

(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2005-298744

(P2005-298744A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/00	C09D 11/00	2C056
B41J 2/01	B41M 5/00	2H086
B41M 5/00	B41M 5/00	4J039
	B41J 3/04	1O1Y

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2004-119772 (P2004-119772)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社
(22) 出願日	平成16年4月15日 (2004. 4. 15)		神奈川県南足柄市中沼2 1 0 番地
		(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平
		(74) 代理人	100105474 弁理士 本多 弘徳
		(74) 代理人	100108589 弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100090343 弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク組成物、インクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 吐出安定性、色相が良好で保存性に優れた高画質を与えるインクおよびインクジェット記録方法を提供する事。さらに高湿条件下で滲み性、耐水性にすぐれたインクジェット記録用インクを提供すること。

【解決手段】 下記一般式 (I) で示される化合物を含有するインク組成物。 一般式 (I) $H O - L_1 - (B - O)_X - (A - O)_Y - (B' - O)_Z - L_2 - H$ 一般式 (I) において A は炭素数 2 以上のアルキレン基を表す。 B、B' は炭素数 3 以上のアルキレン基を表す X、Y、Z はそれぞれ 1 以上の整数である。 L₁、L₂ はそれぞれ重合度 0 以上のアルキレンオキサイド重合体ブロックであり、アルキレン基は 1 種類であっても 2 種類以上でも良い。但し、炭素数は、A < B、A < B' である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (I) で示される化合物を含有することを特徴とするインク組成物。

一般式 (I)

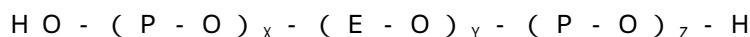


一般式 (I) において A は炭素数 2 以上のアルキレン基を表す。B、B' は炭素数 3 以上のアルキレン基を表す。X、Y、Z はそれぞれ 1 以上の整数である。L₁、L₂ はそれぞれ重合度 0 以上のアルキレンオキサイド重合体ブロックであり、アルキレン基は 1 種類であっても 2 種類以上でも良い。但し、炭素数は、A < B、A < B' である。

【請求項 2】

一般式 (I) で示される化合物が下記一般式 (I I) で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 記載のインク組成物。

一般式 (I I)



一般式 (I I) において、P はプロピレン基を表し、E はエチレン基を表す。

X、Y、Z はそれぞれ 1 以上の整数を表す。

【請求項 3】

さらに着色剤、水及び / 又は水混和性有機溶剤を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載のインク組成物。

【請求項 4】

一般式 (I) または (I I) で示される化合物の重量平均分子量が 10000 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項 5】

一般式 (I) または (I I) で示される化合物の含有量が、インク組成物中 0.001 ~ 5 質量 % であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項 6】

着色剤が、少なくとも 1 つのスルホン酸基を有する染料であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項 7】

着色剤が、少なくとも 1 つのヘテロ環基を有する染料であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項 8】

着色剤の少なくとも 1 つが、酸化電位が 1.0V (vs SEC) よりも貴である染料であることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項 9】

更にベタイン化合物を含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のインク組成物。

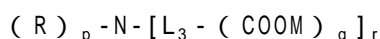
【請求項 10】

該ベタイン化合物がベタイン系界面活性剤であることを特徴とする、請求項 9 に記載のインク組成物。

【請求項 11】

該ベタイン化合物が下記一般式 (I I I) で表されることを特徴とする、請求項 9 又は 10 に記載のインク組成物。

一般式 (I I I)



一般式 (I I I) において、R は、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基を表す。L₃ は 2 価以上の連結基を表す。M は水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基、プロトン化された有機アミンもしくは含窒素複素環基、4 級アンモニウムイオン基を表し、式中の N 原子からなるアンモニウムイオンの対イオンとなる場合は、カチオンとして存在しない基を表す。q は 1 以上の整数を表し、r は 1 以上 4 以下の整数を表す。p は 0

10

20

30

40

50

以上 4 以下の整数を表し、 $p + r$ は 3 もしくは 4 である。 $p + r$ が 4 である場合は N 原子はアンモニウム原子 ($= N^+ =$) となる。 q が 2 以上の時は C O O M は同じでも異なってもよい。 r が 2 以上の時は $L_3 - (C O O M)_q$ は同じでも異なってもよい。 p が 2 以上の時は R は同じでも異なってもよい。

【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載のインク組成物を用いることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項 1 3】

請求項 1 2 に記載のインクジェット記録用インクを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は吐出安定性が高く、得られる画像の色相に優れ、過酷な条件化での画像保存性に優れるインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

近年、コンピューターの普及に伴い、インクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。

インクジェット記録方法には、 piezo 素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録用インク組成物としては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶解型）インクが用いられる。これらのインクのうち、製造、取り扱い性・臭気・安全性等の点から水性インクが主流となっている。

20

【0 0 0 3】

これらのインクジェット記録用インクに用いられる着色剤に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす着色剤を捜し求めることは、極めて難しい。既にインクジェット用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されているが、未だに全ての要求を満足する着色剤は、発見されていないのが現状である。カラーインデックス (C. I.) 番号が付与されているような、従来からよく知られている染料や顔料では、インクジェット記録用インクに要求される色相や堅牢性を両立させることは難しい。

30

【0 0 0 4】

一方で、インクを調液する際にインク中の微小な気泡の除去が重要となる。インク中の微小な気泡の除去が不十分であると、インクジェットヘッドでのインク詰り等、吐出安定性が損なわれるという問題がある。インクへの物性調整及び紙への浸透性向上、また耐水性向上等の目的でインク中に界面活性剤を添加することが良く行われるが、この場合界面活性剤が気泡発生の要因の一つとなり、気泡除去の問題がより重要となる。

40

【特許文献 1】特開 2 0 0 3 - 2 9 2 8 4 9 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】

従って、本発明が解決しようとする課題は、吐出安定性が良好で（インクの泡立ちが少なく、泡による不吐出に強い）、得られた画像の色相が良好で、保存性に優れた、高画質の画像を与えるインク（好ましくはインクジェット記録用インク）およびインクジェット記録方法を提供することにある。さらに高湿条件化での滲みおよび耐水性に優れた画像の

50

形成が可能なインクジェット記録用インクおよびインクジェット記録方法を提供することである。

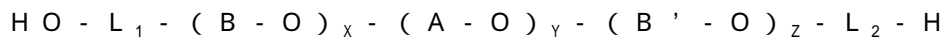
【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の上記目的は、下記的手段によって達成される。

(1) 下記一般式(I)で示される化合物を含有することを特徴とするインク組成物

一般式(I)

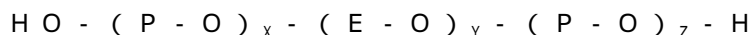


一般式(I)において Aは炭素数2以上のアルキレン基を表す。B、B'は炭素数3以上のアルキレン基を表す X、Y、Zはそれぞれ1以上の整数である。L₁、L₂はそれぞれ重合度0以上のアルキレンオキサイド重合体ブロックであり、アルキレン基は1種類であっても2種類以上でも良い。但し、炭素数は、A < B、A < B'である。

上記のインク組成物を用いるインクセット(好ましくはインクジェット記録用)が好ましい。

(2) 一般式(I)で示される化合物が下記一般式(II)で示される化合物であることを特徴とする(1)記載のインク組成物。

一般式(II)



一般式(II)において、Pはプロピレン基を表し、Eはエチレン基を表す。

X、Y、Zはそれぞれ1以上の整数を表す。好ましくは、エチレンオキサイド(E-O)の含有率が10~80質量%である。

(3) さらに着色剤(好ましくは更に水及び/又は水混和性有機溶剤)を含有することを特徴とする(1)または(2)記載のインク組成物。上記着色剤は好ましくは水性媒体中に存在しうるもので、より好ましくは水溶性染料である。

(4) 一般式(I)または(II)で示される化合物の重量平均分子量が10000以下であることを特徴とする(1)~(3)のいずれかに記載のインク組成物。

(5) 一般式(I)または(II)で示される化合物の含有量が、インク組成物中0.001~5質量%であることを特徴とする(1)~(4)のいずれかに記載のインク組成物。

(6) 着色剤が、少なくとも1つのスルホン酸基を有する染料であることを特徴とする、(1)~(5)のいずれかに記載のインク組成物。

(7) 着色剤が、少なくとも1つのヘテロ環基を有する染料であることを特徴とする、(1)~(6)のいずれかに記載のインク組成物。

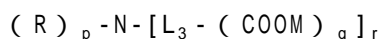
(8) 着色剤の少なくとも1つが、酸化電位が1.0V(vs SEC)よりも貴である染料であることを特徴とする、(1)~(7)のいずれかに記載のインク組成物。

(9) 更にベタイン化合物を含有することを特徴とする、(1)~(8)のいずれかに記載のインク組成物。

(10) 該ベタイン化合物がベタイン系界面活性剤であることを特徴とする(9)に記載のインク組成物。

(11) 該ベタイン化合物が下記一般式(III)で表されることを特徴とする(9)又は(10)に記載のインク組成物。

一般式(III)



一般式(III)において、Rは、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基を表す。L₃は2価以上の連結基を表す。Mは水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基、プロトン化された有機アミンもしくは含窒素複素環基、4級アンモニウムイオン基を表し、式中のN原子からなるアンモニウムイオンの対イオンとなる場合は、カチオンとして存在しない基を表す。qは1以上の整数を表し、rは1以上4以下の整数を表す。pは0以上4以下の整数を表し、p+rは3もしくは4である。p+rが4である場合はN原子

10

20

30

40

50

はアンモニウム原子 ($= N^+ =$) となる。q が 2 以上の時は C O O M は同じでも異なってもよい。r が 2 以上の時は $L_3 - (C O O M)_q$ は同じでも異なってもよい。p が 2 以上の時は R は同じでも異なってもよい。

(12) (1) ~ (11) のいずれかに記載のインク組成物を用いることを特徴とするインクジェット記録用インク。

(13) (12) に記載のインクジェット記録用インクを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下、本発明について詳細に説明する。

10

本発明のインク組成物は、前記一般式 (I) で示される化合物を含有することを特徴とする。着色剤、水、水混和性有機溶剤を含有することが好ましく、更にベタイン化合物を含有することがより好ましい。前記のインク組成物はインクジェット記録用インク又はインクジェット記録方法に用いられことが好ましい。本発明において、上記一般式 (I) で示される化合物は消泡剤として作用する。

【0008】

インクジェット記録用インクに使用出来る消泡剤としては、メタノール、エタノール、ブタノール、オクタノール等のアルコール類、ジ - t - アミルフェノキシエタノール、3 - ヘプチルセロソルブ、ノニルセロソルブ、3 - ヘプチルカルビトール等のエーテル類、ステアリン酸イソアミル、コハク酸ジエステル、ジエチレングリコールジステアレート、オキシエチレンソルビタンモノラウリル酸エステル等の脂肪酸エステル類、ステアリン酸アルミニウム、オレイン酸カリウム等の金属石鹸、シリコンオイル、シリコンエマルジョン、有機変性シリコンオイル等のシリコン類、燐酸エステル類、及びノニオン性界面活性剤等が挙げられる。これらの内でノニオン性界面活性剤類が、その効果、及びインクへの悪影響が無いという点で、最も好ましい。

20

【0009】

前記一般式 (I) で示される化合物はアルキレンオキシドのブロック共重合体である。アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、またはフェニルグリシジルエーテル等が挙げられる。これらの内の2種類以上が用いられる。

30

【0010】

これらのアルキレンオキシドの内、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、またはスチレンオキシドが好ましい。

【0011】

更に一般式 (I) で示されるブロック共重合体の特徴は、分子量 (炭素数) の小さいアルキレンオキシドが、分子量の高いアルキレンオキシドにより挟まれた構造を有していることである。係る共重合体を用いることにより、インクの抑泡性、消泡性に優れ、且つインクの物性および保存安定性に悪影響を与えず、また形成される画像の品質および画像保存性に対する悪影響がないことが分かった。

40

【0012】

一般式 (I) で示されるアルキレンオキシドのブロック共重合体は、出発物質として下記の如き活性水素含有物質を使用し、これにアルキレンオキシドを付加 (開環) 重合させて得られる。

【0013】

活性水素含有物質としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4 - ブタンジオール等の2価アルコール類が挙げられる。

【0014】

第一工程として、これらの出発物質を、塩基または酸触媒の存在下で、アルキレンオキシド化合物と反応させることにより第1重合ブロックを形成し、次いで第二工程において

50

第一工程の生成物を、同じ又は異なる触媒の存在下で、第一工程とは異なるアルキレンオキシド化合物と反応させて第二重合ブロックを付加する。同様の工程によりアルキレンオキシド重合ブロックを付加することにより、一般式 (I) に示す化合物を製造することが出来る。

これらの反応工程は、一般的に高温で実施される。それぞれの工程で、異なる触媒が使用されても良く、また同じ触媒が使用されても良い。適切な塩基触媒の例としては、水酸化ナトリウム又はカリウム、ナトリウムメトキシド、及びナトリウムエトキシド等が挙げられる。適切な酸触媒の例としては、三フッ化ホウ素、ジエチルエーテル三フッ化ホウ素付加物の様なエーテル三フッ化ホウ素化合物、及びトリエチロキシニウム、四フッ化ホウ素等が挙げられる。

10

【 0 0 1 5 】

触媒残留物はイオン交換樹脂、又は中和により除去することが出来る。

【 0 0 1 6 】

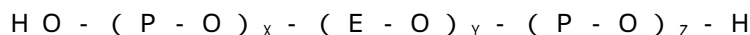
このアルキレンオキシドのブロック共重合体の分子量は 1 0 0 0 0 以下が好ましく、8 0 0 0 以下がさらに好ましい。分子量が 1 0 0 0 0 を超えるとインクへの溶解性が低下し、インクの保存安定性等に悪影響を及ぼす。また添加量は、0 . 0 0 1 ~ 5 質量% が好ましく、0 . 0 0 5 ~ 3 質量% がさらに好ましい。添加量が、少なすぎる場合は、インクの抑泡性能、消泡性能が劣り、多すぎる場合は、インクへの溶解性が低下しインクの保存安定性等に悪影響を及ぼす。

【 0 0 1 7 】

このアルキレンオキシドのブロック共重合体の内、下記一般式 (I I) で示される、エチレンオキシド重合体部分 (E - O)_Y がプロピレンオキシド重合体部分 (P - O)_X と (P - O)_Z により挟まれた構造が、インクの抑泡性、消泡性、および保存安定性に更に優れることが分かった。

20

一般式 (I I)



一般式 (I I) において、P はプロピレン基を表す (P - O はプロピレンオキシドを表す)。E はエチレン基を表す (E - O はエチレンオキシドを表す)。X、Y、Z はそれぞれ 1 以上の整数である。

【 0 0 1 8 】

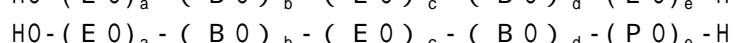
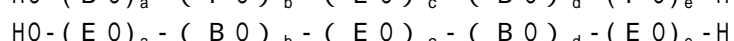
一般式 (I) 又は一般式 (I I) で示されるブロック共重合体の重量平均分子量は 1 0 0 0 0 以下が好ましく、8 0 0 0 以下がさらに好ましい。分子量が 1 0 0 0 0 を超えるとインクへの溶解性が低下し、インクの保存安定性等に悪影響を及ぼす。エチレンオキシドの含有率は 1 0 ~ 8 0 質量% が好ましく、1 0 ~ 5 0 質量% が更に好ましい。エチレンオキシドの含有率が少なすぎる場合は、インクへの溶解性が低下しインクの保存安定性等に悪影響を及ぼし、多すぎる場合は抑泡性能、消泡性能が劣る。

30

また添加量は、0 . 0 0 1 ~ 5 質量% が好ましく、0 . 0 0 5 ~ 3 質量% がさらに好ましい。添加量が、少なすぎる場合は、インクの抑泡性能、消泡性能が劣り、多すぎる場合は、インクへの溶解性が低下しインクの保存安定性等に悪影響を及ぼす。

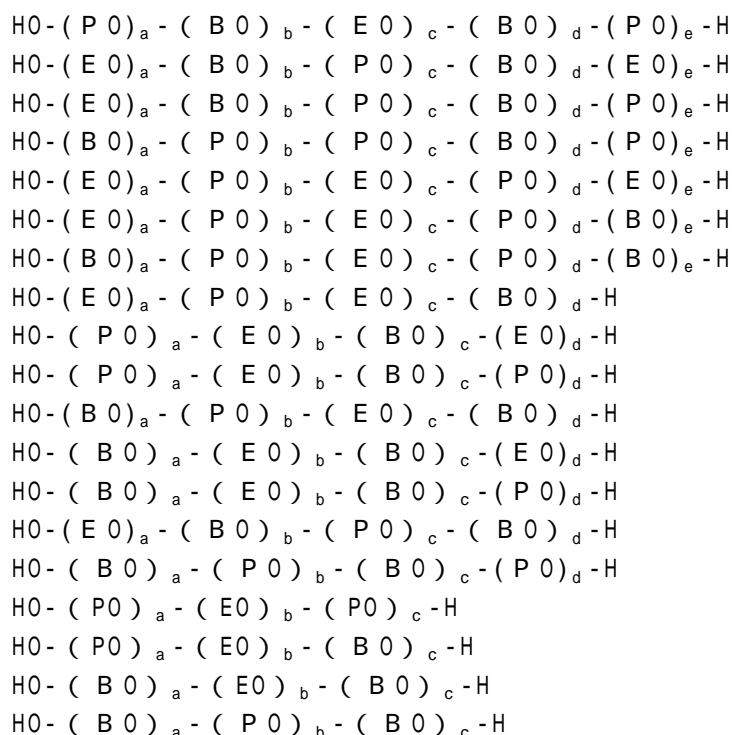
【 0 0 1 9 】

本発明のブロック共重合体はアルキレンオキシドの組合せ例として下記のものが挙げられる。



40

50



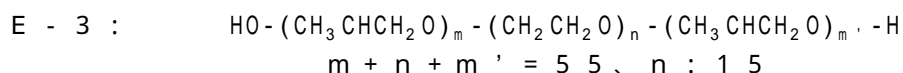
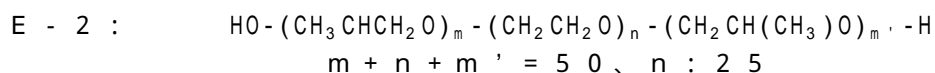
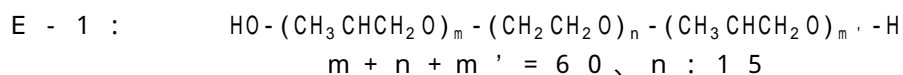
10

上記中、EOはエチレンオキド、POはプロピレンオキド、BOはブチレンオキドを表す。上記のa、b、c、d、eは分子量の好ましい範囲内の数値を選ぶことが出来る。a + b + c + d + eの値が30 ~ 200、好ましくは40 ~ 150の範囲で、分子量が10000以下である。

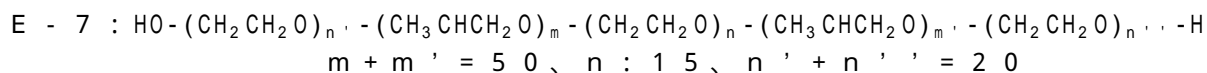
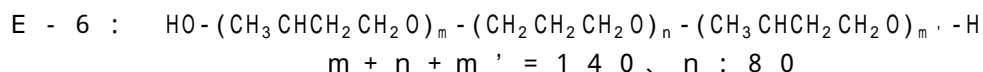
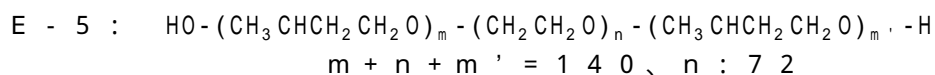
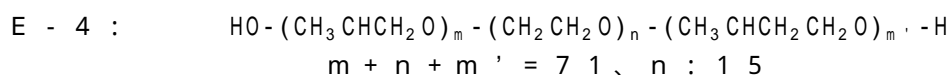
20

【0020】

具体的な例を下記に記載する。



30



上記のn等の値は実際には、分布巾を持ち、その分布の平均値である。

40

更に、上記一般式(II)で示される、エチレンオキド・プロピレンオキドのブロック共重合体の具体的な例としては、BASF社製のPluronic RPE 1720、RPE 1740、RPE 2035、RPE 2510、RPE 2520、RPE 2525、RPE 3110、10R5、10R8、12R8、17R1、17R2、17R4、17R8、22R4、25R1、25R2、25R4、25R5、25R8、31R1、31R2、31R4等が挙げられる。

本発明の消泡剤は単独で用いても良いし、又本発明の消泡剤を複数種使用しても良い。更に、本発明の消泡剤と前掲の消泡剤とを併用しても良い。

【0021】

本発明のインク組成物は本発明の化合物以外に、着色剤(好ましくは染料)、水、水混

50

和性有機溶剤を含むことが好ましく、更にベタイン化合物（好ましくはベタイン系界面活性剤）を含むことが好ましい。

本発明で使用するベタイン化合物とは、分子中にカチオン性の部位とアニオン性の部位を両方とも有する化合物であり、ベタイン系界面活性剤とは、分子中にカチオン性の部位とアニオン性の部位を両方とも有し、かつ界面活性を有する化合物である。カチオン性の部位としてはアミン性の窒素原子、ヘテロ芳香族環の窒素原子、リン原子などを挙げるができる。この中で好ましくはアミン性の窒素原子もしくはヘテロ芳香族環の窒素原子である。中でも特に第4級の窒素原子であることが好ましい。アニオン性の部位としては、水酸基、チオ基、スルホンアミド基、スルホ基、カルボキシル基、イミド基、リン酸基、ホスホン酸基などを挙げるができる。この中でも特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。ベタイン化合物としての荷電は、カチオン、アニオン、中性のいずれでもよいが、好ましくは中性である。

10

中でも本発明に用いるベタイン化合物は、前記一般式（III）で表される化合物であることが好ましい。

【0022】

一般式（III）中、Rは、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基を表す。L₃は2価以上の連結基を表す。Mは水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基、プロトン化された有機アミンもしくは含窒素複素環基、4級アンモニウムイオン基を表し、式中のN原子からなるアンモニウムイオンの対イオンとなる場合は、カチオンとして存在しない基を表す。qは1以上の整数を表し、rは1以上4以下の整数を表す。pは0以上4以下の整数を表し、p+rは3もしくは4である。p+rが4である場合はN原子はアンモニウム原子（=N⁺）となる。mが2以上の時はL₃は同じでも異なってもよい。qが2以上の時はCOOMは同じでも異なってもよい。rが2以上の時はL₃-(COO)_mは同じでも異なってもよい。pが2以上の時はRは同じでも異なってもよい。

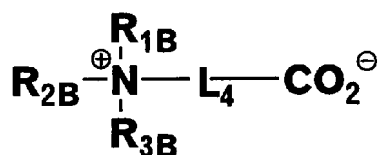
20

さらに、本発明に使用するベタイン系界面活性剤としては、特に下記一般式（III-1）または一般式（III-2）で表される化合物が好ましく用いられる。

一般式（III-1）

【0023】

【化1】



30

【0024】

式中、R_{1B}~R_{3B}はアルキル基（置換されていてもよい。好ましくは炭素数1ないし20の基である。例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、セチル基、ステアシル基、オレイル基など）、アリール基（置換されていてもよい。好ましくは炭素数6ないし20の基である。例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、クミル基、ドデシルフェニル基など）、複素環基（置換されていてもよい。好ましくは炭素数2ないし20の基である。例えば、ピリジル基、キノリル基など）。を表し、それぞれが互いに連結して環状構造を形成してもよい。この中で特に好ましくはアルキル基である。L₄は2価の連結基を表す。この例としては、アルキレン基、アリーレン基を基本的な構成単位として含む2価の連結基が好ましい。連結主鎖部に酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含有してもよい。R_{1B}~R_{3B}もしくはL₄には種々の置換基が置換可能である。例えばアルキル基（好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメチル、エチル、i s o - プロピル、t e r t - ブチル、n - オクチル、n - デシル、n - ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる。）、アル

40

50

ケニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 12、特に好ましくは炭素数 2 ~ 8 であり、例えばビニル、アリル、2 - ブテニル、3 - ペンテニル等が挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 12、特に好ましくは炭素数 2 ~ 8 であり、例えばプロパルギル、3 - ペンチニル等が挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 30、より好ましくは炭素数 6 ~ 20、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニル、p - メチルフェニル、ナフチル等が挙げられる。）、アミノ基（好ましくは炭素数 0 ~ 20、より好ましくは炭素数 0 ~ 12、特に好ましくは炭素数 0 ~ 6 であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジフェニルアミノ、ジベンジルアミノ等が挙げられる。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 12、特に好ましくは炭素数 1 ~ 8 であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ等が挙げられる。）、アリーロキシ基（好ましくは炭素数 6 ~ 20、より好ましくは炭素数 6 ~ 16、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニロキシ、2 - ナフチロキシ等が挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等が挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 12 であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等が挙げられる。）、アリーロキシカルボニル基（好ましくは炭素数 7 ~ 20、より好ましくは炭素数 7 ~ 16、特に好ましくは炭素数 7 ~ 10 であり、例えばフェニロキシカルボニルなどが挙げられる。）、アシロキシ基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ等が挙げられる。）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等が挙げられる。）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 12 であり、例えばメトキシカルボニルアミノ等が挙げられる。）、アリーロキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 7 ~ 20、より好ましくは炭素数 7 ~ 16、特に好ましくは炭素数 7 ~ 12 であり、例えばフェニロキシカルボニルアミノ等が挙げられる。）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等が挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数 0 ~ 20、より好ましくは炭素数 0 ~ 16、特に好ましくは炭素数 0 ~ 12 であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等が挙げられる。）、カルバモイル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等が挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメチルチオ、エチルチオ等が挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素数 6 ~ 20、より好ましくは炭素数 6 ~ 16、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニルチオ等が挙げられる。）、スルホニル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメシル、トシル等が挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル等が挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド等が挙げられる。）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミド等が挙げられる。）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、

10

20

30

40

50

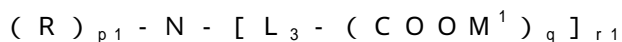
ヒドラジノ基、イミノ基、複素環基（好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含むものであり具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、カルバゾリル、アゼピニル等が挙げられる。）、シリル基（好ましくは炭素数 3 ~ 40、より好ましくは炭素数 3 ~ 30、特に好ましくは炭素数 3 ~ 24 であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリル等が挙げられる。）等が挙げられる。これらの置換基は更に置換されても良い。また置換基が二つ以上ある場合は、同一でも異なっても良い。

また、可能な場合には互いに連結して環を形成していても良い。また、 $R_{1B} \sim R_{3B}$ もしくは L_4 を介して、ベタイン構造が複数含まれていてもよい。

本発明で使用するベタイン系界面活性剤においては、 $R_{1B} \sim R_{3B}$ もしくは L_4 中の少なくとも 1 つに、炭素数 8 以上の基を含有する。中でも特に、 $R_{1B} \sim R_{3B}$ に長鎖アルキル基が含有されるものが好ましい。

【0025】

一般式 (III-2)



式中、 R 、 L_3 、 q は一般式 (III) におけると同義である。 $p1$ は 0 以上 3 以下の整数を表し、 $r1$ は 1 以上 3 以下の整数を表す。 M^1 はアルカリ金属カチオンまたは水素原子である。但し、 $p1 + r1$ は 3 である。 $p1$ が 2 以上の時は R は同じでも異なってもよい。 $r1$ が 2 以上の時は $L_3 - (COOM^1)_q$ は同じでも異なってもよい。

【0026】

一般式 (III) 及び一般式 (III-2) について以下に説明する。

式中、 R はアルキル基（置換されていてもよい。好ましくは炭素数 1 ないし 20 の基である。例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、セチル基、ステアシル基、オレイル基など）、アリール基（置換されていてもよい。好ましくは炭素数 6 ないし 20 の基である。例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、クミル基、ドデシルフェニル基など）、複素環基（置換されていてもよい。好ましくは炭素数 2 ないし 20 の基である。例えばピリジル基、キノリル基など）を表し、それぞれが互いに連結して環状構造を形成してもよい。この中で特に好ましくはアルキル基である。

【0027】

L_3 はそれぞれ 2 価以上の連結基を表す。この例としては、アルキレン基、アリーレン基等を基本的な構成単位として含む 2 価以上の連結基が好ましい。連結主鎖部に酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含有してもよい。

【0028】

R 、 L_3 には種々の置換基が置換可能である。例えばアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 12、特に好ましくは炭素数 1 ~ 8 であり、例えばメチル、エチル、*iso*-プロピル、*tert*-ブチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 12、特に好ましくは炭素数 2 ~ 8 であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル等が挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 12、特に好ましくは炭素数 2 ~ 8 であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニル等が挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 30、より好ましくは炭素数 6 ~ 20、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニル、*p*-メチルフェニル、ナフチル等が挙げられる。）、アミノ基（好ましくは炭素数 0 ~ 20、より好ましくは炭素数 0 ~ 12、特に好ましくは炭素数 0 ~ 6 であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジフェニルアミノ、ジベンジルアミノ等が挙げられる。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 12、特に好ましくは炭素数 1 ~ 8 であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ等が挙げられる。）、アリール

10

20

30

40

50

オキシ基（好ましくは炭素数 6 ~ 20、より好ましくは炭素数 6 ~ 16、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニルオキシ、2 - ナフチルオキシ等が挙げられる。）
、アシル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等が挙げられる。）
、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 12 であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等が挙げられる。）
、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数 7 ~ 20、より好ましくは炭素数 7 ~ 16、特に好ましくは炭素数 7 ~ 10 であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。）
、アシルオキシ基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ等が挙げられる。）
、アシルアミノ基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等が挙げられる。）
、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 12 であり、例えばメトキシカルボニルアミノ等が挙げられる。）
、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 7 ~ 20、より好ましくは炭素数 7 ~ 16、特に好ましくは炭素数 7 ~ 12 であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ等が挙げられる。）
、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等が挙げられる。）
、スルファモイル基（好ましくは炭素数 0 ~ 20、より好ましくは炭素数 0 ~ 16、特に好ましくは炭素数 0 ~ 12 であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等が挙げられる。）
、カルバモイル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等が挙げられる。）
、アルキルチオ基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメチルチオ、エチルチオ等が挙げられる。）
、アリールチオ基（好ましくは炭素数 6 ~ 20、より好ましくは炭素数 6 ~ 16、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニルチオ等が挙げられる。）
、スルホニル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメシル、トシル等が挙げられる。）
、スルフィニル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル等が挙げられる。）
、ウレイド基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド等が挙げられる。）
、リン酸アミド基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミド等が挙げられる。）
、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、複素環基（好ましくは炭素数 1 ~ 30、より好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含むものであり具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、カルバゾリル、アゼピニル等が挙げられる。）
、シリル基（好ましくは炭素数 3 ~ 40、より好ましくは炭素数 3 ~ 30、特に好ましくは炭素数 3 ~ 24 であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリル等が挙げられる。）等が挙げられる。これらの置換基は更に置換されても良い。また置換基が二つ以上ある場合は、同一でも異なっても良い。また、可能な場合には互いに連結して環を形成していても良い。また、R もしくは L₃ を介して、ベタイン構造が複数含まれていてもよい。

【0029】

Mは水素原子、アルカリ金属カチオン（たとえばナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、セシウムイオン）、アンモニウムイオン、アミン性の有機カチオン（1ないし3級アミンの場合、プロトン化されたものを表す。たとえばプロトン化されたメチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジアザピシクロウンデセン、ジアザピシクロオクタン、ピペリジン、ピロリジン、モルホリン、N-メチルピペリジン、N-メチルモルホリン、ピリジン、ピラジン、アニリン、N,N-ジメチルアニリン等。4級アンモニウム塩の場合、たとえばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、メチルピリジニウムイオン、ベンジルピリジニウムイオン等。）を表す。中でも特にアルカリ金属カチオンまたは水素原子が好ましい。

10

【0030】

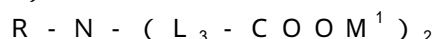
qは1以上（好ましくは5以下、より好ましくは2以下）の整数を表し、rは1以上4以下（好ましくは1または2）の整数を表す。pは0以上4以下（好ましくは1または2）の整数を表し、p+rは3もしくは4である。p+rが4の場合、N原子は4級アンモニウムカチオンとなり、Mのうちの1つが解離状態のアニオンとなる。qが2以上の時はCOOMは同じでも異なってもよい。rが2以上の時は $L_3 - (COOM)_q$ は同じでも異なってもよい。pが2以上の時はRは同じでも異なってもよい。

【0031】

さらに、Rまたは L_3 に炭素数8以上の炭化水素基が含まれていることが好ましい。一般式(III-2)で表される化合物の中でも下記一般式(III-3)で表される化合物が最も好ましく使用される。

20

一般式(III-3)



【0032】

R、 L_3 、 M^1 は一般式(III-2)におけると同義である。二つの $(L_3 - COOM^1)$ は同じでも異なってもよい（二つの L_3 及び M^1 は同じでも異なってもよい）。Rは特にアルキル基が好ましく、 L_3 はアルキレン基であることが好ましい。

【0033】

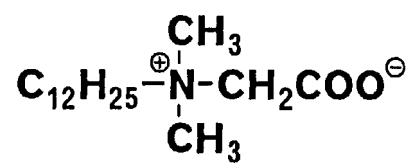
以下にベタイン系界面活性剤として好ましい例を列挙するが、本発明は勿論これによって限定されるものではない。

30

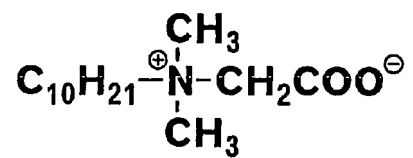
【0034】

【化 2】

X1-1

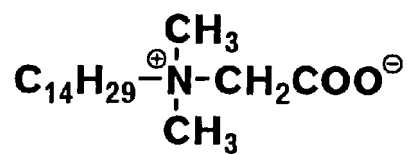


X1-2



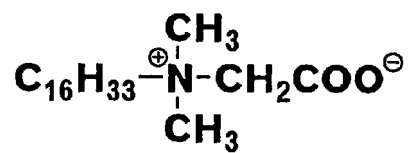
10

X1-3

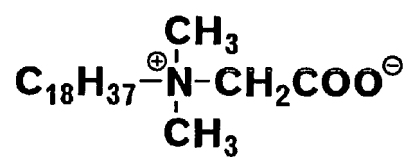


20

X1-4

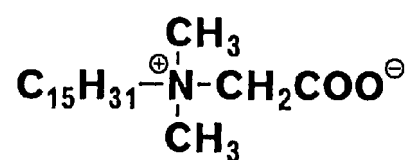


X1-5



30

X1-6

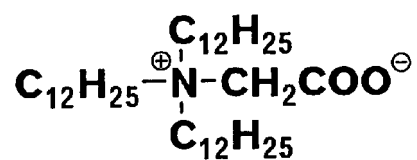


40

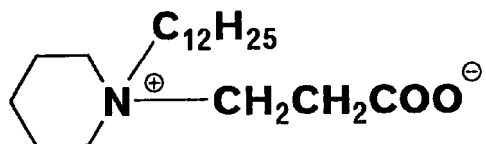
【 0 0 3 5 】

【化 3】

X1-7

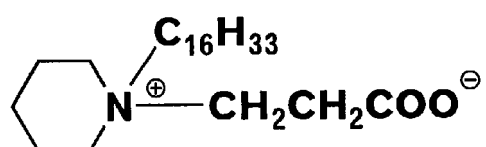


X1-8



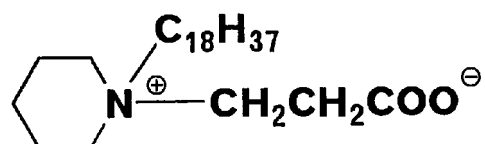
10

X1-9

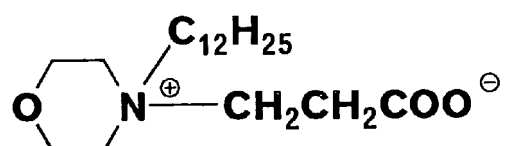


20

X1-10

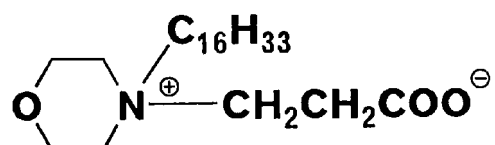


X1-11



30

X1-12

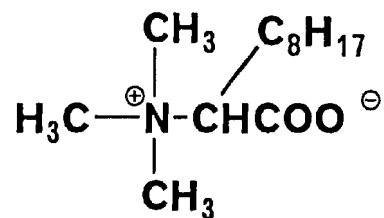


40

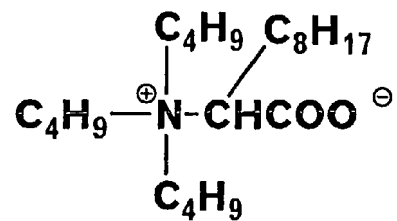
【 0 0 3 6 】

【化 4】

X1-13

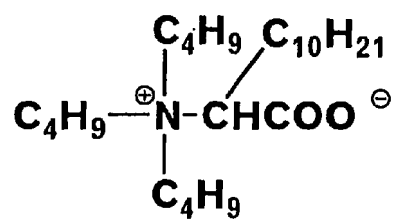


X1-14



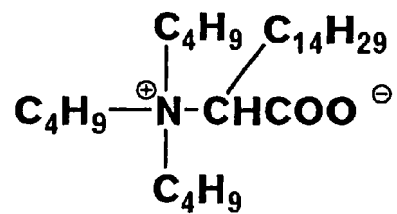
10

X1-15



20

X1-16

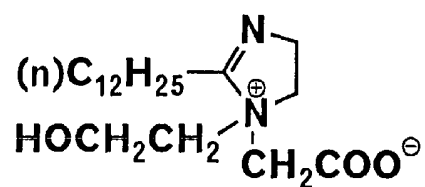


【 0 0 3 7 】

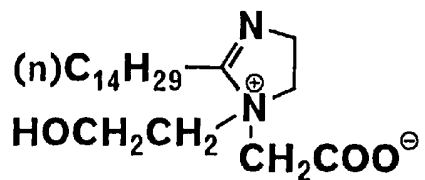
30

【化5】

X1-17

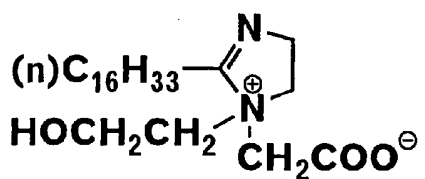


X1-18



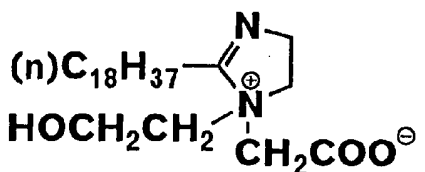
10

X1-19

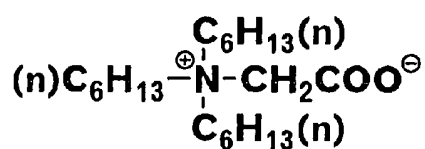


20

X1-20

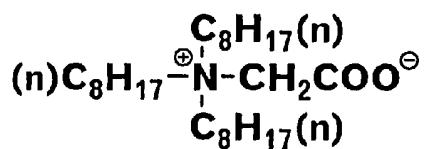


X1-21

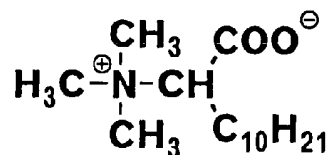


30

X1-22

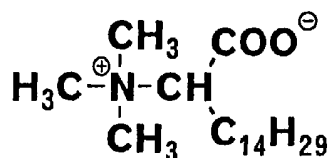


X1-23



40

X1-24

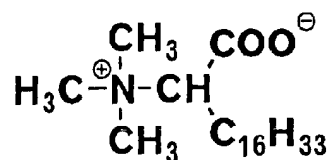


【0038】

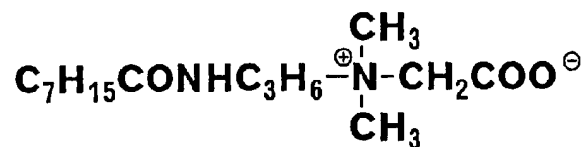
50

【化 6】

X1-25

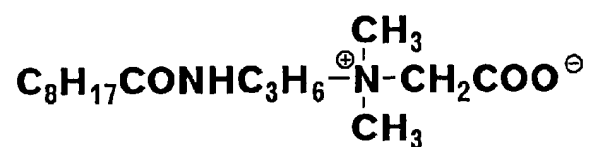


X1-26



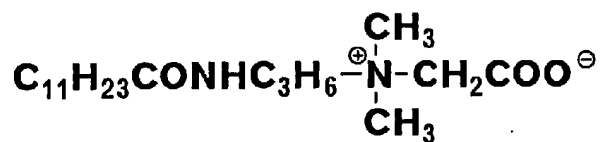
10

X1-27

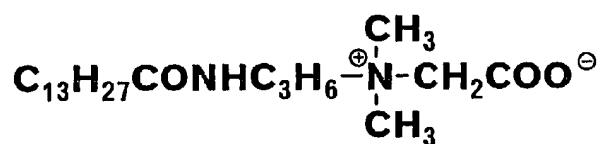


20

X1-28

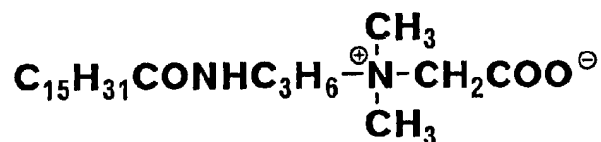


X1-29

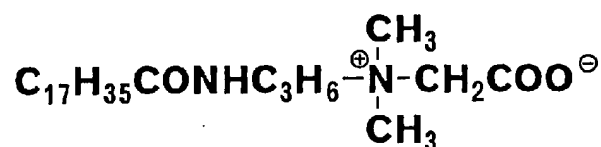


30

X1-30

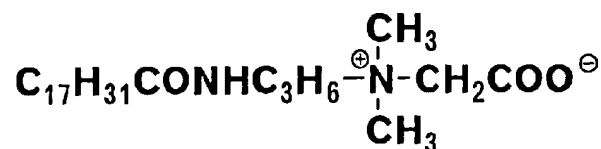


X1-31



40

X1-32

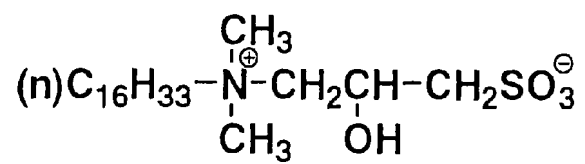


【 0 0 3 9 】

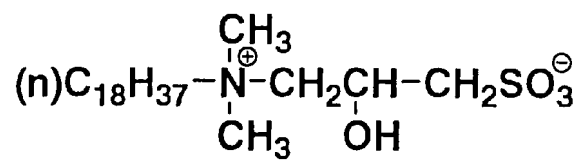
50

【化 7】

X1-33



X1-34

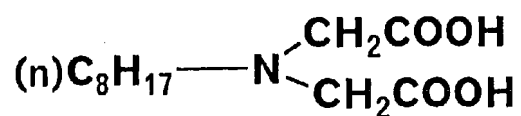


10

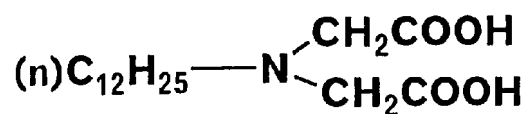
【 0 0 4 0 】

【化 8】

X2-1

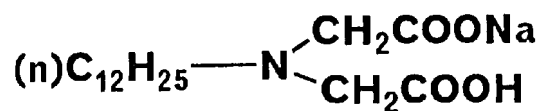


X2-2

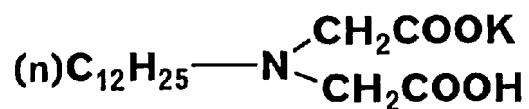


10

X2-3

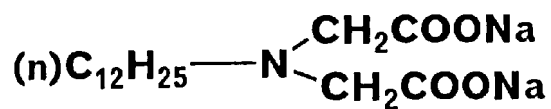


X2-4



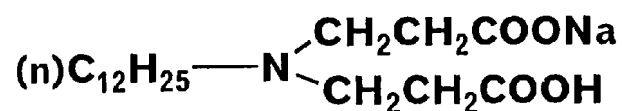
20

X2-5

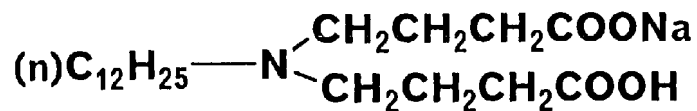


30

X2-6

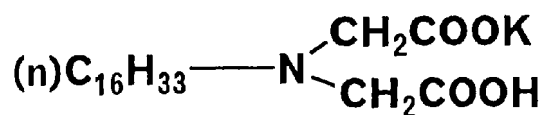


X2-7



40

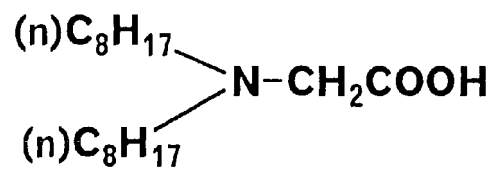
X2-8



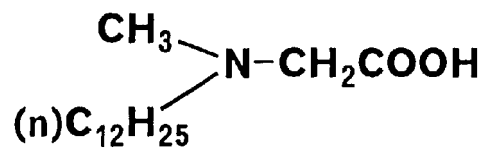
【 0 0 4 1 】

【化 9】

X2-9

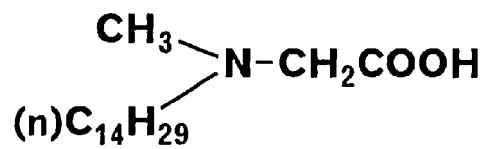


X2-10

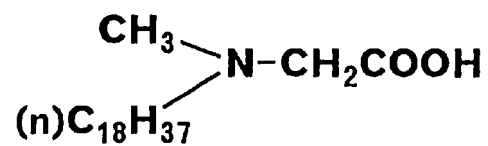


10

X2-11

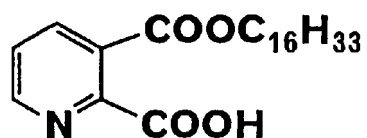


X2-12



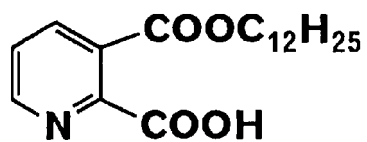
20

X2-13

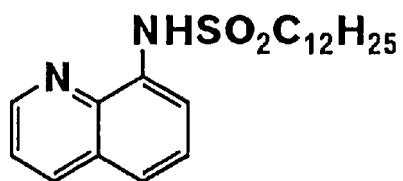


30

X2-14



X2-15

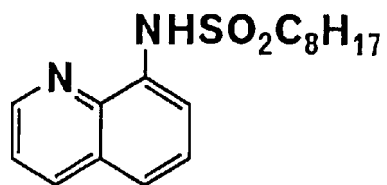


40

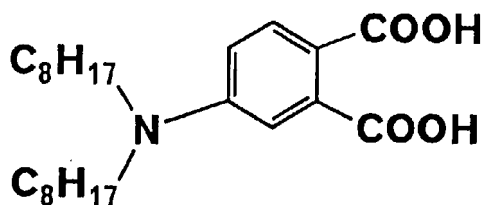
【 0 0 4 2 】

【化 1 0】

X2-16

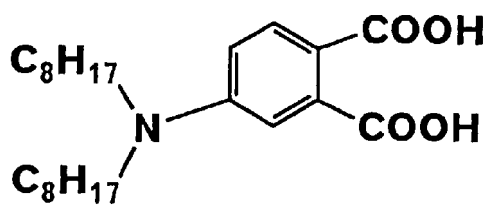


X2-17



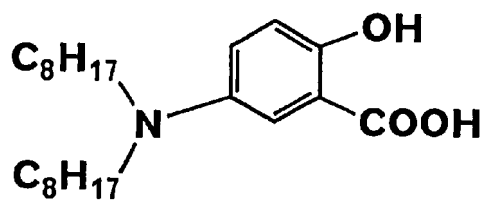
10

X2-18



20

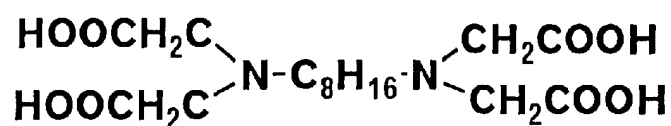
X2-19



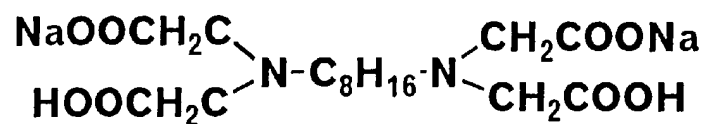
【 0 0 4 3 】

【化 1 1】

X2-20

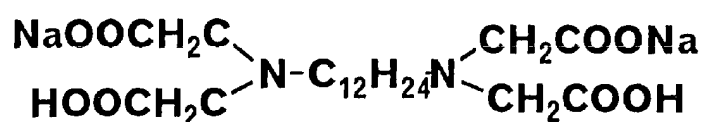


X2-21



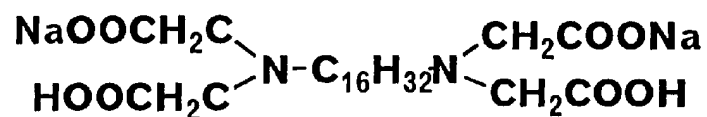
10

X2-22

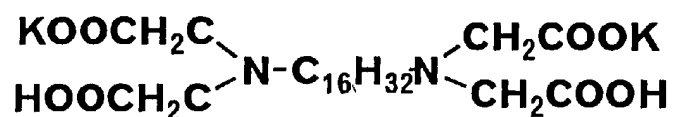


20

X2-23

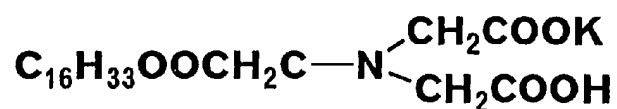


X2-24

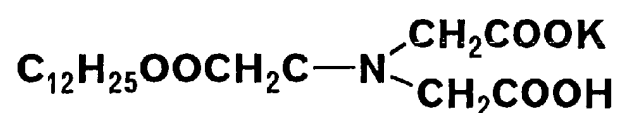


30

X2-25

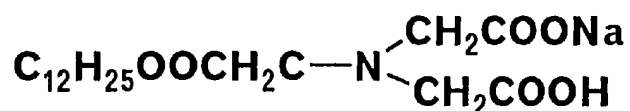


X2-26



40

X2-27



【 0 0 4 4 】

50

ベタイン化合物（好ましくはベタイン系界面活性剤）の好ましい添加量は発明の効果を奏する範囲であればいずれでもよいが、好ましくはインク組成物中の0.001～50質量%、さらに好ましくは0.01～20質量%である。かつ同一色相で濃度の異なるインクを少なくとも2種含むインクセットにおいては、染料濃度が最も高いインクにおけるベタイン系界面活性剤の濃度が、その他の染料濃度が最も低いインクよりも高いことが好ましく、特に、ベタイン系界面活性剤の濃度はインクに含まれる染料濃度の順に従って、染料濃度が高いほどベタイン系界面活性剤の含有量が高いことが好ましい。

中でもある2種のインクA、Bの染料濃度がそれぞれ D_a 、 D_b ($D_a > D_b$)であり、ベタイン系界面活性剤の濃度がそれぞれ V_a 、 V_b ($V_a > V_b$)である場合、 $D_a / D_b = k (V_a / V_b)$ における k は、0.1～10であることが好ましい。

10

【0045】

本発明に使用するインク組成物は、染料を水および水混和性有機溶媒に溶解及び/または分散してなるタイプのインクである。中でも水溶性染料による水溶液タイプのインクであることが好ましい。またインクセットに用いる場合には、ベタイン系界面活性剤を有するインクは何色のものであってもよいが、ブラックインク及び/又はマゼンタインクにベタイン系界面活性剤を含有することが好ましい。

本発明のインク組成物（好ましくはインクジェット記録用インク）100質量部中に、染料を0.1質量部以上20質量部以下含有するのが好ましく、0.2質量部以上10質量部以下含有するのがより好ましい。また、本発明のインク組成物（好ましくはインクジェット記録用インク）では、染料を併用してもよい。2種類以上の色素を併用する場合は、色素の含有量の合計が前記範囲となっているのが好ましい。

20

【0046】

本発明において使用される染料は、[1]1つ以上のスルホン酸基を有する色素、及び/又は[2]少なくとも1つのヘテロ環基を有する色素、及び/又は[3]酸化電位が1.0（好ましくは1.1より好ましくは1.15）V（vs SEC）よりも貴である色素が好ましい。

【0047】

本発明のインク組成物は、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、マゼンタ（色調）インク、シアン（色調）インク、及びイエロー（色調）インクを用いることができ、また、色調を整えるために、更にブラック（色調）インクを用いてもよい。

30

【0048】

さらに、本発明におけるインクジェット記録用インクに適用できるイエロー染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカップリング成分（以降カプラー成分と呼ぶ）としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロンやピリドン等のようなヘテロ環類、開鎖型活性メチレン化合物類、などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分として開鎖型活性メチレン化合物類などを有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキソノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフトロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

40

イエロー染料については特開2003-277662号、特開2003-128953号公報に記載のイエロー染料が好ましく用いられる。

【0049】

適用できるマゼンタ染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類などを有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料、オキソノール染料等のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料等のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノ

50

、アントラキノ、アントラピリドンなどのようなキノン染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環染料等を挙げることができる。

マゼンタ染料については特開 2002-371214号、特開 2003-49100号特開 2003-64275号、特開 2003-246942号公報に記載のマゼンタ染料が好ましく用いられる。

【0050】

適用できるシアン染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリアルもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、ピロトリアゾールのようなヘテロ環類などを有するアゾメチン染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料などのようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料などのようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノ染料；インジゴ・チオインジゴ染料などを挙げることができる。

シアン染料については特開 2002-309118号、特開 2003-12952号、特開 2003-12956号、特開 2003-213168号、特開 2004-2670号公報に記載のシアン染料が好ましく用いられる。

【0051】

前記の各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げることができる。

ブラック染料については特願 2002-281723号及び特願 2002-113460号明細書に記載の染料が好ましく用いられる。

【0052】

本発明に用いられる水混和性有機溶剤は従来この分野で知られている化合物が使用できる。前記水混和性有機溶剤の例には、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール）、グリコール誘導体（例えば、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、エチレングリコールモノブチルエーテル、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ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピ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メチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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、エチレングリコールモノフェニルエーテル）、アミン（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン）及びその他の極性溶媒（例えば、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ピニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジン、アセトニトリル、アセトン）が含まれる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以

10

20

30

40

50

上を併用してもよい。

【0053】

本発明のインクは、一般式(I)で示される共重合体を少なくとも一種含有する。好ましくは少なくとも一種の着色剤(好ましくは染料)を含有する。本発明のインクは、媒体を含有させることができるが、媒体として溶媒を用いた場合は特にインクジェット記録用インクとして好適である。本発明のインクは、媒体として、親油性媒体や水性媒体を用いて、それらの中に、染料を溶解及び/又は分散させることによって作製することができる。好ましくは、水性媒体を用いる場合である。本発明のインクには、媒体を除いたインク用組成物も含まれる。本発明のインクは、必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果 10
を害しない範囲内において含有しうる。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤(湿潤剤)、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤(特開2003-306623号公報に記載)が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油溶性染料を分散物の形で用いる場合には、染料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相又は水相に添加してもよい。

【0054】

[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、前記インクジェット記録用インクにエネルギーを 20
供与して、公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成する。

【0055】

画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与えたり耐候性を改善する目的からポリマーラ 30
テックス化合物を併用してもよい。ラテックス化合物を受像材料に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時であってもよく、したがって添加する場所も受像紙中であっても、インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用しても良い。具体的には、特開2002-166638(特願2000-363090)、特開2002-121440(特願2000-315231)、特開2002-154201(特願2000-354380)、特開2002-144696(特願2000-343944)、特開2002-080759(特願2000-268952)、特願2000-299465、特願2000-297365に記載された方法を好ましく用いることができる。

【0056】

以下に、本発明のインクを用いてインクジェットプリントをするのに用いられる記録紙 40
及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体は、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚みは10~250µm、坪量は10~250g/m²が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。更に支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン(例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー)でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用い 50

られる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

【0057】

支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料が好ましく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料が好ましく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。

10

【0058】

インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、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、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独又は2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

20

インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0059】

インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

30

【0060】

前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、特に3~10質量%であることが好ましい。

40

【0061】

前記耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

50

【0062】

前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層以上でもよい。

10

【0063】

記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーサイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水八口イサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

20

【0064】

バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、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、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

30

【0065】

インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40 以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に添加しても、カールを防止することができる。

【0066】

本発明のインクはインクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

40

【0067】

[実施例]

50

以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【実施例 1】

【0068】

下記の成分に超純水（抵抗値 18 M 以上）を加え 1 リッターとした後、30 ~ 40 で加熱しながら 1 時間攪拌溶解した。その後、平均孔径 0.25 μm のマイクロフィルタで減圧濾過してライトマゼンタインク液 LM-01 を調整した。

【0069】

ライトマゼンタインク（LM-01 処方）

マゼンタ染料 M - 1	8.2 g	
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	141.0 g	10
グリセリン	165.0 g	
ジエチレングリコール	57.0 g	
トリエタノールアミン	3.0 g	
尿素	4.0 g	
2 - ピロリドン	26.0 g	
PROXEL XL 2 [ゼネカ社]	2.5 g	
ベンゾトリアゾール	0.015 g	
オルフィン E1010 [日進化学工業製]	6.0 g	
化合物 E - 1	1.0 g	

【0070】

染料種・量、及び添加剤量を変えることにより、表 1 に示すライトマゼンタインク、マゼンタインク、ブラックインクを、LM-01 と同様に調整した。

【0071】

【表 1】

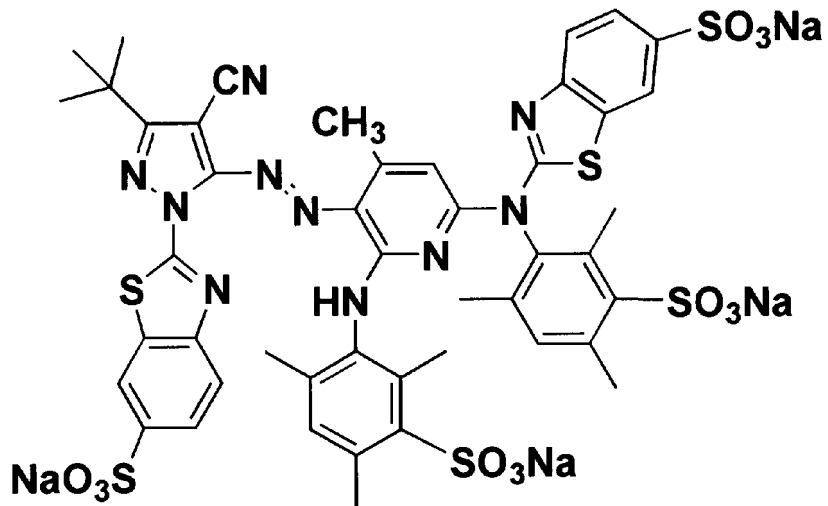
表 1

	ライトマゼンタインク LM-01	マゼンタインク M-01	ブラックインク Bk-01
染料 ()内は染料No.	(M-1) 8.2g/L	(M-1) 24.4	(BL-1) 60.0 (BS-1) 24.0
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	141	133	100
グリセリン	165	157	100
ジエチレングリコール	57	30	-
トリエチレングリコール	-	-	60
トリエタノールアミン	3	3	6
尿素	4	20	-
2-ピロリドン	26	-	30
PROXEL XL II	2.5	2.5	5.0
ベンゾトリアゾール	0.015	0.015	0.08
オルフィン E1010	6.0	6.0	6.0
化合物 E - 1	1.0	1.0	1.0
超純水を加え 1L とする。			

【0072】

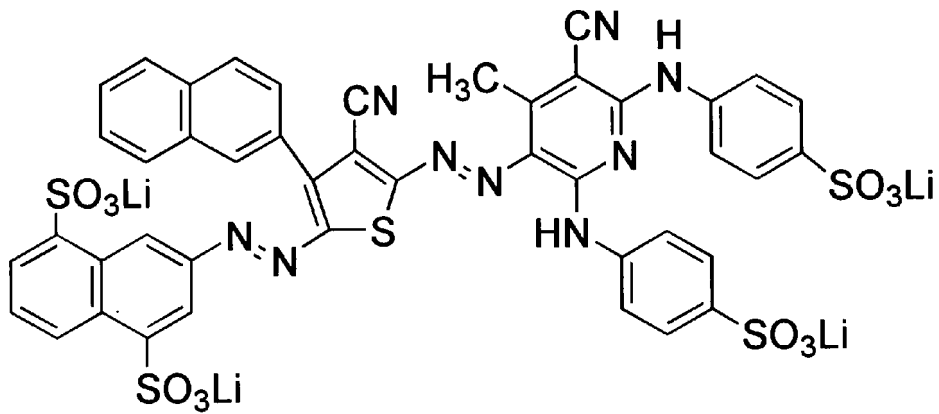
【化 1 2】

M-1



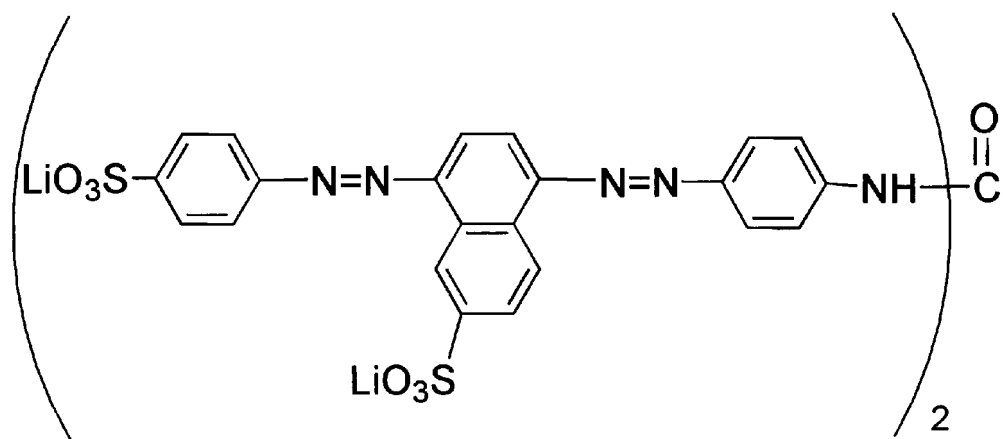
10

BL-1



20

BS-1



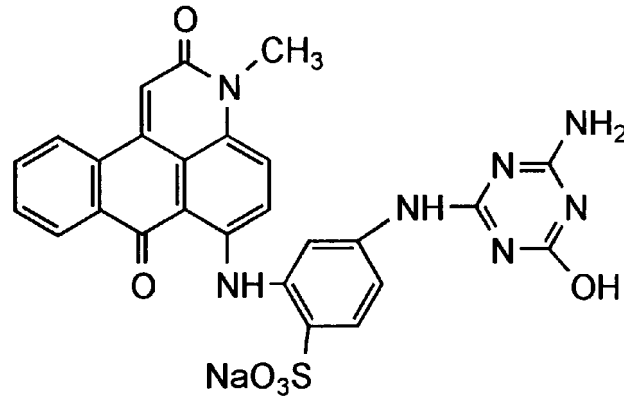
30

40

【0073】

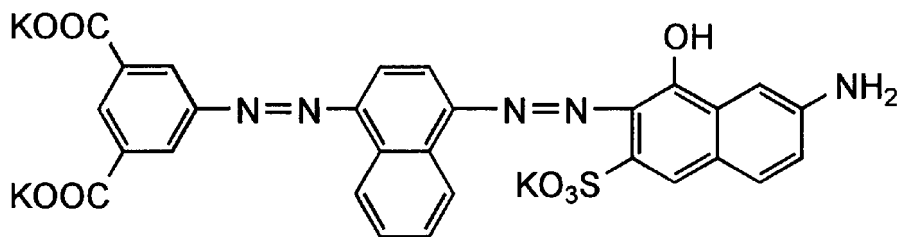
【化 1 3】

M-2



10

BL-2



20

BS-2

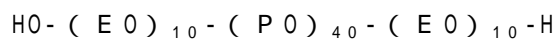
C. I. DIRECT YELLOW 120

【0074】

次に、化合物 E - 1 の代わりに、化合物 P - 1 を用いた以外は、全て同様にして、ライトマゼンタインク LM - 02、マゼンタインク M - 02、ブラックインク Bk - 02 を調液した。また化合物 E - 1 を添加しなかった以外は、全て同様にして、ライトマゼンタインク LM - 03、マゼンタインク M - 03、ブラックインク Bk - 03 を調液した。

【0075】

化合物 P - 1 の構造を次に示す。



EO はエチレンオキシド、PO はプロピレンオキシドを表す。

【0076】

これらのインク評価を下記の様に行った。その結果を表 2 に示す。

【0077】

(インク液の起泡性、消泡性評価)

10 ml のガラス試験管に 5 ml のインクを入れ、10 秒間で 10 回上下に強く振盪した直後の泡高さと、静放置 3 分後の泡高さを評価した。

(吐出性能評価)

これらのインクを、エプソン社製インクジェットプリンター PM - 970C の対応するカラーインクのカートリッジに装填し、全ノズルからのインク吐出を確認した後、ノズルのキャップをオープンにした状態で 3 日間放置した後、ノズルチェックパターンを印字し、不吐出がなくなるまでのクリーニング回数を評価した。

40

【0078】

【表 2】

表2

インク	泡高さ[mm]		吐出性能
	直後	3分後	
LM-01(本発明)	17	3	0回 不吐出無し
M-01(本発明)	20	4	0回 不吐出無し
Bk-01(本発明)	18	2	1回
LM-02(比較例)	22	6	2回
M-02(比較例)	26	7	3回
Bk-02(比較例)	21	5	3回
LM-03(比較例)	22	5	2回
M-03(比較例)	25	7	3回
Bk-03(比較例)	20	5	5回

10

20

【実施例 2】

【0079】

実施例 1 と同様にして、表 3 に示すライトマゼンタインク、マゼンタインク、ブラックインクを、調整した。

【0080】

【表 3】

表3

	ライトマゼンタインク		マゼンタインク		ブラックインク	
	LM-04	LM-05	M-04	M-05	Bk-04	Bk-05
染料 ()内は染料 No.	(M-1) 8.2g/L	(M-2) 8.2	(M-1) 24.4	(M-2) 24.4	(BL-1) 60.0 (BS-1) 24.0	(BL-2)60.0 (BS-2)24.0
トリエチレングリコールモノブチル エーテル	141	141	133	133	100	100
グリセリン	165	165	157	157	100	100
ジエチレングリコール	57	57	30	30	-	-
トリエチレングリコール	-	-	-	-	60	60
トリエタノールアミン	3	3	3	3	6	6
尿素	4	4	20	20	-	-
2-ピロリドン	26	26	-	-	30	30
PROXEL XL II	2.5	2.5	2.5	2.5	5.0	5.0
ベンゾトリアゾール	0.015	0.015	0.015	0.015	0.08	0.08
ベタイン化合物(X1-3)	8.2	8.2	24.4	24.4	30.0	30.0
化合物E-1	1.0	-	1.0	-	1.0	-
超純水を加え1Lとする。						

10

20

【0081】

(インクジェット記録)

LM-02、M-02、Bk-02、及び上記のインクを、エプソン社製インクジェットプリンターPM970Cの対応するカラーインクカートリッジに装填し、同機にて富士写真フィルム(株)製インクジェットペーパーフォト光沢紙「画彩」に画像を印刷し、下記の評価を行った。その結果を表4に示す。

30

【0082】

(インク液の起泡性、消泡性評価)

10mlのガラス試験管に5mlのインクを入れ、10秒間で10回上下に強く振盪した直後の泡高さと、静放置3分後の泡高さを評価した。

(吐出性能評価)

これらのインクを、エプソン社製インクジェットプリンターPM-970Cの対応するカラーインクのカートリッジに装填し、全ノズルからのインク吐出を確認した後、ノズルのキャップをオープンにした状態で3日間放置した後、ノズルチェックパターンを印字し、不吐出がなくなるまでのクリーニング回数を評価した。

40

(耐水性評価)

ゼロックス上質普通紙(P紙)に文字を印字し、水0.05ccを滴下後、放置して、文字からの染料の流れ出しを目視にて評価した。

染料の流れ出しがほとんど見られない場合を○、染料の流れ出しが認められる場合を△、染料の流れ出しがひどく文字の判別が困難な場合を×とした。

(滲み評価)

マゼンタベタ中に白線及び黒線のある画像を印字した直後に、23±90%RHの雰囲気下に7日間放置した後の滲みを目視にて評価した。

マゼンタインクの滲みは、白線の色が変わらない場合を○、マゼンタ滲みにより白線が少しマゼンタ色になった場合を△、白線が著しくマゼンタ色になった場合を×とした。

50

黒インクの滲みは、黒線の幅の太り具合により評価した。黒線の幅が変わらない場合を、滲みにより黒線の幅が少し太くなった場合を△、黒線の幅が著しく太くなった場合を×とした。

【0083】

【表4】

表4

インク	泡高さ[mm]		吐出性能	耐水性	滲み
	直後	3分後			
LM-01(本発明)	16	3	0回 不吐出無し	△	△
M-01(本発明)	18	3	0回 不吐出無し		
Bk-01(本発明)	18	2	0回 不吐出無し	△	△
LM-04(本発明)	17	3	0回 不吐出無し	○	○
M-04(本発明)	18	3	0回 不吐出無し		
Bk-04(本発明)	20	2	1回	○	○
LM-05(比較例)	23	17	5回	△	△
M-05(比較例)	26	22	7回		
Bk-05(比較例)	25	19	7回	△	×

10

20

【0084】

実施例1、及び2の結果より、本発明によるインクを用いた場合は、インクの消泡性、及び吐出安定性に優れていることが分かる。

30

またインクの耐水性、滲みを向上させるために、ベタイン型界面活性剤を用いた場合においても、本発明のインクは優れた消泡性、及び吐出安定性を示すことが分かった。尚、本発明において使用する受像紙をセイコーエプソン(株)製の写真用紙、キャノン社製のPR101に変更した場合でも上記結果と同様の効果が見られた。

フロントページの続き

(72)発明者 小川 学

静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2C056 EA04 EA13 FC01 FC02

2H086 BA53 BA55 BA59 BA60 BA62

4J039 AE07 BC07 BC33 BE02 BE12 BE16 BE22 EA21 EA43 EA44

EA46 GA24