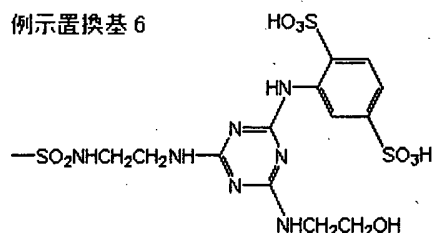
例示置換基 4



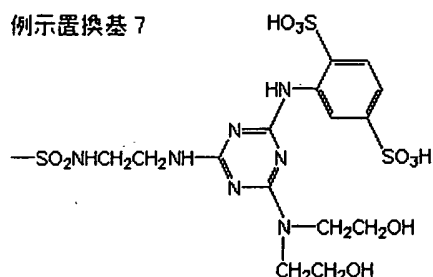
例示置換基 5



例示置換基 6

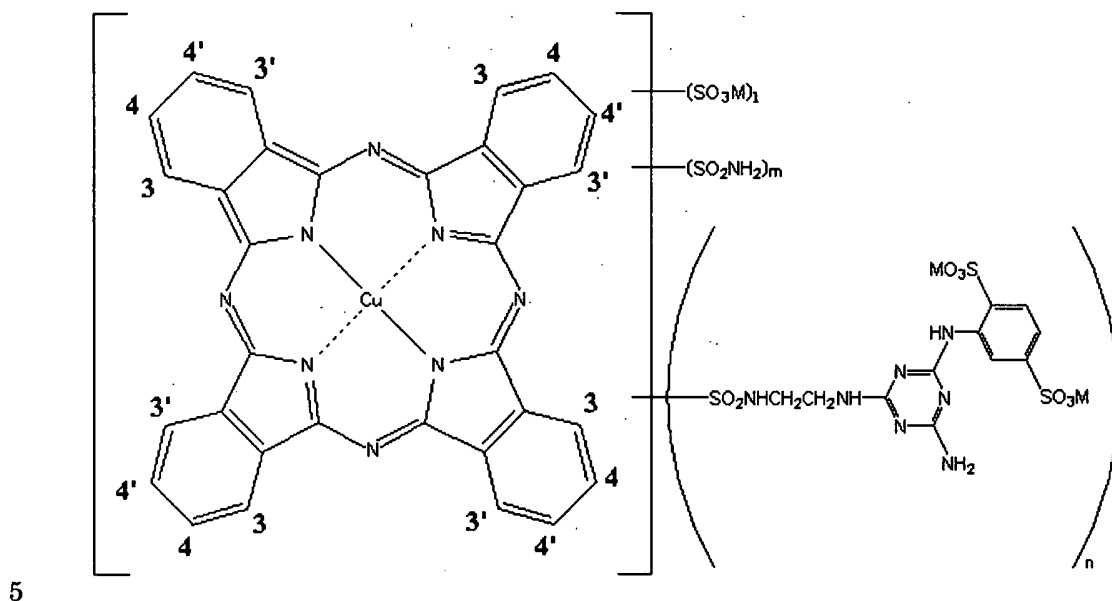


例示置換基 7



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 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 I)



(一般式 (I 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。)

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 (V) 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の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より、同一構造の化合物であっても、その特性が大きく異なることが確認されている。そして、その特性の 1 つに、色材自身の持つ凝集性の違いが挙げられる。

10

15

表 1

表1: 置換基数、置換基位置と異性体の種類 (l+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
	0	0	0	1	0	3
l,m,n=0,2,2	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
	0	0	0	2	2	0
	0	0	0	2	1	1
l,m,n=0,3,1	0	0	0	2	0	2
	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
	0	0	1	2	1	0
	0	0	0	3	0	1
l,m,n=1,1,2	0	0	0	3	1	0
	1	0	1	0	2	0
	1	0	1	0	1	1
	1	0	1	0	0	2
	1	0	0	1	2	0
	1	0	0	1	1	1
	1	0	0	1	0	2
	0	1	1	0	2	0
	0	1	1	0	1	1
	0	1	1	0	0	2
	0	1	0	1	2	0
	0	1	0	1	1	1
l,m,n=1,2,1	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
	1	0	0	2	1	0
	1	0	0	2	0	1
	0	1	2	0	1	0
	0	1	2	0	0	1
	0	1	1	1	1	0
	0	1	1	1	0	1
	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
	0	2	1	0	0	1
	0	2	0	1	1	0
	0	2	0	1	0	1

表 2

表2: 置換基数、置換基位置と異性体の種類 (l+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、キサンテン系等）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。

上述の知見に基づき、一般式(I)で表される化合物又はその塩の凝集性に着目して、本発明者らは鋭意検討を行った。その結果、一般式(I)で表され

る化合物又はその塩である色材の置換基の種類を変化させることで、色材の凝集性をコントロールし、更に、一般式 (I I) で表されるアミン化合物をインクに含有させることで、発色性に優れ、ブロンズ現象の発生を抑制することができ、且つ、耐環境ガス性を高める方法を見出し、本発明を為すに至った。

5 〔色材の凝集性の測定〕

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。

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こるため、得られた θ 値を用いて、粒子間の距離 d 値は、Bragg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。

20
$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad \text{式 (1)}$$

(式(1)中、 λ はX線の波長、 d は粒子間の距離、 θ は散乱角である。)

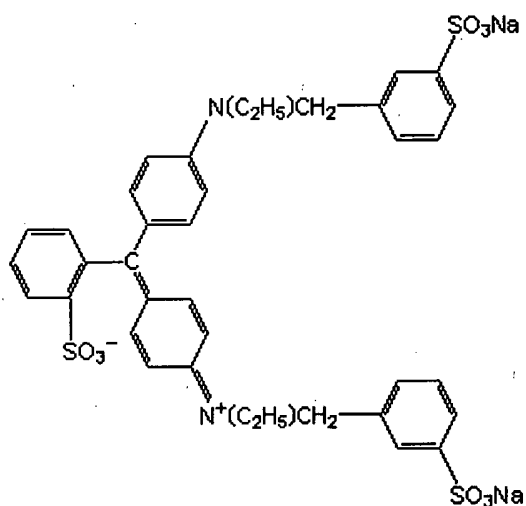
一般に、溶液中の粒子が規則正しく配列していない場合、散乱角プロファイルにはピークが発生しない。本発明において用いられる色材(フタロシアニン系色材)の水溶液の場合、 $2\theta = 0^\circ \sim 5^\circ$ の範囲に最大値を持つ強いピークが検出され、フタロシアニン系色材分子の凝集により形成される粒子(分子集

25

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

5 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)



10

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

15

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、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、大きい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ものと考えられる。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 2θ 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
5 ブロンズ現象との相関性が高いことが判明した。尚、 2θ 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。

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、凝集性をコントロールした色材を用いて、以下の実験を行った。前記色材を含有するインク
10 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 以上 10.60 nm 以下であり、色材の含有量（質量%）が、インク全質量に対して $3.0\text{ 質量\%}$ を超える際ブロンズ現象が発生する。又、前記 d_{75} 値が、 10.60 nm を超え、色材の含有量が $0.5\text{ 質量\%}$
15 を超える場合においてもブロンズ現象が発生する。

上記何れの場合においても、一般式 (II) で表されるアミン化合物をインクに含有させることで、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
20 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。本発明においては、色材の含有量（質量%）が、インク全質量に対して $0.5\text{ 質量\%}$ となるように純水を用いて希釈した、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、インクにおける色材の含有量が $0.5\text{ 質量\%}$ 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
25 が、 $1.15 \sim 1.30$ 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）

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

5 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（ λ_{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、 λ_{max} は低い傾向がある。従って d_{75} 値に相関する λ_{max} を用いて、色材の凝集性を評価することも可能である。この場合、純水を用いて2000倍に

- 10 希釈したインクにおける λ_{max} が612.0 nm未満であり、色材の含有量（質量%）がインク全質量に対して3.0質量%を超えると、ブロンズ現象が発生する。又、前記 λ_{max} が608.0 nm未満であり、色材の含有量が0.5質量%を超える場合、ブロンズ現象が発生する。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。

- 15 上記何れの場合においても、一般式（I I）で表されるアミン化合物をインクに含有させることで、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ことが見出された。

〔色材の検証方法〕

- 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（I I I）
20 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

（3）（1）のピークにおけるマススペクトルのM/Z（posi）

- 25 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 (r e t e n t i o n t i m e)、及び、ピークの最大吸収波長を測定する。

・カラム: Symmetry C18 2.1mm×150mm

・カラム温度: 40℃

5 ・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
10 対して、下記の条件でマスペクトルを測定し、M/Z (p o s i) を測定する。

・イオン化法

・ESI キャピラリ電圧 3.1kV

脱溶媒ガス 300℃

15 イオン源温度 120℃

・検出器 p o s i 40V 500-2000amu/0.9sec

例示化合物1に対しての保持時間、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ペクトルのピーク比は、色材における置換基の数、種類、及び置換位置が異なる異性体の混合比率によって異なるが、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
20

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

(一般式 (I I) で表されるアミン化合物)

- 5 本発明のインクには、下記一般式 (I I) で表されるアミン化合物を含有することが必須である。

一般式 (I I)



- (一般式 (I I) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、
10 ヒドロキシ低級アルキル基、シクロヘキシル基、モノ又はジアルキルアミノアルキル基、シアノ低級アルキル基、置換されても良いフェニル基である (但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 の全てが水素原子となる場合を除く)。)

- 前記一般式 (I I) で表されるアミン化合物をインクに含有させることで、特にブロンズ現象を抑制する効果が顕著に得られる。この理由は、インクが付
15 与された記録媒体上において、水溶性有機化合物の蒸発が起こる場合に、次のような現象が起こるためと考えられる。一般式 (I I) で表されるアミン化合物が存在すると、アミン化合物中の窒素原子の非共有電子対が、フタロシアニン系色材の一次的な凝集体と相互作用を起こす。アミン化合物が凝集体の周囲に存在すると立体障害が起こるため、二次的な凝集が起こりにくくなる。

- 20 アミン化合物と一次的な凝集体との相互作用は、非共有電子対を持つ窒素原子が一次的な凝集体に近づきやすいため、アミン化合物として一級アミンを用いた場合に最も効果的に起こり、次いで、二級アミン、三級アミンの順に効果が得られると考えられる。又、アミン化合物と一次的な凝集体が相互作用する

場合、アミン化合物の有機基が嵩高いと、一次的な凝集体同士が接近しにくい
ため、二次的な凝集は起こりにくいと考えられる。更に、アミン化合物が高沸
点、より好ましくは、常温で固体である場合、記録媒体上において有機化合物
が蒸発することなく、一次的な凝集体の近傍に留まりやすいため、二次的な凝
5 集が起こりにくい。

上述の知見に基づき、本発明者らが鋭意検討を行った結果、凝集性が高い性
質を有する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
の塩と、一般式 (I I) で表されるアミン化合物を組み合わせることで、
記録媒体上での色材の二次的な凝集を的確にコントロールし、ブロンズ現象の
10 発生を抑制することができ、高い耐環境ガス性を有することが見出された。

中でも特に、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンは、一級アミンであり、
嵩高いトリスヒドロキシメチル基をその分子構造内に有し、更に常温で固体で
ある。このため、上記で述べた観点から、一般式 (I) で表される化合物又は
その塩のブロンズ現象を非常に効果的に抑制することができる。

15 一般式 (I I) で表されるアミン化合物の含有量(質量%)は、インク全質
量に対して0.1質量%以上10.0質量%であることが好ましい。含有量が
この範囲より少ない場合は、ブロンズ防止効果が不十分となることがあり、含
有量がこの範囲より多い場合は、使用するインクジェット記録装置によっては、
吐出性の悪化が生じることがある。又、一般式 (I I) で表されるアミン化合
20 物の含有量(質量%)は、一般式 (I) で表される化合物又はその塩である色
材の含有量(質量%)に対して、5.0%以上であることが好ましい。含有量
の比が5.0%未満であると、ブロンズ現象の発生を抑制する効果が十分発揮
されない場合があるためである。又、一般式 (I I) で表されるアミン化合物
の含有量(質量%)は、一般式 (I) で表される化合物又はその塩である色材
25 の含有量(質量%)に対して、1000%以下であることが好ましい。含有量
の比が1000%を越えると、インクジェット記録装置によっては、吐出性が

悪化する場合があるためである。又、一般式 (I I) で表されるアミン化合物を過度に含有させると、ブロンズ現象の発生は抑制できるが、インクの粘度が高くなることがあるため、吐出性に影響を及ぼす場合がある。

(水性媒体)

- 5 本発明のインク組成物は、上記で述べた一般式 (I I) で表されるアミン化合物の他に、これらを添加することによる効果が得られ、且つ、本発明の目的効果を損なわない範囲で、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
10 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
15 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
20 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ような多価アルコール類；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-
25 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%以上90.0質量%以下、より好ましくは10.0質量%以上50.0質量%以下である。含有量がこの範囲より少ない場合は、インクジェット用インクとして用いた場合の吐出性等の信頼性が悪化することがあり、含有量がこの範囲より多い場合は、インクの粘度が上昇することによりインク供給不良が起きることがあるためである。

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%以上90.0質量%以下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の中でも、2-ピロリドン、ポリエチレングリコール（分子量200以上）、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抑制する効果があるため、好ましい。特に、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。

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%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、pH調整剤、界面活性剤、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
5 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。

一般式(I)で表される化合物又はその塩は、インクのpHが低い場合インクへの溶解度が低下し、凝集が起こりやすくなる。従って、インクのpHが高いと凝集が抑制され、ブロンズ現象が発生しにくくなる。このため、インクのpHは、6.0~11.0の範囲が好ましい。更には、ブロンズ現象を特に効果的に抑制するためには、インクのpHは、9.0以上であることが特に好ましい。
10

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特に制限はなく、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、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
15 挙げられる。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等のアルコールアミン化合物、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、ブロンズ現象の抑制にも効果があるため、特に好ましい。
20

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、 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
25

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ルホ琥珀酸ジオクチルスルホ琥珀酸塩等が挙げられる。

- 5 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
10 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
15 アリ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
20 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。

- 25 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、ハロアリルスルホン系、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
- 5 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。

- 10 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。
- 15 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、クレー、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
- 20 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ーブ
- 25 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る用いることができる。その他、添加剤を使用することもでき、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。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ナ水和物を挙げるることができる。



(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。 $m\text{H}_2\text{O}$ は、多くの場合 $m\text{H}_2\text{O}$ 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である為、 m は整数又は整数でない値を取ることもできる。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>

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
5 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
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、意匠性を持たす外装部から構成されている。
10 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。

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
15 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M
2041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M303
0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
20 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
(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
25 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
5 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。

(記録ヘッド構成)

15 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。

図7は、ヘッドカートリッジH1000に対し、インクタンクH1900を
20 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
25 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
0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
5 路形成部材H1600、フィルターH1700、シールゴムH1800等から
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
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
10 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。

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
15 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H
2000、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
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
20 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H2
300、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。

各ノズル列は、記録媒体の搬送方向に1200dpi（dot/inch；
25 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 μm^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、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。

5 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H1101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。

10 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
15 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
20 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
25 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、

5 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。

10 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
15 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
15 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
20 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
25 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事ができる。

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態をとるものであってもよい。

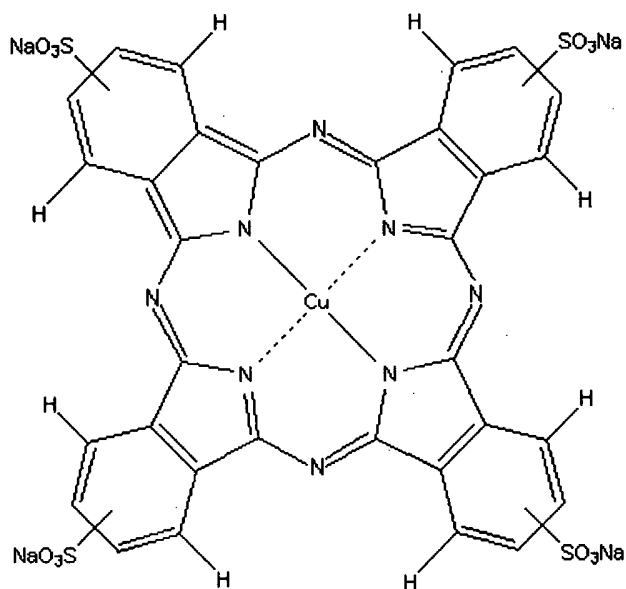
15 (実施例)

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」を意味する。

20 <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

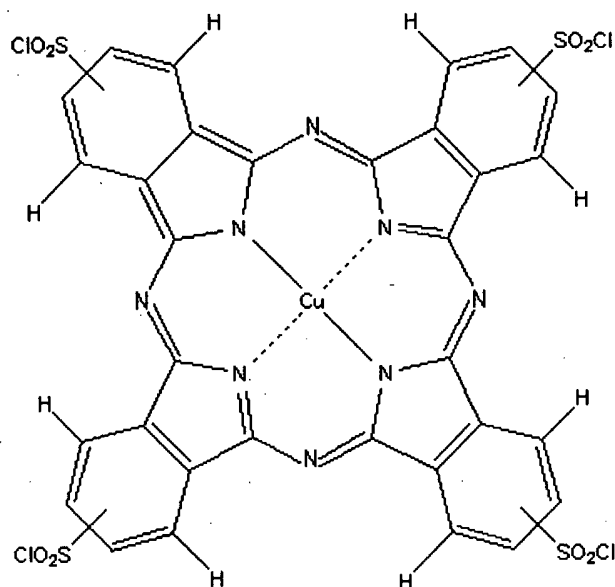
化合物（２）



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、
5 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
10 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

化合物 (3)

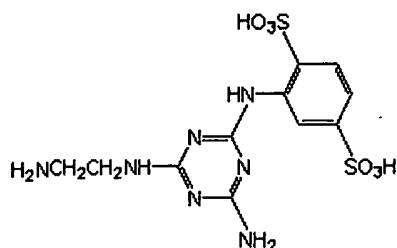


クロロスルホン酸中に、上記で得られた銅フタロシアニンテトラスルホン酸
 テトラナトリウム塩（化合物 (2)）を徐々に加え、更に、塩化チオニルを滴
 5 下し、反応を行った。その後、反応液を冷却し、析出した結晶を濾過し、銅フ
 タロシアニンテトラスルホン酸クロライドのウェットケーキを得た。

(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 5 位に置換したスルホン酸基である化合物である。

10 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
 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10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
 5 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～E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
 10 (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
 15 れる化合物であり、一般式(I)における置換基数の平均が $l = 0.9 \sim 1.4$ 、 $m = 1.6 \sim 2.1$ 、 $n = 2.0 \sim 2.5$ 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～Eを合成した。色材
 20 A～E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	0.9～1.4	1.6～2.1	2.0～2.5
B	0	1.5～2.0	2.0～2.5
C	0	1.4～2.4	1.6～2.6
D	0	1.5～2.5	1.5～2.5
E	0	2.5～3.0	0.5～1.0

＜耐ブロンズ性の評価＞

(1) インクの調製

下記表6及び表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 μ mのメンブランフィルターにて加圧濾過を行い、インク1～17を調製した。

表6

	インク								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
色材A	4.5	4.5							
色材B			3.1	3.1					
色材C					4.5	4.5			
色材D							0.6	0.6	2
色材E									
トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン		1.0		1.0		1.0		0.5	
グリセリン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10
エチレングリコール	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8
アセチレノールEH(*)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0
イオン交換水	76.7	75.7	78.1	77.1	76.7	75.7	80.6	80.1	78

(*) 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)

表7

	インク							
	10	11	12	13	14	15	16	17
色材A								
色材B								
色材C								
色材D	2.5	3.1	3.1	4.1	4.1	4.1		
色材E							0.6	0.6
トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン	1.0		1.0		0.8	1.5		1.2
グリセリン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
エチレングリコール	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
アセチレノールEH(*)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
イオン交換水	77.7	78.1	77.1	77.1	76.3	75.6	80.6	79.4

(*) 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) d_{75} 値の測定

インク 1～17 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。測定を行うのに当たっては、純水を用いて色材濃度がインク全質量に対して 0.5 質量%となるように希釈した、希釈インクを用いた。散乱角プロフ

5 ファイルの測定条件は以下に示す通りである。

・装置：Nano Viewer (理学製)

・X線源：Cu-K α

・出力：45 kV-60 mA

・実効焦点：0.3 mm ϕ +Confocal Max-Flux Mirr

10 or

・1st Slit：0.5 mm、2nd Slit：0.4 mm、3rd Slit：0.8 mm

・照射時間：240 min

・ビームストッパー：3.0 mm ϕ

15 ・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.) 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 2θ 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。

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

(4) 最大吸収波長 ($\lambda_{\max}$) の測定

インク 1～17 を、それぞれ純水で 2000 倍に希釈した後に、最大吸収波
25 長を測定した。結果を表 8 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
- 5 ・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
上記で得られたインク１～１７をそれぞれ搭載し、インクジェット用光沢メデ
10 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
せた13段階の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13段階の階調パターンにおいて、ブロンズ現象が
15 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。耐ブロン
20 ズ性の基準は以下の通りである。評価結果を表８に示す。

AA：ブロンズ現象が発生する印字dutyが、85％以上である。

A：ブロンズ現象が発生する印字dutyが、66％以上85％未満である。

B：ブロンズ現象が発生する印字dutyが、43％以上66％未満である。

C：ブロンズ現象が発生する印字dutyが、29％以上43％未満である。

25 D：ブロンズ現象が発生する印字dutyが、29％未満である。

表 8

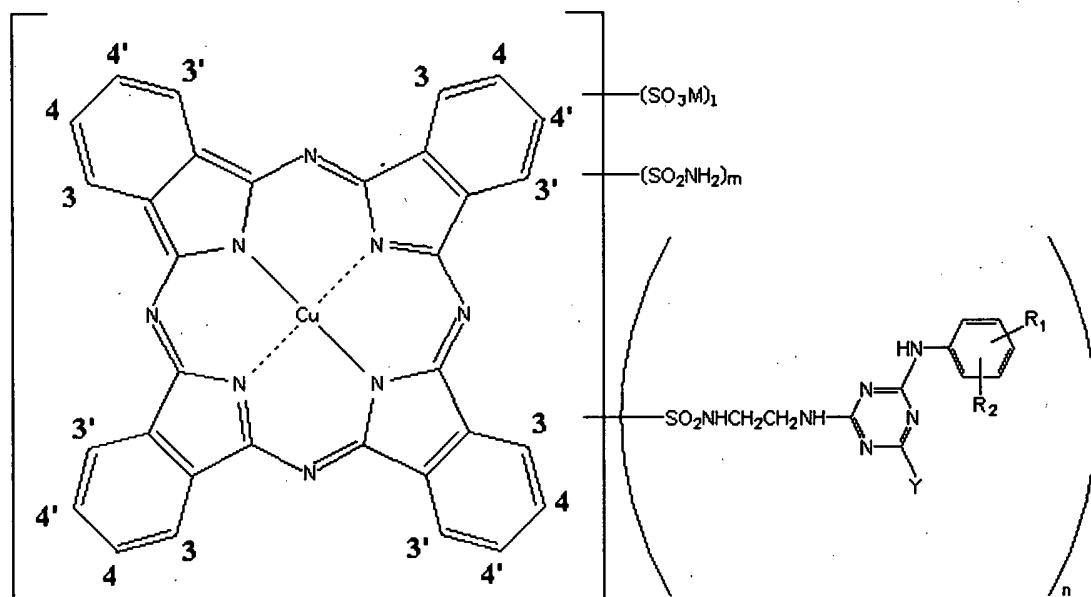
	インク	d ₇₅ 値 [nm]	最大吸収波長 λ max[nm]	耐ブロンズ性
実施例	2	7.54	611.4	AA
	4	9.07	610.2	AA
	6	10.55	608.4	AA
	8	10.62	607.8	AA
	10	10.62	607.8	AA
	12	10.62	607.8	AA
	14	10.62	607.8	A
	15	10.61	607.9	AA
	17	14.38	603.0	AA
比較例	1	7.55	611.3	B
	3	8.90	610.0	B
	5	10.58	608.2	C
	7	10.63	607.7	D
	9	10.63	607.7	D
	11	10.63	607.7	D
	13	10.63	607.7	D
	16	14.40	602.8	D

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2004-221831、及び2005年7月26日に
 5 出願された日本国特許出願番号第2005-216229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

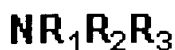
1. 少なくとも、色材を含有するインクジェット用インクにおいて、前記色材が、下記一般式（I）で表される化合物又はその塩であり、更に、下記一般式（II）で表されるアミン化合物を含有することを特徴とするインクジェット用インク。

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。）

15 一般式（II）



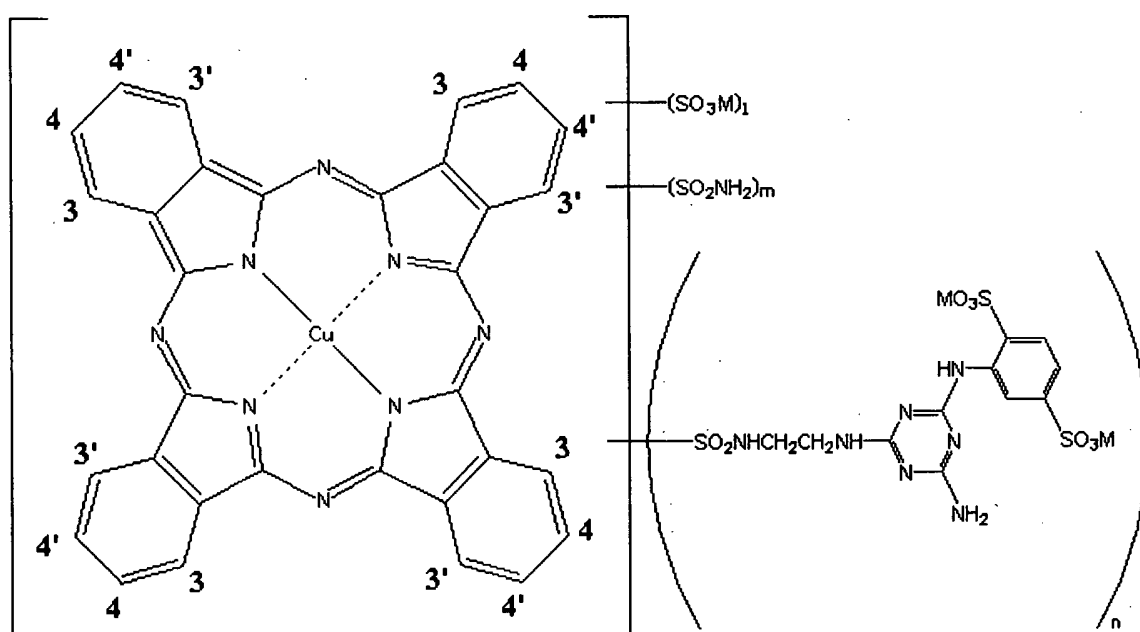
- （一般式（II）中、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、

ヒドロキシ低級アルキル基、シクロヘキシル基、モノ又はジアルキルアミノアルキル基、シアノ低級アルキル基、置換されても良いフェニル基である（但し、 R_1 、 R_2 、 R_3 の全てが水素原子となる場合を除く。）

2. 前記色材が、下記一般式（I I I）で表される化合物又はその塩である

5 請求項1に記載のインクジェット用インク。

一般式（I I I）



（一般式（I 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、 $l + m + n = 3 \sim$
10 4）であり、置換基の置換位置は4位若しくは4'位である。）

3. 前記一般式（I I）で表されるアミン化合物が、一級アミンである請求項1又は2に記載のインクジェット用インク。

4. 前記一般式（I I）で表されるアミン化合物が、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタンである請求項1～3の何れか1項に記載のインクジェット
15 用インク。

5. 前記色材の含有量（質量%）が、インク全質量に対して3.0質量%よ

り多く、

且つ、小角X線散乱法により得られた、前記インクジェット用インクの色材濃度が0.5質量%になるよう調製した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、7.50 nmを超える請求項1～4

5 の何れか1項に記載のインクジェット用インク。

6. 前記色材の含有量(質量%)が、インク全質量に対して3.0質量%より多く、

且つ、吸光度を測定して得られた、前記インクジェット用インクを2000倍に希釈したインクにおける最大吸収波長(λ_{max})が、608.0 nm以上

10 612.0 nm未満である請求項1～4の何れか1項に記載のインクジェット用インク。

7. 前記色材の含有量(質量%)が、インク全質量に対して0.5質量%を超えて3.0質量%未満であり、

且つ、小角X線散乱法により得られた、前記インクジェット用インクの色材濃

15 度が0.5質量%になるように調製した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、10.60 nmを超える請求項1～4の何れか1項に記載のインクジェット用インク。

8. 前記色材の含有量(質量%)が、インク全質量に対して0.5質量%を超えて3.0質量%未満であり、

20 且つ、吸光度を測定して得られた、前記インクジェット用インクを2000倍に希釈したインクにおける最大吸収波長(λ_{max})が、608.0 nm未満である請求項1～4の何れか1項に記載のインクジェット用インク。

9. 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1～8の何れか

25 1項に記載のインクジェット用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。

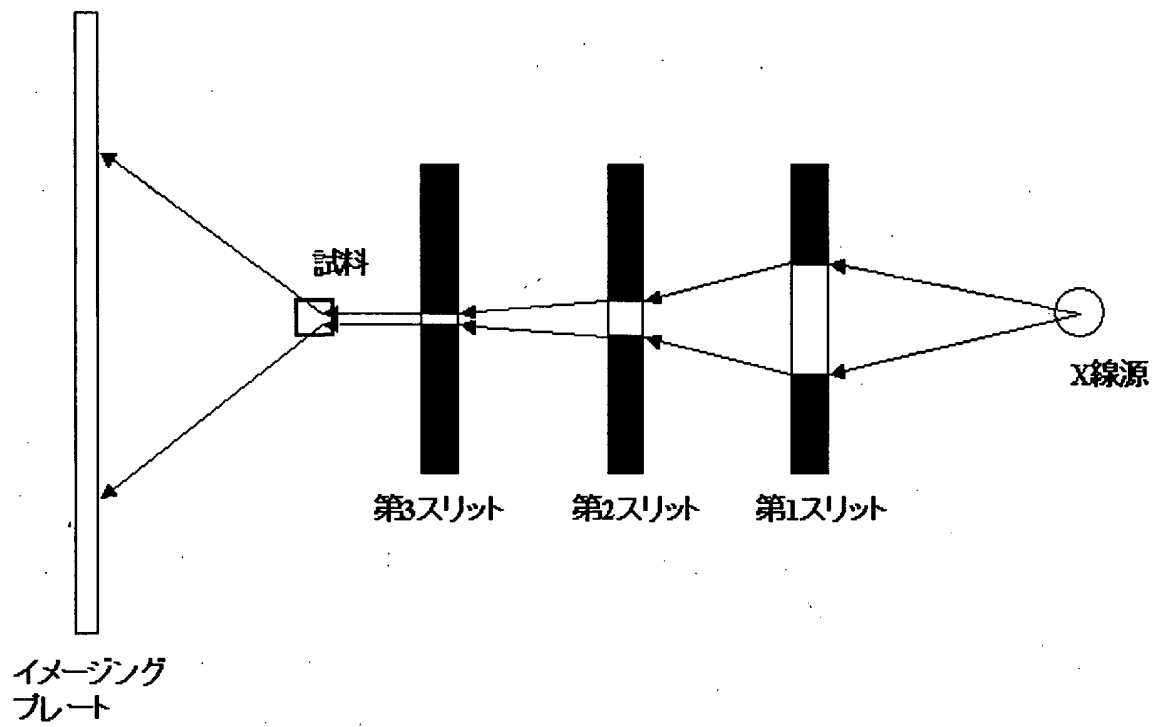
10. インクを収容するインク収容部を備えたインクカートリッジにおいて、前記インクが、請求項1～8の何れか1項に記載のインクジェット用インクであることを特徴とするインクカートリッジ。

5 11. 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1～8の何れか1項に記載のインクジェット用インクであることを特徴とする記録ユニット。

12. 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1～8の何れか1項に記載のインクジェット用インクであることを特徴とするイン
10 クジェット記録装置。

1/9

FIG. 1



2/9

FIG. 2

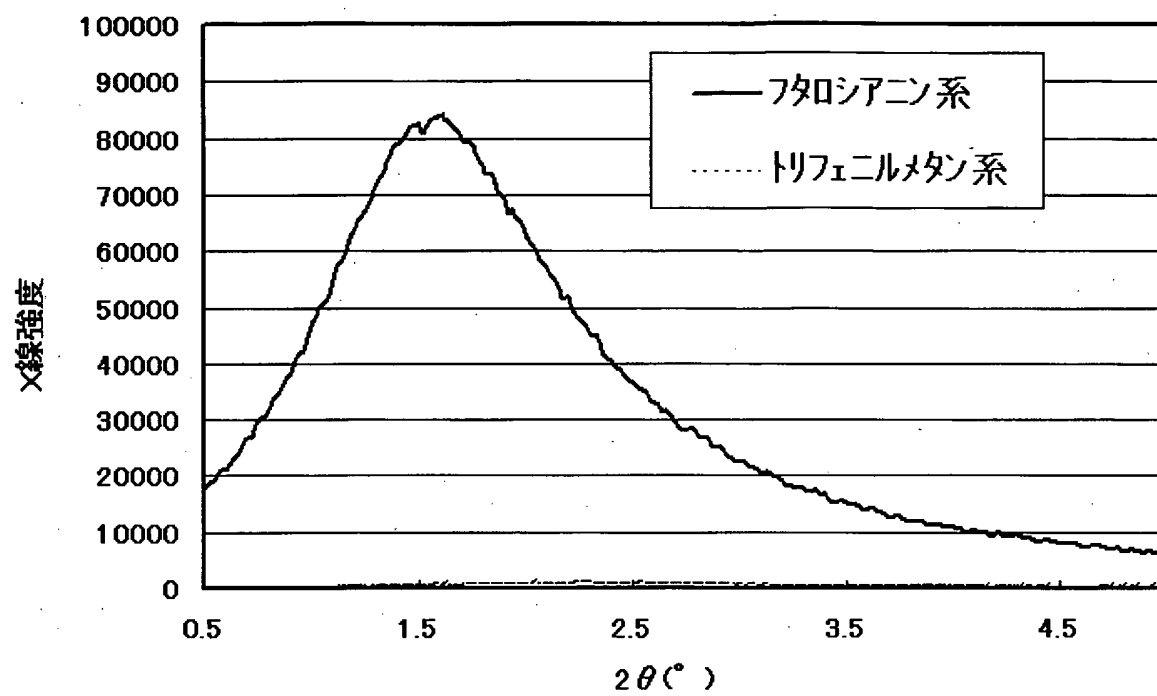


FIG. 3

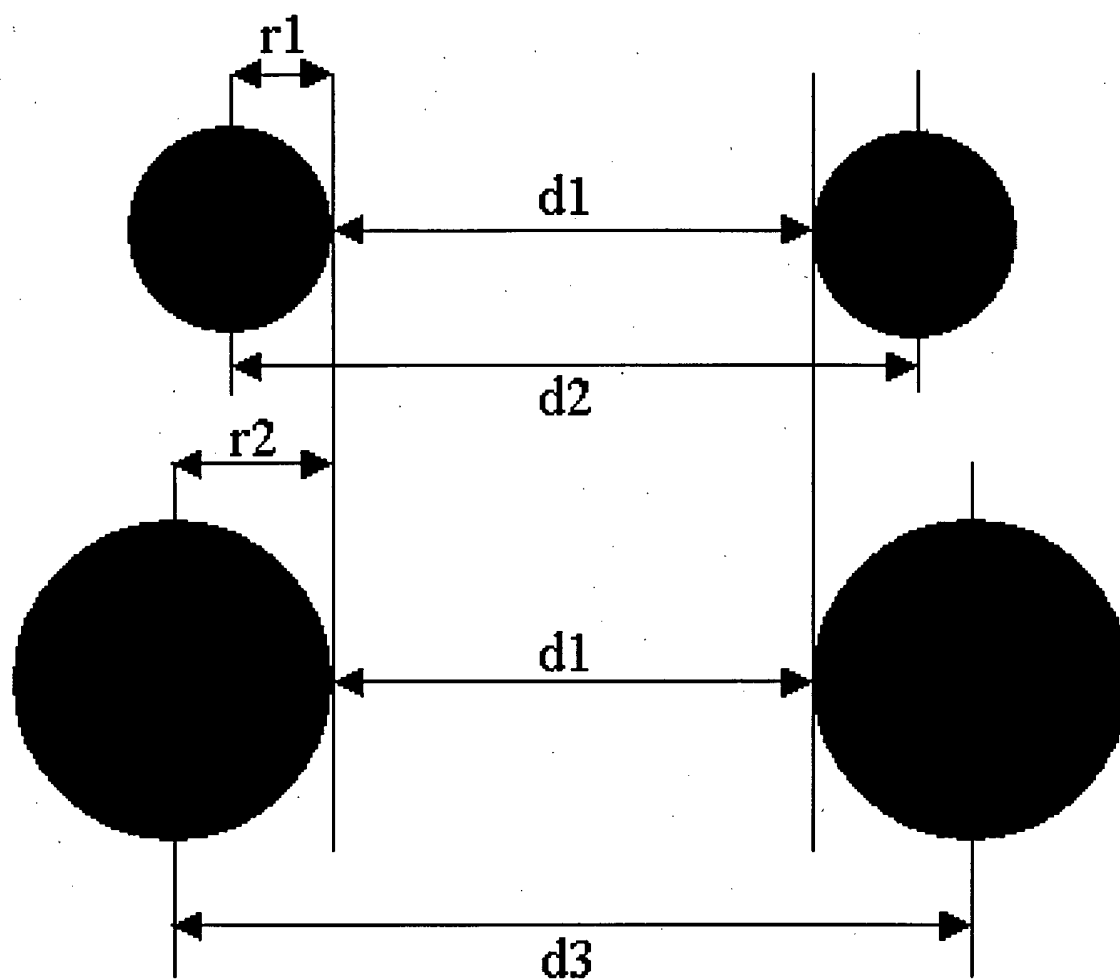


FIG. 4

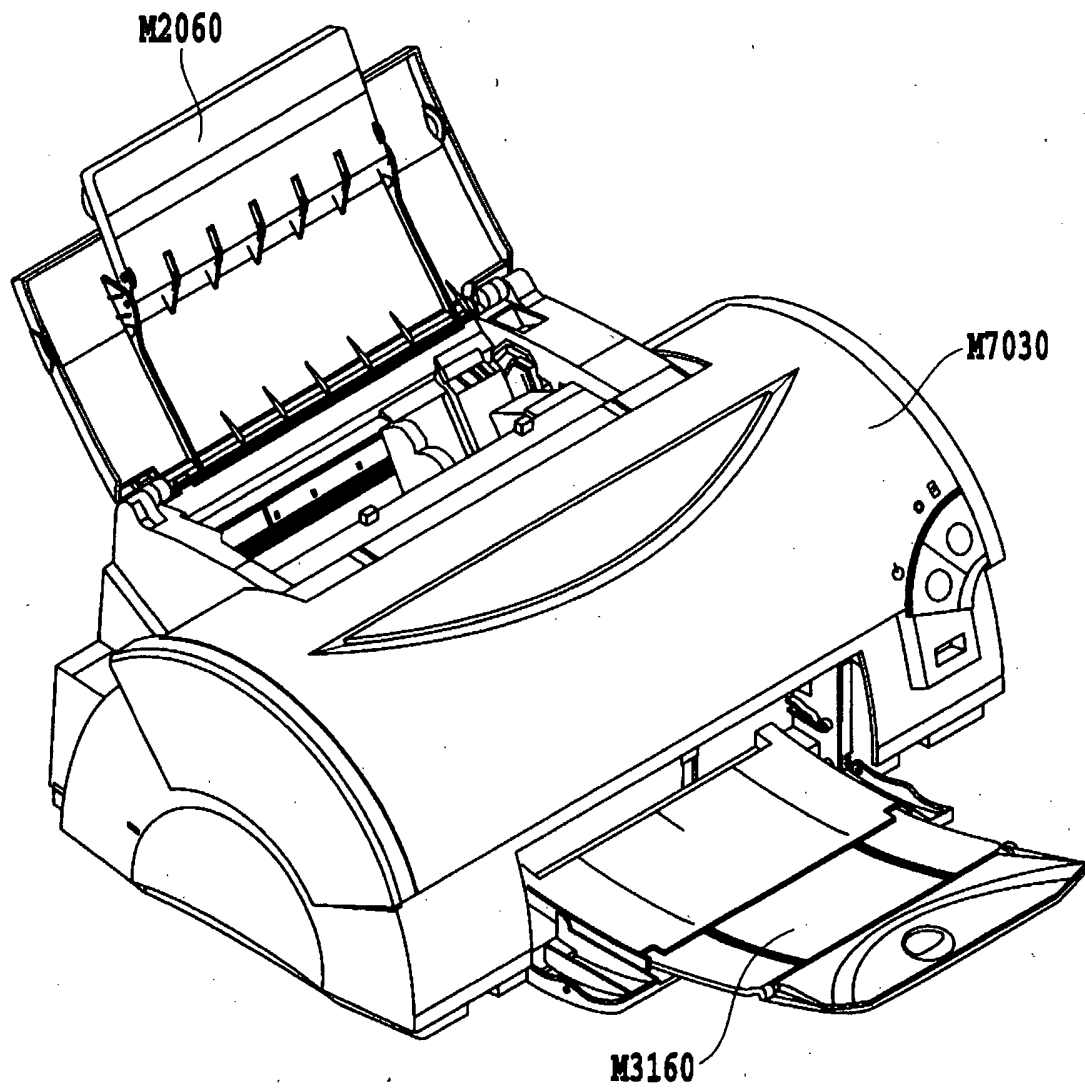


FIG. 5

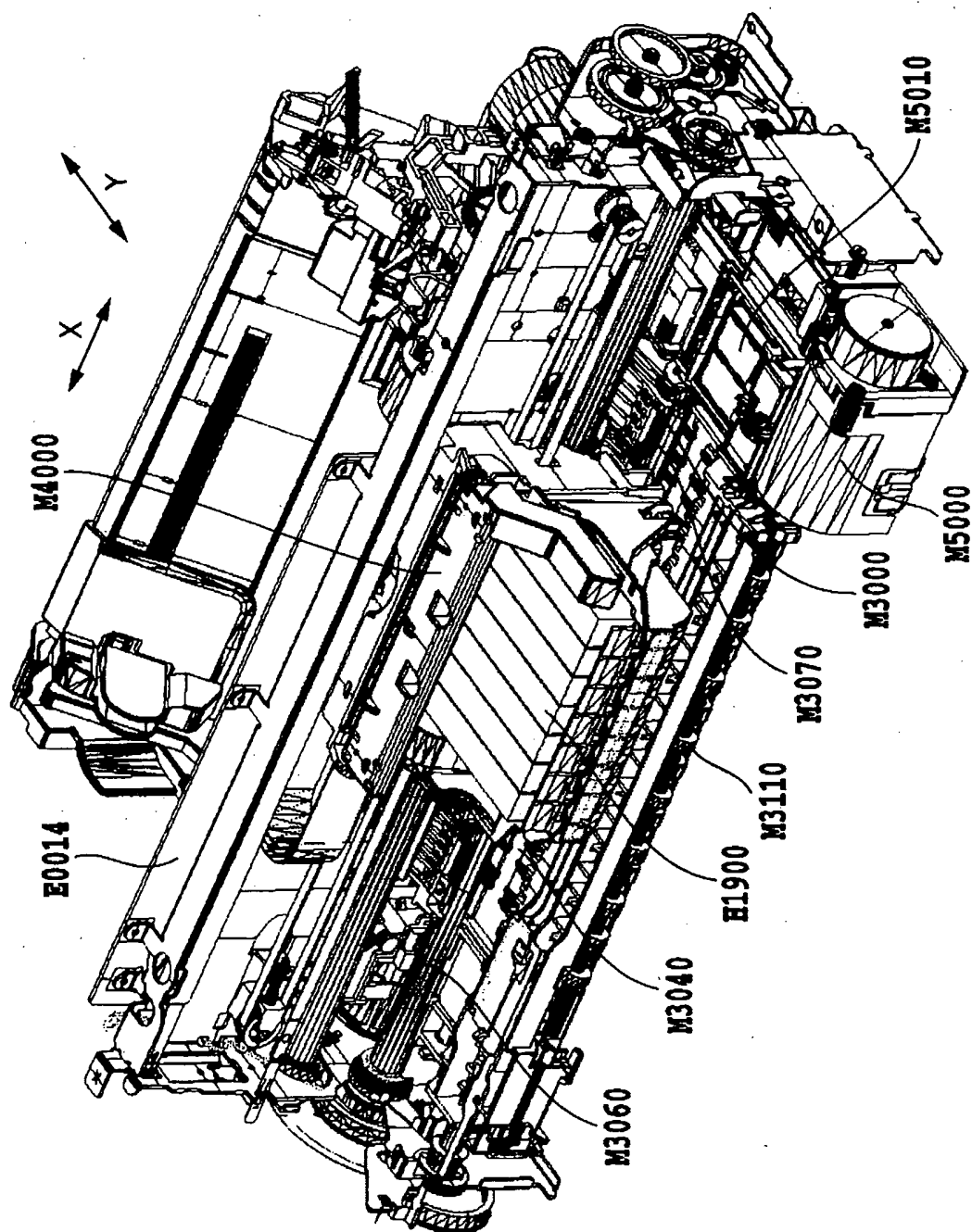
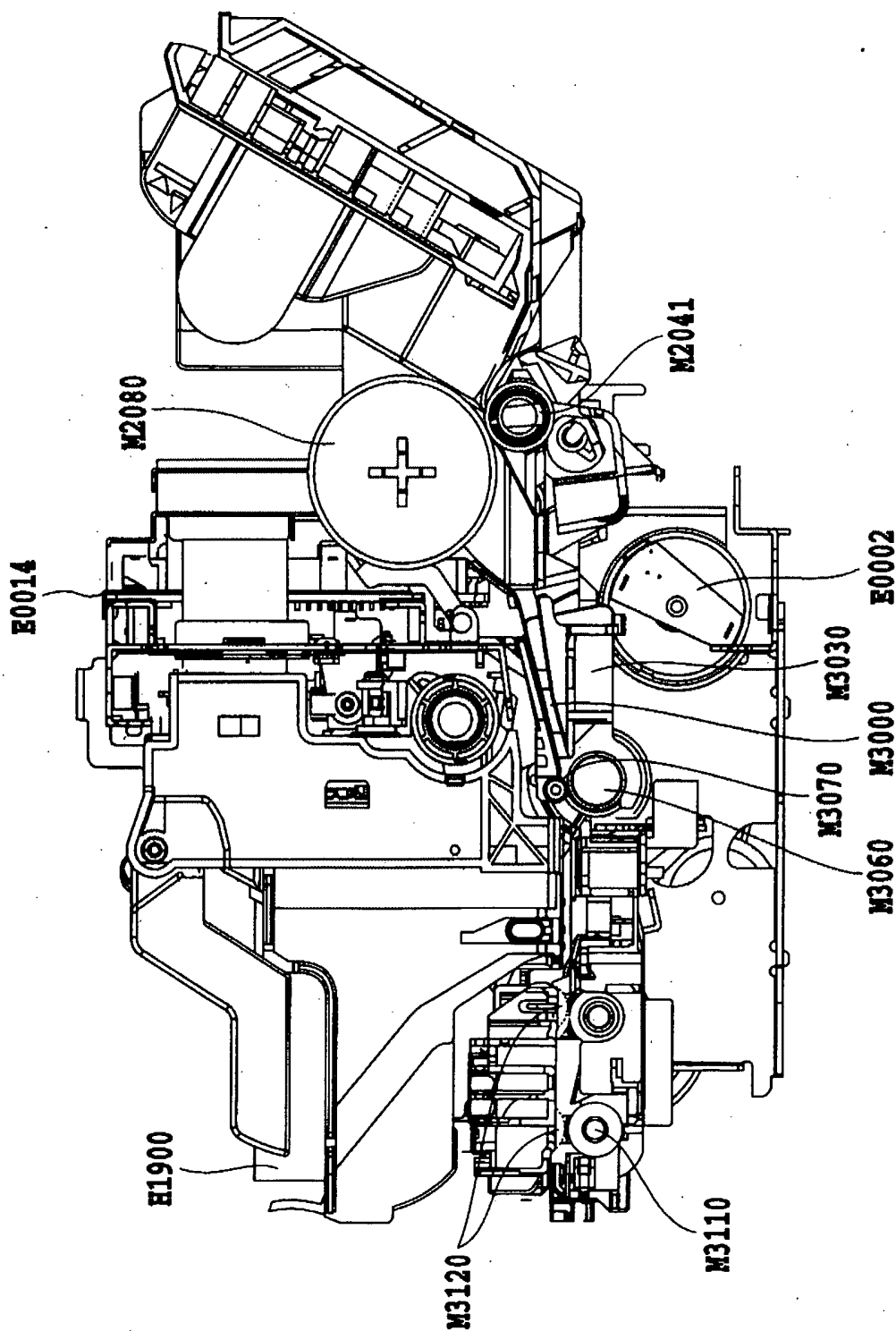


FIG. 6



7/9

FIG. 7

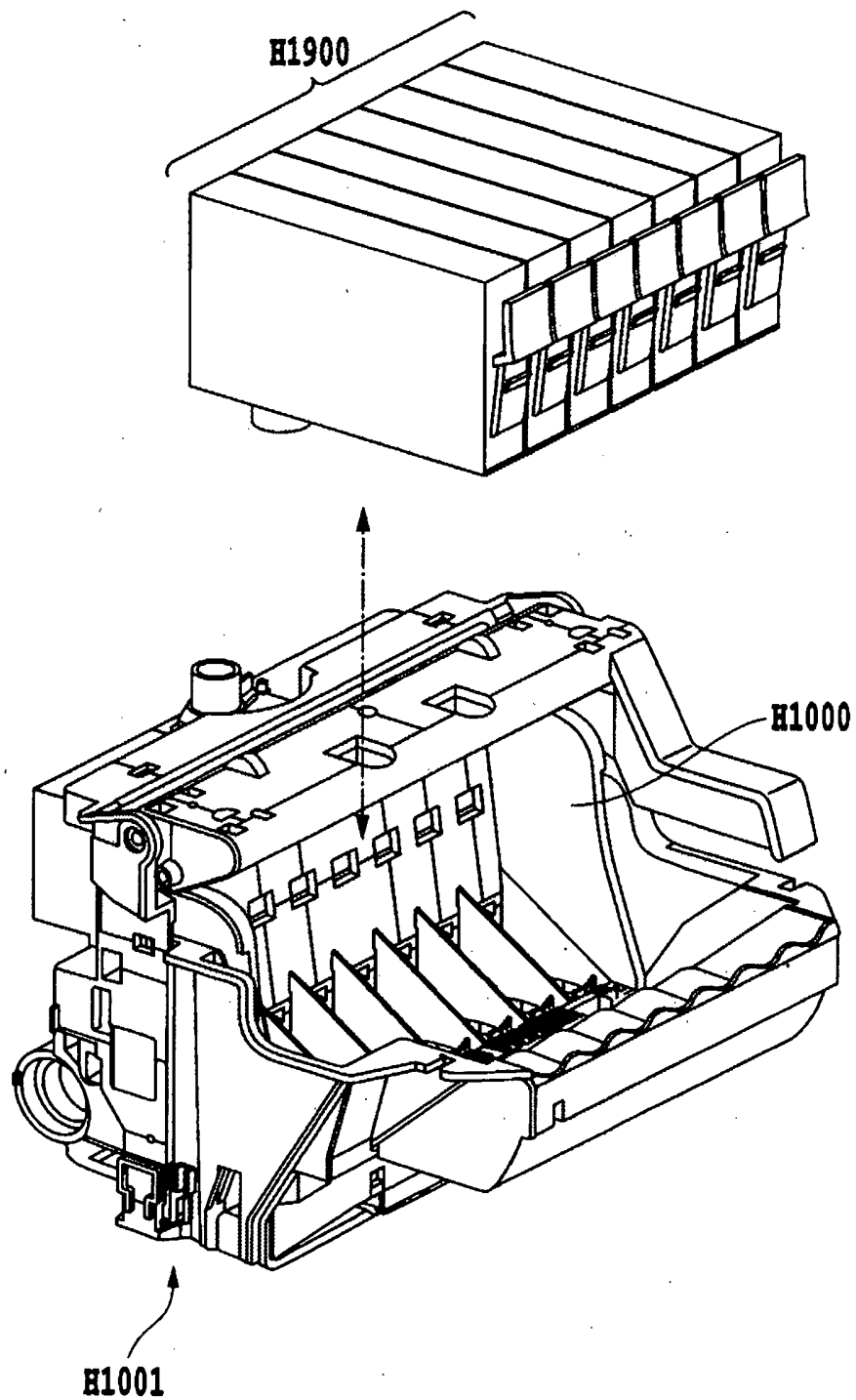


FIG. 8

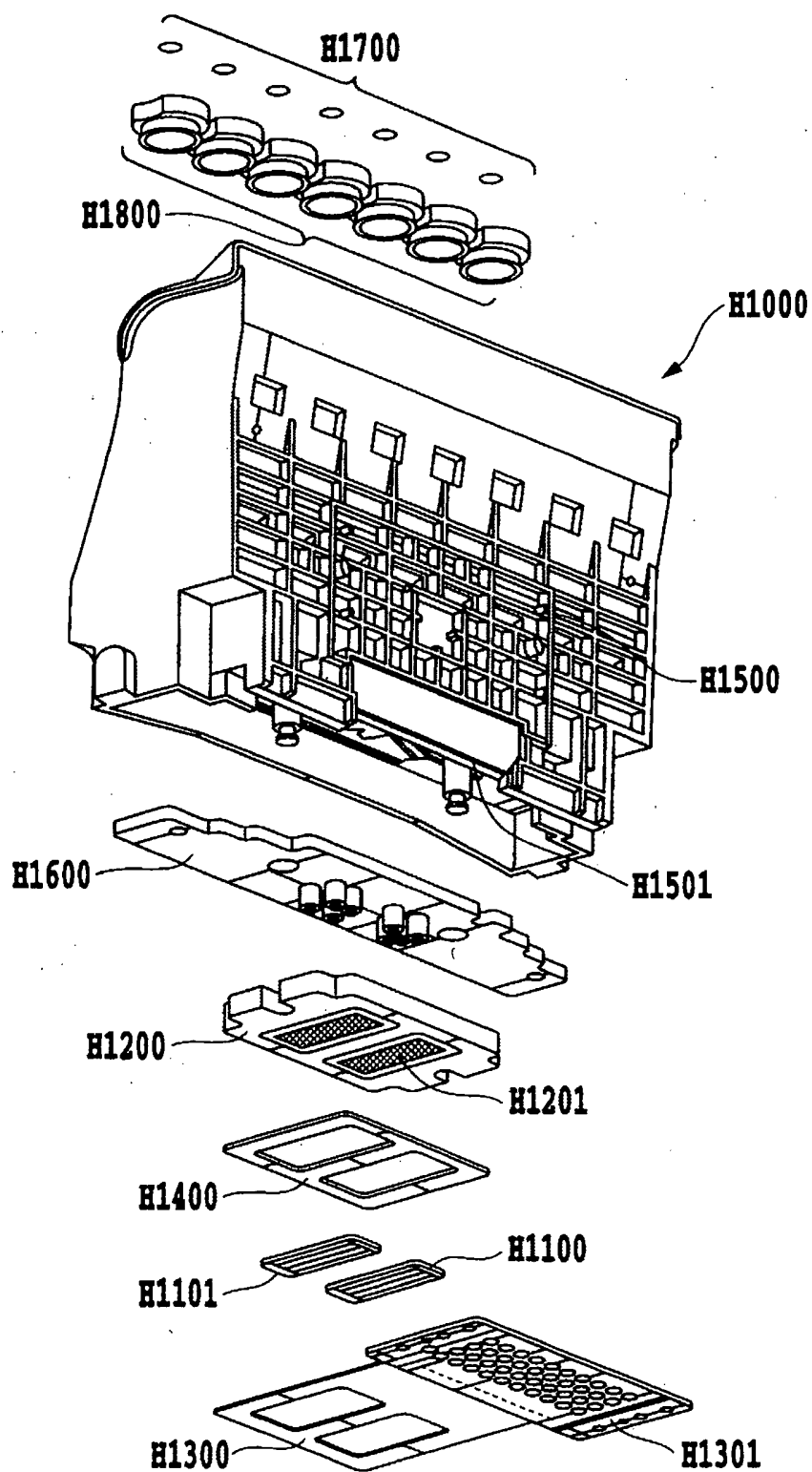
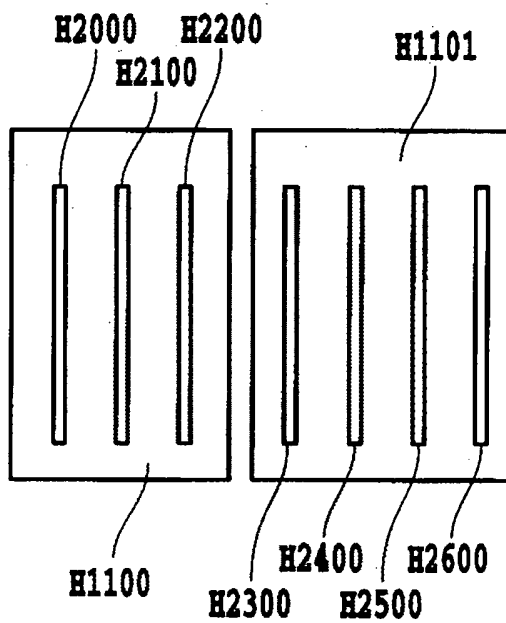


FIG. 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/00 (2006.01), **B41J2/01** (2006.01), **B41M5/00** (2006.01),
C09B47/26 (2006.01)

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 (2006.01), **B41J2/01** (2006.01), **B41M5/00** (2006.01),
C09B47/26 (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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

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]; examples (Family: none)	1-12
A	JP 2001-323196 A (Seiko Epson Corp.), 20 November, 2001 (20.11.01), Claims; Par. No. [0049] & EP 1132441 A1 & US 2002/005884 A1	1-12
A	JP 2003-238851 A (Seiko Epson Corp.), 27 August, 2003 (27.08.03), Claims; Par. No. [0110] (Family: none)	1-12

☒ 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
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/JP2005/014251

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 57-198758 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 06 December, 1982 (06.12.82), Claims; examples (Family: none)	1-12
A	JP 61-87759 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 06 May, 1986 (06.05.86), Claims; examples (Family: none)	1-12
A	DE 4119591 A1 (BASF AG), 17 December, 1992 (17.12.92), Beispiel 198 (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C09D11/00 (2006.01), B41J2/01 (2006.01), B41M5/00 (2006.01), C09B47/26 (2006.01)

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 (IPC))

Int.Cl.⁷ C09D11/00 (2006.01), B41J2/01 (2006.01), B41M5/00 (2006.01), C09B47/26 (2006.01)

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	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

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 (STN)
REGISTRY (STN)

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】、【実施例】等 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2001-323196 A (セイコーエプソン株式会社) 2001. 11. 20, 【特許請求の範囲】、【0049】 & EP 1132441 A1 & US 2002/005884 A1	1-12
A	JP 2003-238851 A (セイコーエプソン株式会社) 2003. 08. 27, 【特許請求の範囲】、【0110】 (ファミリーなし)	1-12

☒ 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
28.09.2005国際調査報告の発送日
25.10.2005

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
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)
菅原 洋平
電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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	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)	1-12
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)	1-12
A	DE 4119591 A1 (BASF AG) 1992. 12. 17, Beispiel 198 (ファミリー なし)	1-12