(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3991376号

(P3991376)

(45)発行日　平成19年10月17日(2007.10.17)　(24)登録日　平成19年8月3日(2007.8.3)

(51)Int.Cl.		F I		
B41M 5/00	(2006.01)	B41M	5/00	E
C09D 11/02	(2006.01)	C09D	11/02	

請求項の数 3　(全 27 頁)

(21)出願番号	特願平8-338200
(22)出願日	平成8年12月18日(1996.12.18)
(65)公開番号	特開平9-286167
(43)公開日	平成9年11月4日(1997.11.4)
審査請求日	平成14年3月22日(2002.3.22)
(31)優先権主張番号	特願平8-34795
(32)優先日	平成8年2月22日(1996.2.22)
(33)優先権主張国	日本国(JP)

(73)特許権者　000005968
三菱化学株式会社
東京都港区芝４丁目１４番１号
(74)代理人　100103997
弁理士　長谷川　曉司
(72)発明者　佐野　秀雄
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地　三菱化学株式会社総合研究所内
(72)発明者　滝本　浩
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地　三菱化学株式会社総合研究所内

審査官　木村　敏康

最終頁に続く

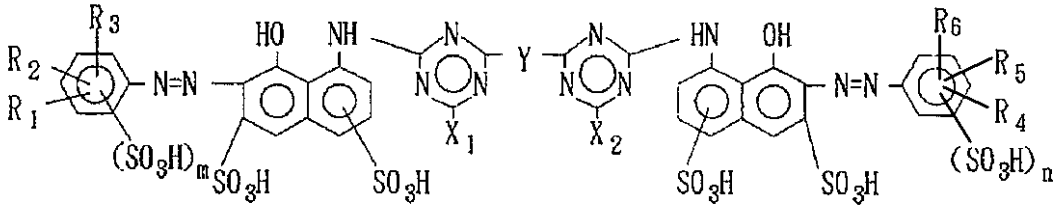
(54)【発明の名称】カラー画像の形成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

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

【化１】



…（Ｉ）

（式中、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5及びR_6は、それぞれ独立に、置換もしくは非置換の炭素数１～９のアルキル基、炭素数１～９のアルコキシ基、ハロゲン原子、水素原子、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換のカルバモイル基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、置換もしくは非置換のアミノ基、ニトロ基、スルホン酸エステルの基、置換もしくは非置換の炭素数１～９のアルキルスルホニル基、置換もしくは非置換の炭素数６～１５のアリールスルホニル基、カルボキシル基、または、カルボン酸エステルの基を表わし、

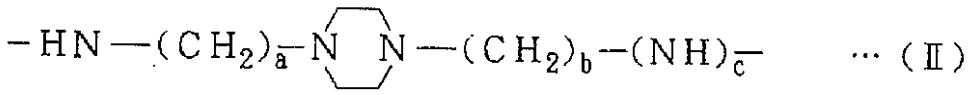
ｍ、ｎはそれぞれ０、１または２の数を表わし、

X_1、X_2は－OR_7の基を表わし、

R_7は、水素原子、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２又は３のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、シクロヘキシル基、または含窒素ヘテロサイクリック基を表わし、これらのうち水素原子以外は置換基を有していてもよく、

Ｙは下記一般式（II)～（Ｖ）のいずれか１つで示される二価の結合基を示す。）

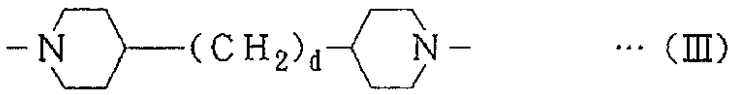
【化２】



…（Ⅱ）

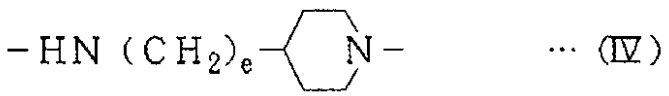
（式（II）中、ａ，ｂはそれぞれ０～６の数を表わし、ｃは０、又は１の数を表わす。）

【化３】



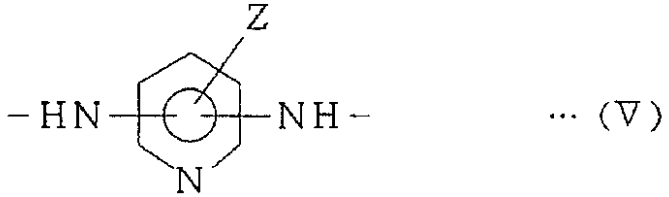
…（Ⅲ）

（一般式（Ⅲ）中、ｄは１～６の数を表わす。）



…（Ⅳ）

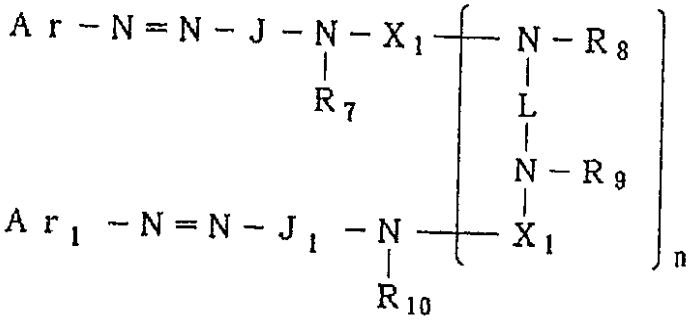
（一般式（Ⅳ）中、ｅは１～６の数を表わす。）



…（Ⅴ）

（式（Ｖ）中、Ｚは水素原子、又は炭素数１～４のアルキル基を表わす。）

【化４】

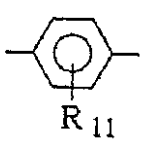


（ａ）

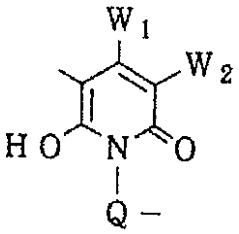
{式中、Ａｒ、Ａｒ$_1$はそれぞれ独立にアリール基又は置換アリール基であり、Ａｒ、Ａｒ$_1$の少なくとも一つはＣＯＯＨ基及びＣＯＳＨ基から選択される置換基を少なくとも一つ有し、Ｊ、Ｊ$_1$はそれぞれ独立に下式（１）、（２）又は（３）

【化５】

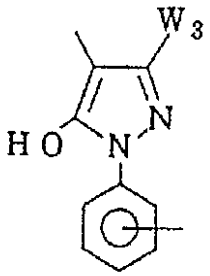
（１）



（２）



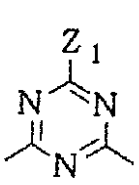
（３）



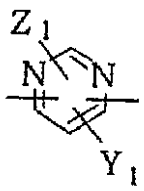
［式中、各Ｒ$_{11}$はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシハロゲン基、ＣＮ基、ウレイド基及びＮＨＣＯＲ$_{12}$基から選択され、Ｒ$_{12}$は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、Ｗ$_1$はそれぞれ独立にアルキル基であり、Ｗ$_2$はそれぞれ独立に水素原子、ＣＮ基、ＣＯＮＲ$_{16}$Ｒ$_{17}$基、ピリジニウム基及びＣＯＯＨ基から選択され、Ｑは炭素数２～８のアルキレン鎖であり、Ｗ$_3$は水素原子、アルキル基又はＣＯＯＨ基であり、Ｒ$_{16}$、Ｒ$_{17}$はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基又は置換アルキル基である。］で表わされる連結基であり、Ｒ$_7$、Ｒ$_8$、Ｒ$_9$、Ｒ$_{10}$はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基であり、Ｌは２価の連結基であり、ｎは０または１であり、Ｘ$_1$はそれぞれ独立にカルボニル基又は下式（４）、（５）又は（６）

【化６】

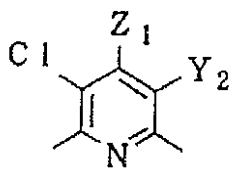
（４）



（５）



（６）



［式中、Ｚ$_1$はＯＲ$_{13}$、ＳＲ$_{13}$又はＮＲ$_{14}$Ｒ$_{15}$であり、Ｙ$_1$は水素原子、塩素原子又はＣＮ基であり、Ｙ$_2$塩素原子又はＣＮ基であり、Ｒ$_{13}$、Ｒ$_{14}$、Ｒ$_{15}$はそれぞれ独立に水素原子、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、又はＲ$_{14}$及びＲ$_{15}$はこれらが結合

された窒素原子と一緒に５員環又は６員環を形成する場合がある。］で表わされる連結基であり、該一般式（ａ）の化合物がSO_3H基を持たない場合は少なくとも２つのＣＯＯＨ基及びＣＯＳＨ基から選ばれた基を有し、一般式（ａ）の化合物がSO_3H基を持つ場合は、式中にＣＯＯＨ基及びＣＯＳＨ基から選ばれた基が少なくともSO_3H基の数と同数である。}

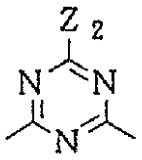
【化７】

$Pc(SO_3H)_j(SO_2\text{-}NR_{18}\text{-}L_1\text{-}NR_{19}\text{-}X_2\text{-}NR_{20}\text{-}G)_k$　　（ｂ）

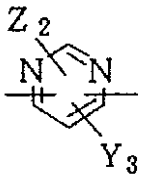
{式中、Ｐｃは金属を含有するフタロシアニン核であり、R_{18}、R_{19}、R_{20}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、L_1は２価の連結基であり、X_2はそれぞれ独立にカルボニル基又は下式（７）、（８）又は（９）

【化８】

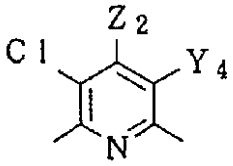
（７）



（８）



（９）



［式中、Z_2はそれぞれ独立に$NR_{21}R_{22}$、SR_{23}又はOR_{23}であり、Y_3はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子、Z_2、SR_{24}又はOR_{24}であり、Y_4はそれぞれ独立に塩素原子又はＣＮ基であり、R_{21}、R_{22}、R_{23}、R_{24}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、又はR_{21}及びR_{22}はこれらが結合された窒素原子と一緒に５員環又は６員環を形成してもよい。］で表わされる連結基であり、ＧはＣＯＳＨ基及びＣＯＯＨ基から選択された１個又は２個の基によって置換された無色の有機基であり、（ｊ＋ｋ）は３～４であり、一般式（ｂ）の化合物は少なくとも一つのSO_3H基を有し、かつＣＯＳＨ基及びＣＯＯＨ基から選択された基をSO_3H基と同数以上有する。}

【請求項２】

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

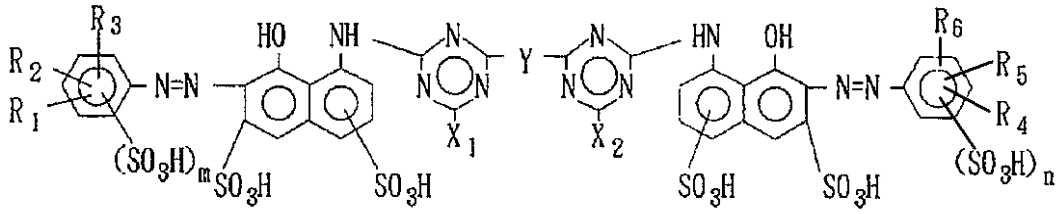
［Ａ群］

カラーインデックス（Ｃ．Ｉ．）において、アシッドレッド５０、５１、５２、８７、９１、９２、９３、９４、９５、９８、及び２８９、ベイシックレッド１、ベイシックバイオレット１０

【請求項３】

マゼンタ、イエロー、及びシアンの水性インクからなるインクジェット記録用インクセットであって、該マゼンタインクは、遊離酸の型が下記一般式（Ｉ）で表される色素の一種以上を含有し、該イエローインクは、カラーインデックス（Ｃ．Ｉ．）でアシッドイエロー２３、並びにダイレクトイエロー８６、１３２、１４２、及び遊離酸の型が下記一般式（ａ）で示される化合物からなる群から選択される色素の一種以上を含有し、該シアンインクは、カラーインデックス（Ｃ．Ｉ．）でダイレクトブルー８６、及び１９９、アシッドブルー９、並びに遊離酸の型が下記一般式（ｂ）で示される化合物からなる群から選択される色素の一種以上を含有することを特徴とするインクセット。

【化９】



…（Ｉ）

（式中、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5及びR_6は、それぞれ独立に、置換もしくは非置換の炭素数１～９のアルキル基、炭素数１～９のアルコキシ基、ハロゲン原子、水素原子、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換のカルバモイル基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、置換もしくは非置換のアミノ基、ニトロ基、スルホン酸エステルの基、置換もしくは非置換の炭素数１～９のアルキルスルホニル基、置換もしくは非置換の炭素数６～１５のアリールスルホニル基、カルボキシル基、または、カルボン酸エステルの基を表わし、

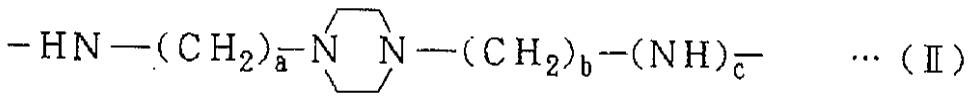
ｍ、ｎはそれぞれ０、１または２の数を表わし、

X_1、X_2は－ＯＲ$_7$の基を表わし、

R_7は、水素原子、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２又は３のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、シクロヘキシル基、または含窒素ヘテロサイクリック基を表わし、これらのうち水素原子以外は置換基を有していてもよく、

Ｙは下記一般式（II)～（Ｖ）のいずれか１つで示される二価の結合基を示す。）

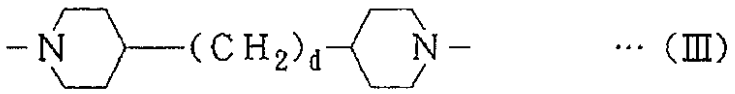
【化１０】



…（Ⅱ）

（式（II）中、ａ，ｂはそれぞれ０～６の数を表わし、ｃは０、又は１の数を表わす。）

【化１１】



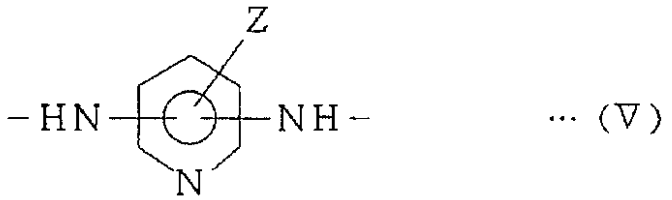
…（Ⅲ）

（一般式（Ⅲ）中、ｄは１～６の数を表わす。）



…（Ⅳ）

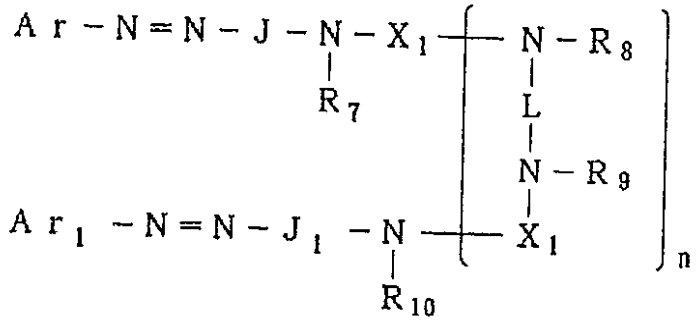
（一般式（Ⅳ）中、ｅは１～６の数を表わす。）



…（Ⅴ）

（式（Ｖ）中、Ｚは水素原子、又は炭素数１～４のアルキル基を表わす。）

【化１２】

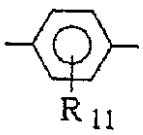


（ａ）

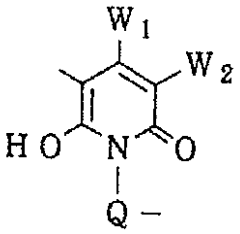
{式中、Ａｒ、Ａｒ$_1$はそれぞれ独立にアリール基又は置換アリール基であり、Ａｒ、Ａｒ$_1$の少なくとも一つはＣＯＯＨ基及びＣＯＳＨ基から選択される置換基を少なくとも一つ有し、Ｊ、Ｊ$_1$はそれぞれ独立に下式（１）、（２）又は（３）

【化１３】

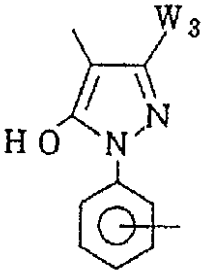
（１）



（２）



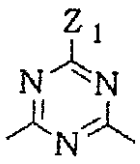
（３）



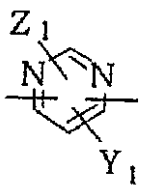
［式中、各Ｒ$_{11}$はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシハロゲン基、ＣＮ基、ウレイド基及びＮＨＣＯＲ$_{12}$基から選択され、Ｒ$_{12}$は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、Ｗ$_1$はそれぞれ独立にアルキル基であり、Ｗ$_2$はそれぞれ独立に水素原子、ＣＮ基、ＣＯＮＲ$_{16}$Ｒ$_{17}$基、ピリジニウム基及びＣＯＯＨ基から選択され、Ｑは炭素数２～８のアルキレン鎖であり、Ｗ$_3$は水素原子、アルキル基又はＣＯＯＨ基であり、Ｒ$_{16}$、Ｒ$_{17}$はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基又は置換アルキル基である。］で表わされる連結基であり、Ｒ$_7$、Ｒ$_8$、Ｒ$_9$、Ｒ$_{10}$はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基であり、Ｌは２価の連結基であり、ｎは０または１であり、Ｘ$_1$はそれぞれ独立にカルボニル基又は下式（４）、（５）又は（６）

【化１４】

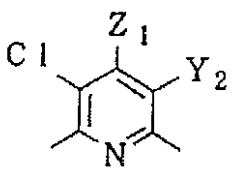
（４）



（５）



（６）



［式中、Ｚ$_1$はＯＲ$_{13}$、ＳＲ$_{13}$又はＮＲ$_{14}$Ｒ$_{15}$であり、Ｙ$_1$は水素原子、塩素原子又はＣＮ基であり、Ｙ$_2$塩素原子又はＣＮ基であり、Ｒ$_{13}$、Ｒ$_{14}$、Ｒ$_{15}$はそれぞれ独立に水素原子、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、又はＲ$_{14}$及びＲ$_{15}$はこれらが結合

された窒素原子と一緒に５員環又は６員環を形成する場合がある。］で表わされる連結基であり、該一般式（ａ）の化合物がSO_3H基を持たない場合は少なくとも２つのＣＯＯＨ基及びＣＯＳＨ基から選ばれた基を有し、一般式（ａ）の化合物がSO_3H基を持つ場合は、式中にＣＯＯＨ基及びＣＯＳＨ基から選ばれた基が少なくともSO_3H基の数と同数である。}

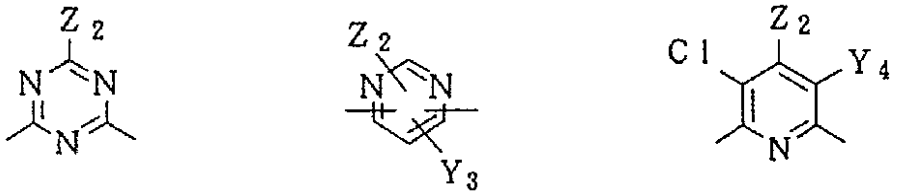
【化１５】

$Pc(SO_3H)_j(SO_2\text{-}NR_{18}\text{-}L_1\text{-}NR_{19}\text{-}X_2\text{-}NR_{20}\text{-}G)_k$　　（ｂ）

{式中、Ｐｃは金属を含有するフタロシアニン核であり、R_{18}、R_{19}、R_{20}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、L_1は２価の連結基であり、X_2はそれぞれ独立にカルボニル基又は下式（７）、（８）又は（９）

【化１６】

（７）　（８）　（９）



［式中、Z_2はそれぞれ独立に$NR_{21}R_{22}$、SR_{23}又はOR_{23}であり、Y_3はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子、Z_2、SR_{24}又はOR_{24}であり、Y_4はそれぞれ独立に塩素原子又はＣＮ基であり、R_{21}、R_{22}、R_{23}、R_{24}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、又はR_{21}及びR_{22}はこれらが結合された窒素原子と一緒に５員環又は６員環を形成してもよい。］で表わされる連結基であり、ＧはＣＯＳＨ基及びＣＯＯＨ基から選択された１個又は２個の基によって置換された無色の有機基であり、（ｊ＋ｋ）は３～４であり、一般式（ｂ）の化合物は少なくとも一つのSO_3H基を有し、かつＣＯＳＨ基及びＣＯＯＨ基から選択された基をSO_3H基と同数以上有する。}

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明はカラー画像の形成方法に関し、更に詳しくは、インクジェット方式によりマゼンタ、イエロー、及びシアンの各水性インクを組み合わせて用いるフルカラー画像の形成方法およびそれに用いられるインクセットに関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

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

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

（２）　耐水性、耐光性に優れた画像を与えること。

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

（４）　光学濃度が高く、色調が鮮明で、かつ再現性の良好な画像を与えること。

【０００３】

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

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

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

【０００５】

【課題を解決するための手段】

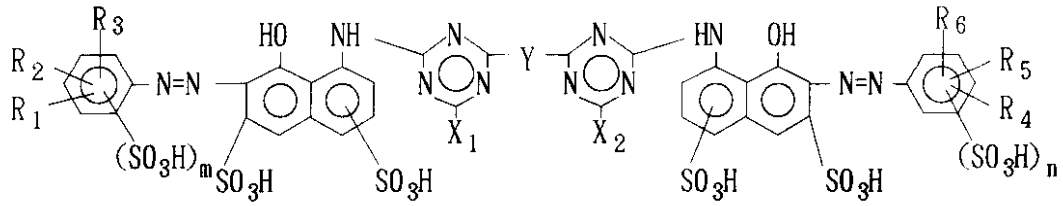
本発明者らは、インクに要求される（１）～（４）までの特性は、インクに含有される水溶性色素の特性に大きく左右され、その特定の組み合わせが、前記（１）～（４）の全ての特性を満足し、かつ得られるカラー画像も優秀であるカラー画像形成方法に好適なインクセットを与えることを見出し、本発明に至った。

【０００６】

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

【０００７】

【化９】



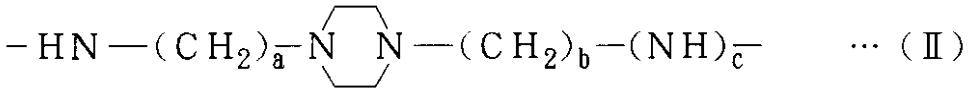
…（Ｉ）

【０００８】

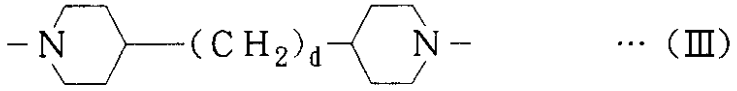
（式中、R_1 、R_2 、R_3、R_4、R_5及びR_6 は、それぞれ独立に、置換もしくは非置換の炭素数１～９のアルキル基、炭素数１～９のアルコキシ基、ハロゲン原子、水素原子、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換のカルバモイル基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、置換もしくは非置換のアミノ基、ニトロ基、スルホン酸エステルの基、置換もしくは非置換の炭素数１～９のアルキルスルホニル基、置換もしくは非置換の炭素数６～１５のアリールスルホニル基、カルボキシル基、または、カルボン酸エステルの基を表わし、ｍ、ｎはそれぞれ０、１または２の数を表わし、X_1、X_2は－OR_7の基を表わし、R_7 は、水素原子、炭素数１～８のアルキル基、炭素数２又は３のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、シクロヘキシル基、または含窒素ヘテロサイクリック基を表わし、これらのうち水素原子以外は置換基を有していてもよく、Ｙは下記一般式（II)～（Ｖ）のいずれか１つで示される二価の結合基を示す。）

【０００９】

【化１０】



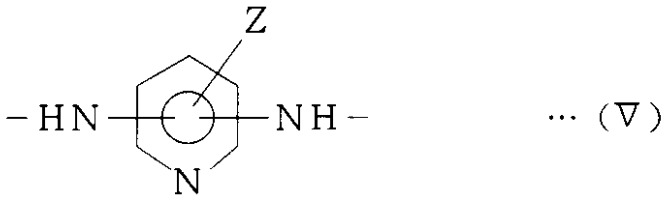
【００１０】
（式（II）中、ａ，ｂはそれぞれ０～６の数を表わし、ｃは０、又は１の数を表わす。）
【００１１】
【化１１】



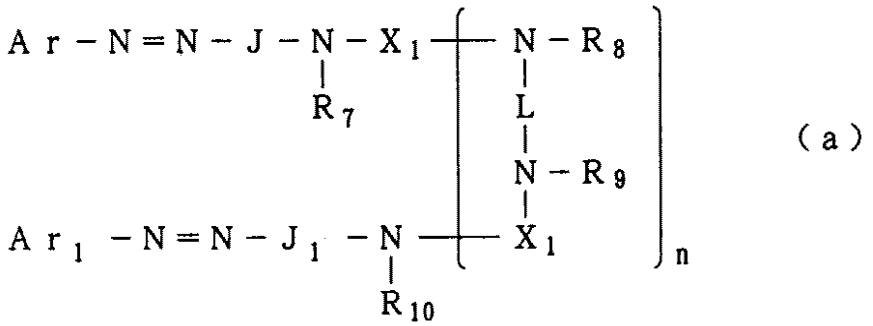
（一般式（Ⅲ）中、ｄは１～６の数を表わす。）



（一般式（Ⅳ）中、ｅは１～６の数を表わす。）

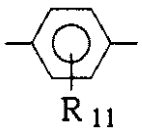


【００１２】
（式（Ｖ）中、Ｚは水素原子、又は炭素数１～４のアルキル基を表わす。）
【００１３】
【化１２】

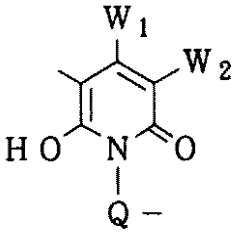


【００１４】
{式中、Ａｒ、Ａｒ$_1$はそれぞれ独立にアリール基又は置換アリール基であり、Ａｒ、Ａｒ$_1$の少なくとも一つはＣＯＯＨ基及びＣＯＳＨ基から選択される置換基を少なくとも一つ有し、Ｊ、Ｊ$_1$はそれぞれ独立に下式（１）、（２）又は（３）
【００１５】
【化１３】

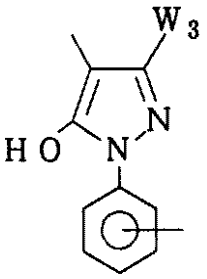
（１）



（２）



（３）



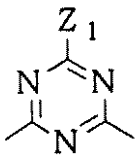
【００１６】

［式中、各R_{11}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシハロゲン基、ＣＮ基、ウレイド基及びＮＨＣＯR_{12}基から選択され、R_{12}は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、W_1はそれぞれ独立にアルキル基であり、W_2はそれぞれ独立に水素原子、ＣＮ基、ＣＯＮ$R_{16}R_{17}$基、ピリジニウム基及びＣＯＯＨ基から選択され、Ｑは炭素数２～８のアルキレン鎖であり、W_3は水素原子、アルキル基又はＣＯＯＨ基であり、R_{16}、R_{17}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基又は置換アルキル基である。］で表わされる連結基であり、R_7、R_8、R_9、R_{10}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基であり、Ｌは２価の連結基であり、ｎは０または１であり、X_1はそれぞれ独立にカルボニル基又は下式（４）、（５）又は（６）

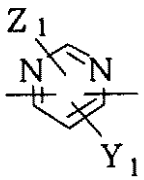
【００１７】

【化１４】

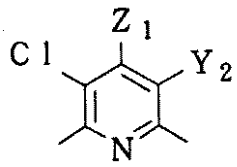
（４）



（５）



（６）



【００１８】

［式中、Z_1はＯR_{13}、ＳR_{13}又はＮ$R_{14}R_{15}$であり、Y_1は水素原子、塩素原子又はＣＮ基であり、Y_2塩素原子又はＣＮ基であり、R_{13}、R_{14}、R_{15}はそれぞれ独立に水素原子、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、又はR_{14}及びR_{15}はこれらが結合された窒素原子と一緒に５員環又は６員環を形成する場合がある。］で表わされる連結基であり、該一般式（ａ）の化合物がSO_3H基を持たない場合は少なくとも２つのＣＯＯＨ基及びＣＯＳＨ基から選ばれた基を有し、一般式（ａ）の化合物がSO_3H基を持つ場合は、式中にＣＯＯＨ基及びＣＯＳＨ基から選ばれた基が少なくともSO_3H基の数と同数である。}

【００２０】

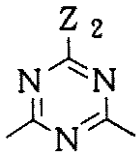
Ｐｃ（SO_3H）ｊ（SO_2-ＮR_{18}-L_1-ＮR_{19}-X_2-ＮR_{20}-Ｇ）ｋ　　（ｂ）

{式中、Ｐｃは金属を含有するフタロシアニン核であり、R_{18}、R_{19}、R_{20}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、L_1は２価の連結基であり、X_2はそれぞれ独立にカルボニル基又は下式（７）、（８）又は（９）

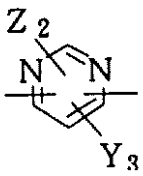
【００２１】

【化１６】

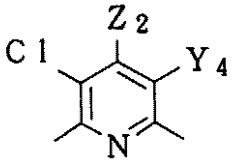
（７）



（８）



（９）



【００２２】

［式中、Z_2はそれぞれ独立に$NR_{21}R_{22}$、SR_{23}又はOR_{23}であり、Y_3はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子、Z_2、SR_{24}又はOR_{24}であり、Y_4はそれぞれ独立に塩素原子又はＣＮ基であり、R_{21}、R_{22}、R_{23}、R_{24}はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、又はR_{21}及びR_{22}はこれらが結合された窒素原子と一緒に５員環又は６員環を形成してもよい。］で表わされる連結基であり、ＧはＣＯＳＨ基及びＣＯＯＨ基から選択された１個又は２個の基によって置換された無色の有機基であり、（ｊ＋ｋ）は３～４であり、一般式（ｂ）の化合物は少なくとも一つのSO_3H基を有し、かつＣＯＳＨ基及びＣＯＯＨ基から選択された基をSO_3H基と同数以上有する。｝

【００２３】

【発明の実施の形態】

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

【００２４】

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

詳しくは前記一般式（Ｉ）において、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5及びR_6で表わされる置換基としてはそれぞれ独立に置換もしくは非置換の炭素数１～９のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、トリフロロメチル基、ジメチルアミノメチル基等）、炭素数１～９のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、イソプロポキシ基、ｎ－ブトキシ基等）、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、水素原子、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換のカルバモイル基（例えば、カルバモイル基、Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等）、置換もしくは非置換のスルファモイル基（例えば、スルファモイル基、Ｎ－メチルスルファモイル基、Ｎ－エチルスルファモイル基、Ｎ－エチル－Ｎ－フェニルスルファモイル基、Ｎ，Ｎ－ジメチルスルファモイル基、ｐ－カルボキシフェニルスルファモイル基等）、置換もしくは非置換のアミノ基（例えば、Ｎ－メチルアミノ基、カルバモイルアミノ基、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ基、アセチルアミノ基、Ｎ－メチル－Ｎ－アセチルアミノ基等）、ニトロ基、スルホン酸エステルの基（例えば、フェノキシスルホニル基等）、置換もしくは非置換の炭素数１～９のアルキルスルホニル基（例えば、ヒドロキシエチルスルホニル基）、置換もしくは非置換の炭素数６～１５のアリールスルホニル基（例えば、ベンジルスルホニル基等）、カルボキシル基（ＣＯＯＨ基）、及びカルボンエステルの基（例えば、メトキシカルボニル基等）が挙げられる。

【００２５】

ｍ，ｎはそれぞれ０，１または２を表す。

X_1、X_2は－OR_7の基を表わし、R_7で表される置換基としては、水素原子、置換もし

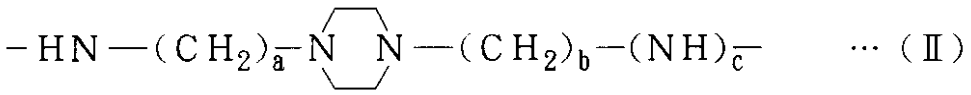
くは非置換の炭素数１～８のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、ｎ－ブチル基、ｎ－オクチル基、エチルヘキシル基、イソプロピル基、ｔｅｒｔ－ブチル基等のアルキル基）、置換もしくは非置換の炭素数２又は３のアルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基等）、アリール基（例えば、フェニル基、４－ニトロフェニル基、４－ブチルフェニル基、４－カルボキシフェニル基等）、アラルキル基（例えば、ベンジル基、フェネチル基等）、シクロヘキシル基、含窒素ヘテロサイクリック基（例えば、ピリジル基等）等が挙げられる。

【００２６】

また、Ｙは下記一般式（II）～（Ｖ）のいずれかで示される二価の結合基をあらわす。

【００２７】

【化１７】



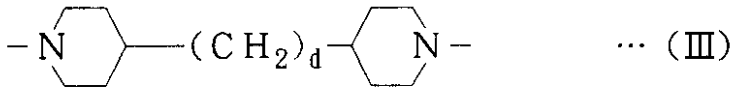
…（Ⅱ）

【００２８】

（一般式（II）中、ａ，ｂはそれぞれ０～６の数を表わし、ｃは０，又は１の数を表わす。）

【００２９】

【化１８】



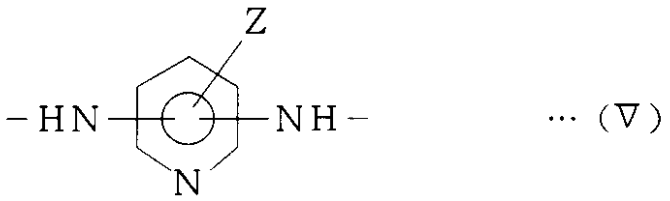
…（Ⅲ）

（一般式（Ⅲ）中、ｄは１～６の数を表わす。）



…（Ⅳ）

（一般式（Ⅳ）中、ｅは１～６の数を表わす。）



…（Ⅴ）

【００３０】

（一般式（Ｖ）中、Ｚは水素原子、又は、炭素数１～４のアルキル基を表わす。）

本発明において好ましくは、ｍ及びｎはそれぞれ０又は１である。

ｍ及びｎが０又は１の場合、R_1 、R_2 及びR_3 の少なくとも１つ並びにR_4 、R_5 及びR_6 の少なくとも１つは水素原子以外の基であるのが良い。

【００３１】

本発明で使用される色素は一般式（Ｉ）で示される遊離酸型のまま使用してもよいが、塩型でもよい。また複数ある酸の基の一部が塩型のものであってもよく、塩型の色素と遊離酸型の色素が混在していてもよい。このような塩型の例としてＮａ、Ｌｉ、Ｋ等のアルカリ金属の塩、アルキル基もしくはヒドロキシアルキル基で置換されていてもよいアンモニウムの塩、又は有機アミンの塩があげられる。有機アミンの例として、低級アルキルアミン、ヒドロキシ置換低級アルキルアミン、カルボキシ置換低級アルキルアミン及び炭素数２～４のアルキレンイミン単位を２～１０個有するポリアミン等があげられる。これらの

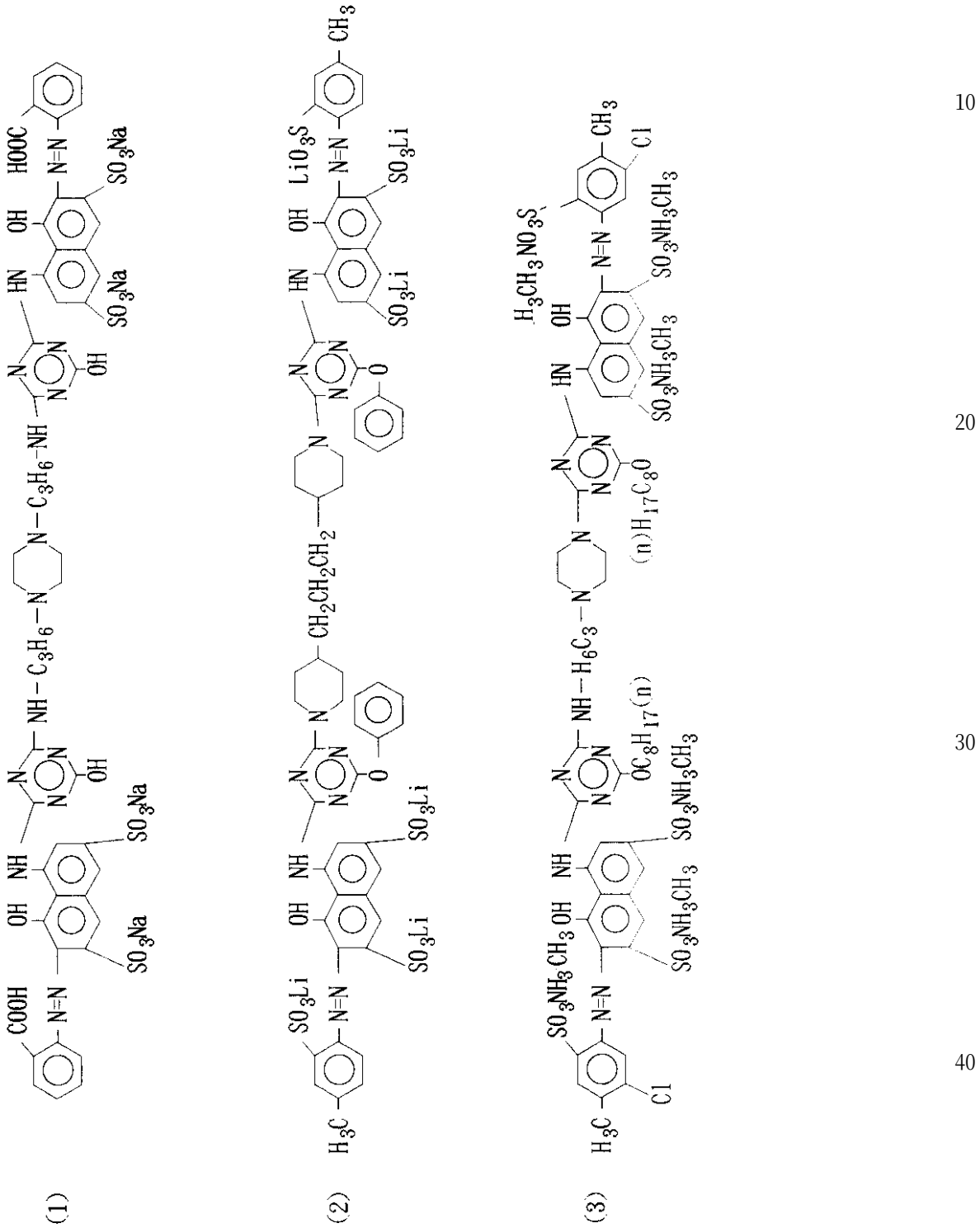
塩型の場合、その種類は１種類に限られず複数種混在していてもよい。

【００３２】

これ等のマゼンタインクに使用される一般式（Ｉ）の色素の具体例としては、例えば以下のＮｏ．（１）～（２３）に示す構造の色素が挙げられる。

【００３３】

【化１９】



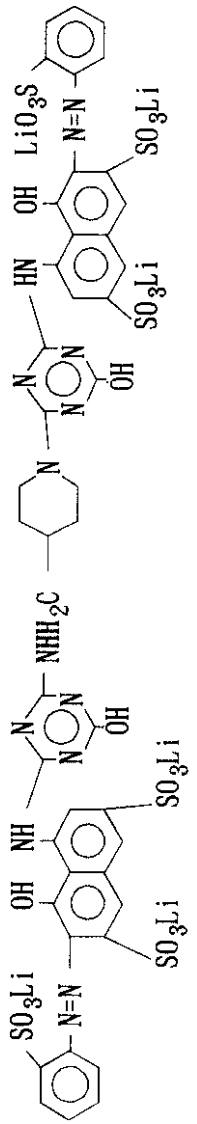
(1)

(2)

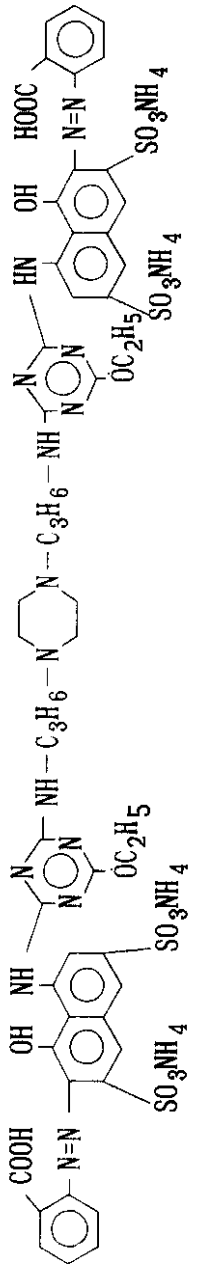
(3)

【００３４】

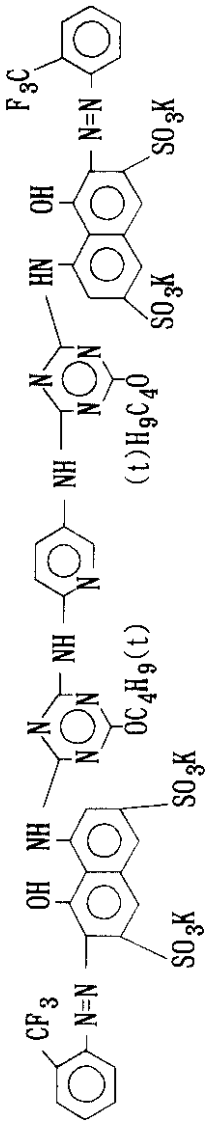
【化２０】



(4)

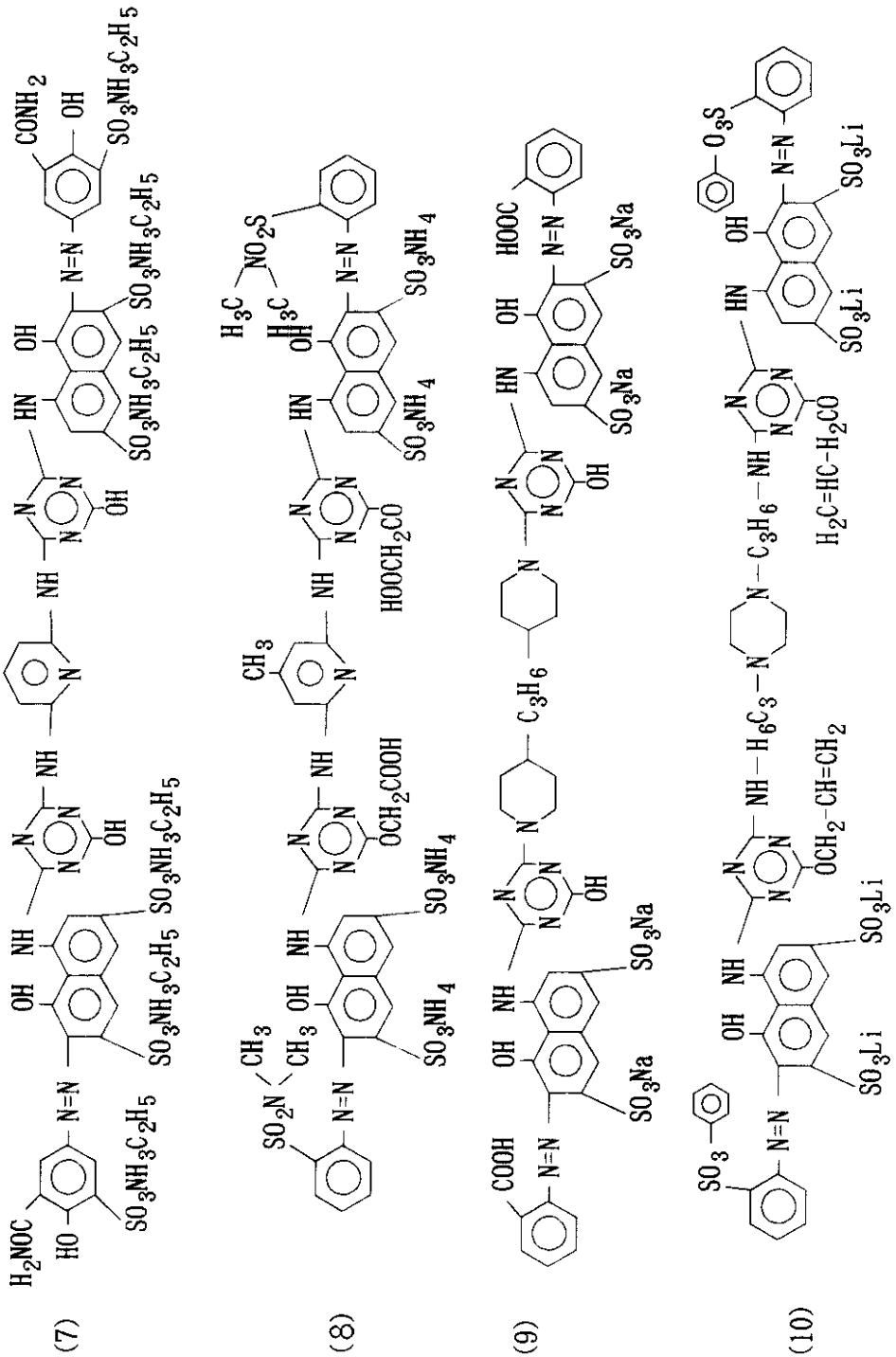


(5)

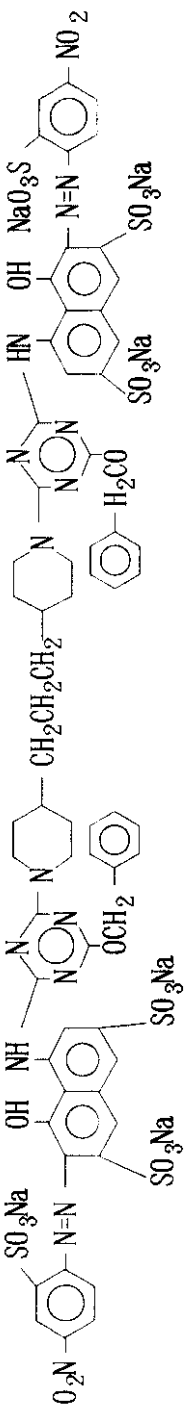


(6)

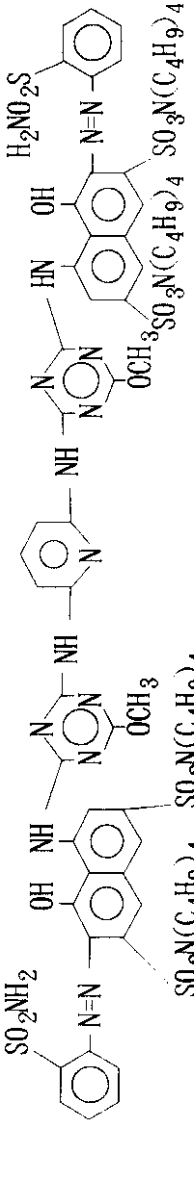
【００３５】
【化２１】



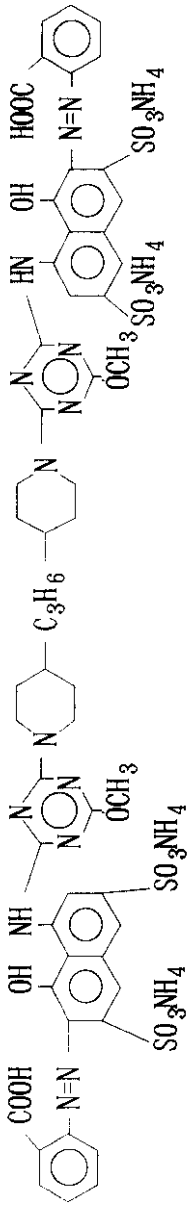
【００３６】
【化２２】



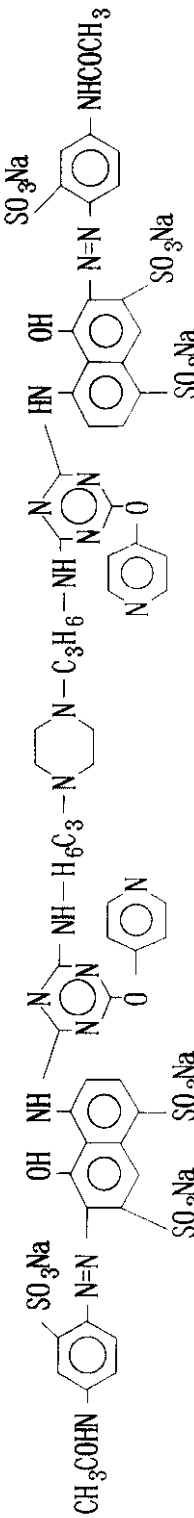
(11)



(12)



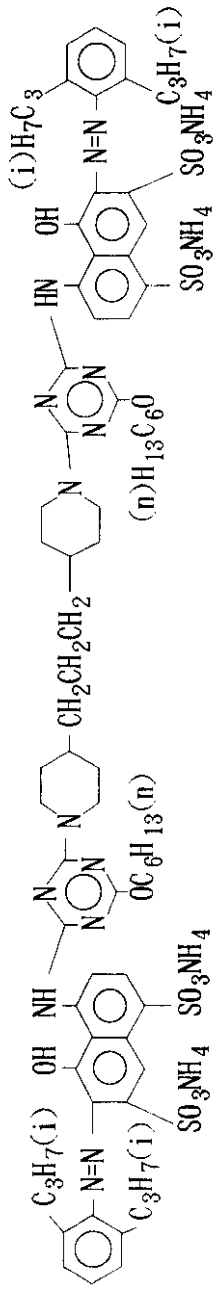
(13)



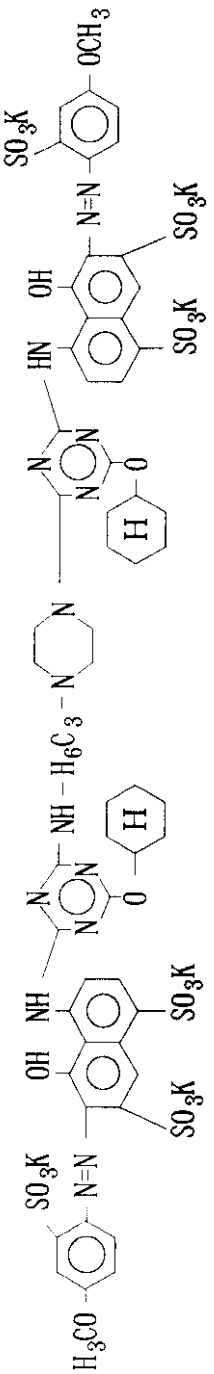
(14)

【００３７】
【化２３】

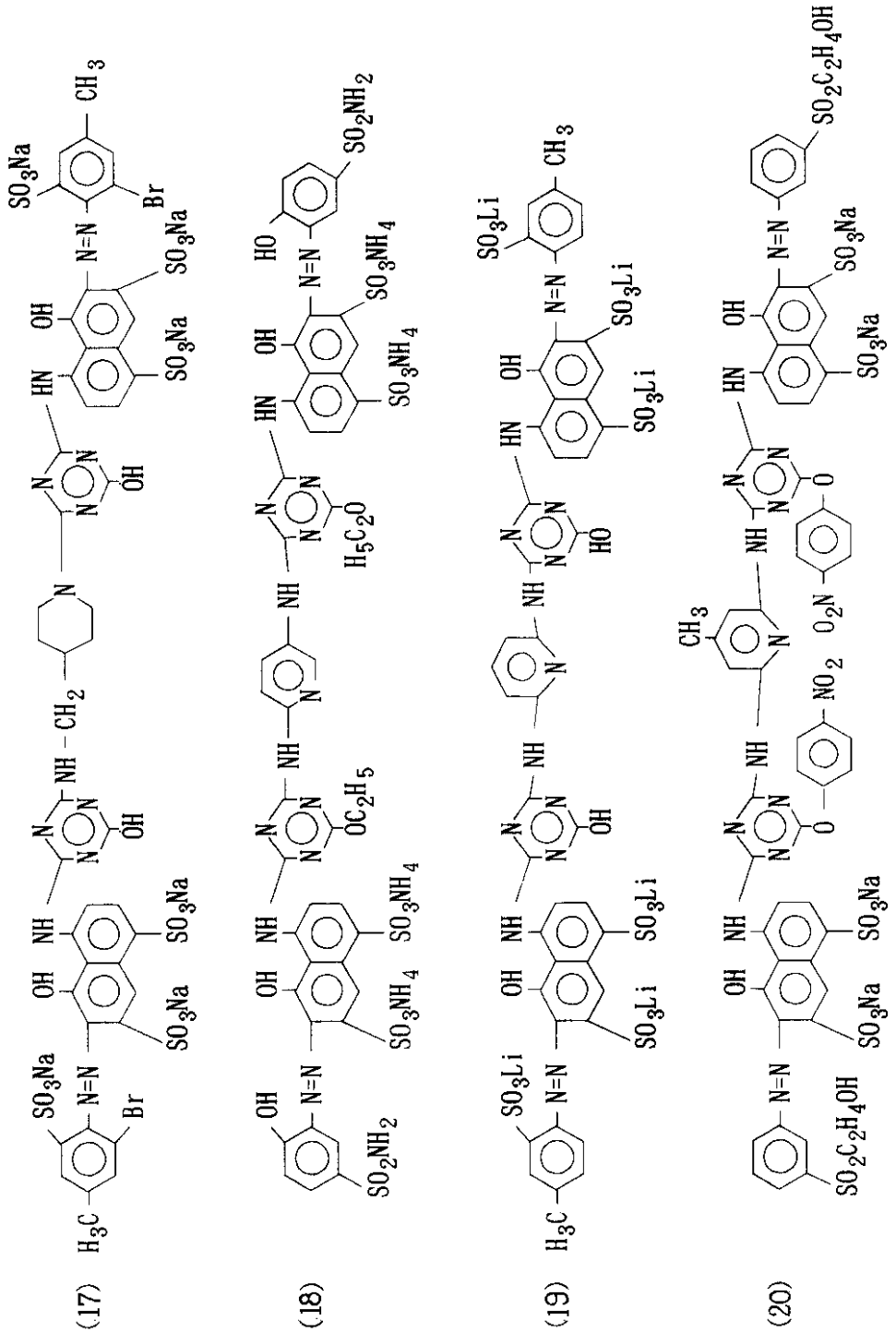
(15)



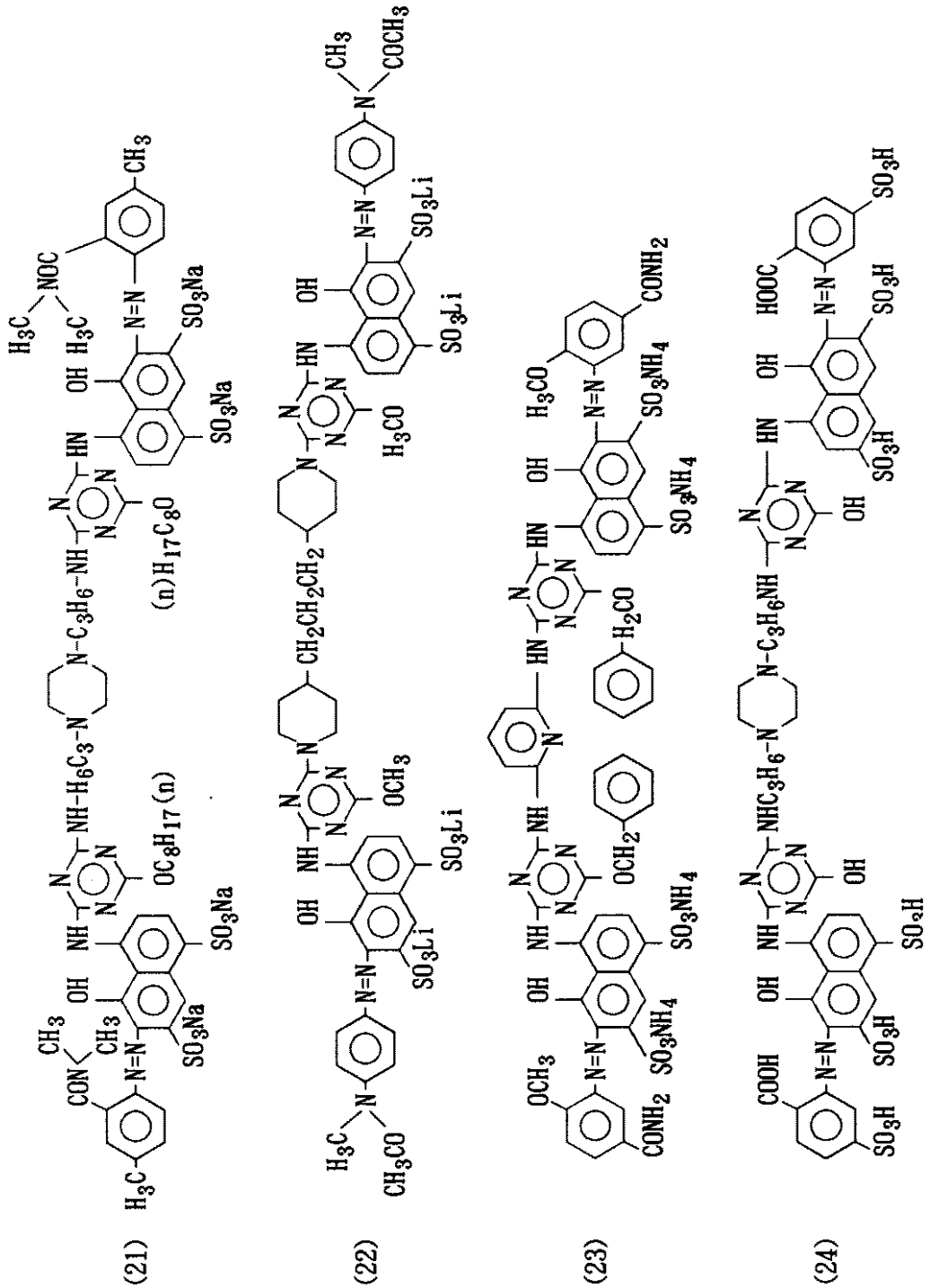
(16)



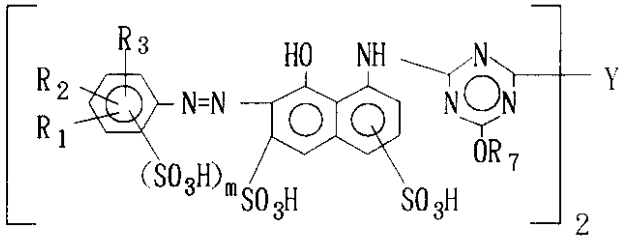
【００３８】
【化２４】



【００３９】
【化２５】



【００４０】
本発明において特に好ましくは、遊離酸の形が以下の一般式（VI）で示される色素が使用される。この色素は、色調、耐水性、実用性の面で、本願で使用される色素の中でも特に好ましい。
【００４１】
【化２６】



(VI)

【００４２】

（式（VI）中、R_1、R_2、R_3、R_7、ｎ、及びＹは前記一般式（Ｉ）と同じ定義である。）

本発明においては、マゼンタインクとして、以上詳述したような一般式（Ｉ）で表されるマゼンタ染料の一種以上を含むインク、イエローインクとして、カラーインデックス（ＣＩ）のアシッドイエロー２３、並びにダイレクトイエロー８６、１３２、１４２、及び遊離酸の型が前記一般式（ａ）で示される化合物からなる群から選択されるイエロー染料の一種以上を含むインク、及びシアンインクとして、カラーインデックス（ＣＩ）のダイレクトブルー８６、及び１９９、アシッドブルー９、並びに遊離酸の型が前記一般式（ｂ）で示される化合物からなる群から選択されるシアン染料の一種以上を含むインクの、３色の水性インクを使用するものである。

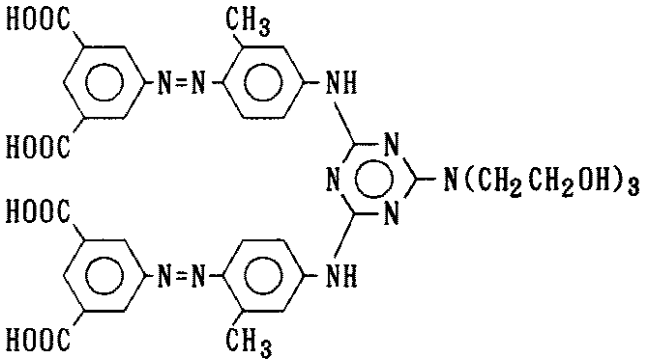
【００４３】

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

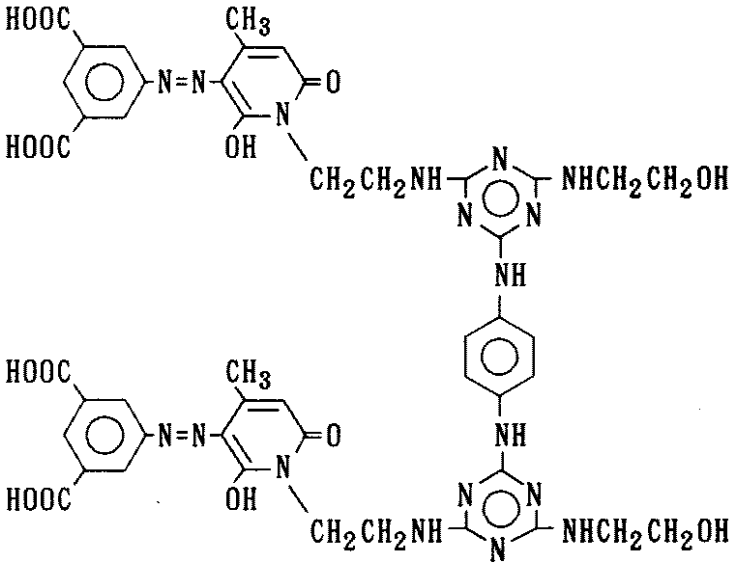
【００４４】

【化２７】

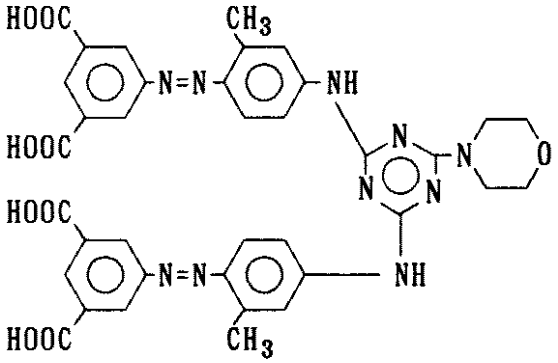
(a-1)



(a-2)



(a-3)



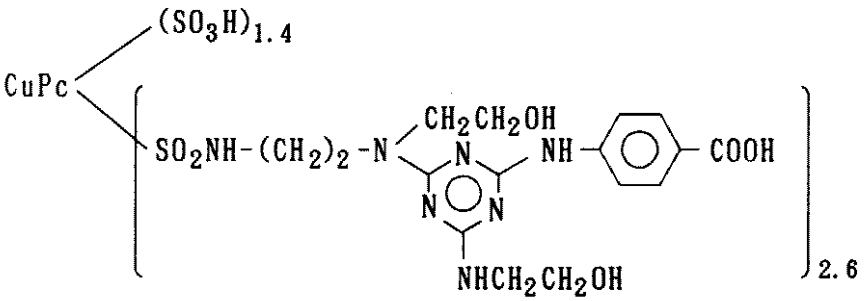
【００４５】

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

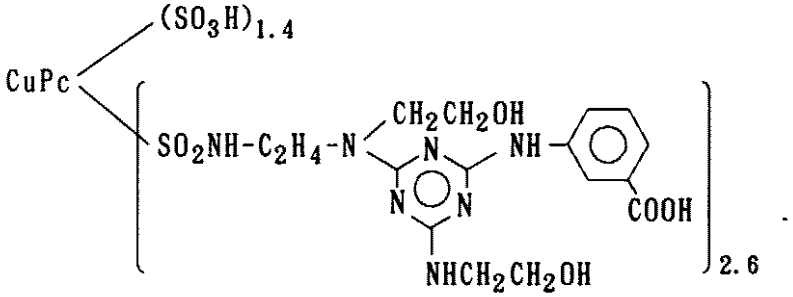
【００４６】

【化２８】

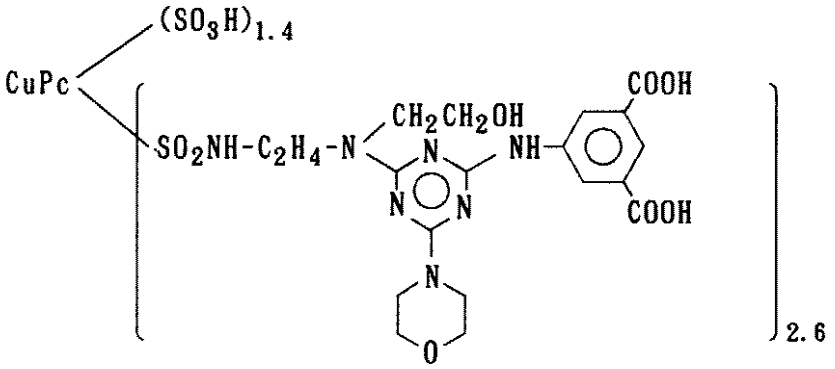
(b-1)



(b-2)



(b-3)



【００４７】

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

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

尚、本発明で使用するマゼンタインクに関しては、印字物の濃度や彩度を向上させるため、必要に応じて下記Ａ群に示すキサンテン系色素を添加するのも好ましい。その際、上記一般式（Ｉ）で示される色素と下記Ａ群のキサンテン系色素との配合比率は重量比で１／９～９／１、好ましくは３／７～７／３である。

（Ａ群）

いずれもカラーインデックスにおいて、

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

本発明で使用するインクに用いられる溶剤としては、水及び水溶性有機溶剤として、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、、１，２，６－ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール等のアルキレン基が２～６個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；ポリエチレングリコール（重量平均分子量約１９０～４００）、ポリプロピレン

グリコール等のポリアルキレングリコール類；グリセリン；Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチルピロリドン；１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン；チオジエタノール；ジメチルスルホキシド；エチレングリコールモノアリルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；２－ピロリドン；スルホラン；メチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、ｓｅｃ－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、イソブタノール等の炭素数１～４のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類等を含有しているのが好ましい。これらの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましい。これ等の水溶性有機溶剤は、通常インクの全量に対して１～７０重量％の範囲で使用されるが、好ましくは１０～５０重量％の範囲である。一方、水はインクの全量に対して４５～９５重量％の範囲で使用される。

【００４８】

本発明において、インク中にその全量に対して０．１～１０重量％、好ましくは０．５～５重量％の尿素、チオ尿素、ビウレット、セミカルバジドから選ばれる化合物を添加したり、又０．００１～５．０重量％の界面活性剤、この他ポリビニルアルコール、セルロース類、水溶性樹脂等の粘度調整剤、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の表面張力調整剤、緩衝液等によるｐＨ調整剤、防黴剤等を添加することによって、インク品質、印字後の速乾性及び印字品位等をより一層改良することができる。

【００４９】

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

【００５０】

【実施例】

以下本発明を実施例について更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれ等の実施例に限定されるものではない。尚、下記において、部又は％とあるのは特に断らない限り、重量基準である。

［参考例１］

（インクの調製）

下記に示した組成の各成分を混合し、次いで平均孔径０．４５μｍのテフロンフィルターで加圧濾過した後、真空ポンプ及び超音波洗浄機で脱気処理して、マゼンタイエロー、及びシアンの各色の水性インクを調製した。

マゼンタインク（１）

前記Ｎｏ．（１）の色素	２部
水	６９部
ジエチレングリコール	１８部
ポリエチレングリコール（重量平均分子量２００）	１１部

イエローインク（１）

アシッドイエロー２３	２部
水	６９部

ジエチレングリコール　　１８部
ポリエチレングリコール　１１部
（重量平均分子量２００）
シアンインク（１）
ダイレクトブルー８６　　２部
水　　６９部
ジエチレングリコール　　１８部
ポリエチレングリコール　１１部
（重量平均分子量２００）
マゼンタインク（２）
Ｎｏ．（９）の色素　　３部
水　　６９部
トリエチレングリコール　１５部
グリセリン　　１３部
イエローインク（２）
ダイレクトイエロー８６　　３部
水　　６９部
トリエチレングリコール　１５部
グリセリン　　１３部
シアンインク（２）
ダイレクトブルー１９９　　３部
水　　６９部
トリエチレングリコール　１５部
グリセリン　　１３部
マゼンタインク（３）
Ｎｏ．（１９）の色素　　２部
アシッドレッド５２　　１部
水　　７７部
ジエチレングリコールモノブチルエーテル３部
ポリエチレングリコール　１７部
（重量平均分子量３００）
イエローインク（３）
ダイレクトイエロー１３２　２部
水　　７８部
ジエチレングリコールモノブチルエーテル３部
ポリエチレングリコール　１７部
（重量平均分子量３００）
シアンインク（３）
アシッドブルー９　　３部
水　　７７部
ジエチレングリコールモノブチルエーテル３部
ポリエチレングリコール　１７部
（重量平均分子量３００）
マゼンタインク（４）
Ｎｏ．（４）の色素　　２部
水　　７４部
グリセリン　　８部
ジエチレングリコール　　８部
尿素　　８部
イエローインク（４）

ダイレクトイエロー１４２　２部
水　７４部
グリセリン　８部
ジエチレングリコール　８部
尿素　８部
シアンインク（４）
ダイレクトブルー８６　２部
水　７４部
グリセリン　８部
ジエチレングリコール　８部
尿素　８部
マゼンタインク（５）
Ｎｏ．（１）の色素　３部
水　７２部
グリセリン　１５部
２－ピロリドン　５部
トリエチレングリコールモノブチルエーテル　５部
イエローインク（５）
Ｎｏ．（ａ－１）の色素　３部
水　７２部
グリセリン　１５部
２－ピロリドン　５部
トリエチレングリコールモノブチルエーテル　５部
シアンインク（５）
Ｎｏ．（ｂ－１）の色素　３部
水　７２部
グリセリン　１５部
２－ピロリドン　５部
トリエチレングリコールモノブチルエーテル　５部

［参考例２］

（被記録材の調製）

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

【００５１】

〔実施例１〕

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

（ａ）速乾性

インクジェット記録後、６０秒間放置後、印字部を指でこすり、画像のずれの有無を目視で判定した。

（ｂ）印字品位

印字された各ドットについて顕微鏡観察し、ドット周辺のフェザーリング（ヒゲ状の滲み）の有無、及び輪郭のシャープさを目視により評価した。

【００５２】

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

（ｃ）インクの長期保存性

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

（ｄ）吐出安定性

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

（ｅ）吐出応答性

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

（ｆ）記録画像の品質

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

【００５３】

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

［実施例２］

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

【００５４】

【発明の効果】

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

フロントページの続き

(56)参考文献 特許第３３８４２１８（ＪＰ，Ｂ２）
特許第３０２０６６０（ＪＰ，Ｂ２）
特許第３５１１６５２（ＪＰ，Ｂ２）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09D 11/02