

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3715599号
(P3715599)

(45) 発行日 平成17年11月9日(2005. 11. 9)

(24) 登録日 平成17年9月2日(2005. 9. 2)

(51) Int. Cl.⁷B 4 1 M 5/00
B 4 1 J 2/01
C 0 9 D 11/00

F I

B 4 1 M 5/00 A
B 4 1 M 5/00 B
B 4 1 M 5/00 E
C 0 9 D 11/00
B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y

請求項の数 14 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2002-227705 (P2002-227705)
 (22) 出願日 平成14年8月5日(2002. 8. 5)
 (65) 公開番号 特開2003-175665 (P2003-175665A)
 (43) 公開日 平成15年6月24日(2003. 6. 24)
 審査請求日 平成14年11月6日(2002. 11. 6)
 (31) 優先権主張番号 09/923672
 (32) 優先日 平成13年8月6日(2001. 8. 6)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 398038580
 ヒューレット・パカード・カンパニー
 HEWLETT-PACKARD COMPANY
 アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアル
 ト ハノーバー・ストリート 3000
 (74) 代理人 100063897
 弁理士 古谷 馨
 (74) 代理人 100076680
 弁理士 溝部 孝彦
 (74) 代理人 100087642
 弁理士 古谷 聡
 (74) 代理人 100121061
 弁理士 西山 清春

最終頁に続く

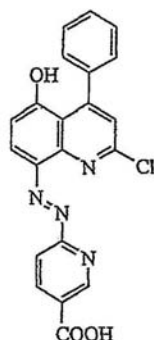
(54) 【発明の名称】 速乾性写真品質画像と無機多孔性媒体上への印刷方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) 無機多孔性媒体を準備すること、
 (b) インクビヒクルと、以下の構造の配位子

【化 1】



式 3

(2:1配位子/Ni)

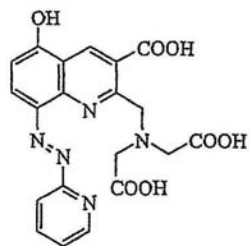
を有するニッケル金属染料〔前記配位子とニッケルとのモル比は2:1である〕とを含む水性インクジェットインクを準備すること、及び

(c) 前記水性インクジェットインクを前記無機多孔性媒体上へ噴射すること、を含む、写真品質画像を作り出す方法。

【請求項 2】

- (a) 無機多孔性媒体を準備すること、
 (b) インクビヒクルと、以下の構造の配位子

【化 2】



式 6

(1:1配位子/Ni)

10

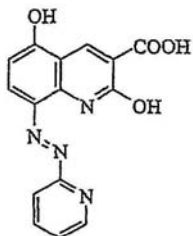
を有するニッケル金属染料〔前記配位子とニッケルとのモル比は 1 : 1 である〕とを含む水性インクジェットインクを準備すること、及び

- (c) 前記水性インクジェットインクを前記無機多孔性媒体上へ噴射すること、を含む、写真品質画像を作り出す方法。

【請求項 3】

- (a) 無機多孔性媒体を準備すること、
 (b) インクビヒクルと、以下の構造の配位子

【化 3】



式 7

(1:1配位子/Ni)

20

30

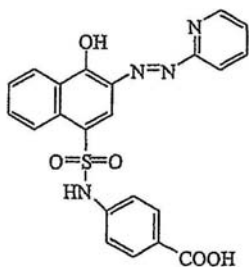
を有するニッケル金属染料〔前記配位子とニッケルとのモル比は 1 : 1 である〕とを含む水性インクジェットインクを準備すること、及び

- (c) 前記水性インクジェットインクを前記無機多孔性媒体上へ噴射すること、を含む、写真品質画像を作り出す方法。

【請求項 4】

- (a) 無機多孔性媒体を準備すること、
 (b) インクビヒクルと、以下の構造の配位子

【化 4】



式 8

(1:1配位子/Ni)

40

を有するニッケル金属染料〔前記配位子とニッケルとのモル比は 2 : 1 である〕とを含む水性インクジェットインクを準備すること、及び

- (c) 前記水性インクジェットインクを前記無機多孔性媒体上へ噴射すること、

50

を含む、写真品質画像を作り出す方法。

【請求項 5】

前記無機多孔性媒体が、シリカ、アルミナ及びそれらの組合せから成る群から選択される無機コーティングをその上に有する紙基体である、請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記無機多孔性媒体が、幅 5 ~ 30 nm の範囲にある孔径を有する、請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の方法。

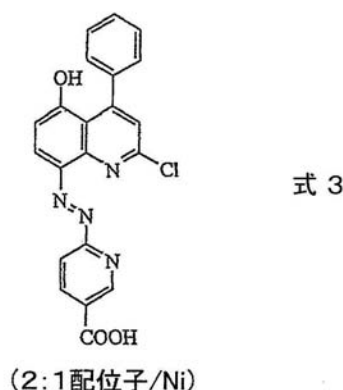
【請求項 7】

前記ニッケル金属染料が、0.1重量% ~ 10重量%の範囲で前記水性インクジェットインク中に存在する、請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の方法。 10

【請求項 8】

- (a) 無機多孔性媒体と、及び
(b) インクビヒクルと、以下の構造の配位子

【化 5】



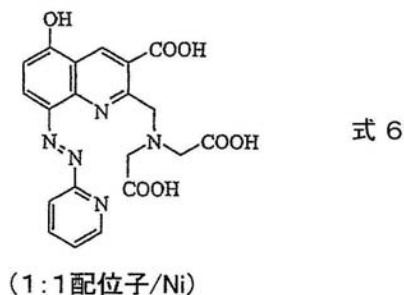
20

を有するニッケル金属染料〔前記配位子とニッケルとのモル比は 2 : 1 である〕とを含む水性インクジェットインクによって形成される前記無機多孔性媒体上の画像とを含む、写真品質画像。

【請求項 9】

- (a) 無機多孔性媒体と、及び
(b) インクビヒクルと、以下の構造の配位子

【化 6】



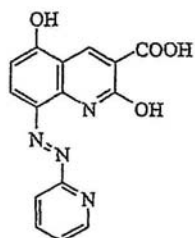
40

を有するニッケル金属染料〔前記配位子とニッケルとのモル比は 1 : 1 である〕とを含む水性インクジェットインクによって形成される前記無機多孔性媒体上の画像とを含む、写真品質画像。

【請求項 10】

- (a) 無機多孔性媒体と、及び
(b) インクビヒクルと、以下の構造の配位子

【化 7】



式 7

(1:1配位子/Ni)

10

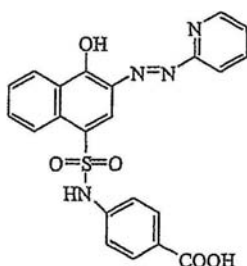
を有するニッケル金属染料〔前記配位子とニッケルとのモル比は2：1である〕とを含む水性インクジェットインクによって形成される前記無機多孔性媒体上の画像とを含む、写真品質画像。

【請求項 1 1】

(a) 無機多孔性媒体と、及び

(b) インクビヒクルと、以下の構造の配位子

【化 8】



式 8

(1:1配位子/Ni)

20

を有するニッケル金属染料〔前記配位子とニッケルとのモル比は2：1である〕とを含む水性インクジェットインクによって形成される前記無機多孔性媒体上の画像とを含む、写真品質画像。

【請求項 1 2】

30

前記無機多孔性媒体が、シリカ、アルミナ及びそれらの組合せから成る群から選択される無機コーティングをその上に有する紙基体である、請求項 8 ~ 1 1 の何れか 1 項に記載の画像。

【請求項 1 3】

前記無機多孔性媒体が、幅 5 ~ 30 nm の範囲にある孔径を有する、請求項 8 ~ 1 1 の何れか 1 項に記載の画像。

【請求項 1 4】

前記ニッケル金属染料が、0.1重量% ~ 10重量%の範囲で前記水性インクジェットインク中に存在する、請求項 8 ~ 1 1 の何れか 1 項に記載の画像。

【発明の詳細な説明】

40

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基体上、特に無機多孔性基体上に写真光沢画像及び写真品質画像を形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、コンピュータプリンタ技術は、各種媒体に極めて高解像度の画像を転写できるところまで発達した。ある 1 つの印刷方式は、デジタル信号にตอบสนองして表面上に液体インクの小滴を配置させることを含む。典型的には、印刷デバイスと表面の間の物理的接触が無い状態で、表面上に液体インクを配置させるか又は噴射させる。印刷表面上へインクを堆

50

積させる方法はシステムによって様々である。しかしながら、主要な2つの方法として、連続インク堆積とドロップオンデマンド型インク堆積がある。

【0003】

連続印刷システムに関しては、使用されるインクは、典型的に、メチルエチルケトン及びエタノールなどの溶媒ベースである。特に、連続印刷システムは、インク液滴のストリーム（流れ）がプリンタノズルによって射出され且つ方向付けられると作動する。インク液滴は、ノズルに近接した静電帯電デバイスの援助で、補足的に方向付けされる。もし、インクが所望の印刷表面上で使われない場合は、そのインクは後の使用のためにリサイクルされる。ドロップオンデマンド型の印刷システムに関しては、インクジェットインクは、典型的に、水及びグリコールをベースとするものである。本質的に、これらのシステムでは、インク液滴は、熱か又は圧力波によってノズルから送り出される。加えて、インク液滴の全てが印刷画像形成に使われ且つ必要時に射出される。

10

【0004】

インクジェット印刷が、種々の表面、特に紙上に対する、一般的な画像記録方法となったのにはいくつかの理由がある。それらいくつかの理由には、低騒音、高速記録の可能性、マルチカラー記録が含まれる。加えて、これらの利点は、使用者にとって比較的低価格で実現できる。しかしながら、インクジェット印刷において大きな改善がなされたとはいえず、この改善に伴って、インクジェット印刷に対する、例えば、より高速度、より高解像度、フルカラー画像形成等の要求も増大している。

【0005】

印刷表面又は基体と関連してプリンタインクを評価する時に考慮すべきいくつかの特性がある。そのような特性には、(a)表面上の画像のエッジ明瞭度と光学濃度、(b)基体上でのインクの乾燥時間、(c)基体への密着性、(d)インク液滴の狂いが無いこと、(e)全ドットが存在すること、(f)乾燥後の水及びその他の溶媒に対するインクの耐性、(g)長期保管安定性、及び(h)腐食又はノズル目詰まりの無い長期信頼性、が含まれる。上記の特性リストは達成する価値のある目標を与えるものであるが、上記特性の全てを満たすには困難がある。しばしば、上記特性の1つを満足させるためにあるインク成分を含有させると、別の特性を満たすことが妨げられる場合がある。従って、インクジェット印刷に使用される市販インクは、上記リストの要求全てを満たす上で少なくとも適当な答えを得る試みにおける折衷案を象徴するものである。

20

30

【0006】

インクジェット印刷に使用される用紙には、典型的に、高いインク吸収率を有するよう設計された、高品質、又は木材質の無い用紙が包含されている。これらの用紙は、インクジェットインクが容易に吸収され、且つ急速に乾燥されるため、インクジェット印刷用として機能的に十分である。しかし、前述の用紙では、しばしば、明確な、あるいはシャープな画像が得られない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

写真の場合のように、高い印刷品質と画像品質を得るために、水性インクで使える特殊な媒体が開発されている。例えば、種々の塗被紙（アート紙、コート紙、キャストコート紙等）が、紙基体の上に親水性バインダーと無機顔料を含む層をコーティングすることにより調製されている。さらに、紙又はその他の支持体が、例えば、透明又は不透明なプラスチックフィルム支持体上にインク吸収層をコーティングすることによって、記録用シートが調製されている。そのような特殊な媒体の一例としては、膨潤型のインク吸収層、例えばゼラチン、を利用するものがある。膨潤性媒体は、ある画像品質特性に関しては比較的良好な媒体を提供するが、欠点としては、膨潤性媒体が他の種類の媒体と比較して、より長い乾燥時間を要するという事実がある。さらに、いくつかのインクでは、膨潤性媒体の性能が、湿潤色相変化及び湿潤ブリードに関してはそれ程望ましいものではない。これらの制限のため、最小限の湿潤色相変化と湿潤ブリードだけを示す、速乾性の高品質画像を形成する方法を開発することが有益であろうということが認識された。

40

50

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、無機多孔性媒体上の写真品質画像、並びに、無機多孔性媒体上へ写真品質画像を作り出す方法に関する。本発明は、インクジェットインクの調合において、ある種のマゼンタ染料を単独で使用する場合に特に有用であるが、その他の染料を存在させて、純正なマゼンタカラー以外のインクジェットインクカラーを作り出すこともできる。

【 0 0 0 9 】

従って、速乾性の写真品質画像を作り出す方法が開示され、それらは、無機多孔性媒体を準備すること、ヘテロ環窒素が遷移金属に対してキレート化されるか又は錯化される、少なくとも1つの窒素含有ヘテロ環式環とアゾ結合とを有する金属染料を含む水性インクジェットインクを準備すること、及びその水性インクジェットインクを所定の画像の形で無機多孔性媒体上へ噴射することを含む。

10

【 0 0 1 0 】

加えて、無機多孔性媒体上の写真品質画像が開示され、当該媒体上の画像は、インクビヒクルと、ヘテロ環窒素が遷移金属にキレート化されるか又は錯化されるヘテロ環窒素及びアゾ結合を有する金属染料とを含む水性インクジェットインクによってもたらされる。

【 0 0 1 1 】

本発明の方法又は画像のいずれかについて、金属は、アゾ結合の窒素及び／又はアゾ結合を介してヘテロ環式窒素環に結合された基、例えば、ナフトール基又はキノリノール基、にキレート化されるか又は錯化されてもよい。さらに、本発明の諸特徴と諸利点は、以下の、実施例と関連して記載される説明から明らかになる。

20

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

本発明を開示、記述する前に理解されるべきは、本発明は、ここを開示される特定の処理ステップ並びに材料に限定されないということである。何故なら、これら処理ステップ並びに材料は、多少、変更され得るからである。また、理解されるべきは、ここで使用される用語は、特定の実施態様を専ら記述するだけの目的で用いられているということである。特許請求の範囲及びそれらに相当するものによってのみ、本発明の範囲が限定されることから、用語は限定を意図するものではない。

【 0 0 1 3 】

留意すべきは、この明細書及び特許請求の範囲中で使用される場合、用語中の名詞は、その内容が別途明確に指示されない限り、単数だけでなく複数の場合も包含するというものである。

30

【 0 0 1 4 】

本書で使用される時、「有効量」は、所望の効果を達成するのに十分な、物質又は剤の最小量を意味する。例えば、「インクビヒクル」の有効量は、機能的な性能と特性基準を満たすようなインクを作るために要する最小量である。

【 0 0 1 5 】

本書で使用される時、「インクビヒクル」は、本発明によって使用される染料がインクジェットインクの形で含まれているビヒクルを意味する。インクビヒクルは当分野では周知であり、本発明のインク組成物に対して様々なインクビヒクルを使用することができる。そのようなインク組成物は、制限されることなく、界面活性剤、溶媒、助溶媒、緩衝剤、殺生物剤、粘度調整剤及び水を含む、種々の異なる物質の混合物を含み得る。

40

【 0 0 1 6 】

「無機多孔性媒体」は、本発明のインクジェットインクを取り込むことのできる空隙及び／又は空洞を有する任意の実質的に無機質の媒体を意味する。インクが無機多孔性媒体上に印刷されると、インクが空隙を満たし、且つ最外側の表面が、触れるようになるまで、慣習的なあるいは膨潤性の媒体と比べてより急速に乾燥した状態になり得る。

【 0 0 1 7 】

「彩度」は、一旦、基体上に印刷されたインクジェットインクによって呈示される明るさ

50

を意味する。R.W.G. Hunt著の " The Reproduction of Colour "、第5版、第7章を参照されたい。

【0018】

「耐光性」は、インクジェットインクが、その彩度及びノ又は光学濃度、並びにその他の色相の諸性質を長時間にわたって保持する能力を意味する。

【0019】

これらの定義を考慮して、本発明は、多孔性シリカ媒体をはじめとする無機多孔性媒体上で良好に性能を発揮するインク系を使用して、高品質の画像を印刷するための組成物と方法に関する。好ましいインクジェットインクは、ヘテロ環窒素及びアゾ結合を有する金属染料の存在よりなる。金属染料において、ヘテロ環の窒素は、遷移金属を錯化又はキレート化するよう作用する。これら染料との使用に適した望ましい金属には、ニッケル、銅、鉄又はコバルト、並びにその他の遷移金属が包含される。

10

【0020】

具体的に、開示されるインクジェットインクを使用して速乾性の写真品質画像を作り出す方法は、無機多孔性媒体を準備すること、ヘテロ環窒素が遷移金属にキレート化されるか又は錯化される、少なくとも1つの窒素含有ヘテロ環式環及びアゾ結合を有する金属染料を含む水性インクジェットインクを準備すること、及びその水性インクジェットインクを無機多孔性媒体上へ噴射すること、を含む。

【0021】

加えて、開示されるシリカ基体を含む基体上の写真品質画像は、インクビヒクルと、ヘテロ環窒素が遷移金属にキレート化されるか又は錯化される、ヘテロ環窒素及びアゾ結合を有する金属染料とを含む水性インクジェットインクによって形成される。

20

【0022】

上記の組成物と方法の両方に関連して、1つの実施態様では、金属染料は、アゾ結合を介してキノリノール基に結合されたピリジン基を含む。そのような金属染料は、ジカルボキシレートの形体であってよい。別の実施態様においては、金属染料は、アゾ結合を介してナフタレン基に結合されたピリジン基を含んでよい。染料がどのような構造であろうと、ヘテロ環窒素に対するキレート化又は錯化に加えて、金属はアゾ結合の窒素及びノ又はアゾ結合を介して窒素含有ヘテロ環に結合された基、例えば、ナフトール基又はキノリノール基、に対してキレート化されるか又は錯化されてもよい。どのような染料が使用されようと、染料は、インクジェットインク中に任意の機能的量で存在していてよい。1つの実施態様では、その範囲は0.1重量% ~ 10重量%であり得る。

30

【0023】

無機多孔性媒体に関しては、無機物の多孔性物質を含むか又はそのような物質で被覆された任意の基体を使用することができる。例えば、多孔性シリカ又は多孔性アルミナ塗被紙を使用できる。そのような紙又は媒体では、孔径が幅約5 ~ 30 nmの範囲にあってよい。

【0024】

孔は、典型的には、空隙型のインク吸収性層の一部として設けられる。空隙はインクジェットインクを捕らえるように作用し、従って、媒体に関する欠点を有することなく、膨潤性基体の吸収特性が擬似される。例えば、空隙型媒体上に印刷後、インクは表面から引き離され、基体は、ほとんど即時に触れるようになるまで乾燥する。従って、膨潤性媒体と比較した場合、高インク密度領域での画像ビーディング作用が低減される。加えて、高密度領域における画像の劣化も小さくなる。そのような空隙型基体は、例えば、シリカ又はアルミナなどの無機質の材料で被覆された紙又はプラスチックを含み得る。任意に、ポリマーバインダーがさらに存在していてもよいが、ポリマーは無機多孔性媒体を作製する目的で存在させるものではない。

40

【0025】

多孔性シリカ媒体又は多孔性アルミナ媒体などの無機多孔性媒体に対して、ここで開示される調合物を利用することにより、退光耐性を保持することが実現できる。加えて、本

50

発明に従い、湿潤色相変化と湿潤ブリードも低減することができる。湿潤色相変化とは、印刷物（プリント）が湿潤状態で保管される場合に、経時によりカラー特性が画像上で変わり得ることである。湿潤ブリードとは、湿潤状態下において、印刷画像の境界が拡がって、印刷直後の画像の明確さがいずれも低下することである。従って、本発明のインク／無機多孔性媒体の組合せを利用することにより、良好な品質と優れた記録保存性を有する文書並びに画像の印刷が達成できる。

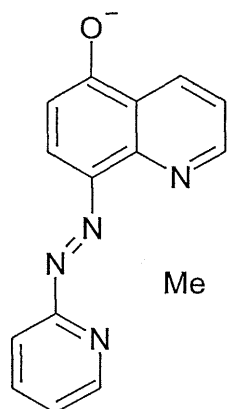
【 0 0 2 6 】

本発明で機能する好ましい金属染料には2つの種類があり、金属ピリジルアゾキノリノール(PAQ)染料と金属ピリジルアゾナフトール(PAN)染料の使用がある。代表的な構造を以下の式1及び式2に示す。

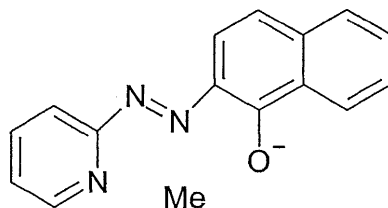
【 0 0 2 7 】

【 化 1 】

式 1



式 2



【 0 0 2 8 】

上記式1及び式2中、Meは、イオン結合、配位結合又は共有結合によってヘテロ環窒素、又はヘテロ環窒素及びアゾ結合に錯化又はキレート化される遷移金属である。これらの結合は、式1又は式2に具体的に描かれていない。何故なら、電子の多い配位子と求電子性遷移金属との間の結合、例えば、共有結合、イオン結合、結合、配位結合等、の正確な性質は、従来の配位子に対する金属の結合線では描くことができないためである。加えて、本発明の染料の機能を変更するために、配位子への任意の構造変化を提供することができる。

【 0 0 2 9 】

特に、米国特許第5,980,622号及び第6,001,161号（参考としてその全体が本明細書に組み入れられる）は、本発明で機能を有する上記式1及び式2の異形を開示している。例えば、米国特許第6,001,161号は、炭素数1～6の非置換アルキル基、炭素数6～10の置換又は非置換のアルキル基、炭素数6～10の置換又は非置換のアリール基、炭素数5～10の置換又は非置換ヘテロアリール基、ハロゲン、シアノ、ニトロ、炭素数1～6の置換又は非置換のアルコキシカルボニル基、炭素数1～6の置換又は非置換のアルコキシ基、ヒドロキシ、ポリオキシアルキレン基の炭素数2～20のアルキレンオキシド残基、カルボキシ又

10

20

30

40

50

はその塩、スルホ又はその塩、ホスホ又はその塩、カルバモイル基、炭素数 1 ~ 20 の置換又は非置換アルキル - カルバモイル基、アラルキル - カルバモイル基、アリール - カルバモイル基、ジアリール - カルバモイル基又はジアルキル - カルバモイル基、スルファモイル、炭素数 1 ~ 20 の置換又は非置換のアルキル - スルファモイル基、アラルキル - スルファモイル基、アリール - スルファモイル基、ジアリール - スルファモイル基又はジアルキル - スルファモイル基、アシルアミノ、スルホニルアミノ、アミノ、炭素数 1 ~ 20 の置換又は非置換アルキル - アミノ基、アラルキル - アミノ基、アリール - アミノ基、ジアリール - アミノ基又はジアルキル - アミノ基又は第四級アンモニウム基又はホスホニウム基、によって、適当な部位で変更され得る芳香環を教示している。さらに、米国特許第 5,980,622 号は、芳香構造の 1 つが、 SO_3M (ここで、M は正に荷電された部分)、又は $\text{SO}_2\text{NR}_4\text{R}_5$ (式中、 R_4 及び R_5 は、独立して、水素と疎水性油可溶化部分から成る群から選択されるか、又は R_4 は、水素と親水性水可溶化部分から成る群から選択され且つ R_5 は親水性水可溶化部分から成る群から選択される) で変更され得ることを教示している。

10

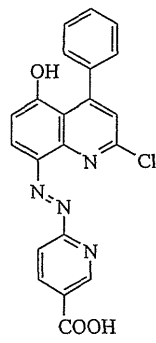
【 0 0 3 0 】

本発明において使用可能なピリジルアゾキノリノール(PAQ)染料及びピリジルアゾナフトール(PAN)染料であり、且つ上記式 1 及び式 2 で示された骨格構造の範囲内にある具体例を、以下の式 3 ~ 式 8 に示す。

【 0 0 3 1 】**【 化 2 】**

20

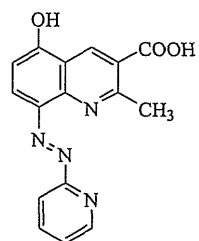
式 3



(2:1配位子/Ni)

10

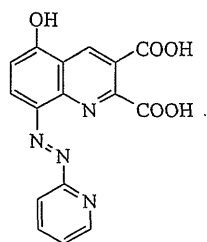
式 4



(2:1配位子/Ni)

20

式 5



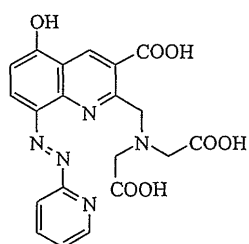
(2:1配位子/Ni)

30

【 0 0 3 2 】

【 化 3 】

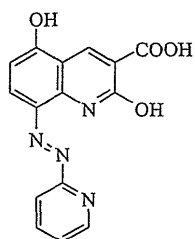
式 6



(1:1配位子/Ni)

10

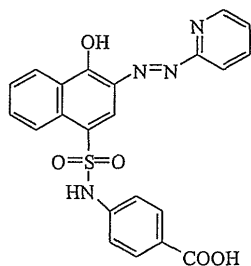
式 7



(1:1配位子/Ni)

20

式 8



(1:1配位子/Ni)

30

【0033】

上記式3～式8は、配位子だけが示された構造である。実際の染料構造は、配位子と、遷移金属、例えば、式3～式8に示されたようなニッケル(II)、とのキレート又は錯体である。しかし、ニッケル(II)は例としてのみ示される。遷移金属としてニッケル(II)を使用する時、表示される比はモル比、即ち、1:1 配位子/Ni及び2:1 配位子/Niである。さらに、PAQ/ニッケル(II)の例に関して、ニッケルイオンは、各配位子構造、即ち、アゾ窒素、ピリジン窒素及びキノリノール窒素(PAQ)の1つ、の上に存在する3個の窒素原子と配位するか又は錯体を形成するものと考えられる。1:1 配位子/Ni錯体に関しては、1個の配位子だけがニッケルイオンに結合される。従って、ペンダント配位部分の存在に依存して、ニッケル上の残余配位部位は3つまでである(ニッケル(II)が6個の可能配位数を有するため)。これらの非結合配位部位は、水で満たされる可能性が最も高いか、又は、式6のPAQの場合のように、窒素と側鎖上の2個のカルボキシル基がさらにニッケルイオンに結合することがある。2:1 配位子/Ni錯体に関しては、2個の分子がニッケルイオンに結合され得る。従って、ほとんどの場合、ニッケルイオンの配

40

50

位部位の全てが配位子で満たされる。

【0034】

注記として、いくつかの場合において、上述の2:1の染料を溶解させるために、10%~50%のNaOHなどの塩基性pH調整剤を用いてそのpHを11まで上げることができる。溶解後、そのpHを最終インク製品に適した8~9まで下げることができる。例えば、0.1~1NのHClなどの酸性pH調整剤を用いてもよい。

【0035】

【実施例】

以下の例は、現在最も良く知られている、本発明の実施態様を説明する。しかしながら、本発明の範囲内にあるその他の実施態様も実施できる。

10

【0036】

例1 PAQ染料ベースのインクジェットインク

ピリジルアゾキノリノール(PAQ)染料をベースとした5種類のインクジェットインクを調製した。調製したインクの各々は、10重量%の1,5ペンタンジオール、5重量%の2-ピロリドン、1.5重量%のTERGITOL(商標)15-S-7、0.5重量%のTERGITOL(商標)15-S-5、81.5重量%の水及び1.5重量%のPAQ染料を含んでいた。従って、5つの各インクジェットインクにおける唯一の差異は、使用のために選択されたPAQ染料であった。具体的には、使用されたPAQ染料は、式3、式4、式5、式6及び式7に示されたものであり、それぞれが、キレート化又は錯化されたニッケル(II)遷移金属イオンを有していた。

【0037】

20

例2 PAN染料ベースのインクジェットインク

ピリジルアゾナフトール(PAN)染料をベースとした3種類のインクジェットインクを調製した。調製したインクの各々は、10重量%の1,5ペンタンジオール、5重量%の2-ピロリドン、1.5重量%のTERGITOL(商標)15-S-7、0.5重量%のTERGITOL(商標)15-S-5、を含んでいた。残りの2つの成分は、式8のPANと水であった。第1のインクは、71重量%の水と2重量%のPAN染料を含有していた。第2のインクは、82重量%の水と1重量%のPAN染料を含有していた。第3のインクは、82.5重量%の水及び0.5重量%のPAN染料を含有していた。調製したインクのPAN染料の各々は、ニッケル(II)イオンで金属化した。

【0038】

例3 耐光性の比較

30

上記PAQ染料ベースのインクジェットインクの中の2つと、PAN染料ベースのインクジェットインク3つを使って、耐光性又は染料損失の比較を行った。これらの染料ベースのインクジェットインクを、市販のマゼンタ染料ベースのインクジェットインク(Hewlett-Packard HP970C Magenta)と、それぞれを無機多孔性媒体(Hewlett-Packard Part No.: C6765 A)上に印刷した後、比較した。表1に挙げた値は、Atlas HPUV退色試験機中で約70キロルクスの白色蛍光灯に露光した時に生ずる25%の染料損失に要する算出時間(年)を表す。データは、典型的な屋内オフィス露光の1年を、450 lux/12h日(1971 Klux-hr)であると想定して、加速化条件下で集めた。

【0039】

【表1】

40

表1

染料ベースのインクジェットインク	無機多孔性媒体 (年数)
HP970C マゼンタ	1.9
1. 5%式3のPAQ含有インク	1.5
1. 5%式5のPAQ含有インク	2.0
0. 5%式8のPAN含有インク	3.9
1. 0%式8のPAN含有インク	4.0
2. 0%式8のPAN含有インク	4.5

【0040】

表1から分かるように、PAN染料ベースのインクジェットインクの耐光性は、試験された標準のマゼンタ染料ベースのインクと比較して改善されている。試験された2つの特定のPAQ染料ベースのインクジェットインクは、耐光性に関して、HP970C染料ベースのインクに匹敵し得ることが示された。

【0041】

例4 湿潤ブリード及び湿潤色相変化の比較

例1に記載の2つの染料ベースのインクジェットインク（それぞれ、1.5重量%の式3のPAQ及び1.5重量%の式5のPAQ）と、例2に記載の3つの染料ベースのインクジェットインク（それぞれ、0.5重量%の式8のPAN、1.0重量%の式8のPAN、及び2.0重量%の式8のPAN）を、湿潤ブリード及び湿潤色相変化について、HP970Cマゼンタインクと比較した。比較には、無機多孔性媒体(Hewlett-Packard Part No.: C6765A)と、膨潤性媒体(Hewlett-Packard Part No.: C6831A)の両方を使用した。

【0042】

湿潤ブリード試験及び湿潤色相変化試験は、上述のインクを無機多孔性媒体と膨潤性媒体の両用紙上に、約 10.16×10^{-4} m（約40ミル）のライン太さで印刷して行った。その用紙を35%、80%の相対湿度の環境に4日間放置した。

【0043】

湿潤ブリードに関連するデータを、以下の表2に示す（各紙基体について表示されたデータは、この例で上述の条件を与えられた後の、ライン幅の増大を示している）。

【0044】

【表2】

10

20

30

表2

湿潤ブリードのデータ

染料ベースのインクジェットインク	膨潤性媒体. (ミル)	多孔性媒体. (ミル)
HP970C マゼンタ	10.1	3.6
1. 5%式3のPAQ含有インク	1.4	0.0
1. 5%式5のPAQ含有インク	0.3	1.4
0. 5%式8のPAN含有インク	0.3	0.0
1. 0%式8のPAN含有インク	0.3	0.3
2. 0%式8のPAN含有インク	0.4	0.1

【 0 0 4 5 】

表から分かるように、一般に、湿潤ブリードに関しては、式5のPAQを除いて、無機多孔性媒体が、膨潤性媒体と同等もしくはより優れた性能を示し、且つ、全ての場合において、PAQ染料及びPAN染料は、HP970Cマゼンタ染料の性能より優れていた。

【 0 0 4 6 】

湿潤色相変化は又、 L^* 、 a^* 、 b^* の座標システムを利用して測定した。R.W.G. Hunt著の "The Reproduction of Color"、第5版、第7章を参照のこと。このシステムは、色空間におけるベクトルとして、明るさ、色相又は彩度を定量化するための1方法を代表する。各彩度ベクトルの大きさは、色の明るさ、あるいは強度を示す。白と黒には彩度が無い。以下の表3のデータは、後に略述する手順に従って得られた。最初に、初期の L^* 、 a^* 、 b^* の指示値を、多孔性及び膨潤性の両用紙に対して、10段階くさび光学濃度勾配（0%～100%）の各段階について測定した。この例において先に特定した条件下で4日間放置後、最終の指示値を測定した。以下の数式9を用いて、初期の指示値と最終の指示値の差、Eを計算した。

【 0 0 4 7 】

$$E=[(L_i^*-L_f^*)^2+(a_i^*-a_f^*)^2+(b_i^*-b_f^*)^2]^{1/2} \quad \text{数式 9}$$

【 0 0 4 8 】

上式において、「i」は初期の指示値であり、「f」は最終指示値である。湿潤色相変化に関するデータを以下の表3に示す。

【 0 0 4 9 】

【表3】

表3

湿潤色相変化

染料ベースのインクジェットインク	膨潤性媒体 (ΔE)	多孔性媒体 (ΔE)
HP970C マゼンタ	17.9	12.6
1. 5%式3のPAQ含有インク	21.5	13.2
1. 5%式5のPAQ含有インク	1.7	8.1
0. 5%式8のPAN含有インク	1.7	1.9
1. 0%式8のPAN含有インク	3.1	3.5
2. 0%式8のPAN含有インク	10.7	7.4

【0050】

表から分かるように、概して無機多孔性媒体は、ほとんどの場合において膨潤性媒体に匹敵し、又いくつかの場合では、より良好であった。さらに、ほとんどの場合において、PAQ染料及びPAN染料は、無機多孔性媒体上のHP970Cマゼンタの性能より優れていた。

【0051】

ある一定の好ましい実施態様を参照して本発明を説明してきたが、様々な修正、変更、省略及び置換は本発明の精神から逸脱することなく成し得るということは、当業者には明らかであろう。そのため、本発明は特許請求の範囲によってのみ限定されるものとする。

【0052】

以下に、本発明の好ましい実施の態様を要約して示す。

1. (a) 無機多孔性媒体を準備すること、
(b) インクビヒクルと、ヘテロ環窒素が遷移金属にキレート化されるか又は錯化される、少なくとも1つの窒素含有ヘテロ環式環とアゾ結合を有する有効量の金属染料とを含む水性インクジェットインクを準備すること、及び
(c) 前記水性インクジェットインクを無機多孔性媒体上へ噴射すること、を含む、インクジェットインクで写真品質の画像を作り出す方法。
2. 前記金属染料が、アゾ結合を介してキノリノール基に結合されたピリジン基を含む、上記1に記載の方法。
3. 前記金属染料が、ジカルボキシレートの形体である、上記2に記載の方法。
4. 前記金属染料が、アゾ結合を介してナフタレン基に結合されたピリジン基を含む、上記1に記載の方法。
5. 前記無機多孔性媒体が、シリカ、アルミナ及びそれらの組合せから成る群から選択される無機コーティングをその上に有する紙基体である、上記1に記載の方法。
6. 前記無機多孔性媒体が、幅約5～30nmの範囲にある孔径を有する、上記1に記載の方法。
7. 前記遷移金属が、ニッケル、銅、鉄、コバルト及びそれらの組合せから成る群から選択される、上記1に記載の方法。
8. 前記金属染料が、0.1重量%～10重量%の範囲で前記水性インクジェットインク中に存在する、上記1に記載の方法。
9. 前記金属染料が、遷移金属に対する配位子が1：1であるモル比を有する、上記1に記載の方法。
10. 前記金属染料が、遷移金属に対する配位子が2：1であるモル比を有する、上記1に記載の方法。
11. (a) 無機多孔性媒体と、及び

10

20

30

40

50

(b) インクビヒクルと、ヘテロ環窒素が遷移金属にキレート化されるか又は錯化される窒素含有ヘテロ環式環とアゾ結合を有する金属染料とを含む水性インクジェットインクによって形成される前記無機多孔性媒体上の画像とを含む、媒体上の写真品質画像。

12. 前記金属染料が、アゾ結合を介してキノリノール基に結合されたピリジン基を含む、上記11に記載の画像。

13. 前記金属染料が、ジカルボキシレートの形体である、上記12に記載の画像。

14. 前記金属染料が、アゾ結合を介してナフトール基に結合されたピリジン基を含む、上記11に記載の画像。

15. 前記無機多孔性媒体が、シリカ、アルミナ及びそれらの組合せから成る群から選択される無機コーティングをその上に有する紙基体である、上記11に記載の画像。 10

16. 前記無機多孔性媒体が、幅約5～30nmの範囲にある孔径を有する、上記11に記載の画像。

17. 前記遷移金属が、ニッケル、銅、鉄、コバルト及びそれらの組合せから成る群から選択される、上記11に記載の画像。

18. 前記金属染料が、0.1重量%～10重量%の範囲で前記水性インクジェットインク中に存在する、上記11に記載の画像。

19. 前記金属染料が、遷移金属に対する配位子が1：1であるモル比を有する、上記11に記載の画像。

20. 前記金属染料が、遷移金属に対する配位子が2：1であるモル比を有する、上記11に記載の画像。 20

【0053】

【発明の効果】

本発明によれば、無機多孔性媒体上へ、速乾性の写真光沢画像及び写真品質画像を印刷することのできるインクジェットインク組成物及びそのような画像を形成する方法が達成される。

フロントページの続き

- (72)発明者 ラリー・エイ・ディアドルフ
アメリカ合衆国オレゴン州97330, コーバリス, ノースイースト・クリステン・プレイス・1
009
- (72)発明者 ボル・ジウン・ニウ
アメリカ合衆国カリフォルニア州92128, サンディエゴ, アспен・ビュー・ドライブ・11
805
- (72)発明者 ゲーリー・ダブリュー・バイヤーズ
アメリカ合衆国カリフォルニア州92084, ピスタ, カンパネロ・アベニュー・2615

審査官 川村 大輔

- (56)参考文献 特開平09-277693(JP, A)
特開平11-140367(JP, A)
特開2000-160079(JP, A)
特開2001-115075(JP, A)
特開2002-265809(JP, A)
特開2002-080765(JP, A)
特開2000-160079(JP, A)
特開2002-348511(JP, A)
特開昭58-209741(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
B41M 5/00
CAPLUS(STN)
REGISTRY(STN)