(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2006-63331
(P2006-63331A)
(43)公開日　平成18年3月9日(2006.3.9)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C09D 11/00	(2006.01)	C09D	11/00		2C056
C09B 35/50	(2006.01)	C09B	35/50		2H186
B41M 5/00	(2006.01)	B41M	5/00	E	4J039
B41J 2/01	(2006.01)	B41J	3/04	101Y	
		B41J	3/04	101Z	

審査請求 未請求　請求項の数 13　ＯＬ　（全 26 頁）

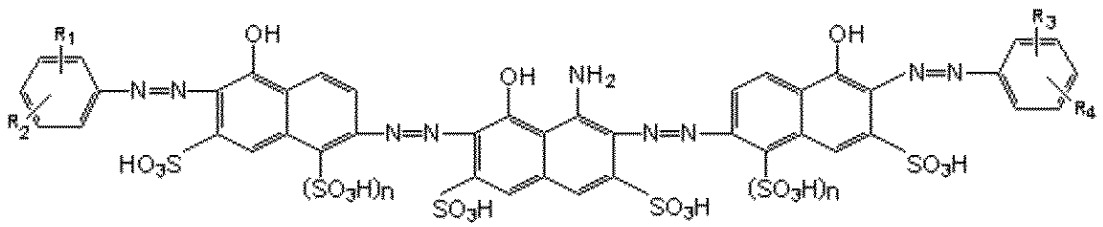
(21)出願番号　特願2005-216230 (P2005-216230)
(22)出願日　平成17年7月26日 (2005.7.26)
(31)優先権主張番号　特願2004-221834 (P2004-221834)
(32)優先日　平成16年7月29日 (2004.7.29)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
(74)代理人　100090538
弁理士　西山　恵三
(74)代理人　100096965
弁理士　内尾　裕一
(72)発明者　高山　日出樹
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　真船　久実子
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

最終頁に続く

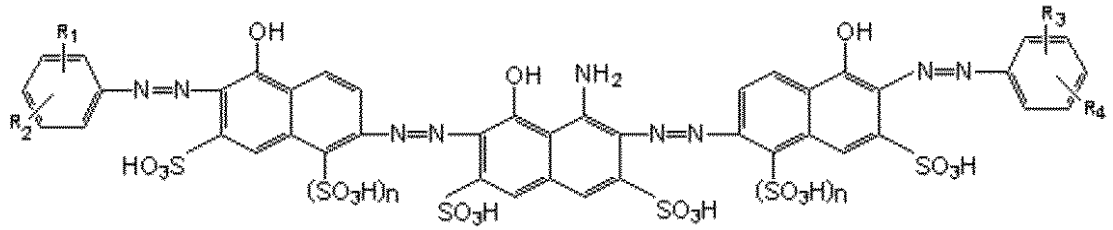
(54)【発明の名称】インクジェット用インク、インクセット、インクジェット記録方法、インクカートリッジ、記録ユニット及びインクジェット記録装置

(57)【要約】
【課題】　光学濃度が高く、耐光性に優れたインクジェット用インクを提供すること。
【解決手段】　少なくとも、色材及び水溶性有機溶剤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、下記の一般式（Ｉ）で表される化合物又はその塩であり、前記水溶性有機溶剤のうち、２０℃での比誘電率が１０．０以上３０．０未満である水溶性有機溶剤を第１水溶性有機溶剤とするときに、前記第１水溶性有機溶剤の含有量（質量％）が、水溶性有機溶剤の含有量の合計（質量％）に対して１０．０質量％以上であることを特徴とするインクジェット用インク。
一般式（Ｉ）
【化１】



【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも、色材及び水溶性有機溶剤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、下記の一般式（Ｉ）で表される化合物又はその塩であり、
前記水溶性有機溶剤のうち、２０℃での比誘電率が１０．０以上３０．０未満である水溶性有機溶剤を第１水溶性有機溶剤とするときに、前記第１水溶性有機溶剤の含有量（質量％）が、水溶性有機溶剤の含有量の合計（質量％）に対して１０．０質量％以上であることを特徴とするインクジェット用インク。
一般式（Ｉ）
【化１】



（一般式（Ｉ）中、R_1、R_2、R_3、R_4はそれぞれ独立に水素原子；ヒドロキシル基；アミノ基；カルボキシル基；スルホン酸基；炭素数１～４のアルキル基；炭素数１～４のアルコキシ基；ヒドロキシル基、炭素数１～４のアルコキシ基、スルホン酸基若しくはカルボキシル基で置換されているアルコキシ基；カルボキシル基又はスルホン酸基で更に置換されてもよい炭素数１～４のアルコキシ基；フェニル基、アルキル基、又はアシル基によって置換されているアミノ基であり、ｎは０又は１である。）
【請求項２】
前記第１水溶性有機溶剤の含有量（質量％）が、水溶性有機溶剤の含有量の合計（質量％）に対して３０．０質量％以上５０．０質量％未満である請求項１に記載のインクジェット用インク。
【請求項３】
前記第１水溶性有機溶剤が、２－ピロリドン、１，５－ペンタンジオール、１，２，６－ヘキサントリオール、ポリエチレングリコールからなる群から選ばれるものである請求項１又は２に記載のインクジェット用インク。
【請求項４】
他のインクと共に用いられるブラックインクである請求項１～３の何れか１項に記載のインクジェット用インク。
【請求項５】
複数のインクからなるインクセットにおいて、ブラックインクとして請求項１～４の何れか１項に記載のインクジェット用インクを含むことを特徴とするインクセット。
【請求項６】
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１～４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ジェット記録方法。
【請求項７】
前記記録媒体が、支持体にインク受容層を備えてなり、前記インク受容層が、インクを受容するためのカチオン性電荷を有する顔料を含有する請求項６に記載のインクジェット記録方法。
【請求項８】
前記記録媒体が、少なくとも、インクの色材を保持するためのカチオン性電荷を有する顔料、及び、前記顔料のバインダー、を含有するインク受容層を記録面に有し、
前記インク受容層は、前記バインダーが第１架橋剤により架橋し前記顔料と相対的に均一化されている第１層領域、及び、前記バインダーが第２架橋剤により第１層領域に比べ

て架橋度が大きくなるように架橋している第２層領域、とを有し、
前記第１層領域が第２層領域よりも記録面の表層側に位置している請求項６又は７に記載のインクジェット記録方法。
【請求項９】
前記インク受容層が、少なくとも第１層領域を形成するための、前記顔料としてのアルミナ水和物、前記バインダーとしてのポリビニルアルコール、及び、前記第１架橋剤としてのオルトホウ酸、を含有する塗工液を、前記第２層領域を形成するための、前記第２架橋剤としての四ホウ酸塩を含有する湿潤表面に塗工することで形成されている請求項７又は８に記載のインクジェット記録方法。
【請求項１０】
前記塗工液に含有される前記オルトホウ酸の単位面積当たりの含有量が、前記湿潤表面に含有される前記四ホウ酸ナトリウムの単位面積当たりの含有量より少ない請求項９に記載のインクジェット記録方法。
【請求項１１】
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１～４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。
【請求項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記録ユニットにおいて、前記インクが、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であることを特徴とする記録ユニット。
【請求項１３】
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１～４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ジェット記録装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、インクジェット用インク、インクセット、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】
【０００２】
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、文字等を形成する記録方法であり、これまでに様々な提案がある（例えば、特許文献１～３参照）。インクジェット記録方法の特徴には、高速、低騒音、多色化が容易、記録パターンの融通性が大きい、現像、定着が不要であること等が挙げられ、近年、急速に普及が進んでいる。更に、多色インクジェット記録方法により形成される画像は、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印画と比較して遜色のない記録物を得ることが可能であり、特に、作成部数が少ない場合には通常の多色印刷や印画よりも安価であることから、フルカラー画像の記録分野にまで広く応用されつつある。
【０００３】
インクジェット記録方法により形成される画像の高画質化により、画像に対して求められる性能には、色調再現性が優れていること、光学濃度が高いこと、色調の鮮明性が高いこと、といった画像の性能に加えて、画像の長期保存性が挙げられるようになった。長期保存性とは、即ち、大気中の酸化性ガス（オゾン、NO_x、SO_x等）による変褪色を起こさないこと（耐ガス性）、太陽光や各種照明光などによる変腿色を起こさないこと（耐光性）等の画像堅牢性のことである。
【０００４】
近年、インクジェット記録方法用の記録媒体として、銀塩写真に匹敵、或いはそれを凌ぐ画質を得るためにアルミナやシリカといった多孔体をインク受容材料に使用した記録媒

体が使用されている。特にアルミナ水和物を用いた記録媒体は、アルミナ水和物が正電荷を持っているため、インク中の色材の定着が良く、発色の良い画像が得られ、特にフルカラー画像における画質及び光沢の点で従来の記録媒体に比べ好ましいなどの長所を有している。

【０００５】

しかし、色調再現性、光学濃度、色調の鮮明性を高めるために、アルミナやシリカといった多孔体をインク受容材料に使用した記録媒体に形成した画像においては、普通紙等を記録媒体として使用した場合と比較して、著しい変褪色が起きる場合があり、特に、耐光性の改良が望まれている。

【０００６】

これらの技術課題を解決するために、従来からいくつかの提案がなされている（例えば、特許文献４～７参照）。

【特許文献１】特公昭６１－５９９１１号
【特許文献２】特公昭６１－５９９１２号
【特許文献３】特公昭６１－５９９１４号
【特許文献４】特開平１１－０１２５１４号公報
【特許文献５】特開２０００－３２７９６５号公報
【特許文献６】特開２０００－３４５０６３号公報
【特許文献７】特開２００１－２８８３７９号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

しかし、従来から提案されている方法では、依然として銀塩写真に匹敵する画質を実現する、即ち、光学濃度が高く、耐光性に優れた画像を与えるインクは得られていない。

【０００８】

そこで、本発明者らが検討を行った結果、特定の構造を有する色材を含有するインクが、銀塩写真に匹敵する画質を実現する、即ち、光学濃度が高く、耐光性に優れた画像を与える、ということを見出した。そこで更に、前記特定の構造を有する色材について、本発明者らが検討を行った結果、インクの組成によっては、得られる画像の耐光性が悪化する、つまり、この色材が有する耐光性の性能を十分発揮できない場合があるということを見出した。

【０００９】

従って、本発明の目的は、光学濃度が高く、耐光性に優れたインクジェット用インクを提供することにある。

【００１０】

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インクセット、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にある。

【課題を解決するための手段】

【００１１】

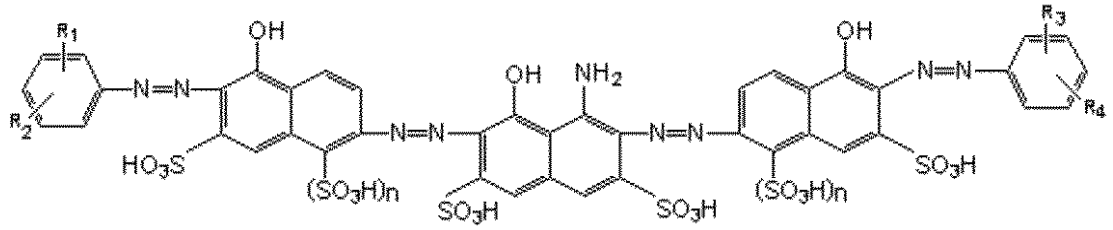
上記の目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明のインクジェット用インクは、少なくとも、色材及び水溶性有機溶剤を含有するインクジェット用インクにおいて、前記色材が、下記の一般式（Ｉ）で表される化合物又はその塩であり、前記水溶性有機溶剤のうち、２０℃での比誘電率が１０．０以上３０．０未満である水溶性有機溶剤を第１水溶性有機溶剤とするときに、前記第１水溶性有機溶剤の含有量（質量％）が、水溶性有機溶剤の含有量の合計（質量％）に対して１０．０質量％以上であることを特徴とする。

【００１２】

一般式（Ｉ）

【００１３】

【化１】



【００１４】

（一般式（Ｉ）中、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ｒ$_3$、Ｒ$_4$はそれぞれ独立に水素原子；ヒドロキシル基；アミノ基；カルボキシル基；スルホン酸基；炭素数１～４のアルキル基；炭素数１～４のアルコキシ基；ヒドロキシル基、炭素数１～４のアルコキシ基、スルホン酸基若しくはカルボキシル基で置換されているアルコキシ基；カルボキシル基又はスルホン酸基で更に置換されてもよい炭素数１～４のアルコキシ基；フェニル基、アルキル基、又はアシル基によって置換されているアミノ基であり、ｎは０又は１である。）

【００１５】

又、本発明の別の実施態様にかかるインクセットは、複数のインクからなるインクセットにおいて、ブラックインクとして上記構成のインクジェット用インクを含むことを特徴とする。

【００１６】

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。

【００１７】

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。

【００１８】

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。

【００１９】

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、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。

【発明の効果】

【００２０】

本発明によれば、光学濃度が高く、耐光性に優れた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セット、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。

【発明を実施するための最良の形態】

【００２１】

以下、好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【００２２】

尚、本発明においては、化合物が塩である場合は、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。

【００２３】

＜インク＞

本発明者らは、下記一般式（Ｉ）で表される化合物又はその塩を含有し、更に特定の水

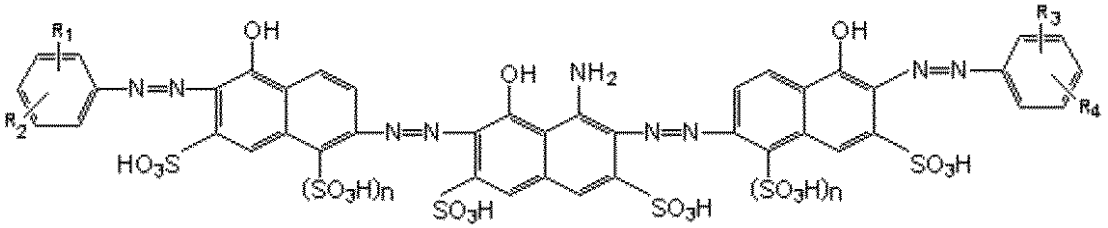
溶性有機溶剤を特定の組成で含有するインクジェット用インク（以下、単に「インク」と言うこともある）を用いることで、本発明の効果が得られる理由を、以下のように推測している。

【００２４】

一般式（Ｉ）

【００２５】

【化２】



【００２６】

（一般式（Ｉ）中、R_1、R_2、R_3、R_4はそれぞれ独立に水素原子；ヒドロキシル基；アミノ基；カルボキシル基；スルホン酸基；炭素数１～４のアルキル基；炭素数１～４のアルコキシ基；ヒドロキシル基、炭素数１～４のアルコキシ基、スルホン酸基若しくはカルボキシル基で置換されているアルコキシ基；カルボキシル基又はスルホン酸基で更に置換されてもよい炭素数１～４のアルコキシ基；フェニル基、アルキル基、又はアシル基によって置換されているアミノ基であり、ｎは０又は１である。）

【００２７】

インクジェット記録装置を用いて画像形成を行う場合、記録ヘッドから吐出されたインク液滴が記録媒体に着弾した後、インク中に含有される色材は記録媒体に吸着する。特に、インク受容層に、カチオン性電荷を有する顔料を含有する記録媒体に画像を形成する際に、インク中に含有される色材が負の電荷を有している場合、記録ヘッドから吐出されたインク液滴が記録媒体に着弾した後、色材分子はカチオン性電荷を有する顔料に対して強く吸着を起こす。その結果、色材とインクの水性媒体は、一種の固液分離を起こす。その過程で、色材は記録媒体のインク受容層の表面近傍に固定され、電荷をほとんど帯びていない水性媒体は、記録媒体のインク受容層の深さ方向へ移動していく。

【００２８】

この際に、色材をインク受容層の深さ方向に、一定の深さで存在させることで、優れた耐光性が得られると考えられる。これは、太陽光や各種照明光などの光が記録媒体のインク受容層に入射すると、インク受容層を構成する顔料の粒子により、光が散乱を起こして徐々に減衰していく。つまり、色材がインク受容層の深さ方向に、一定の深さで存在することで、光による色材の分解等の影響を受けにくくなると考えられる。

【００２９】

そこで、本発明者らが、インクジェット用のインクに使用することができる各種の水溶性有機溶剤に対して、インクが含有する水溶性有機溶剤と色材の浸透深さの関係について検討を行った。その結果、比誘電率が低い水溶性有機溶剤を含有するインクを用いた場合、比誘電率が高い水溶性有機溶剤を含有するインクを用いた場合と比較して、色材の浸透深さが深くなり、結果として耐光性の向上が見られた。この理由は、以下のように考えられる。比誘電率が低い水溶性有機溶剤は分極率が低いため、水溶性有機溶剤がインク受容層に浸透した際に、電荷を遮蔽しやすくなり、インク受容層のカチオン性を弱める働きをする。その結果、記録媒体に着弾したインク滴は、固液分離を起こしにくくなるため、色材は記録媒体の深さ方向にある程度沈み込み、一定の深さで存在することで、優れた耐光性が得られる。

【００３０】

更に、本発明者らが、色材の浸透深さと水溶性有機溶剤の比誘電率について詳細な検討を行ったところ、２０℃での比誘電率が１０．０以上３０．０未満である水溶性有機溶剤

を用いることで、色材をインク受容層の深さ方向に、一定深さの位置に定着させることができ、その結果、優れた耐光性が得られることがわかった。

【００３１】

ここで、更に本発明者らが検討を行ったところ、インクに含有される色材として、特に、一般式（Ｉ）で表される化合物又はその塩を用いた場合、耐光性を向上する効果が顕著に得られることがわかった。従来のインクジェット用インクに用いられる色材と比較して、一般式（Ｉ）で表される化合物又はその塩は、色材自体の耐光性が高く、水溶性有機溶剤の違いによる色材の浸透深さの差が大きい。つまり、一般式（Ｉ）で表される化合物又はその塩と、２０℃での比誘電率が１０．０以上３０．０未満である水溶性有機溶剤とを組み合わせることにより、色材が有する優れた耐光性、及び、インク受容層の深さ方向への浸透が大きくなることによる耐光性の向上、が相乗的に作用することで、従来のインクジェット用インクと比較して、耐光性に優れたインクとなる。

【００３２】

（色材）

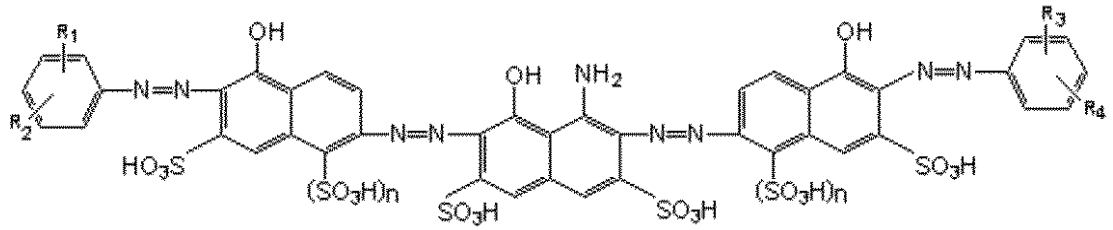
本発明のインクに用いられる色材は、下記一般式（Ｉ）で表される化合物又はその塩である。この色材は、アルミナ、シリカ等の多孔体をインク受容材料に使用した記録媒体に画像を形成する際、優れた耐光性を発現することができる。

【００３３】

一般式（Ｉ）

【００３４】

【化３】



【００３５】

（一般式（Ｉ）中、R_1、R_2、R_3、R_4はそれぞれ独立に水素原子；ヒドロキシル基；アミノ基；カルボキシル基；スルホン酸基；炭素数１～４のアルキル基；炭素数１～４のアルコキシ基；ヒドロキシル基、炭素数１～４のアルコキシ基、スルホン酸基若しくはカルボキシル基で置換されているアルコキシ基；カルボキシル基又はスルホン酸基で更に置換されてもよい炭素数１～４のアルコキシ基；フェニル基、アルキル基、又はアシル基によって置換されているアミノ基であり、ｎは０又は１である。）

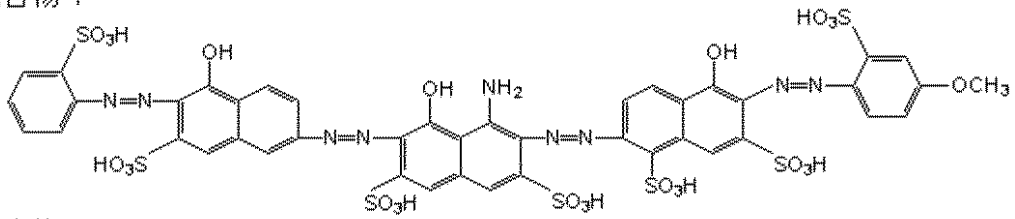
【００３６】

以下に、一般式（Ｉ）で示される色材の具体例として例示化合物１～３を示すが、本発明で使用する色材は、これらに限定されるものではない。又、下記に挙げるような色材を同時に２種類以上用いてもよい。

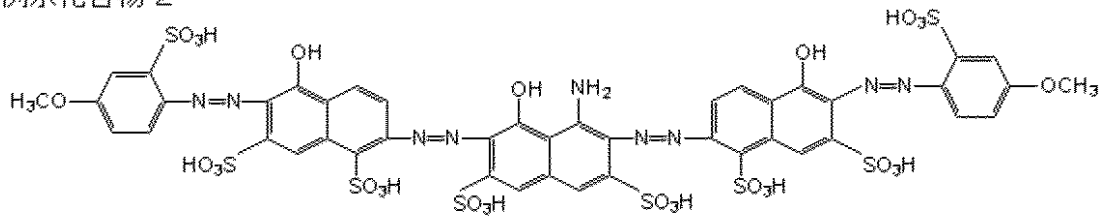
【００３７】

【化４】

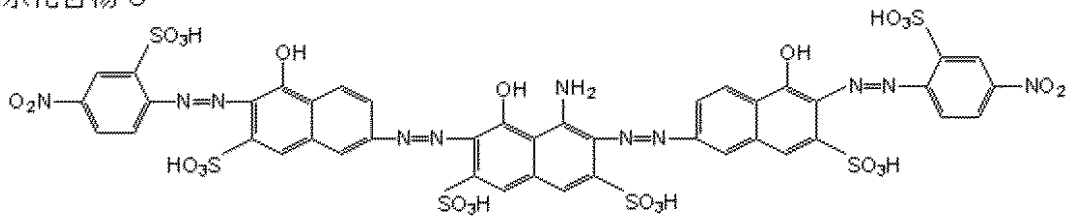
例示化合物１



例示化合物２



例示化合物３



【００３８】

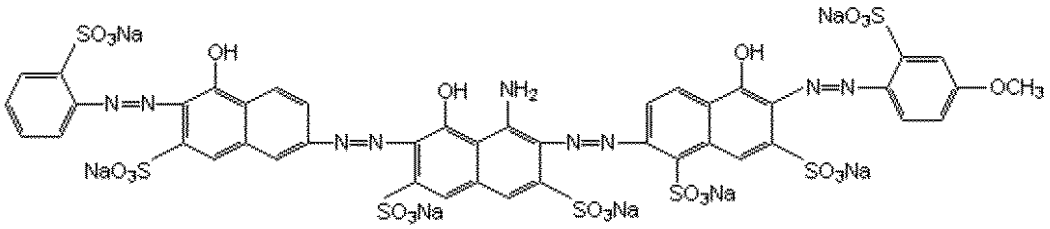
特に、本発明においては、一般式（Ｉ）で表される化合物又はその塩が、上記例示化合物１のナトリウム塩である、下記例示化合物１であることが好ましい。

【００３９】

例示化合物１

【００４０】

【化５】



【００４１】

本発明のインクにおいては、一般式（Ｉ）で表される化合物又はその塩の他に、一般に用いられている公知の染料や、新規に合成された色材を組み合わせて用いても構わない。本発明のインクにおける色材の含有量（質量％）の下限は、インク全質量に対して０．１質量％以上であることが好ましく、更には１．０質量％以上であることがより好ましい。又、本発明のインクにおける、一般式（Ｉ）で表される化合物又はその塩の含有量（質量％）の上限は、１５．０質量％以下であることが好ましく、更には７．０質量％以下であることがより好ましい。

【００４２】

（一般式（Ｉ）で表される化合物又はその塩の検証方法）

本発明において用いられる染料の検証には、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、ｎｅｇａ）

【００４３】

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１０００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、ピークの保持時間（ｒｅｔｅｎｔｉｏｎ　ｔｉｍｅ）、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℃
・流速：０．２ｍｌ／ｍｉｎ
・ＰＤＡ：２１０ｎｍ～７００ｎｍ
・移動相及びグラジエント条件：表１

【００４４】

【表１】

表1

	0-5 min	5-40 min	40-45 min
A 水	85%	85%→0%	0%
B メタノール	10%	10%→95%	95%
C 0.2mol/l酢酸アンモニウム水溶液	5%	5%	5%

【００４５】

又、マススペクトルの分析条件は以下に示す通りである。得られたピークに対して、下記の条件でマススペクトルを測定し、最も強く検出されたＭ／Ｚをｐｏｓｉ、ｎｅｇａそれぞれに対して測定する。

・イオン化法
・ＥＳＩ　キャピラリ電圧　３．５ｋＶ
　　脱溶媒ガス　３００℃
　　イオン源温度　１２０℃
・検出器　ｐｏｓｉ　４０Ｖ　２００－１５００ａｍｕ／０．９ｓｅｃ
　　ｎｅｇａ　４０Ｖ　２００－１５００ａｍｕ／０．９ｓｅｃ

【００４６】

例示化合物１における、保持時間、最大吸収波長、Ｍ／Ｚ（ｐｏｓｉ）、Ｍ／Ｚ（ｎｅｇａ）の値を表２に示す。表２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。

【００４７】

【表２】

表2

	保持時間 [min]	最大吸収波長 [nm]	M/Z	
			Posi	Nega
例示化合物1	15-17	645-665	1315-1316	172-173

【００４８】

（その他の色材）

本発明においては、一般式（Ｉ）で表される化合物又はその塩に、その他の色材を組み合わせて用いても構わない。

【００４９】

又、フルカラー画像等を形成するために、本発明のインクとは別の色調を有するインクを併用しても構わない。例えば、シアンインク、マゼンタインク、イエローインク、ブラックインク等である。又、これらのインクと同一色調を有する淡インクを組み合わせて用

いることもできる。これらの別の色調を有するインク、又は淡インクの色材は、公知の染料であっても、新規に合成された色材であっても用いることができる。

【００５０】

特に、ブラックインクは、下記に示すブラック用色材のみを含有するのではなく、高濃度の画像領域だけでなく、インクの付与量が少ないいわゆるハーフトーン領域においても、ニュートラルに近い色調を得るために、マゼンタ、シアン、イエローのようなカラーの色材を用いて調色を行ってもよい。

【００５１】

以下に、調色用染料、及び本発明のインクと共に使用する他のインクに用いる染料の具体例を色調別に示す。勿論、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００５２】

［マゼンタ色材］

Ｃ．Ｉ．ダイレクトレッド：２、４、９、１１、２０、２３、２４、３１、３９、４６、６２、７５、７９、８０、８３、８９、９５、１９７、２０１、２１８、２２０、２２４、２２５、２２６、２２７、２２８、２２９、２３０等

Ｃ．Ｉ．アシッドレッド：６、８、９、１３、１４、１８、２６、２７、３２、３５、４２、５１、５２、８０、８３、８７、８９、９２、１０６、１１４、１１５、１３３、１３４、１４５、１５８、１９８、２４９、２６５、２８９等

Ｃ．Ｉ．フードレッド：８７、９２、９４等

Ｃ．Ｉ．ダイレクトバイオレット：１０７等

［シアン色材］

Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー：１、１５、２２、２５、４１、７６、７７、８０、８６、９０、９８、１０６、１０８、１２０、１５８、１６３、１６８、１９９、２２６、３０７、等

Ｃ．Ｉ．アシッドブルー：１、７、９、１５、２２、２３、２５、２９、４０、４３、５９、６２、７４、７８、８０、９０、１００、１０２、１０４、１１２、１１７、１２７、１３８、１５８、１６１、２０３、２０４、２２１、２４４等

【００５３】

［イエロー色材］

Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー：８、１１、１２、２７、２８、３３、３９、４４、５０、５８、８５、８６、８７、８８、８９、９８、１００、１１０、１３２、１７３等

Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー：１、３、７、１１、１７、２３、２５、２９、３６、３８、４０、４２、４４、７６、９８、９９等

【００５４】

［ブラック色材］

Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック：１７、１９、２２、３１、３２、５１、６２、７１、７４、１１２、１１３、１５４、１６８、１９５等

Ｃ．Ｉ．アシッドブラック：２、４８、５１、５２、１１０、１１５、１５６等

Ｃ．Ｉ．フードブラック：１、２等

【００５５】

（水性媒体）

〔２０℃での比誘電率が１０．０以上３０．０未満である水溶性有機溶剤〕

本発明のインクは、２０℃での比誘電率が１０．０以上３０．０未満である水溶性有機溶剤を含有することが必須である。２０℃での比誘電率が１０．０以上３０．０未満である水溶性有機溶剤の具体例は、この範囲の比誘電率を示すものであれば特に限定されないが、本発明においては特に、２－ピロリドン、１，５－ペンタンジオール、１，２，６－ヘキサントリオール、ポリエチレングリコールが特に好ましく用いられる。

【００５６】

比誘電率が３０．０以上である水溶性有機溶媒は、色材が有する耐光性の対して、その特性を抑制する傾向があり、又、比誘電率が１０．０未満である水溶性有機溶剤は、イン

クに含有される水に対する溶解度が低い場合があるため、記録ヘッドの固着性を悪化させる傾向がある。

【００５７】

本発明においては、２０℃での比誘電率が１０．０以上３０．０未満である水溶性有機溶剤の含有量（質量％）が、インクに含有される水溶性有機溶剤の含有量の合計（質量％）に対して、１０．０質量％以上であることが、耐光性向上の効果を得るために必要である。特には、２０℃での比誘電率が１０．０以上３０．０未満である水溶性有機溶剤の含有量（質量％）が、インクに含有される水溶性有機溶剤の含有量の合計（質量％）に対して、３０．０質量％以上５０．０質量％以下であることがより好ましい。特に、５０質量％以上であると、水溶性有機溶剤の種類によっては光学濃度が低下する場合があるためである。

【００５８】

〔その他の水溶性有機溶剤及び水〕

本発明のインクにおいては、上記した２０℃での比誘電率が１０．０以上３０．０未満である水溶性有機溶剤の他に、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、或いは水と各種の水溶性有機溶剤との混合溶媒を使用することができる。

【００５９】

水溶性有機溶剤は、水溶性であれば特に制限はなく、メチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数１～４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；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；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、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）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；Ｎ－メチル－２－ピロリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン等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。

【００６０】

これらの水溶性有機溶剤、及び、２０℃での比誘電率が１０．０以上３０．０未満である水溶性有機溶剤の含有量の合計（質量％）は、インク全質量に対して５．０質量％～９５．０質量％、より好ましくは１０．０質量％～８０．０質量％の範囲である。

【００６１】

（その他の添加剤）

更に、本発明においては必要に応じて、尿素又はエチレン尿素などの含窒素化合物、界面活性剤、ｐＨ調整剤、防錆剤、防腐剤、防カビ剤、酸化防止剤、還元防止剤、蒸発促進剤、キレート化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。

【００６２】

＜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。中でも、インク受容層が、カチオン性の電荷を有する多孔質の微粒子である顔料で形成され、該インク受容層を記録面に有する記録媒体が好ましい。更には、平均粒子径が１μｍ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。

【００６３】

前記微粒子の具体例は、例えば、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。シリカ微粒子の中でも、コロイダルシリカが特に好ましい。コロイダルシリカは市場より入手可能であるが、特には、例えば、特許第２８０３１３４号、同２８８１８４７号

公報に掲載されたもの等が好ましく用いられる。酸化アルミニウム微粒子の中でも、アルミナ水和物微粒子が特に好ましい。中でも、下記式により表されるアルミナ水和物が好ましい。

$Al_2O_{3-n}(OH)_{2n}\cdot mH_2O$

（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。mH_2Oは、多くの場合mH_2O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。）

【００６４】

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や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など、公知の方法で製造することができる。

【００６５】

上述のアルミナ水和物を用いた記録媒体は、前述したような写真画質を実現するために必要とされる光沢、透明性、及びインク中の色材の定着性等が優れているために好ましい。

【００６６】

バインダーの具体例は、水溶性高分子やラテックス等が挙げられる。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など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－ブ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など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る。これらから選択した１種、あるいは必要に応じて２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００６７】

更に、インク受容層の形成材料中に、ゲル化剤（架橋剤）として、ホウ酸及びホウ酸塩からなる群より選ばれた１種以上を含有させることが特に好ましい。ホウ酸の具体例は、オルトホウ酸（H_3BO_3）だけでなく、メタホウ酸や次ホウ酸等が挙げられる。ホウ酸塩は、前記ホウ酸の塩で水溶性のあるものが好ましく、例えば、ホウ酸のナトリウム塩（$Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$、$NaBO_2\cdot 4H_2O$等）や、カリウム塩（$K_2B_4O_7\cdot 5H_2O$、KBO_2等）等のアルカリ金属塩、ホウ酸のアンモニウム塩（$NH_4B_4O_9\cdot 3H_2O$、NH_4BO_2等）、ホウ酸のマグネシウム塩やカルシウム塩等のアルカリ土類金属塩等を挙げることができる。

【００６８】

微粒子と前記のバインダーの混合比は、質量比で、１：１～１００：１の範囲にあることが好ましい。バインダーの量を上記範囲とすることで、インク受容層への画像堅牢性向上剤の含浸に好適な細孔容積の維持が可能となる。酸化アルミニウム微粒子又はシリカ微粒子のインク受容層中の好ましい含有量は、５０質量％以上、より好ましくは７０質量％以上、更に好ましくは、８０質量％以上であり、９９質量％以下であることが最も好適である。インク受容層の塗工量は、乾燥固形分換算で１０ｇ／m^2以上であることが好ましく、１０～６０ｇ／m^2が最も好適である。

【００６９】

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。例えば、支持体とインク受容層の間に硫酸バリウ

ム、酸化チタン、酸化亜鉛等の無機顔料等をバインダーと共に塗工して形成した多孔質層を有するものや、支持体にレジンコート紙を用いても良い。

【００７０】

インク受容層には、その他の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、酸化防止剤などを挙げることができる。

【００７１】

本発明においては、インク受容層が、前記バインダーが第１架橋剤により架橋し前記顔料と相対的に均一化されている第１層領域、及び、前記バインダーが第２架橋剤により第１層領域に比べて架橋度が大きくなるように架橋している第２層領域とを有し、前記第１層領域が第２層領域よりも前記記録面の表層側に位置している記録媒体を用いることで、記録物を長期にわたって保存する場合の保存安定性、特に、湿度に対する保存安定性に優れるために好ましい。又、インク受容層が、少なくとも第１層領域を形成するための、前記顔料としてのアルミナ水和物、前記バインダーとしてのポリビニルアルコール、及び、前記第１架橋剤としてのオルトホウ酸、を含有する塗工液を、前記第２層領域を形成するための、前記第２架橋剤としての四ホウ酸塩を含有する湿潤表面に塗工することで形成されている場合、前記効果がより効率的に発揮されるために、より好ましい。更に、前記塗工液に含有される前記オルトホウ酸の単位面積当たりの含有量が、前記湿潤表面に含有される前記四ホウ酸ナトリウムの単位面積当たりの含有量より少ない場合、前記効果が特に効率的に発揮されるために、特に好ましい。これは、インク受容層の第一層領域において、記録媒体に付与されたインクを効率的に吸収することと共に、架橋度の高い第二層領域において、インクが周辺に拡散せずに固定化されるために、鮮明な画像を形成することができるためである。つまり、本発明で用いられる色材が、インク受容層の第二層領域において、強固に固定されることで、高い湿度の環境に長期間放置された場合でも、未印字部への色材の移動（マイグレーション）を防止することができると考えられる。

【００７２】

＜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。

【００７３】

＜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。

【００７４】

＜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。

【００７５】

＜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。

【００７６】

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。以下、これらの概略を説明していく。

【００７７】

図１は、記録装置の斜視図である。又、図２及び図３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２は右上部からの斜視図、図３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。

【００７８】

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Ｍ２０４１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Ｍ３０３０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。

【００７９】

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４）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。

【００８０】

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。

【００８１】

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。

【００８２】

（記録ヘッド構成）

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。

【００８３】

図４は、ヘッドカートリッジＨ１０００に対し、インクタンクＨ１９００を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。

【００８４】

図５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、流路形成部材Ｈ１６００、フィルターＨ１７００、シールゴムＨ１８００などから構成されている。

【００８５】

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Ａｌ等の電気配線は、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。

【００８６】

図６は、第１の記録素子基板Ｈ１１００及び第２の記録素子基板Ｈ１１０１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Ｈ２０００、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Ｈ２３００、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。

【００８７】

各ノズル列は、記録媒体の搬送方向に１２００ｄｐｉ（ｄｏｔ／ｉｎｃｈ；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μｍ２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。

【００８８】

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とが電気的に接続されるように、電気配線基板Ｈ１３００を保持している。

【００８９】

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。

【００９０】

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を形成している。

【００９１】

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うになっている。

【００９２】

更に、前述のようにタンクホルダーＨ１５００、流路形成部材Ｈ１６００、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。

【００９３】

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。

【００９４】

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いて核沸騰を超える急速な温度上昇を与える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対一で対応した液体（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。

【００９５】

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ことができる。

【００９６】

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もよい。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など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。

【実施例】

【００９７】

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。

【００９８】

＜色材の調製＞

（例示化合物１の調製）

下記式（Ａ）の化合物を、水酸化ナトリウムを添加した水に加えて溶解し、更に亜硝酸ナトリウム水溶液を添加し、ジアゾ化を行った。このジアゾ混濁液を、６－アミノ－１－ヒドロキシナフタレン－３、５－ジスルホン酸のアルカリ水溶液に滴下してカップリング

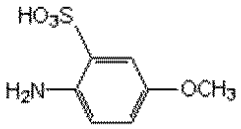
反応を行い、塩化ナトリウムで塩析した後、濾過、洗浄を行った。次いで、前記化合物を、水酸化ナトリウムを添加した水に加えて溶解し、塩酸、亜硝酸ナトリウムを添加してジアゾ化を行った。このジアゾ混濁液に、８－アミノ－１－ヒドロキシナフタレン－３，６－ジスルホン酸を添加し、炭酸ナトリウムを添加して、終夜攪拌し反応液Ａを得た。次に、１－アミノ－２－ベンゼンスルホン酸を、水酸化ナトリウムを添加した水に加えて溶解し、更に亜硝酸ナトリウム水溶液を添加し、ジアゾ化を行った。このジアゾ混濁液を、６－アミノ－１－ヒドロキシナフタレン－３－スルホン酸のアルカリ水溶液に滴下してカップリング反応を行い、塩化ナトリウムで塩析した後、濾過、洗浄を行った。次いで、前記化合物を、水酸化ナトリウムを添加した水に加えて溶解し、塩酸、亜硝酸ナトリウムを添加してジアゾ化を行った。このジアゾ混濁液を上記反応液（Ａ）に添加してカップリング反応を行い、塩化ナトリウムで塩析した後、濾過、洗浄を行うことにより、例示化合物１を得た。

【００９９】

式（Ａ）

【０１００】

【化６】

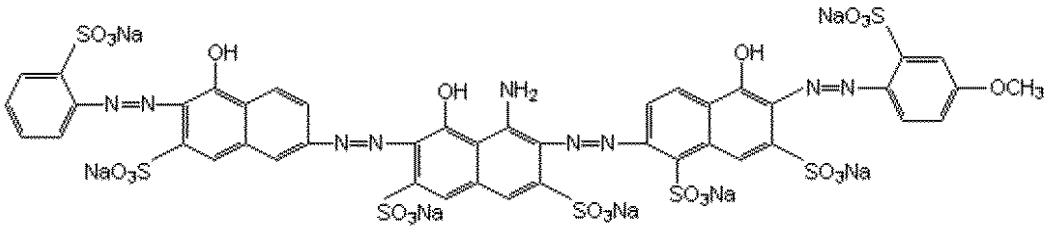


【０１０１】

例示化合物１

【０１０２】

【化７】



【０１０３】

＜インクの調製＞

下記表３及び表４に示した各成分を混合し、十分撹拌した後、ポアサイズ０．２μｍのメンブランフィルターにて加圧濾過を行い、実施例のインク１～１１及び比較例のインク１～３を調製した。

【０１０４】

【表３】

表3

	実施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
例示化合物1	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
C.I.フードブラック2											
2-ピロリドン			12.0	9.0							
ポリエチレングリコール200	14.0							9.0			
1,5-ペンタンジオール						5.0			9.0		
1,2,6-ヘキサントリオール					5.0					9.0	
1,2-ヘキサンジオール		12.0					2.0				9.0
1,2-プロパンジオール			11.0	11.0				11.0	11.0	11.0	11.0
1,4-ブタンジオール					11.0		17.0				
ジエチレングリコール	11.0	11.0				11.0					
アセチレノールE100 (*)	1.0	1.0	1.05	1.0	0.65	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
イオン交換水	69.0	71.0	70.95	74.0	78.35	78.2	75.0	74.0	74.0	74.0	74.0
第1水溶性有機溶剤の比率 (**)	53.8	50.0	49.9	42.9	30.0	29.8	10.0	42.9	42.9	42.9	42.9

(*) 界面活性剤; 川研ファインケミカル製
(**) 第1水溶性有機溶剤の含有量(質量%)
／水溶性有機溶剤の含有量の合計(質量%)

【０１０５】
【表４】

表4

	比較例		
	1	2	3
例示化合物1	5.0	5.0	
C.I.フードブラック2			5.0
2-ピロリドン		2.0	9.0
ポリエチレングリコール200			
1,5-ペンタンジオール			
1,2,6-ヘキサントリオール			
1,2-ヘキサンジオール			
1,2-プロパンジオール			11.0
1,4-ブタンジオール			
ジエチレングリコール	20.0	17.0	
アセチレノールE100 (*)	1.0	1.2	1.0
イオン交換水	74.0	74.8	74.0
第1水溶性有機溶剤の比率 (**)	0.0	9.9	42.9

(*) 界面活性剤; 川研ファインケミカル製
(**) 第1水溶性有機溶剤の含有量(質量%)
／水溶性有機溶剤の含有量の合計(質量%)

【０１０６】
＜記録媒体の作製＞
濾水度が、４５０ｍｌＣＳＦ（Ｃａｎａｄｉａｎ Ｓｔａｎｄａｒａｄ Ｆｒｅｅｎｅｓｓ）の、広葉樹晒しクラフトパルプ（ＬＢＫＰ）８０質量部、濾水度が、４８０ｍｌＣＳＦの、針葉樹晒しクラフトパルプ（ＮＢＫＰ）２０質量部を含有するパルプスラリーに、カチオン化澱粉０．６０質量部、重質炭酸カルシウム１０質量部、軽質炭酸カルシウム１５質量部、アルキルケテンダイマー０．１０質量部、カチオン性ポリアクリルアミド０．０３質量部を添加して、紙料を調製した。その後、前記紙料を長網抄紙機で抄造し、３段のウエットプレスを行って、多筒式ドライヤーで乾燥した。その後、サイズプレス装置で、酸化澱粉水溶液を、固形分で１．０ｇ／ｍ^{2}となるように含浸し、乾燥した後、マシンカレンダー仕上げを行い、坪量１５５ｇ／ｍ^2、ステキヒトサイズ度１００秒、透気度５０秒、ベック平滑度３０秒、ガーレー剛度１１．０ｍＮの基材を得た。
【０１０７】
次に、上記で得られた基材上に、以下のようにして下塗り層を形成した。まず、下塗り層の形成に使用する塗工液を調製した。カオリン（ウルトラホワイト９０、Ｅｎｇｅｌｈ

ａｒｄ製）／酸化亜鉛／水酸化アルミニウムの、質量比６５／１０／２５である填量１００質量部、市販のポリアクリル酸系分散剤０．１質量部を含有する固形分濃度７０％のスラリーに、市販のスチレン－ブタジエン系ラテックス７質量部を添加して、固形分濃度が６０％になるように調整して組成物を得た。次に、この組成物を、乾燥塗工量が１５ｇ／m^2になるように、ブレードコータで基材の両面に塗工し、乾燥した。その後、線圧１５０ｋｇｆ／ｃｍでマシンカレンダー仕上げを行い、坪量１８５ｇ／m^2、ステキヒトサイズ度３００秒、透気度３，０００秒、ベック平滑度２００秒、ガーレー剛度１１．５ｍＮの下塗り層付き基材を得た。下塗り層付き基材の白色度は、断裁されたＡ４サイズ５枚のサンプルに対して、それぞれ測定し、その平均値として求めた。その結果、白色度は、Ｌ＊：９５、ａ＊：０、ｂ＊：－２であった（ＪＩＳ　Ｚ８７２９の色相として求めた）。

【０１０８】

次に、上記で得られた、下塗り層を形成したに対して、下記の第一の表面処理工程及び第二の表面処理工程、の２工程からなる表面処理を行った。まず、第一の表面処理工程において、３０℃に加温した５質量％のホウ砂水溶液を塗工液として用い、前記塗工液をグラビアコータで、乾燥塗工量が０．４ｇ／m^2になるよう毎分６０ｍ／ｍで下塗り層上に塗工した。その後、６０℃で塗工液を乾燥、固化させた。次に、第二の表面処理工程においては、前記第一の表面処理工程で使用したものと同様の、３０℃に加温した５質量％のホウ砂水溶液を塗工液として用い、前記塗工液をエアーナイフコータで、ウェットの塗工量が１０ｇ／m^2（乾燥させた場合の塗工量は０．５ｇ／m^2である）になるよう毎分３０ｍで塗工した。この塗工量は、目視で観察を行ったところ、下塗り層上に第二の表面処理工程で付与した塗工液が溢れず、ちょうど含浸される状態であった。

【０１０９】

次に、インク受容層を形成した。インク受容層の形成は、上記の第二の表面処理工程における塗工後、即ち、塗工液が下塗り層に含浸された直後に、下塗り層上にインク受容層を形成した。

【０１１０】

インク受容層の形成に用いた塗工液及び塗工方法等は、以下の通りである。アルミナ水和物ＡとしてＤｉｓｐｅｒａｌ　ＨＰ１３（サソール製）を水（好ましくは、アルミナに対するゴミ対策としては純水）に固形分濃度が５質量％になるように分散させた。この分散液に塩酸を加え、分散液のｐＨを４に調整した後、しばらく攪拌した。その後、この分散液を攪拌しながら９５℃まで昇温させ、この温度で４時間保持した。そして、この温度を保持したまま、苛性ソーダ用いて分散液のｐＨを１０に調整した後、１０時間攪拌を行った。その後、分散液の温度を室温に戻し、ｐＨを７～８に調整し、分散液を得た。この分散液に対して脱塩処理を行い、その後、酢酸を用いて解膠処理を行い、コロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを乾燥して得られたアルミナ水和物ＢをＸ線回折で分析したところ、ベーマイト構造を示すもの（擬ベーマイト）であった。又、アルミナ水輪物ＢのＢＥＴ比表面積は１４３ｇ／m^2、細孔容積は０．８cm^3／ｇであり、電子顕微鏡で観察を行ったところ、平板状の構造を有していた。

【０１１１】

ポリビニルアルコール（商品名：ＰＶＡ１１７；クラレ製）を水（好ましくは、アルミナに対するゴミ対策として純水）に溶解して、固形分濃度９質量％の水溶液を得た。上記で調製したアルミナ水和物Ｂのコロイダルゾルを濃縮して固形分濃度２２．５質量％の分散液を調製し、アルミナ水和物Ｂの固形分に対してホウ酸固形分換算で０．５０質量％になるように、３質量％ホウ酸水溶液を添加した。その後、得られたホウ酸含有アルミナ水和物分散液と、先に調製したポリビニルアルコール水溶液を、スタティックミキサを用いて、アルミナ水和物固形分とポリビニルアルコール固形分の比が１００：８になるように混合した。その直後に、得られた分散液をインク受容層用の塗工液とし、これをダイコータで、乾燥塗工量が３５ｇ／m^2になるよう毎分３０ｍで塗工した。そして、１７０℃で塗工液を乾燥させてインク受容層を形成した。

【０１１２】

次に、基材においてインク受容層を設けた面とは反対側の面の下塗り層の上に、以下のようにして裏面層を形成した。アルミナ水和物としてＤｉｓｐｅｒａｌ　ＨＰ１３／２（サソール製）を水（好ましくは、アルミナに対するゴミ対策として純水）に固形分濃度が１８質量％になるように分散させた。その後、この分散液に遠心分離処理を施した。得られた分散液と、インク受容層の形成の際に用いたものと同様のポリビニルアルコール水溶液を、スタティックミキサを用いて、アルミナ水和物固形分とポリビニルアルコール固形分の比が１００：９になるように混合した。その直後に、得られた分散液をダイコータで、乾燥塗工量が２３ｇ／ｍ^{2}になるよう毎分３５ｍで塗工した。そして、１７０℃で塗工液を乾燥させて裏面層を形成し、記録媒体を得た。

【０１１３】

ここで、上記で得られた記録媒体の、第１層領域に含有されるホウ素「Ｂ」は、２．６１×１０$^{-3}$ｍｏｌ／ｍ^{2}であり、第２層領域に含有されるホウ素「Ｂ」は、９．９４×１０$^{-3}$ｍｏｌ／ｍ^{2}であった。従って、第２層領域に含有されるホウ素「Ｂ」は、第１層領域に含有されるホウ素「Ｂ」の３．８倍になっている。

【０１１４】

尚、第１層領域に含有されるホウ素「Ｂ」は、下記式を用いて求めた。

【０１１５】

【数１】

$$\frac{\left(\text{インク受容層の乾燥塗工量：}35g/m^2\right)\times\left(\text{ホウ酸量：}\frac{22.5\times0.5}{100}\right)}{\left(\text{ホウ酸量：}\frac{22.5\times0.5}{100}\right)+\left(PVA\text{量：}\frac{22.5\times8}{100}\right)+\left(\text{アルミナ水和物量：}22.5\right)}=0.16g/m^2$$

【０１１６】

【数２】

$$\frac{0.16}{\left(\text{ホウ酸 1}mol\text{の分子量 :}61.8\right)}=2.61\times10^{-3}mol/m^2$$

【０１１７】

又、第２層領域に含有されるホウ素「Ｂ」は、下記式を用いて求めた。

【０１１８】

【数３】

$$\frac{\left(\begin{array}{l}\text{第二の表面処理工程の}\\\text{乾燥塗工量：}0.5g/m^2\end{array}\right)}{\left(\text{ホウ砂1}mol\text{の分子量：}201.2\right)}\times\left(\begin{array}{c}\text{ホウ砂1}mol\text{当たりの}\\\text{ホウ素「}B\text{」のモル数：}4\end{array}\right)=9.94\times10^{-3}mol/m^2$$

【０１１９】

ここで、ホウ砂１ｍｏｌの分子量は、ホウ砂が下塗り層に対して含浸状態、即ち乾燥した状態にないので、ホウ砂を$Na_2B_4O_7$として計算した。

【０１２０】

＜水溶性有機溶剤の比誘電率＞

各種の水溶性有機溶剤の比誘電率を、ＬＣＲメータ　４２８４Ａ（日本ヒューレットパッカード製）を用いて、室温２０℃、測定周波数１ＭＨｚの条件で測定を行った。結果を表５に示す。

【０１２１】

【表５】

表5

	比誘電率
ジエチレングリコール	32.5
1,2-ブロパンジオール	32.2
1,4-ブタンジオール	31.3
1,2,6-ヘキサントリオール	28.5
2-ピロリドン	27.5
1,5-ペンタンジオール	26.9
ポリエチレングリコール200	19.5
1,2-ヘキサンジオール	15.3
アセチレノールE100	8.2

【０１２２】
＜評価＞
（耐光性）
上記で得られた実施例１～１１及び比較例１～３のインクを、インクジェット記録装置（商品名：Ｐｉｘｕｓ　９５０ｉ；キヤノン製）にそれぞれ搭載し、温度２５℃、湿度６０％の環境において、上記で得られた記録媒体に対して、インク付与量１００％のベタパッチを印字した。得られた記録物を、温度２５℃、湿度６０％の環境で２４時間乾燥させた。得られた記録物を、キセノンフェードオーメーターＣｉ３５（アトラス製）の内部に置き、照射強度０．４Ｗ／ｍ^2、槽内温度５０℃、湿度７０％の条件で４０時間放置した。記録物を放置する前後におけるベタパッチの画像濃度（光学濃度）を、分光光度計（Ｓｐｅｃｔｏｒｏｌｉｎｏ；Ｇｒｅｔａｇ　Ｍａｃｂｅｔｈ製）を用いて測定し、得られた光学濃度から、下記式を用いて光学濃度の残存率を求めた。耐光性の基準は以下の通りである。評価結果を表６に示す。
【０１２３】
【数４】

$$\text{光学濃度の残存率（\%）}=\frac{\text{記録物を放置した後の光学濃度}}{\text{記録物を放置する前の光学濃度}}\times 100$$

【０１２４】
ＡＡ：光学濃度の残存率が９０％以上
Ａ：光学濃度の残存率が８０％以上９０％未満
Ｂ：光学濃度の残存率が７０％以上８０％未満
Ｃ：光学濃度の残存率が７０％未満
【０１２５】
（光学濃度）
上記で得られた実施例１～１１及び比較例１～３のインクを、インクジェット記録装置（商品名：Ｐｉｘｕｓ　９５０ｉ；キヤノン製）にそれぞれ搭載し、温度２５℃、湿度６０％の環境において、上記で得られた記録媒体に対して、インク付与量１００％のベタパッチを印字した。得られた記録物を、温度２５℃、湿度６０％の環境で２４時間乾燥させた。得られた記録物におけるベタパッチの画像濃度（光学濃度）を、分光光度計（Ｓｐｅｃｔｏｒｏｌｉｎｏ；Ｇｒｅｔａｇ　Ｍａｃｂｅｔｈ製）を用いて測定した。下記基準にて評価した。光学濃度の基準は以下の通りである。評価結果を表６に示す。
【０１２６】
ＡＡ：光学濃度が２．１５以上
Ａ：光学濃度が２．０５以上２．１５未満
Ｂ：光学濃度が２．００以上２．０５未満

Ｃ：光学濃度が２．００未満

【０１２７】

【表６】

表6

		本発明の色材の該当の有無	第1水溶性有機溶剤の比率(*)	耐光性	光学濃度
実施例	1	該当	53.8	AA	A
	2	該当	50.0	AA	A
	3	該当	49.9	AA	AA
	4	該当	42.9	AA	AA
	5	該当	30.0	AA	AA
	6	該当	29.8	A	AA
	7	該当	10.0	A	AA
	8	該当	42.9	AA	AA
	9	該当	42.9	AA	AA
	10	該当	42.9	AA	AA
	11	該当	42.9	AA	A
比較例	1	該当	0.0	B	AA
	2	該当	9.9	B	AA
	3	非該当	42.9	C	C

(**) 第1水溶性有機溶剤の含有量(質量%)
／水溶性有機溶剤の含有量の合計(質量%)

【０１２８】

実施例１～１１及び比較例１、２より、本発明の色材を用い、２０℃での比誘電率が１０．０以上３０．０未満である第１水溶性有機溶剤の含有量（質量％）が、水溶性有機溶剤の含有量の合計（質量％）に対して１０．０質量％以上である場合、耐光性が向上することがわかる。又、実施例４及び比較例３より、本発明の色材を用いない場合、耐光性及び光学濃度を向上するという本発明の効果は得られないことがわかる。又、実施例１、２及び実施例３～５より、第１水溶性有機溶剤の含有量（質量％）を５０．０質量％未満とすることで、より高い光学濃度が得られることがわかる。又、実施例３～５及び実施例６、７より、第１水溶性有機溶剤の含有量（質量％）を３０．０質量％以上とすることで、より高い耐光性が得られることがわかる。又、実施例４及び実施例８～１１より、第１水溶性有機溶剤として、２－ピロリドン、１，５－ペンタンジオール、１，２，６－ヘキサントリオール、ポリエチレングリコールを用いる場合、より高い耐光性及び光学濃度が得られることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【０１２９】

【図１】記録装置の斜視図である。

【図２】記録装置の機構部の斜視図である。

【図３】記録装置の断面図である。

【図４】ヘッドカートリッジにインクタンクを装着する状態示した斜視図である。

【図５】ヘッドカートリッジの分解斜視図である。

【図６】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。

【符号の説明】

【０１３０】

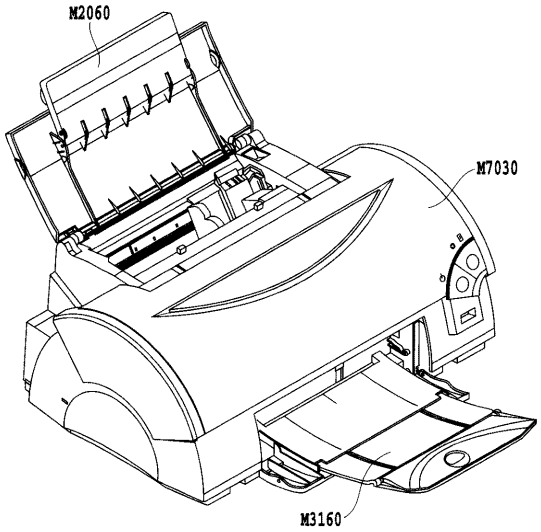
Ｍ２０４１　分離ローラ

Ｍ２０６０　給紙トレイ

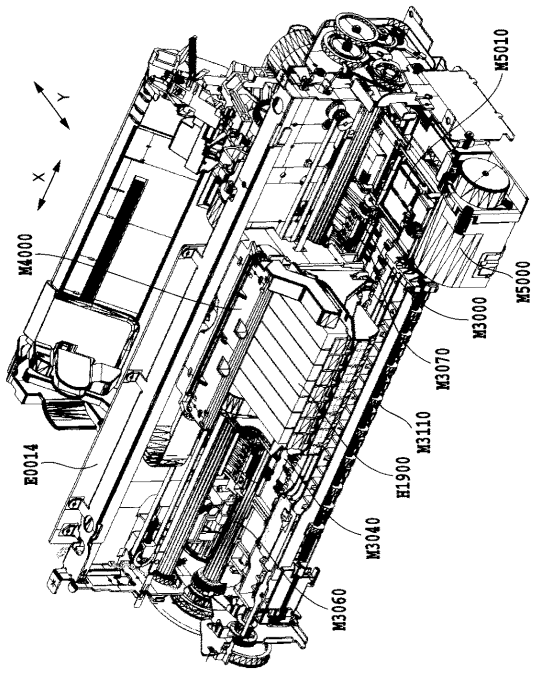
Ｍ２０８０　給紙ローラ

Ｍ３０００　ピンチローラホルダ
Ｍ３０３０　ペーパーガイドフラッパー
Ｍ３０４０　プラテン
Ｍ３０６０　搬送ローラ
Ｍ３０７０　ピンチローラ
Ｍ３１１０　排紙ローラ
Ｍ３１２０　拍車
Ｍ３１６０　排紙トレイ
Ｍ４０００　キャリッジ
Ｍ５０００　ポンプ
Ｍ５０１０　キャップ
Ｅ０００２　ＬＦモータ
Ｅ００１４　電気基板
Ｈ１０００　ヘッドカートリッジ
Ｈ１００１　記録ヘッド
Ｈ１１００　第１の記録素子基板
Ｈ１１０１　第２の記録素子基板
Ｈ１２００　第１のプレート
Ｈ１２０１　インク供給口
Ｈ１３００　電気配線基板
Ｈ１３０１　外部信号入力端子
Ｈ１４００　第２のプレート
Ｈ１５００　タンクホルダー
Ｈ１５０１　インク流路
Ｈ１６００　流路形成部材
Ｈ１７００　フィルター
Ｈ１８００　シールゴム
Ｈ１９００　インクタンク
Ｈ２０００　イエローノズル列
Ｈ２１００　マゼンタノズル列
Ｈ２２００　シアンノズル列
Ｈ２３００　淡シアンノズル列
Ｈ２４００　ブラックノズル列
Ｈ２５００　グリーンノズル列
Ｈ２６００　淡マゼンタノズル列

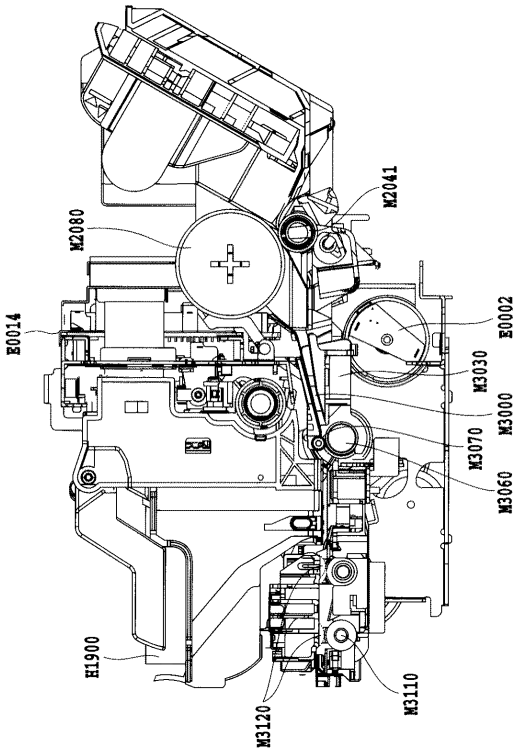
【図１】


M2060
M7030
M3160

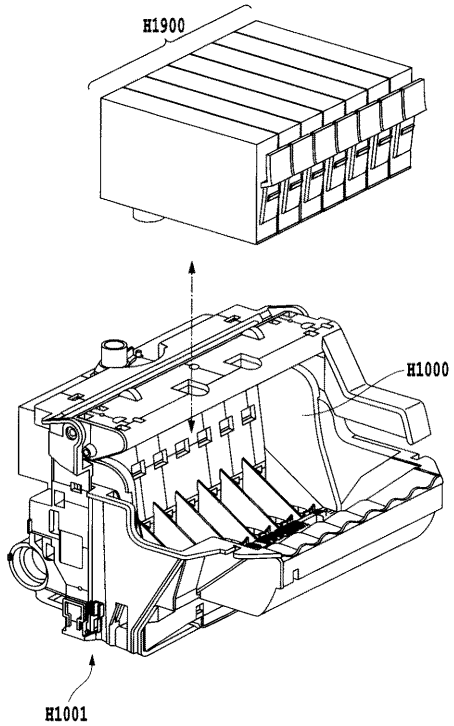
【図２】


M5010
Y
X
M4000
M5000
M3000
M3070
M3110
E0014
H1900
M3040
M3060

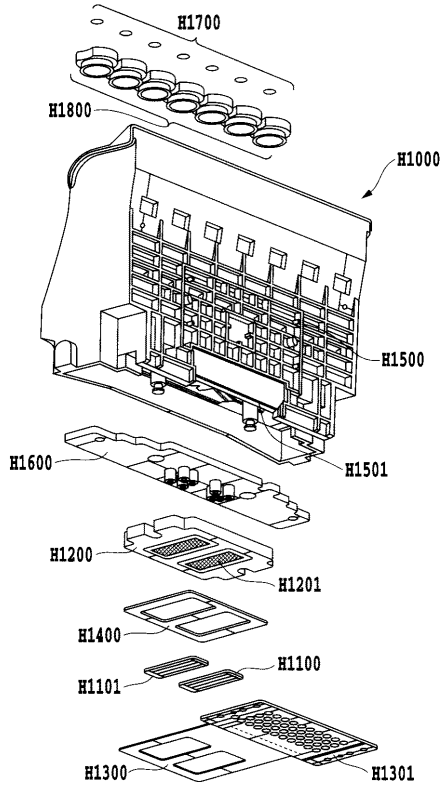
【図３】


M2041
M2080
E0014
E0002
M3030
M3000
M3070
M3060
H1900
M3110
M3120

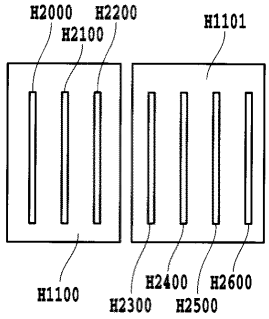
【図４】


H1900
H1000
H1001

【図５】


H1700
H1800
H1000
H1500
H1600
H1501
H1200
H1201
H1400
H1100
H1101
H1300
H1301

【図６】


H2000
H2200
H2100
H1101
H1100
H2400
H2600
H2300
H2500

フロントページの続き

(72)発明者　岡村　大二
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　佐藤　真一
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　吉澤　純
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　中村　邦彦
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

Ｆターム(参考) 2C056 EA13 FC01 FC06
2H186 BA12 BA13 BA14 BA26Z BA28Z BA30Z BA32Z BB04Z BB10Z BB14X
BB20Z BB33Z BB36Z BB52X BC21X BC30X BC31Z BC32Z BC34X BC34Y
BC34Z BC43Z BC51Z BC52X BC52Y BC52Z BC79X BC81X CA07 CA15
DA12 DA19 DA20 FB11 FB17 FB25 FB29 FB30 FB48 FB53
4J039 AE07 BC07 BC10 BC33 BC39 BC50 BC67 BC73 BC79 BE01
BE02 BE12 CA03 EA19 EA35 EA46 GA24