

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5729951号
(P5729951)

(45) 発行日 平成27年6月3日 (2015. 6. 3)

(24) 登録日 平成27年4月17日 (2015. 4. 17)

(51) Int. Cl.

F I

B 4 1 M 5/00 (2006. 01)

B 4 1 J 2/01 (2006. 01)

B 4 1 M 5/00 A

B 4 1 J 2/01 5 0 1

請求項の数 12 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2010-197841 (P2010-197841)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成22年9月3日 (2010. 9. 3)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2011-79303 (P2011-79303A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成23年4月21日 (2011. 4. 21)	(74) 代理人	100126240
審査請求日	平成25年9月3日 (2013. 9. 3)		弁理士 阿部 琢磨
(31) 優先権主張番号	特願2009-209537 (P2009-209537)	(74) 代理人	100124442
(32) 優先日	平成21年9月10日 (2009. 9. 10)		弁理士 黒岩 創吾
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	袴田 慎一
(31) 優先権主張番号	特願2009-209536 (P2009-209536)		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
(32) 優先日	平成21年9月10日 (2009. 9. 10)	(72) 発明者	山下 知洋
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体組成物、セット、液体カートリッジ、インクジェット記録方法及びインクジェット記録装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

色材を含有するインクと共に用いられ、発熱抵抗体及び前記発熱抵抗体の保護層を有し、前記保護層が液体組成物と接触する層としての金属及び金属の酸化物の少なくとも一方を含む記録ヘッドから、前記発熱抵抗体の熱エネルギーの作用により吐出される液体組成物であって、

前記液体組成物を純水で50質量倍に希釈した液体の吸光スペクトルが、400nm乃至800nmの範囲においてピークを有さず、

前記液体組成物が、カルボキシ基及びアミノ基を有する有機化合物及びアミノオキシド化合物の少なくとも一方、カルボキシ基を有する有機酸、及び水を含有し、

前記カルボキシ基及びアミノ基を有する有機化合物の、カルボキシ基の炭素原子を除いたアルキル鎖部分の炭素数が5以下であることを特徴とする液体組成物。

【請求項 2】

前記カルボキシ基及びアミノ基を有する有機化合物がグリシン、 - アラニン、4 - アミノ酪酸、5 - アミノ吉草酸及び6 - アミノヘキサン酸から選択される少なくとも1種である請求項1に記載の液体組成物。

【請求項 3】

前記アミノオキシド化合物がモルホリン - N - オキシド類化合物及びピリジン - N - オキシド類化合物から選択される少なくとも1種である請求項1又は2に記載の液体組成物

【請求項 4】

前記カルボキシ基を有する有機酸がジカルボン酸である請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の液体組成物。

【請求項 5】

前記液体組成物の pH が 3 . 5 以上 5 . 5 以下である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の液体組成物。

【請求項 6】

前記カルボキシ基を有する有機酸の含有量が液体組成物全質量を基準として、3 . 0 質量 % 以上 15 . 0 質量 % 以下である請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の液体組成物。

【請求項 7】

色材を含有するインク及び液体組成物で構成されるセットであって、前記液体組成物が請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の液体組成物であることを特徴とするセット。

【請求項 8】

液体組成物を収容する収容部を備えた液体カートリッジであって、前記液体組成物が請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の液体組成物であることを特徴とする液体カートリッジ。

【請求項 9】

液体組成物を熱エネルギーの作用により吐出する工程を有するインクジェット記録方法であって、前記液体組成物が請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の液体組成物であることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 10】

液体組成物を収容する収容部と、液体組成物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であって、前記液体組成物が請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の液体組成物であることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項 11】

前記金属及び金属の酸化物の少なくとも一方が、タンタル及びタンタルの酸化物の少なくとも一方である請求項 10 に記載のインクジェット記録装置。

【請求項 12】

色材を含有するインクと共に用いられ、発熱抵抗体及び前記発熱抵抗体の保護層を有し、前記保護層が液体組成物と接触する層としての金属及び金属の酸化物の少なくとも一方を含む記録ヘッドから、前記発熱抵抗体の熱エネルギーの作用により吐出される液体組成物であって、

前記液体組成物が、カルボキシ基及びアミノ基を有する有機化合物及びアミノオキシド化合物の少なくとも一方、カルボキシ基を有する有機酸、及び水を含有し、かつ、色材を含有せず、

前記カルボキシ基及びアミノ基を有する有機化合物の、カルボキシ基の炭素原子を除いたアルキル鎖部分の炭素数が 5 以下であることを特徴とする液体組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液体組成物、セット、液体カートリッジ、インクジェット記録方法及びインクジェット記録装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、インクジェット記録方法において、有機酸を用いた 2 液反応システムが検討されている。有機酸を用いた 2 液反応システムとは、有機酸を添加した液体組成物と、pH が酸性域になると色材が凝集するインクを記録媒体上で接触させることで、インクの pH を酸性領域に変化させ、インク中の色材を凝集させて記録を行うものである。この方法において、水酸化カリウムなどの強塩基を加えて pH 調整を行った液体組成物を、熱エネルギーの作用により吐出させる方法を用いて繰り返し吐出させた場合、吐出できなくなる現象

10

20

30

40

50

が発生することが知られている。これは、強塩基により、発熱抗体の保護層に含まれるタンタルなどの金属及び／又は金属の酸化物が溶解し、保護層が削れてしまうことによる。

【 0 0 0 3 】

また、熱エネルギーの作用により吐出される液体組成物中に含まれる多価金属イオンに起因する発熱抗体の保護層の削れを解決するために、タウリンなどのアミノ基を有するスルホン酸を液体組成物中に含有させる方法が提案されている（特許文献１）。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 4 】

10

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 2 - 1 7 2 8 4 7 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

しかし、特許文献 1 に記載の方法を、有機酸を用いた 2 液反応システムに適用した場合には、近年要求されている画像性能を満足しながら、発熱抗体の保護層の削れ現象を解決することは非常に困難であることが本発明者らの検討によって判明した。

【 0 0 0 6 】

従って、本発明の目的は、連続吐出時の発熱抗体の保護層の削れを抑制し、かつ、色材を含有するインクと共に用いられたときに高い光学濃度を有する画像を与える液体組成物を提供することにある。また、本発明の別の目的は、前記液体組成物を用いたセット、液体カートリッジ、インクジェット記録方法及びインクジェット記録装置を提供することにある。

20

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

上記の目的は、以下の本発明によって達成される。即ち、本発明の液体組成物は、色材を含有するインクと共に用いられ、発熱抗体及び前記発熱抗体の保護層を有し、前記保護層が液体組成物と接触する層としての金属及び金属の酸化物の少なくとも一方を含む記録ヘッドから、前記発熱抗体の熱エネルギーの作用により吐出される液体組成物であって、前記液体組成物を純水で 5 0 質量倍に希釈した液体の吸光スペクトルが、4 0 0 n m 乃至 8 0 0 n m の範囲においてピークを有さず、前記液体組成物が、カルボキシ基及びアミノ基を有する有機化合物及びアミノオキシド化合物の少なくとも一方、カルボキシ基を有する有機酸、及び水を含有し、前記カルボキシ基及びアミノ基を有する有機化合物は、カルボキシ基の炭素原子を除いたアルキル鎖部分の炭素数が 5 以下であることを特徴とする。

30

【 発明の効果 】

【 0 0 0 8 】

本発明によれば、連続吐出時の発熱抗体の保護層の削れを抑制し、かつ、色材を含有するインクと共に用いられたときに高い光学濃度を有する画像を与える液体組成物を提供することができる。また、本発明の別の実施態様によれば、前記液体組成物を用いたセット、液体カートリッジ、インクジェット記録方法及びインクジェット記録装置を提供することができる。

40

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 9 】

以下、好適な実施の形態を挙げて本発明を詳細に説明する。尚、本発明においては、液体組成物に添加する有機化合物や有機酸などは、液体組成物中で解離して存在するので、「イオンを含有する」と表現する。

【 0 0 1 0 】

まず、発熱抗体の保護層の削れ現象の発生メカニズムについて詳細に説明する。カルボキシ基を有する有機酸（以下、「有機酸」とも言う）と、水酸化カリウムなどの強塩基

50

を含む液体組成物が加熱された際、保護層の近傍に存在する液体組成物では、以下の現象が起きている。即ち、発熱抵抗体の保護層近傍の液体組成物に含まれるカルボキシ基を有する有機酸の一部は、発熱抵抗体の熱により分解したり、分子間や分子内で脱水反応を起こしたりしてしまう。例えば、カルボキシ基を有する有機酸であるグルタル酸は、発熱抵抗体の最高到達温度以下の約 150 で分子内のカルボキシ基間で脱水縮合して、無水グルタル酸になる。これにより、中和反応の対象となる酸が存在しなくなるため、発熱抵抗体の保護層近傍では、中和反応に使われない水酸化カリウムなどの強塩基由来のアルカリ金属イオンが過剰となる。この過剰なアルカリ金属イオンによって、発熱抵抗体の保護層に含まれるタンタルなどの金属及び金属の酸化物の少なくとも一方が溶解され、発熱抵抗体の保護層の削れ現象を引き起こしていると推測される。

10

【0011】

特許文献 1 に記載された発明のように、タウリンなどのアミノ基を有するスルホン酸を含有する液体組成物を用いた場合では、前記の通り、発熱抵抗体の保護層の削れ現象の抑制は可能だが、近年求められる画像性能を満足させられない。これは、以下の理由に基づく。発熱抵抗体の保護層に含まれる金属及び金属の酸化物の少なくとも一方の溶解を効率的に抑制するためには、液体中にかなりの量のタウリンを含有させる必要がある。ところが、タウリンなどのアミノ基を有するスルホン酸は、一般的に水への溶解性が低く、発熱抵抗体の保護層の溶解を抑制するためには、アミノ基を有するスルホン酸の溶解性を上げる工夫が必要である。具体的には液体組成物中の有機酸の含有量を低減させる方法や、水分量を増加させるために溶剤の含有量を低減させる方法などの工夫をする必要性がある。しかしながら、有機酸の含有量を低減させると、画像性能（光学濃度が高い高品位な画像）を十分に満足することができなくなってしまう。更に、溶剤量を減少させると、耐固着性を十分に満足することができない。このように、従来提案されている方法では、近年求められる画像性能を満足させながら、発熱抵抗体の保護層の削れ現象を解決することは非常に困難である。

20

【0012】

そこで、本発明者らは、保護層の削れ現象を起こしてしまう水酸化カリウムなどの強塩基ではなく、発熱抵抗体の保護層の削れ現象を引き起こさないような化合物のみを用いて、pH 調整を行うことを検討した。

まず、本発明者らは、弱塩基性の化合物であるトリエタノールアミンやアンモニアについて検討をした。ところが、水酸化カリウムなどの強塩基を含有させた場合と同様のメカニズムにより、発熱抵抗体の保護層近傍で過剰となった塩基によって発熱抵抗体の保護層の削れ現象が発生してしまった。

30

【0013】

そこで、本発明者らは、水溶液中での pH が中性付近を示す有機化合物であるリン酸水素二ナトリウムについて検討した。ところが、この場合も発熱抵抗体の保護層の削れ現象が発生した。この理由を本発明者らは次のように推測している。リン酸水素二ナトリウムが加熱により発熱抵抗体の最高到達温度以下で分解し、発熱抵抗体の保護層近傍の液体組成物には、アルカリ金属塩であるナトリウム塩が遊離する。この遊離したアルカリ金属塩及び水分子より遊離した水酸化物イオンにより、発熱抵抗体の保護層に含まれるタンタルなどの金属及び金属の酸化物の少なくとも一方が溶解され、発熱抵抗体の保護層の削れ現象を引き起こしていると推測される。

40

【0014】

以上より、本発明者らは、水溶液中での pH が中性付近を示し、かつ、発熱抵抗体近傍で加熱により分解してもアルカリ金属塩を遊離しない化合物を用いることで、上記発熱抵抗体の保護層の削れ現象の発生を抑制できるものと考えた。そこで、これらの条件を満たす種々の化合物について着目し、更に検討を進めた。その結果、カルボキシ基及びアミノ基を有する有機化合物及びアミンオキシド化合物の少なくとも一方を液体組成物中に添加することにより、上記発熱抵抗体の保護層の削れ現象の発生を抑制し、かつ、高い光学濃度をも達成することが可能となった。つまり、有機酸とタウリンなどのアミノ基を有する

50

スルホン酸を含有させた場合では困難であった、高い光学濃度を満足させながら、発熱抵抗体の保護層の削れ現象を解決することが可能となった。この理由について、本発明者らは、以下のように推測している。

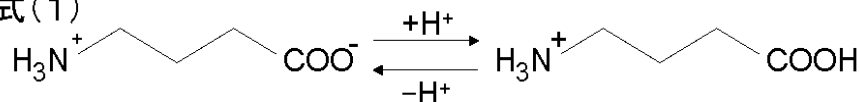
【 0 0 1 5 】

ここで、反応剤としてカルボキシ基を有する有機酸のみを含有する液体組成物 1 と、反応剤としてカルボキシ基及びアミノ基を有する有機化合物のみを含有する液体組成物 2、アミノオキシド化合物を含有する液体組成物 3 を考える。液体組成物 1 は、カルボキシ基を有する有機酸の酸緩衝能により、液体組成物とインクとの混合液の pH を色材が凝集しやすい範囲に導くことで、色材を凝集させる。一方、液体組成物 2 及び 3 は、カルボキシ基及びアミノ基を有する有機化合物とアミノオキシド化合物がそれぞれ下記式 (1) 及び (2) に示す平衡反応を生じるため、液体組成物中にカチオンが存在する。従って、液体組成物 2 及び 3 は、このカチオンと色材とのカチオン / アニオンによる静電的相互作用により色材を凝集させる。

【 0 0 1 6 】

【 化 1 】

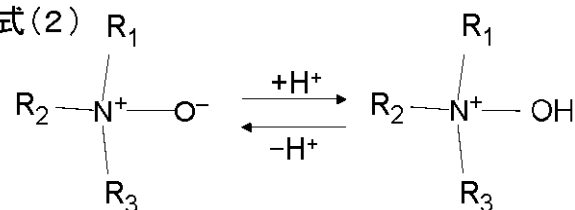
式(1)



【 0 0 1 7 】

【 化 2 】

式(2)



【 0 0 1 8 】

液体組成物 1 と液体組成物 2 及び 3 を比較した場合、液体組成物 1 を用いた場合は色材の存在する系全体が酸性になることで色材が凝集するため、凝集の反応点は混合液の系内全域に存在する。一方、液体組成物 2 及び 3 では、それぞれカルボキシ基及びアミノ基を有する有機化合物のカチオンとアミノオキシド化合物のカチオンが凝集の反応点となる。従って、液体組成物 1 は液体組成物 2 及び 3 と比較して色材の凝集反応がより生じやすいと言える。これより、混合液系内の色材を凝集させるスピードも液体組成物 1の方が液体組成物 2 及び 3 と比べて速いと推測される。

【 0 0 1 9 】

液体組成物中に、色材を凝集させるスピードの異なるこれらの 2 種類の反応剤 (カルボキシ基を有する有機酸とカルボキシ基及びアミノ基を有する有機化合物及びアミノオキシド化合物の少なくとも一方) を併用した場合 (液体組成物 4) は、それぞれの反応剤と色材が、相互に作用しながら色材の凝集体を形成する。この際に、以下の < 1 > ~ < 3 > の少なくとも 1 つの現象が起こることで、2 種類の反応剤をそれぞれ単独で用いた場合から予測される性能を上回る光学濃度が得られると本発明者らは推測している。

【 0 0 2 0 】

< 1 > 記録媒体において液体組成物と色材を含むインクが混合されると、反応の第 1 段階として、カルボキシ基を有する有機酸と色材とが酸緩衝作用により会合し、インク中の色材が瞬間的に凝集し液相から分離する。次に反応の第 2 段階として、カルボキシ基及びアミノ基を有する有機化合物及びアミノオキシド化合物の少なくとも一方のカチオンと、第 1 段階の酸緩衝作用で生じた色材の会合体が、サイズがより大きい凝集体を形成する。この凝集体は、記録媒体の繊維間の隙間に入り込みやすく、記録媒体上に保持されやすいため、光学濃度の向上が図られると推測される。

【 0 0 2 1 】

< 2 > 記録媒体において液体組成物と色材を含むインクが混合されると、反応の第 1 段階として、凝集スピードが速い反応剤であるカルボキシ基を有する有機酸と色材とが酸緩衝作用により会合した凝集体が、記録媒体の繊維間の隙間を埋める。次に反応の第 2 段階として、カルボキシ基及びアミノ基を有する有機化合物及びアミノオキシド化合物の少なくとも一方のカチオンとの作用で色材の凝集体が生じる。反応の第 2 段階で生じた色材の凝集体は、反応の第 1 段階で生じた色材の凝集体の上に集積するので、記録媒体の繊維間の隙間に入り込みにくくなり、色材の凝集体は記録媒体上に保持されやすく、光学濃度の向上が図られると推測される。

【 0 0 2 2 】

10

< 3 > 上記 < 1 >、< 2 > の反応の第 2 段階において、カルボキシ基及びアミノ基を有する有機化合物及びアミノオキシド化合物の少なくとも一方のカチオンと接触した色材は、緩やかな凝集状態を保ちつつ記録媒体上で拡がりながら凝集体を形成する。この作用により、記録媒体上のより広い範囲で色材が凝集体を形成することでムラが抑えられ、画像全体での光学濃度の向上が図られると推測される。

【 0 0 2 3 】

本発明者らの検討によって、上記 < 1 > ~ < 3 > の現象は、カルボキシ基を有する有機酸の含有量が液体組成物全質量を基準として 3 . 0 質量 % 以上 1 5 . 0 質量 % 以下の範囲内である場合に、より効率よく生じることが判明した。この理由を本発明者らは以下のように推測している。

20

【 0 0 2 4 】

カルボキシ基を有する有機酸の含有量が 3 . 0 質量 % 未満だと、カルボキシ基の量が少なく、有機酸の酸緩衝能が充分でなく、光学濃度を特に向上する効果が充分に得られない場合がある。一方、カルボキシ基を有する有機酸の含有量が 1 5 . 0 質量 % より多いと、有機酸の酸緩衝能が強すぎて、色材が局所的に凝集する部分が多くなり、ムラが生じ光学濃度が充分に得られない場合がある。従って、カルボキシ基を有する有機酸の含有量が上記規定の範囲外では、液体組成物中に、カルボキシ基及びアミノ基を有する有機化合物及びアミノオキシド化合物の少なくとも一方とカルボキシ基を有する有機酸を共に含有させたとしても、カルボキシ基及びアミノ基を有する有機化合物及びアミノオキシド化合物による色材の凝集体が優先的に形成されやすい。その結果、上記 < 1 > ~ < 3 > のような、2 種類の反応剤による相互作用が効率的に起きにくくなると考えられる。

30

【 0 0 2 5 】

また、本発明者らの検討によると、液体組成物と接触したときの色材の存在状態を考慮すると、液体組成物の pH を 5 . 5 以下とすることが好ましいことが判明した。これは、カルボキシ基及びアミノ基を有する有機化合物とアミノオキシド化合物の平衡反応が、カチオンを生成する方向 (式 (1) 及び (2) の右方向) に傾き、系内にカチオンが効率的に供給されるためである。カチオンが効率的に供給されることで、光学濃度及び画像の均一性が特に向上した。一方、液体組成物の pH が低すぎると、インクジェット記録装置を構成する部材などの腐食が発生する場合があるために、液体組成物の pH は 3 . 5 以上とすることが好ましい。尚、液体組成物の pH は、2 5 における値であり、一般的な pH

40

【 0 0 2 6 】

また、カルボキシ基を有する有機酸の含有量が液体組成物全質量を基準として 3 . 0 質量 % 以上 1 5 . 0 質量 % 以下の範囲内である、かつ、液体組成物の pH が 3 . 5 以上 5 . 5 以下であるときに、予測される性能をはるかに上回る光学濃度が得られた。

【 0 0 2 7 】

〔 液体組成物 〕

以下、本発明の液体組成物を構成する各成分について説明する。本発明の液体組成物は、インクで記録した画像に影響を及ぼさないためには、無色、乳白色又は白色であること

50

が好ましい。特に、純水で50倍（質量倍）に希釈した液体組成物の吸光スペクトルが、400nm乃至800nmの範囲においてピークを有さないものが好ましい。このような液体組成物は、色材を含有しないことが好ましい。

【0028】

<カルボキシ基を有する有機酸>

本発明において「有機酸」とは、有機化合物のうち酸であるものを意味する。本発明の液体組成物に用いるカルボキシ基を有する有機酸としては、カルボキシ基の炭素原子を除いたアルキル鎖の炭素数が3以下のものが好ましく用いられる。これは、水への溶解度が優れるためである。例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などのモノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸などのジカルボン酸；リンゴ酸、酒石酸などの

10

【0029】

また、色材と接触した場合の凝集性の観点から、モノカルボン酸よりもジカルボン酸が好ましく用いられる。このメカニズムは明らかになっていないが、本発明者らは以下のように推測している。即ち、カルボキシ基を有する有機酸と色材が接触したときに、色材のモル数に対するカルボキシ基のモル数の比率が高い方が、酸緩衝能が高く、酸による色材の凝集がより一層促進されると考えられる。従って、一分子中のカルボキシ基の数を増加させることで、反応性がより高くなることが考えられる。しかし、3価以上のカルボン酸は、クエン酸のように水溶性が低くなることも考えられるため、本発明ではジカルボン酸が特に好ましく用いられる。

20

【0030】

本発明の液体組成物に用いるカルボキシ基を有する有機酸は一般的に弱酸であるため、酸の強さを示す尺度として、酸解離定数（ pK_a ）を適用することができる。本発明の液体組成物に用いるカルボキシ基を有する有機酸の pK_a は、色材を効果的に凝集させる観点からは、25℃の水中の pK_a が2.5以上6.5以下であるものが特に好ましく用いられる。 pK_a が2.5未満では酸性度が強く、インクジェット記録装置に用いられる部材などの酸腐食が発生する場合がある。一方、 pK_a が6.5より大きいと、酸性度が弱く、色材が十分に凝集せず、十分な光学濃度が得られない場合がある。尚、2価以上のカルボン酸はその価数のカルボキシ基に由来する複数段階の電離を示すため、複数の pK_a を有する。このように複数の pK_a を有する場合は、全ての段階の pK_a が上記範囲に含まれるのが好ましい。尚、本発明における pK_a は0.1mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を用いた電位差滴定法により測定した値である。

30

【0031】

<カルボキシ基及びアミノ基を有する有機化合物>

本発明の液体組成物に用いるカルボキシ基及びアミノ基を有する有機化合物は、カルボキシ基の炭素原子を除いたアルキル鎖部分の炭素数が5以下のものが好ましく用いられる。これは、水への溶解度が優れるためである。例えば、グリシン、アラニン、4-アミノ酪酸、5-アミノ吉草酸、6-アミノヘキサン酸などが挙げられる。

40

【0032】

本発明者らの詳細な検討によると、4-アミノ酪酸を用いるとき、特に高い光学濃度が達成される。この理由を本発明者らは以下のように推測している。4-アミノ酪酸の1段目の酸解離定数である pK_{a1} は4.0程度であり、本発明の液体組成物として好適なpHの範囲内の値を有す。そのため、好適なpHに調整され、かつ、4-アミノ酪酸を含有する液体組成物は、4-アミノ酪酸はカチオン性化合物としての性質を有するのみならず、緩衝作用も有する。つまり、インクと接触したときに、酸による顔料の凝集にも寄与することになり、特に高い光学濃度が達成されるものと考えている。

【0033】

本発明の液体組成物に用いるカルボキシ基及びアミノ基を有する有機化合物は、液体組

50

成物の pH が好ましい範囲になるように添加される。好ましい含有量としては、液体組成物全質量を基準として、0.1 質量% 以上 30.0 質量% 以下の範囲が好ましい。より好ましくは 0.1 質量% 以上 7.0 質量% 以下の範囲である。

【0034】

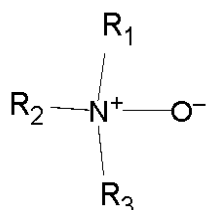
< アミノオキシド化合物 >

本発明の液体組成物に用いるアミノオキシド化合物は下記一般式 (I) で示される。

【0035】

【化3】

一般式 (I)



10

【0036】

(R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基又はヘテロアリール基であり、これらの基は更に置換されてもよい。また、 R_1 、 R_2 及び N^+ が 5 員又は 6 員の複素環を形成してもよく、該複素環は更に置換されてもよい。)

20

R_1 、 R_2 及び R_3 は、化合物の水溶性の観点から、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基、炭素原子数 1 乃至 6 のアルケニル基、炭素原子数 1 乃至 6 のアルキニル基、炭素原子数 7 乃至 11 のアラルキル基、炭素原子数 6 乃至 10 のアリール基又は炭素原子数 3 乃至 10 のヘテロアリール基であることがより好ましい。更に、これらの置換基は、ハロゲン原子、炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基、炭素原子数 1 乃至 6 のアルコキシ基、炭素原子数 1 乃至 6 のアルコシカルボニル基及びニトロ基からなる群より選ばれる基で更に置換されていてもよい。

【0037】

また、 R_1 、 R_2 及び N^+ が 5 員又は 6 員の複素環を形成してもよい。5 員複素環としては、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環及びピロリン環が挙げられる。6 員複素環としては、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペリジン環、ピペラジン環及びモルホリン環が挙げられる。アミノオキシド化合物の安定性の観点から、ピリジン環及びモルホリン環が好ましい。更に、これらの環は、上述の基で更に置換されていてもよい。

30

【0038】

アミノオキシド化合物の具体例としては、N, N - ジメチルブチルアンモニウム - N - オキシド、N, N, N - トリメチルアンモニウム - N - オキシド；N - メチルモルホリン - N - オキシド、N - エチルモルホリン - N - オキシドなどのモルホリン - N - オキシド類化合物；ピリジン - N - オキシド、4 - (ジメチルアミノ)ピリジン - N - オキシド、2, 6 - ジメチルピリジン - N - オキシドなどのピリジン - N - オキシド類化合物が挙げられる。

40

【0039】

上述の通り、本発明はアミノオキシド化合物がカチオンを生じる平衡反応をすることにより、発熱抵抗体の保護層の削れ現象を解決するだけでなく、高い光学濃度を満足するという効果を得るものである。従って、上記式 (2) のカチオンを生じる平衡反応をする一般式 (I) で示される化合物であれば、いずれも本発明の効果を奏する。

【0040】

本発明者らの詳細な検討によると、モルホリン - N - オキシド類化合物、より好適には N - メチルモルホリン - N - オキシドを用いることで、特に高い光学濃度が達成される。

50

この理由を本発明者らは以下のように推測している。モルホリン - N - オキシド類化合物の pK_a は 4 . 5 程度であり、本発明の液体組成物として好適な pH の範囲内の値を有す。そのため、好適な pH 値に調整された液体組成物中にモルホリン - N - オキシド類化合物を含有する場合は、モルホリン - N - オキシド類化合物はカチオン性化合物としての性質を有するのみならず、緩衝作用も有する。つまり、本発明の液体組成物がインクと接触したときに、酸による顔料の凝集にも寄与することになり、特に高い光学濃度が達成されるものと考えている。また N - メチルモルホリン - N - オキシドは水溶性が高いため、モルホリン - N - オキシド類化合物の中でも特に好ましく使用される。

本発明の液体組成物に用いるアミンオキシド化合物は、液体組成物の pH が好ましい範囲になるように添加される。好ましい含有量としては、液体組成物全質量を基準として 0 . 3 質量%以上 15 . 1 質量%以下の範囲である。

10

【0041】

<水性媒体>

本発明の液体組成物には、水、又は、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒である水性媒体を用いることができる。水は脱イオン水（イオン交換水）を用いることが好ましい。液体組成物中の水の含有量（質量%）は、液体組成物全質量を基準として、50 . 0 質量%以上 95 . 0 質量%以下であることが好ましい。

【0042】

また、液体組成物中の水溶性有機溶剤の含有量（質量%）は、液体組成物全質量を基準として、3 . 0 質量%以上 50 . 0 質量%以下であることが好ましい。水溶性有機溶剤としては、従来、インクジェット記録方法に適用される液体に一般的に用いられているものをいずれも用いることができる。例えば、炭素数 1 乃至 4 のアルキルアルコール類、アミド類、ケトン又はケトアルコール類、エーテル類、ポリアルキレングリコール類、グリコール類、アルキレン基の炭素原子数が 2 乃至 6 のアルキレングリコール類、アルキルエーテルアセテート類、多価アルコールのアルキルエーテル類、含窒素化合物類などが挙げられる。これらの水溶性有機溶剤は、必要に応じて 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

20

【0043】

<その他の成分>

本発明の液体組成物には、上記成分の他に、尿素、尿素誘導体、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどの常温で固体の水溶性有機化合物を含有させてもよい。また、必要に応じて所望の物性値を有する液体組成物とするために、界面活性剤、 pH 調整剤、防錆剤、防腐剤、防黴剤、酸化防止剤、還元防止剤などの種々の添加剤を含有してもよい。

30

【0044】

[インク]

<インクの色材>

次に、本発明の液体組成物と共に用いられるインクの色材について説明する。色材としては、染料及び顔料の少なくとも一方を用いるのが好ましい。本発明においては、堅牢性などの観点から顔料が好ましい。また、顔料と染料を併用してもよい。また、色材の含有量としては、インク全質量を基準として、0 . 1 質量%以上 15 . 0 質量%以下が適しており、さらには 1 . 0 質量%以上 10 . 0 質量%以下とするのがより好ましい。

40

【0045】

(染料)

本発明の液体組成物と共に用いられるインクは公知の染料をいずれも使用することができる。具体的には、直接染料、酸性染料、塩基性染料、分散染料、食用染料などが挙げられ、本発明の液体組成物とインクが混合された際に凝集するものを選択する。

【0046】

(顔料)

本発明の液体組成物と共に用いられるインクは公知の無機顔料や有機顔料をいずれも使

50

用することができる。顔料の分散方法としては、分散剤として樹脂を用いる樹脂分散タイプの顔料（高分子分散剤を使用した樹脂分散型顔料、顔料粒子の表面を樹脂で被覆したマイクロカプセル型顔料、顔料粒子の表面に高分子を含む有機基が化学的に結合したポリマー結合型自己分散顔料）や顔料粒子の表面に親水性基を導入した自己分散タイプの顔料（自己分散型顔料）が挙げられる。無論、分散方法の異なる顔料を併用することも可能である。

【0047】

<分散剤>

本発明においては、インクの色材として顔料を用いる場合は、その分散方式としては、樹脂分散タイプの顔料とすることが特に好ましい。この場合の分散剤としては、アニオン性基の作用によって上記の顔料を水性媒体に安定に分散させることのできるものが好適に用いられる。分散剤として使用する樹脂は、従来のインクに用いられているものをいずれも好ましく使用することができる。また、これらの分散剤は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により得られるポリスチレン換算の重量平均分子量が1,000以上30,000以下の範囲のものが好ましく、特に3,000以上15,000以下の範囲のものが好ましい。また、分散剤として使用する樹脂は、その酸価が50.0mg KOH/g以上300.0mg KOH/g以下の範囲のものが好ましい。特に、100.0mg KOH/g以上150.0mg KOH/g以下の範囲のものが好ましい。

【0048】

<水性媒体及びその他の成分>

インクには、水、又は、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒である水性媒体を用いることができる。インク中の水溶性有機溶剤の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、3.0質量％以上50.0質量％以下であることが好ましい。水溶性有機溶剤としては、液体組成物に使用可能なものとして挙げた水溶性有機溶剤と同様のものを使用することができる。水は脱イオン水（イオン交換水）を用いることが好ましい。インク中の水の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、50.0質量％以上95.0質量％以下であることが好ましい。また、インクには、上記の液体組成物に使用可能なものとして挙げたその他の成分と同様のものを使用することができる。

【0049】

[液体組成物とインクとのセット]

本発明の液体組成物は、色材を含有するインクと組み合わせてセットとした場合において好ましく使用することができる。本発明におけるセットは、本発明の液体組成物を、シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、グリーン、ブルー、ブラックなどの各色のインクと共に用いる状態のことである。尚、セットとして組み合わせることのできるインクについての限定は特になく、本発明の液体組成物と混合された際に凝集するインクが少なくとも一つあればよい。また、本発明におけるセットとは、液体カートリッジが複数一体になっている液体カートリッジ自体は無論のこと、単独の液体カートリッジを複数組み合わせて使用する場合も含み、更に、前記液体カートリッジ及び記録ヘッドを一体としたものも含まれる。

【0050】

[インクジェット記録方法]

本発明のインクジェット記録方法は、液体組成物を熱エネルギーの作用により吐出する工程を有するインクジェット記録方法である。本発明のインクジェット記録方法は、液体組成物を熱エネルギーの作用により記録ヘッドから吐出して記録媒体上に付与する工程（A）と、インクを記録媒体に付与する工程（B）の2つの工程を有する。工程（A）を工程（B）に先立って行っても、工程（B）の後に工程（A）を行っても構わないが、光学濃度及び定着性の向上の観点から、工程（A）を工程（B）に先立って行う方がより好ましい。

【0051】

[液体カートリッジ]

本発明の液体カートリッジは、上記で説明した本発明の液体組成物を収容する収容部を備えた液体カートリッジである。

【 0 0 5 2 】

〔記録ユニット〕

本発明の液体組成物を用いて記録を行うのに好適な記録ユニットは、吐出口から液体組成物を吐出するための熱エネルギーを発生させる発熱抵抗体が設けられたサーマルインクジェット記録ヘッドを具備し、かつ、液体組成物を収容する収容部を有する。さらに上記発熱抵抗体が、液体組成物と接する面に金属及び金属の酸化物の少なくとも一方を含む保護層を有するものである。前記金属及び金属の酸化物の少なくとも一方の具体例は、例えば、Ta、Zr、Ti、Ni、Al、Wなどの金属及びこれらの金属の酸化物が挙げられる。また、本発明における記録ユニットとしては、前記液体カートリッジ及び記録ヘッドを一体としたものが好ましく用いられる。

10

【 0 0 5 3 】

〔インクジェット記録装置〕

本発明のインクジェット記録装置は、液体組成物を吐出するための熱エネルギーを発生させる発熱抵抗体が設けられたサーマルインクジェット記録ヘッドを具備し、かつ、液体組成物の収容部を有するものが挙げられる。記録ヘッドは、ひとつの記録素子に液体組成物の吐出口列とインクの吐出口列とが設けられた構成であっても、又は、各吐出口列が複数の記録素子にそれぞれ設けられた構成であってもよい。固着の抑制などのインク及び液体組成物の信頼性の観点から、一般的なインクジェット記録装置では、ひとつの記録素子に対して、ひとつのキャップが設けられてキャッピングが行われる構成となっているため、後者の構成がより好ましい。また、記録ヘッドに対して、好ましい負圧を作用させるための構成を液体カートリッジに設ける場合には、以下の構成とすることができる。即ち、液体カートリッジの収容部に吸収体を配置した形態、又は、可撓性の収容袋とこれに対して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などとすることができる。

20

【実施例】

【 0 0 5 4 】

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、以下の顔料分散液、インク及び液体組成物の調製の記載で「%」、「部」とあるものは、特に断りのない限り質量基準である。

30

【 0 0 5 5 】

<顔料分散液の調製>

以下に示す手順により、顔料（カーボンブラック）分散液を調製した。スチレン - （n - ブチルアクリレート） - アクリル酸樹脂（組成（モル）比 3 3 : 4 4 : 2 3、重量平均分子量 5, 0 0 0、酸価 1 2 0 . 2 m g K O H / g）を水酸化カリウム（K O H）にて 1 当量で中和した 2 0 . 0 % の樹脂水溶液 3 7 . 5 部、カーボンブラック 1 5 . 0 部、水 4 7 . 5 部を混合し、ジルコニアビーズを用いて、ビーズミルにて分散し、カーボンブラック顔料分散液（顔料濃度 1 5 . 0 %、樹脂濃度 7 . 5 %、体積平均粒径 1 0 5 n m）を得た。

40

【 0 0 5 6 】

<インクの調製>

得られたカーボンブラック顔料分散液を用い、以下の各成分を混合して、十分攪拌した。その後、ポアサイズ 1 . 2 μ m のセルロースアセテートフィルター（アドバンテック製）にて加圧濾過を行いインクとした。得られたインクは、下記で調整した液体組成物と組み合わせてセットとして用いた。

【 0 0 5 7 】

顔料分散液

2 0 . 0 %

ポリエチレングリコール 6 0 0

9 . 0 %

50

グリセリン	6 . 0 %
アセチレノール E 1 0 0 (川研ファインケミカル社製)	1 . 0 %
水	6 4 . 0 %

< 液体組成物の調製 >

表 1 ~ 4 に示した組成の各成分を混合して、十分攪拌した。その後、ポアサイズ 0 . 4 5 μ m のセルロースアセテートフィルター (アドバンテック製) にて加圧濾過を行い、液体組成物を調製した。この際、得られた液体組成物の pH 測定を pH メータ (商品名 : F - 2 1 ; 堀場製作所製) を用い、2 5 で行った。尚、表中のアセチレノール E 1 0 0 は川研ファインケミカル社製の界面活性剤である。

【 0 0 5 8 】

10

また、実施例の各液体組成物は、純水で 5 0 倍 (質量倍) に希釈した液体組成物の吸光度を測定した際に、4 0 0 nm 乃至 8 0 0 nm の範囲においてピークを有さなかった。

【 0 0 5 9 】

< 評価 >

(削れ)

上記で得られた液体組成物をそれぞれ、熱エネルギーの作用によりインクや液体組成物を吐出する記録ヘッドを具備するインクジェット記録装置 (商品名 : P I X U S i P 3 3 0 0 ; キヤノン製) に搭載した。記録条件を 1 滴あたりの吐出量 : 5 p L、吐出周波数 : 1 5 , 0 0 0 ヘルツ、吐出回数 : $3 . 0 \times 10^8$ 回として、連続吐出試験を行った。尚、上記インクジェット記録装置の記録ヘッドには発熱抵抗体の保護層としてタンタル及びタンタルの酸化物が用いられている。連続吐出試験後に、F I B - S E M (商品名 : D B 2 3 5 ; F E I 社製) を用い、ヘッドの発熱抵抗体の保護層を切断した断面の S E M 観察を行った。発熱抵抗体の保護層の厚さの残存率を以下の式より算出した。

20

【 0 0 6 0 】

発熱抵抗体の保護層の厚さの残存率 (%) = { (連続吐出試験後の発熱抵抗体の保護層の厚さ) / (連続吐出試験前の発熱抵抗体の保護層の厚さ) } $\times 100$
評価基準は以下の通りである。評価結果を表 1 ~ 4 に示した。本発明においては、下記の評価基準で、A が好ましいレベルとし、B が許容できないレベルとした。

【 0 0 6 1 】

A : 発熱抵抗体の保護層の厚さの残存率が 5 0 % 以上であった

30

B : 発熱抵抗体の保護層の厚さの残存率が 5 0 % 未満であった。

【 0 0 6 2 】

(光学濃度)

上記で得られたインク及び液体組成物をそれぞれ、熱エネルギーの作用により液体を吐出する記録ヘッドを具備するインクジェット記録装置 (商品名 : P I X U S P r o 9 5 0 0 ; キヤノン製) に搭載した。尚、上記インクジェット記録装置の記録ヘッドには発熱抵抗体の保護層としてタンタル及びタンタルの酸化物が用いられている。また、上記記録ヘッドは 2 つの記録素子を有するが、液体組成物とインクが別の記録素子にそれぞれ設けられた吐出口列から吐出されるようにした。記録条件を、温度 : 2 3 、相対湿度 : 5 5 %、記録密度 : 4 , 8 0 0 d p i \times 2 , 4 0 0 d p i、1 滴あたりの吐出量 : 3 . 0 p L とした。そして、記録媒体にインクの記録デューティを 1 5 0 %、液体組成物の記録デューティを 5 0 % とした画像を形成した。尚、上記インクジェット記録装置を用いて、解像度 6 0 0 d p i \times 6 0 0 d p i で 1 / 6 0 0 d p i \times 1 / 6 0 0 d p i の単位領域に 1 滴あたり 3 . 5 p L の体積のインクを 4 滴付与する条件を、記録デューティが 1 0 0 % とし、評価を行った。液体組成物を記録媒体に付与し、その後、インクを記録媒体の前記液体組成物を付与した領域に重ねて付与した。得られた記録物を温度 2 3 、相対湿度 5 5 % の環境下で 2 4 時間乾燥させ、評価用の画像とした。

40

【 0 0 6 3 】

上記で得られた画像の光学濃度を測定した。光学濃度は、分光光度計 (商品名 : S p e c t r o l i n o ; G r e t a g M a c b e t h 製) を用いて、光源 : D 5 0、視野 :

50

2°の条件で測定した。光学濃度の評価基準は以下の通りである。評価結果を表1～4に示した。本発明においては、下記の評価基準で、A A A～Aが記録物の光学濃度として好ましいレベルとし、B～Dは記録物の光学濃度として許容できないレベルとした。

【0064】

A A A：光学濃度が1.50以上であった

A A：光学濃度が1.45以上1.50未満であった

A：光学濃度が1.40以上1.45未満であった

B：光学濃度が1.35以上1.40未満であった

C：光学濃度が1.30以上1.35未満であった

D：光学濃度が1.30未満であった。

10

【0065】

【表1】

液体組成物の組成と評価結果 (単位:%)										
実施例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
酢酸	2.0	0	0	0	0	0	6.9	0	0	0
グルタル酸	0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0	3.0	3.0	3.0
4-アミノ酪酸	5.0	0.1	0.2	2.0	4.1	6.8	2.0	0.15	0.2	6.8
トリメチロールプロパン	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
アセチレノールE100	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水※	72.9	77.8	77.7	75.9	73.8	71.1	71.0	76.8	76.7	70.1
pH(※1)	5.7	3.3	3.5	4.5	5.5	5.7	3.5	3.3	3.5	5.5
断線評価	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
画像評価	B	A	AA	AA	AA	A	AA	AA	AAA	AAA

(※1)インクの25℃におけるpH

【0066】

【表2】

液体組成物の組成と評価結果 (単位:%)										
実施例	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
酢酸	0	0	0	0	0	2.8	0	0	0	0
グルタル酸	3.0	9.0	15.0	16.0	3.0	0	2.8	2.8	2.8	2.8
4-アミノ酪酸	7.0	0.6	0.8	0.9	0	0	0	0	0	0
β-アラニン	0	0	0	0	0.17	0	0	0	0	0
NMO	0	0	0	0	0	11.1	0.3	0.5	1	12.2
トリメチロールプロパン	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
アセチレノールE100	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水※	69.9	70.3	64.1	63.0	76.7	66	76.8	76.6	76.1	64.9
pH(※1)	5.7	3.5	3.5	3.5	3.5	5.7	3.3	3.5	4.5	5.5
断線評価	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
画像評価	AA	AAA	AAA	AA	AA	A	AA	AA	AA	AA

(※1)インクの25℃におけるpH

【0067】

【表3】

液体組成物の組成と評価結果 (単位:%)										
実施例	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
酢酸	0	6.90	0	0	0	0	0	0	0	0
グルタル酸	2.8	0	3.0	3.0	3.0	3.0	9.0	15.0	15.2	3.3
4-アミノ酪酸	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
NMO	15.1	2	0.4	0.6	13.1	14	1.8	2.8	2.8	14.4
トリメチロールプロパン	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
アセチレノールE100	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水※	62.0	71.0	76.5	76.3	63.8	62.9	69.1	62.1	61.9	62.2
pH(※1)	5.7	3.5	3.3	3.5	5.5	5.7	3.5	3.5	3.5	5.5
断線評価	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
画像評価	AA	AA	AA	AAA	AAA	AA	AAA	AAA	AA	AAA

(※1)インクの25℃におけるpH

【0068】

【表4】

液体組成物の組成と評価結果 (単位:%)										
実施例	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
酢酸	2.0	0	0	0	0	0	0	2.8	0	0
グルタル酸	0	2.0	16.0	3.0	0	0	3.0	0	2.8	0
4-アミノ酪酸	0	0	0	0	6.8	8.8	0	0	0	0
NMO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15.1
メタノール	0	0	0	0	0.1	0.2	0	0	0	15.2
タウリン	0	0	0	0	0	0	5.6	0	0	0
トリメチロールプロパン	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
アセチレノールE100	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水+pH調整剤(※1)	77.9	77.9	63.9	76.9	73.0	70.9	71.3	77.1	77.1	49.6
pH(※2)	4.0	4.0	4.0	3.5	5.7	5.7	3.5	5.7	5.7	5.7
断線評価	B	B	B	B	A	A	A	B	B	A
画像評価	D	C	A	C	C	C	D	D	C	C

(※1)pH調整剤:水酸化カリウム

(※2)インクの25℃におけるpH

【0069】

比較例1～4及び7～9は、水酸化カリウムを用いてpH調整を行った。pH3.5未満の場合では、pH3.5以上のものと比較して、液体組成物と接するインクジェット記録装置の部材との接液性が劣っていた。実施例17～21は、画像評価は同じAランクで

50

あるが、実施例 18 ~ 20の方が実施例 17、21より光学濃度はやや高く、画像の均一性も高かった。比較例 5 と 6 は、画像評価は同じ C ランクであるが、比較例 6の方が光学濃度はやや高かった。

フロントページの続き

- (72)発明者 森 靖仁
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
- (72)発明者 玉貫 有歌子
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

審査官 野村 伸雄

- (56)参考文献 特開2002-172847(JP,A)
特開2007-023086(JP,A)
特開2008-037911(JP,A)
特開2004-155868(JP,A)
特開2005-119305(JP,A)
特開2002-201385(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|---------|
| B 4 1 M | 5 / 0 0 |
| B 4 1 J | 2 / 0 1 |