

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4465721号  
(P4465721)

(45) 発行日 平成22年5月19日 (2010.5.19)

(24) 登録日 平成22年3月5日 (2010.3.5)

(51) Int. Cl.

F 1

**C 0 9 D** 11/00 (2006.01)  
**B 4 1 M** 5/00 (2006.01)  
**B 4 1 J** 2/01 (2006.01)

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

請求項の数 29 (全 49 頁)

(21) 出願番号 特願2006-266525 (P2006-266525)  
 (22) 出願日 平成18年9月29日 (2006.9.29)  
 (65) 公開番号 特開2008-81697 (P2008-81697A)  
 (43) 公開日 平成20年4月10日 (2008.4.10)  
 審査請求日 平成19年9月7日 (2007.9.7)

(73) 特許権者 000002369  
 セイコーエプソン株式会社  
 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号  
 (74) 代理人 100079108  
 弁理士 稲葉 良幸  
 (74) 代理人 100080953  
 弁理士 田中 克郎  
 (74) 代理人 100093861  
 弁理士 大賀 眞司  
 (72) 発明者 北村 和彦  
 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内  
 (72) 発明者 棹 亮人  
 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクセット、インクカートリッジ、インクジェット記録方法及び記録物

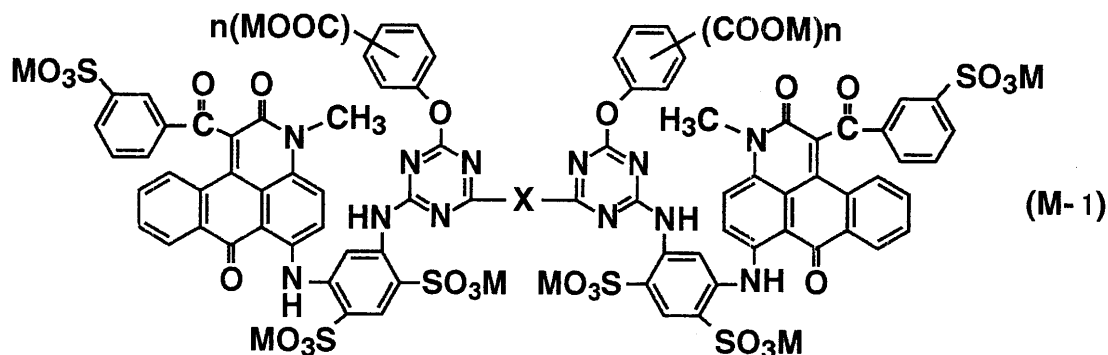
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも、イエローインク組成物、マゼンタインク組成物、及びシアンインク組成物を備えたインクセットであって、

前記マゼンタインク組成物が着色剤として、下記式 (M-1) で表される化合物の少なくとも1種を含有し、

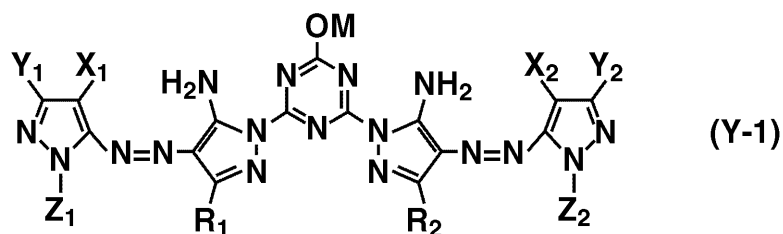
【化1】



(前記式 (M-1) 中、Mは水素原子、アンモニウム基、又はアルカリ金属原子、Xはジアミノアルキレン基を表し、nは1又は2である。)

さらに前記イエローインク組成物が着色剤として、下記式（Y-1）で表される化合物の少なくとも1種を含有し、

【化2】

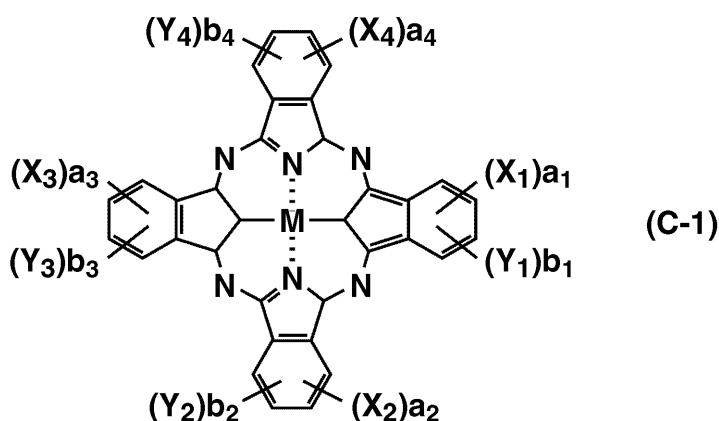


10

（上記式中、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $Y_1$ 、及び $Y_2$ は水素原子、又はシアノ基を表し、 $Z_1$ 及び $Z_2$ は芳香環を有する置換基を表し、 $R_1$ 及び $R_2$ はアルキル基を表し、Mは金属原子を表す。）

さらに前記シアンインク組成物がシアン染料として下記の式（C-1）：

【化3】



20

（前記式（C-1）中、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 及び $X_4$ は、それぞれ独立に、 $-SO-Z$ 及び $-SO_2-Z$ のいずれかを表す。ここで、Zは、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 及び $Y_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、又はイオン性親水性基を表し、各々の基はさらに置換基を有していてもよい。

40

$a_1 \sim a_4$ 及び $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ $X_1 \sim X_4$ 及び $Y_1 \sim Y_4$ の置換基数を表す。そして、 $a_1 \sim a_4$ は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、すべてが同時に0になることはない。 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。

Mは、水素原子、金属原子又はその酸化物、水酸化物若しくはハロゲン化物である。

50

ただし、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$  及び  $Y_4$  の内の少なくとも 1 つは、イオン性親水性基であるか又はイオン性親水性基を置換基として有する基である。) で表される化合物及びその塩からなる群から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とするインクセット。

【請求項 2】

前記マゼンタインク組成物が含有する着色剤としての前記式 (M-1) で表される化合物における前記 n が 2 であることを特徴とする請求項 1 に記載のインクセット。

【請求項 3】

前記マゼンタインク組成物の全重量に対して、前記式 (M-1) で表される化合物の少なくとも 1 種を 0.6 ~ 10 wt % 含有していることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のインクセット。

10

【請求項 4】

前記マゼンタインク組成物中に尿素誘導体を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 5】

前記尿素誘導体が、尿素、アリル尿素、ジメチロール尿素、マロニル尿素、カルバミル尿素、n-ブチル尿素、ジブチル尿素、N, N-ジメチル尿素、1, 3-ジメチル尿素、N-メチル尿素、ヒドロキシ尿素、エチル尿素、メチル尿素、クレアチニン、2-イミダゾリジノン、ベンジル尿素、(R)-(+)-1-フェニルエチル尿素、フェニル尿素、3-ヒドロキシフェニル尿素、1-フェニルセミカルバジド、4-フェニルセミカルバジド、N-ベンゾイル尿素、及び N, N'-O-フェニレン尿素からなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上の混合物であることを特徴とする請求項 4 に記載のインクセット。

20

【請求項 6】

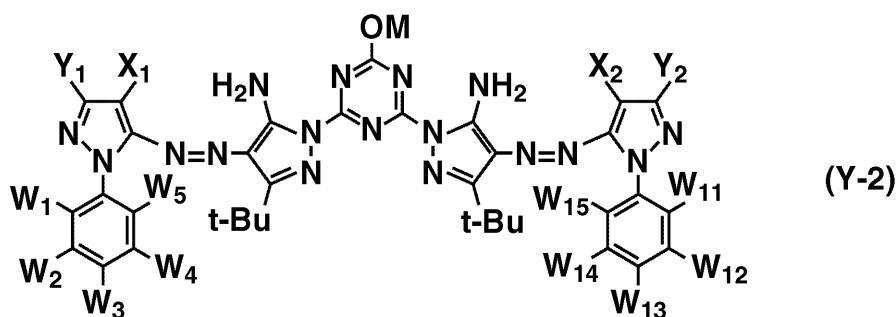
前記マゼンタインク組成物の全量に対して、前記尿素誘導体を 0.5 ~ 20 wt % 含有していることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載のインクセット。

【請求項 7】

前記イエローインク組成物が含有する着色剤としての前記式 (Y-1) で表される化合物が、下記式 (Y-2) で表される化合物である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のインクセット。

【化 4】

30



(上記式中、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $Y_1$ 、及び  $Y_2$  は水素原子、又はシアノ基を表し、 $W_1 \sim W_5$  及び  $W_{11} \sim W_{15}$  は、それぞれ水素原子、カルボキシル基又はその塩を表し、M は金属原子を表し、t-Bu はターシャリーブチル基を表す。)

40

【請求項 8】

前記イエローインク組成物における着色剤の全量が、前記イエローインク組成物の総重量に対し 1 ~ 7 重量 % である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のインクセット。

【請求項 9】

前記シアンインク組成物における前記シアン染料としての前記式 (C-1) で表される化合物において、M が銅原子であり、さらに  $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  及び  $X_4$  が  $-SO_2Z$  であり、かつ前記 Z が  $R^5$  (前記  $R^5$  は、 $-(CH_2)_3SO_3M^2$  を表し、ここで  $M^2$  はア

50

ルカリ金属原子を表す。)及び／又は $R^6$  (前記 $R^6$ は、 $-(CH_2)_3SO_2NHCH_2CH(OH)CH_3$ を表す。)であり、さらに $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 及び $Y_4$ が水素原子であり、さらに $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 及び $a_4$ が0又は1であり、かつ $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 及び $a_4$ のうち2つ以上が1であり、さらに $b_1$ 、 $b_2$ 、 $b_3$ 及び $b_4$ はそれぞれ $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 及び $a_4$ との和が4となる整数である、請求項1～8のいずれか一項に記載のインクセット。

【請求項10】

前記 $M^2$ がLiである請求項9に記載のインクセット。

【請求項11】

前記シアン染料が、前記式(C-1)で表される化合物においてZが独立して前記 $R^5$ 又は前記 $R^6$ から選ばれたテトラスルホン酸体、トリスルホン酸体、及びジスルホン酸体からなる混合物であり、かつ前記シアン染料全体に含まれる前記 $R^5$ 及び前記 $R^6$ のモル比が $R^5/R^6 = 3/1$ となることを特徴とする請求項9又は10に記載のインクセット。

【請求項12】

前記シアンインク組成物中に、前記式(C-1)で表される化合物及びその塩からなる群から選ばれる少なくとも一種を着色剤として含み、かつ前記着色剤の合計量が前記シアンインク組成物の総重量に対して1.0～10重量%含有されていることを特徴とする請求項1～11のいずれか一項に記載のインクセット。

【請求項13】

前記シアンインク組成物が、2位にカルボキシル基を有するナフタレン系芳香族化合物及びその塩からなる群から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項1～12のいずれか一項に記載のインクセット。

【請求項14】

前記2位にカルボキシル基を有するナフタレン系芳香族化合物の塩がリチウム塩である、請求項13に記載のインクセット。

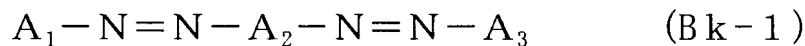
【請求項15】

さらにブラックインク組成物を有する請求項1～14のいずれか一項に記載のインクセット。

【請求項16】

前記ブラックインク組成物が、下記の式(Bk-1)で表される着色剤及び／又は下記の式(Bk-7)で表される着色剤を含有する、請求項15に記載のインクセット。

【化5】



(式(Bk-1)中、 $A_1$ は下記式(Bk-2)又は(Bk-3)で表される置換基であり、 $A_2$ は下記式(Bk-4)又は(Bk-5)で表される置換基であり、 $A_3$ は下記式(Bk-6)で表される置換基である。)

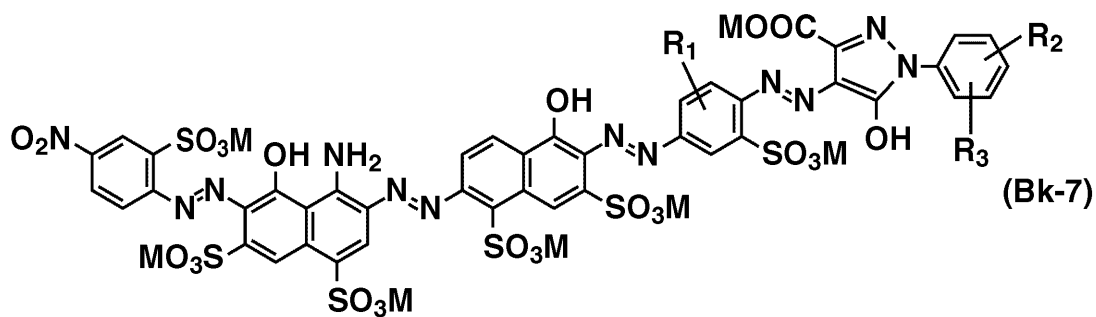
10

20

30

40

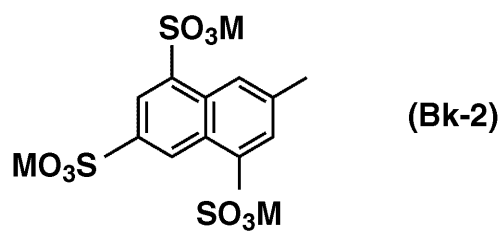
【化 6】



10

(式 (Bk - 7) 中、 $R_1$  は、ハロゲン原子、H、 $SO_3M$ 、 $COOM$  のいずれかを示し、 $R_2$  及び  $R_3$  はそれぞれ独立に、H、 $SO_3M$ 、 $COOM$  のいずれかを示し、M は、Li 又は Na を示す。ただし、 $R_2$  及び  $R_3$  がいずれも H である場合はない。)

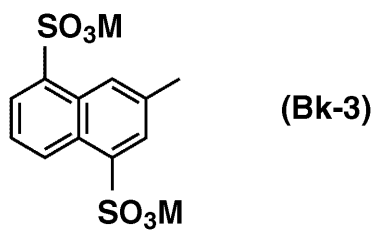
【化 7】



20

(式 (Bk - 2) 中、M は Li 又は Na を表す。)

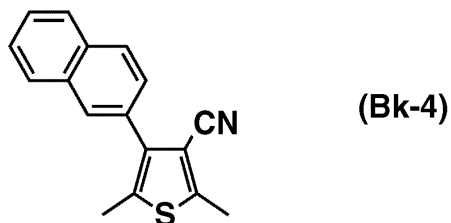
【化 8】



30

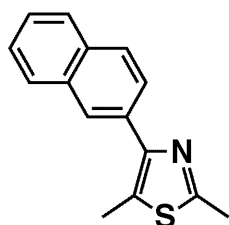
(式 (Bk - 3) 中、M は Li 又は Na を表す。)

【化 9】



40

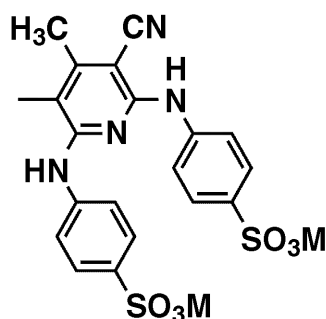
【化 1 0】



(Bk-5)

【化 1 1】

10



(Bk-6)

20

(式 (Bk - 6) 中、MはL i 又はN aを表す。)

【請求項 1 7】

前記式 (Bk - 1) で表される着色剤の含有量と前記式 (Bk - 7) で表される着色剤の含有量との合計が、前記ブラックインク組成物中の 5 ～ 8 重量%である、請求項 1 6 に記載のインクセット。

【請求項 1 8】

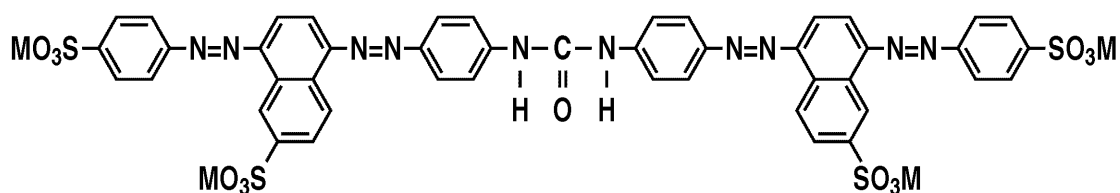
前記ブラックインク組成物における前記式 (Bk - 1) で表される着色剤と前記式 (Bk - 7) で表される着色剤との配合比が、2 : 1 ～ 1 : 2 である、請求項 1 6 又は 1 7 に記載のインクセット。

【請求項 1 9】

30

前記ブラックインク組成物が、さらに、下記式 (Adj - 1) で表される着色剤を含有する、請求項 1 5 ～ 1 8 のいずれか一項に記載のインクセット。

【化 1 2】



(Adj-1)

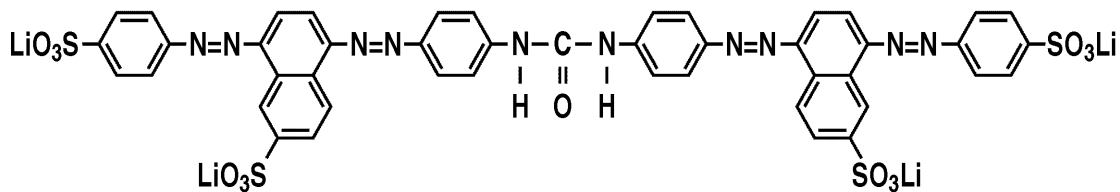
40

(式中、MはL i 又はN aを表す。)

【請求項 2 0】

前記式 (Adj - 1) で表される着色剤が、下記式 (Adj - 1 - 1) で表される着色剤である、請求項 1 9 に記載のインクセット。

【化 1 3】



(Adj-1-1)

10

【請求項 2 1】

前記ブラックインク組成物が、さらに、着色剤として、C. I. Direct Yellow 86 を含有する、請求項 15～20 のいずれか一項に記載のインクセット。

【請求項 2 2】

前記インク組成物が、ノニオン系界面活性剤を含むことを特徴とする請求項 1～21 のいずれか一項に記載のインクセット。

【請求項 2 3】

前記ノニオン系界面活性剤が、アセチレングリコール系界面活性剤であることを特徴とする請求項 22 に記載のインクセット。

【請求項 2 4】

前記インク組成物が、前記ノニオン系界面活性剤を 0.1～5 重量% 含むことを特徴とする請求項 22 又は 23 に記載のインクセット。

20

【請求項 2 5】

前記インク組成物が浸透促進剤を含むことを特徴とする請求項 1～24 のいずれか一項に記載のインクセット。

【請求項 2 6】

前記浸透促進剤がグリコールエーテル類であることを特徴とする請求項 25 に記載のインクセット。

【請求項 2 7】

請求項 1～26 のいずれか一項に記載されたインクセットを一体的に又は独立に収容したことを特徴とするインクカートリッジ。

30

【請求項 2 8】

請求項 1～26 のいずれか一項に記載のインクセット又は請求項 27 に記載のインクカートリッジを用いて記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 2 9】

請求項 1～26 のいずれか一項に記載のインクセット又は請求項 27 に記載のインクカートリッジを用いて記録されたことを特徴とする記録物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、インクセット、特に、耐光性や耐オゾン性について実用的なレベルを維持しつつ、耐湿性及び短時間乾燥性に優れた画像を形成することができるインクセット、並びにこれを用いたインクカートリッジ、インクジェット記録方法及び記録物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、インクジェット記録方法が注目されている。インクジェット記録方法は、インク組成物を小滴として飛翔させ、この小滴を紙等の記録媒体（メディア）に付着させて印刷を行なう印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置により高解像度かつ高品位な画像を高速で印刷可能であるという特徴を有する。そして、この方法を利用したインクジェ

50

ット記録装置は、優れた印字品質、低コスト、比較的静かな動作、優れたグラフィック形成能により、市場に広く受け入れられている。中でも、サーマル（バブルジェット（登録商標））及び圧電ドロップ・オン・デマンドプリンターは、商業的にとりわけ成功し、オフィス及び家庭でのパソコン用プリンターとして広く用いられてきた。

#### 【0003】

さらに近年、複数のカラーインク組成物を用いたインクジェット記録方法によってカラー画像を形成して記録物を得ることが行われている。一般に、カラー画像の形成は、イエローインク組成物、マゼンタインク組成物、及びシアンインク組成物の三色、さらに所望によりブラックインク組成物を加えた四色によって行われている。また、これらの四色にライトシアンインク組成物及びライトマゼンタインク組成物を加えた六色又はそれらにさらにダークイエローインク組成物を加えた七色によってカラー画像形成を行なう場合もある。このような2種以上のインク組成物を組み合わせたものがインクセットである。

10

#### 【0004】

上述したカラー画像の形成に用いられるインク組成物には、各色ごとのインク組成物自身が良好な発色性を有していることに加え、複数色のインク組成物を組み合わせたときに良好な中間色を発色することができること、及び得られる記録物が保存中に変退色しないこと等が求められる。

#### 【0005】

さらに最近、カラーインクジェットプリンタによる"写真画質"印刷においては、ヘッド、インク組成物、記録方法、及びメディアのそれぞれの継続的な改良がなされ、得られる画質は"銀塩写真"と遜色ないレベルとなり、"写真並"となった。その一方で、インク組成物及びメディアの改良により、カラーインクジェットプリンタを用いて得られる記録物の画像の保存性の向上が図られており、特に画像の耐光性に関しては、実用上問題のないレベルまで改良されてきた（例えば、特許文献1及び2参照）。しかし、画像の劣化は、光の作用によって生じるだけでなく、環境中に存在する酸化性ガス、例えばオゾンによる酸化や、環境中の水分（湿気）によっても生じ、画像の退色や変色が進行する。したがって、記録物の画像の保存性をさらに向上させるためには、インク組成物によって形成された画像の耐光性を向上させるとともに、耐オゾン性及び耐湿性もあわせて向上させることが望まれている。そのためインクジェット記録物の耐光性、耐オゾン性及び耐湿性を向上させるための様々な検討が行われているが、これまでは特にインク組成物に用いる着色剤（色材）の耐オゾン性能の向上が図られてきた（例えば、特許文献3及び4参照）。

20

30

#### 【0006】

また、インクセットにおいて、特定のインク組成物の耐光性、耐オゾン性及び耐湿性それぞれが他のインク組成物の耐光性、耐オゾン性及び耐湿性よりも著しく低い場合、その特定のインク組成物によって形成された色が他の色よりも早く退色及び変色等してしまい、画像全体の色調のバランスが悪くなるが、そうすると観察者は、単独のインク組成物によって形成された画像が退色することを認識できるようになるよりも短時間内に画像の画質劣化を認識できるようになる。したがって、インクセットにおいては、インクセットを構成する各インク組成物各々の耐光性、耐オゾン性及び耐湿性を向上させることと併せて、各インク組成物の耐光性、耐オゾン性及び耐湿性レベル、すなわち各インク組成物によって形成される画像の光、オゾン及び水による劣化速度、例えば退色速度もできるだけ同じであることが好ましい。言い換えれば、インクセットを構成する各インク組成物の耐光性、耐オゾン性及び耐湿性が優れているとともに、各インク組成物間の耐光性、耐オゾン性及び耐湿性それぞれの差が小さいことが好ましい。

40

#### 【0007】

また、同系色について色濃度の異なる濃淡2種のインク組成物を含めてインクセットを構成することによって、様々な色濃度の画像を形成でき、粒状感のない画像を得ることができるようになった。このような色濃度の異なる2種のインク組成物を含むインクセットは主に写真画像の印刷に用いられるが、写真画像の形成においては、画像の粒状感を緩和又は解消するため、一般に色濃度の低いインク組成物が使用されるケースが多い。また、

50

前述した耐光性、耐オゾン性及び耐湿性それぞれの評価においても、評価試料となる光学濃度が1.0近傍のパターンは、色濃度の低いインク組成物によって形成される。したがって、記録物の写真画像の耐光性、耐オゾン性及び耐湿性、及びインクセット全体としての耐光性、耐オゾン性及び耐湿性の向上のためには、色濃度の低いインク組成物の耐光性、耐オゾン性及び耐湿性を改良することが重要である。一方、色濃度の濃いインク組成物は、極彩色の画像やグラフィックアートの的なパターンの印刷に用いられるため、これらのインク組成物の耐光性、耐オゾン性及び耐湿性の改良も必要である。

#### 【0008】

さらに、ブラックインク組成物は、画像中において画像のコントラストを得るといった観点から重要な役割を果たすため、インクセットにブラックインク組成物を含めることも多い。したがって、インクセットにブラックインク組成物を含める場合は、ブラックインク組成物が優れた耐光性、耐オゾン性及び耐湿性を有するとともに、ブラックインク組成物の光、オゾン及び水による劣化速度がインクセットを構成する他のインク組成物の劣化速度と極端に違わないことが必要である。

10

#### 【0009】

上述のとおり、インクセットにおいてはインクセットを構成する各インク組成物自身の耐光性、耐オゾン性及び耐湿性が良好であるとともに、各インク組成物間の耐光性、耐オゾン性及び耐湿性のバランスが良く、光、オゾン及び水に晒された場合に特定色が他の色に比べて早く退色及び／又は変色しないようにすることが必要とされる。さらに、インクセットを構成する各インク組成物において耐光性、耐オゾン性及び耐湿性を改良しようとすると、ブロンズ現象が発生する場合があります、かかるブロンズ現象を低減することも必要となる。ブロンズ現象とは、高Dutyで印刷を行った場合に、印刷された部分に見られる赤浮き現象をいい、特に色材（着色剤）として金属フタロシアニン系染料を用いたインク組成物を用いてベタ印刷（100 %Dutyの塗りつぶし印刷）などを行った場合に発生しやすい傾向が見られる。ブロンズ現象は画像全体としての色バランスを崩し、画像品質を低下させる場合がある。

20

#### 【0010】

また、これまでに、画像品質の低下等を改善し、耐オゾン性が良好な画像を記録媒体上に記録することが可能なインクセット、そのインクセットを収容したインクカートリッジ、そのインクセットを使用した記録方法、及びそのインクセットにより記録された記録物が提案されている（例えば、特許文献5参照）。

30

かかるインクセット等は、耐光性や耐オゾン性に関し、コンシューマー用途に対しての実用性は備えている。

#### 【0011】

昨今のインクジェットプリンタの高速化においては、印字物の乾燥に与えられる時間が極端に短くなっている。従来は、記録媒体1枚に文字、画像を印字するのに数分かかってきたため、この時間分乾燥時間が確保できていた。しかし、今後、ラインヘッドプリンタ等の技術により印字の高速化はさらに推進され、1秒未満での印字も可能になると考えられる。この場合、インクの乾燥時間は無いに等しくなる。

#### 【0012】

40

また、現在のインクジェットプリンタの印字物に関しては、その取り扱いについてユーザーに対し、「印刷後の保存方法に注意する」、「印刷後は印刷面が重ならないように注意して十分に乾燥させる」等の説明を促してはいる。しかし、ユーザーにとってそのような取扱いはかなりの負担である。実際には、説明の通りに実施されていない場合もある。また、プリンタから出力された印字物は、出力直後にアルバム等に収納される場合も多い。

#### 【0013】

このような状況の中、高速印字対応とユーザーの取り扱い性を向上させることは非常に重要である。このため、耐光性や耐オゾン性について実用的なレベルを維持しつつ、耐湿性及び短時間乾燥性が良好な画像を記録媒体上に記録することが可能なインクセットが要

50

望されている。

【特許文献1】特開2000-290559号公報

【特許文献2】特開2001-288392号公報

【特許文献3】国際公開WO02/060994号

【特許文献4】特開2002-371214号公報

【特許文献5】特開2005-105135号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、上記課題を解決すべく完成されたものであり、耐光性や耐オゾン性について 10  
実用的なレベルを維持しつつ、耐湿性及び短時間乾燥性が良好な画像を記録媒体上に記録  
することが可能なインクセット、そのインクセットを収容したインクカートリッジ、その  
インクセットを使用した記録方法、及びそのインクセットにより記録された記録物に関す  
るものである。

【課題を解決するための手段】

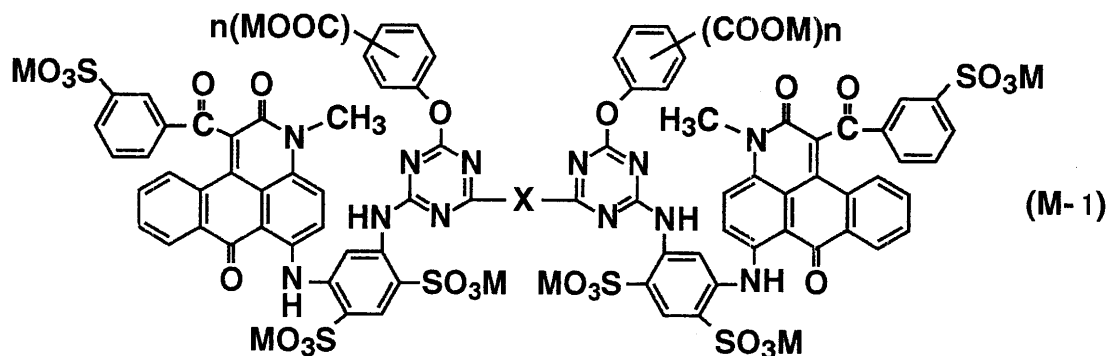
【0015】

本発明のインクセットは、少なくとも、イエローインク組成物、マゼンタインク組成物  
、及びシアンインク組成物を備えたインクセットであって、

前記マゼンタインク組成物が着色剤として、下記式（M-1）で表される化合物の少な  
くとも1種を含有し、 20

【0016】

【化1】

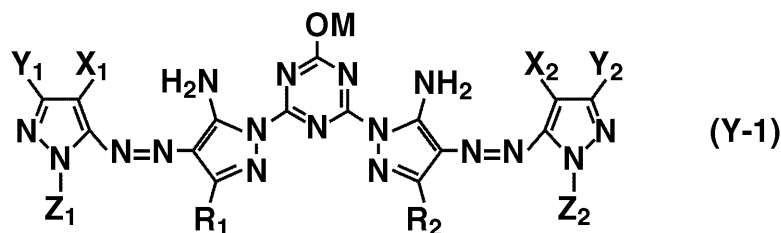


（前記式（M-1）中、Mは水素原子、アンモニウム基、又はアルカリ金属原子、Xはジ  
アミノアルキレン基を表し、nは1又は2である。）

さらに前記イエローインク組成物が着色剤として、下記式（Y-1）で表される化合物  
の少なくとも1種を含有し、

【0017】

【化2】

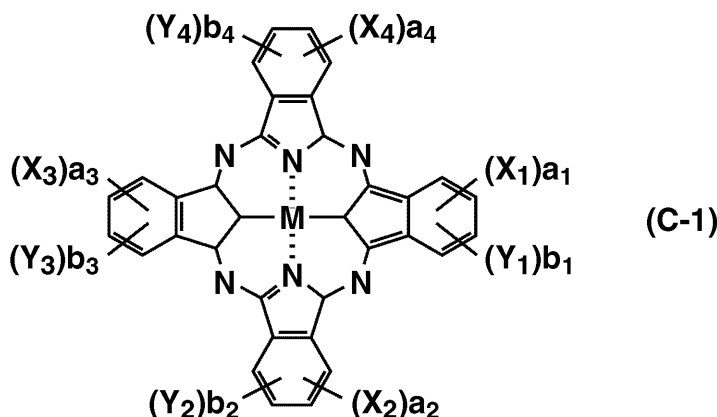


（上記式中、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、Y<sub>1</sub>、及びY<sub>2</sub>は水素原子、又はシアノ基を表し、Z<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>  
は芳香環を有する置換基を表し、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はアルキル基を表し、Mは金属原子を表  
す。） 50

さらに前記シアンインク組成物がシアン染料として下記の式 (C-1) :

【0018】

【化3】



10

(前記式 (C-1) 中、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  及び  $X_4$  は、それぞれ独立に、 $-SO-Z$  及び  $-SO_2-Z$  のいずれかを表す。ここで、 $Z$  は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。

20

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$  及び  $Y_4$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、又はイオン性親水性基を表し、各々の基はさらに置換基を有していてもよい。

30

$a_1 \sim a_4$  及び  $b_1 \sim b_4$  は、それぞれ  $X_1 \sim X_4$  及び  $Y_1 \sim Y_4$  の置換基数を表す。そして、 $a_1 \sim a_4$  は、それぞれ独立に、0~4の整数であり、すべてが同時に0になることはない。 $b_1 \sim b_4$  は、それぞれ独立に、0~4の整数を表す。

$M$  は、水素原子、金属原子又はその酸化物、水酸化物若しくはハロゲン化物である。

ただし、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$  及び  $Y_4$  の内の少なくとも1つは、イオン性親水性基であるか又はイオン性親水性基を置換基として有する基である。) で表される化合物及びその塩からなる群から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とするものである。

【0019】

40

さらに本発明の前記インクセットにおいては、前記マゼンタインク組成物が含有する着色剤としての前記式 (M-1) で表される化合物における前記  $n$  が2であることが好ましい。

【0020】

さらに本発明の前記インクセットにおいては、前記マゼンタインク組成物の全重量に対して、前記式 (M-1) で表される化合物の少なくとも1種を0.6~10wt%含有していることが好ましい。

【0021】

さらに本発明の前記インクセットにおいては、前記マゼンタインク組成物中に尿素誘導体を含有することが好ましい。

50

## 【0022】

さらに本発明の前記インクセットにおいては、前記尿素誘導体が、尿素、アリル尿素、ジメチロール尿素、マロニル尿素、カルバミル尿素、*n*-ブチル尿素、ジブチル尿素、*N*、*N*-ジメチル尿素、1,3-ジメチル尿素、*N*-メチル尿素、ヒドロキシ尿素、エチル尿素、メチル尿素、クレアチニン、2-イミダゾリジノン、ベンジル尿素、(R)-(+) -1-フェニルエチル尿素、フェニル尿素、3-ヒドロキシフェニル尿素、1-フェニルセミカルバジド、4-フェニルセミカルバジド、*N*-ベンゾイル尿素、及び*N*、*N*'-*O*-フェニレン尿素からなる群から選ばれる1種又は2種以上の混合物であることが好ましい。

## 【0023】

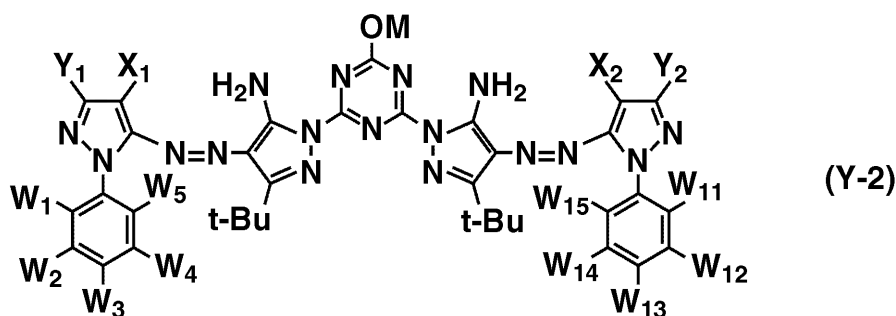
さらに本発明の前記インクセットにおいては、前記マゼンタインク組成物の全量に対して、前記尿素誘導体を0.5～20wt%含有していることが好ましい。

## 【0024】

さらに本発明の前記インクセットにおいては、前記イエローインク組成物が含有する着色剤としての前記式(Y-1)で表される化合物が、下記式(Y-2)で表される化合物であることが好ましい。

## 【0025】

## 【化4】



(上記式中、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $Y_1$ 、及び $Y_2$ は水素原子、又はシアノ基を表し、 $W_1 \sim W_5$ 及び $W_{11} \sim W_{15}$ は、それぞれ水素原子、カルボキシル基又はその塩を表し、 $M$ は金属原子を表し、*t*-Buはターシャリーブチル基を表す。)

## 【0026】

さらに本発明の前記インクセットにおいては、前記イエローインク組成物における着色剤の全量が、前記イエローインク組成物の総重量に対し1～7重量%であることが好ましい。

## 【0027】

さらに本発明の前記インクセットにおいては、前記シアンインク組成物における前記シアン染料としての前記式(C-1)で表される化合物において、 $M$ が銅原子であり、さらに $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 及び $X_4$ が $-SO_2Z$ であり、かつ前記 $Z$ が $R^5$ (前記 $R^5$ は、 $-(CH_2)_3SO_3M^2$ を表し、ここで $M^2$ はアルカリ金属原子を表す。)及び/又は $R^6$ (前記 $R^6$ は、 $-(CH_2)_3SO_2NHCH_2CH(OH)CH_3$ を表す。)であり、さらに $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 及び $Y_4$ が水素原子であり、さらに $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 及び $a_4$ が0又は1であり、かつ $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 及び $a_4$ のうち2つ以上が1であり、さらに $b_1$ 、 $b_2$ 、 $b_3$ 及び $b_4$ はそれぞれ $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 及び $a_4$ との和が4となる整数であることが好ましい。

## 【0028】

さらに本発明の前記インクセットにおいては、前記 $M^2$ がLiであることが好ましい。

## 【0029】

さらに本発明の前記インクセットにおいては、前記シアン染料が、前記式(C-1)で表される化合物において $Z$ が独立して前記 $R^5$ 又は前記 $R^6$ から選ばれたテトラスルホン

酸体、トリスルホン酸体、及びジスルホン酸体からなる混合物であり、かつ前記シアン染料全体に含まれる前記 R<sup>5</sup> 及び前記 R<sup>6</sup> のモル比が R<sup>5</sup> / R<sup>6</sup> = 3 / 1 となることが好ましい。

【0030】

さらに本発明の前記インクセットにおいては、前記シアンインク組成物中に、前記式 (C-1) で表される化合物及びその塩からなる群から選ばれる少なくとも一種を着色剤として含み、かつ前記着色剤の合計量が前記シアンインク組成物の総重量に対して 1.0 ~ 10 重量% 含有されていることが好ましい。

【0031】

さらに本発明の前記インクセットにおいては、前記シアンインク組成物が、2 位にカルボキシル基を有するナフタレン系芳香族化合物及びその塩からなる群から選ばれる少なくとも一種を含有することが好ましい。

10

【0032】

さらに本発明の前記インクセットにおいては、前記 2 位にカルボキシル基を有するナフタレン系芳香族化合物の塩がリチウム塩であることが好ましい。

【0033】

さらに本発明のインクセットは、前記インクセットにさらにブラックインク組成物を有することが好ましい。

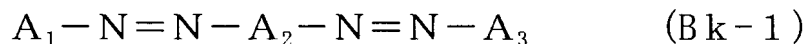
【0034】

さらに本発明の前記インクセットにおいては、前記ブラックインク組成物が、下記の式 (Bk-1) で表される着色剤及び／又は下記の式 (Bk-7) で表される着色剤を含有することが好ましい。

20

【0035】

【化 5】

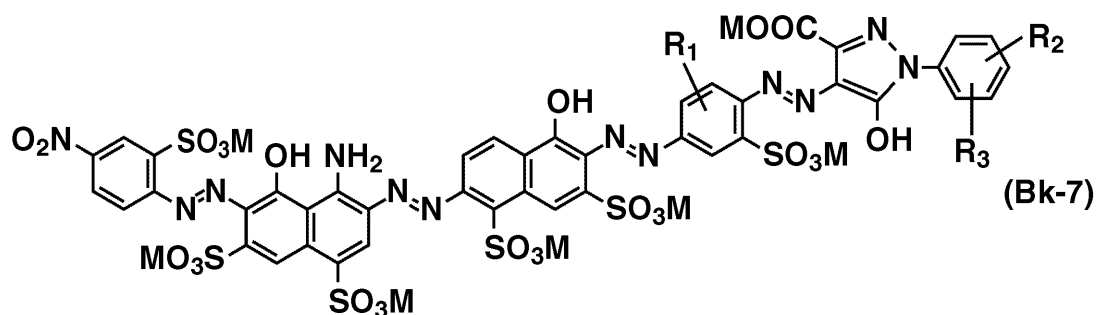


(式 (Bk-1) 中、A<sub>1</sub> は下記式 (Bk-2) 又は (Bk-3) で表される置換基であり、A<sub>2</sub> は下記式 (Bk-4) 又は (Bk-5) で表される置換基であり、A<sub>3</sub> は下記式 (Bk-6) で表される置換基である。)

30

【0036】

【化 6】

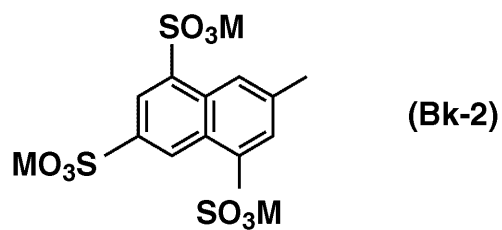


40

(式 (Bk-7) 中、R<sub>1</sub> は、ハロゲン原子、H、SO<sub>3</sub>M、COOM のいずれかを示し、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> はそれぞれ独立に、H、SO<sub>3</sub>M、COOM のいずれかを示し、M は、Li 又は Na を示す。ただし、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> がいずれも H である場合はない。)

【0037】

【化 7】

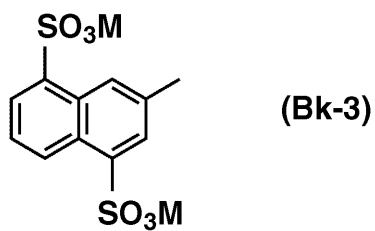


(式 (Bk - 2) 中、MはL i 又はN aを表す。)

10

【0038】

【化 8】

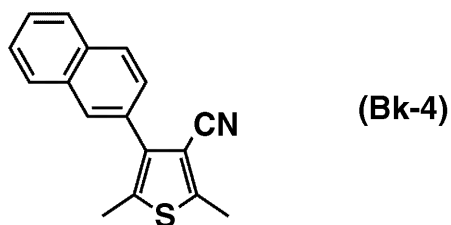


(式 (Bk - 3) 中、MはL i 又はN aを表す。)

20

【0039】

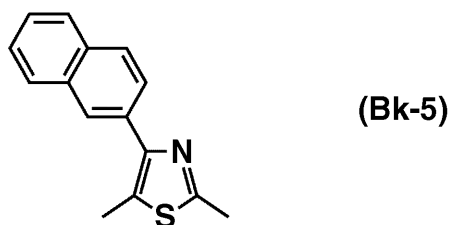
【化 9】



30

【0040】

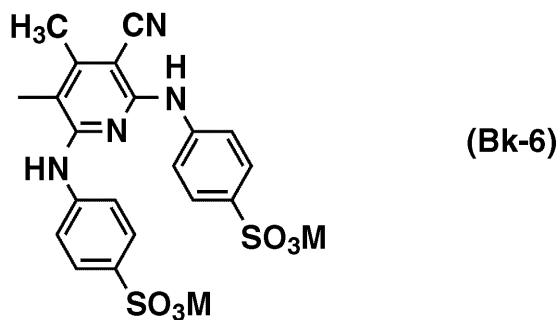
【化 10】



40

【0041】

【化 1 1】



10

(式 (Bk - 6) 中、M は L i 又は N a を表す。)

【0 0 4 2】

さらに本発明の前記インクセットにおいては、前記式 (Bk - 1) で表される着色剤の含有量と前記式 (Bk - 7) で表される着色剤の含有量との合計が、前記ブラックインク組成物中の 5 ～ 8 重量%であることが好ましい。

【0 0 4 3】

さらに本発明の前記インクセットにおいては、前記ブラックインク組成物における前記式 (Bk - 1) で表される着色剤と前記式 (Bk - 7) で表される着色剤との配合比が、2 : 1 ～ 1 : 2 であることが好ましい。

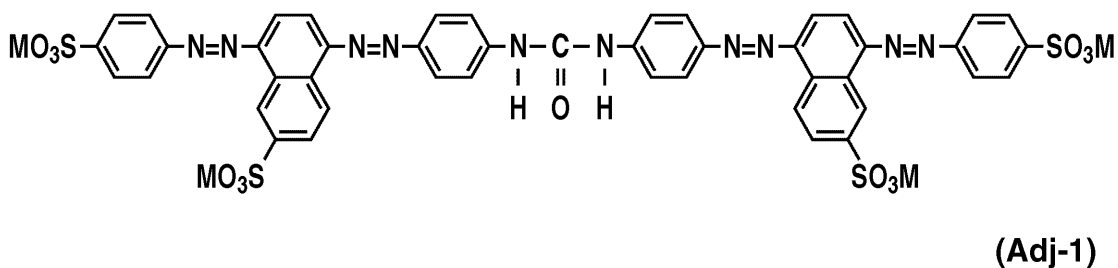
20

【0 0 4 4】

さらに本発明の前記インクセットにおいては、前記ブラックインク組成物が、さらに、下記式 (Adj - 1) で表される着色剤を含有することが好ましい。

【0 0 4 5】

【化 1 2】



30

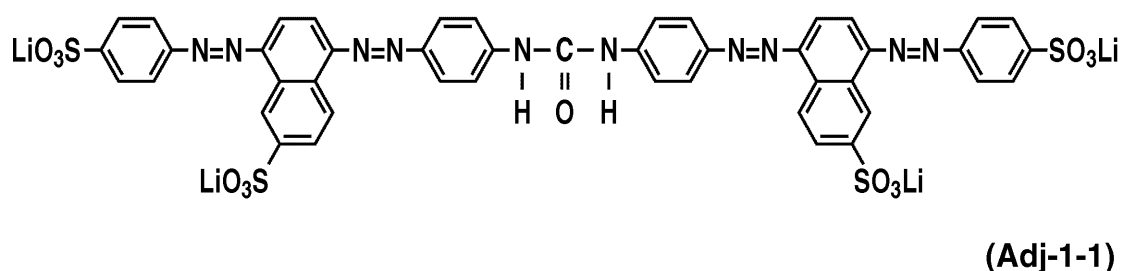
(式中、M は L i 又は N a を表す。)

【0 0 4 6】

さらに本発明の前記インクセットにおいては、前記式 (Adj - 1) で表される着色剤が、下記式 (Adj - 1 - 1) で表される着色剤であることが好ましい。

【0 0 4 7】

【化 1 3】



40

【0 0 4 8】

50

さらに本発明の前記インクセットにおいては、前記ブラックインク組成物が、さらに、着色剤として、C. I. Direct Yellow 86を含有することが好ましい。

【0049】

さらに本発明の前記インクセットにおいては、インク組成物が、ノニオン系界面活性剤を含むことが好ましい。

【0050】

さらに本発明の前記インクセットにおいては、前記ノニオン系界面活性剤が、アセチレングリコール系界面活性剤であることが好ましい。

【0051】

さらに本発明の前記インクセットにおいては、インク組成物が前記ノニオン系界面活性剤を0.1～5重量%含むことが好ましい。

10

【0052】

さらに本発明の前記インクセットにおいては、インク組成物が浸透促進剤を含むことが好ましい。

【0053】

さらに本発明のインクセットにおいては、前記浸透促進剤がグリコールエーテル類であることが好ましい。

【0054】

本発明のインクカートリッジは、前記インクセットを一体的に又は独立に収容したことを特徴とするものである。

20

【0055】

本発明のインクジェット記録方法は、前記インクセット又は前記インクカートリッジを用いて記録することを特徴とするものである。

【0056】

本発明の記録物は、前記インクセット又は前記インクカートリッジを用いて記録されたことを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0057】

本発明のインクセットは、シアンインク組成物の着色剤として前記式(C-1)で表される化合物及びその塩(以下、あわせて式(C-1)の染料ともいう。)を用い、マゼン  
タインク組成物の着色剤として前記式(M-1)で表される化合物を用い、かつ、イエロー  
インク組成物の着色剤として前記式(Y-1)で表される化合物を用いることにより、  
このインクセットを用いて印刷された記録物の画像の耐光性や耐オゾン性について実用的  
なレベルを維持しつつ、耐湿性及び短時間乾燥性を優れたものにできる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0058】

本発明者らは、複数色の各種インク組成物を組み合わせてインクセットを構成し、それ  
を用いて形成された画像の耐光性や耐オゾン性について実用的なレベルを維持しつつ、耐  
湿性及び短時間乾燥性を向上するための検討を行った。その結果、それぞれが前記の特定  
構造を有する染料を用いたシアン、マゼンタ及びイエローインク組成物を含むインクセ  
ットを用いて画像を記録した場合、記録物の画像が耐光性や耐オゾン性について実用的な  
レベルを維持しつつ、耐湿性及び短時間乾燥性に優れたインクセットを得ることができ  
ることを見いだした。

40

【0059】

本発明のインクセットはいずれも、インク組成物を用いる記録方法に用いられ、インク  
組成物を用いた記録方法としては、例えば、インクジェット記録方法、ペン等の筆記具に  
よる記録方法、その他各種の印字及び印刷方法があげられる。本発明のインクセットは、  
特にインクジェット記録方法に用いるインクセットとして好ましい。

【0060】

本発明のインクセットに含まれる各インク組成物について説明する。まず、各インク組

50

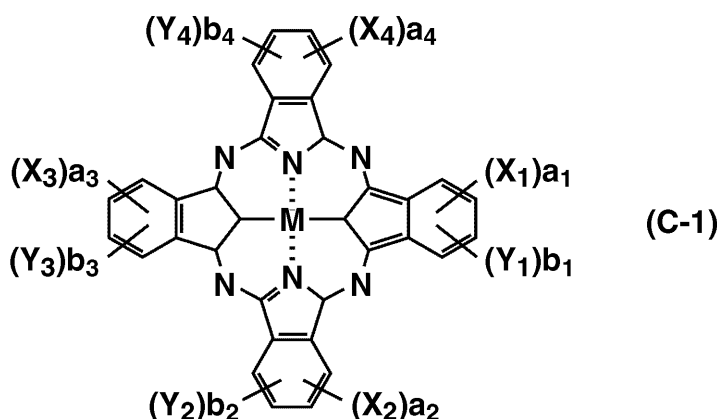
成物中に含有される着色剤について、以下に各色のインク組成物ごとに説明する。本発明のインクセットにおいては各色のインク組成物において、特定の化学構造を有する染料を着色剤として用いることによって、インクセット全体としての耐光性や耐オゾン性について実用的なレベルを維持しつつ、耐湿性及び短時間乾燥性を優れたものにすることができる。

【0061】

本発明のインクセットを構成するシアンインク組成物に用いられる着色剤について説明する。本発明においてシアンインク組成物に着色剤として用いられるシアン系染料は、下記式 (C-1) :

【0062】

【化14】



で表されるフタロシアニン化合物及びその塩からなる群から選ばれる化合物である。

【0063】

ここで、前記式 (C-1) 中、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 及び $X_4$ は、それぞれ独立に、 $-SO-Z$ 及び $-SO_2-Z$ のいずれかを表す。ここで、 $Z$ は、それぞれ独立に、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、又は置換若しくは無置換のヘテロ環基を表す。

$Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 及び $Y_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、ホスホリル基、アシル基、又はイオン性親水性基を表し、各々の基はさらに置換基を有していてもよい。

$a_1 \sim a_4$ 及び $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ $X_1 \sim X_4$ 及び $Y_1 \sim Y_4$ の置換基数を表す。そして、 $a_1 \sim a_4$ は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、すべてが同時に0になることはない。 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。

$M$ は、水素原子、金属原子又はその酸化物、水酸化物若しくはハロゲン化物である。

ただし、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 及び $Y_4$ の内の少なくとも1つは、イオン性親水性基であるか又はイオン性親水性基を置換基として有する基である。

【0064】

本発明においては、上記式 (C-1) において、 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 及び $a_4$ が0又は1であり、かつ $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 及び $a_4$ のうち2つ以上が1であり、さらに $b_1$ 、 $b_2$ 、 $b_3$ 及び $b_4$

はそれぞれ  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  及び  $a_4$  との和が 4 となる整数であることが好ましい。

【0065】

上述のとおり、前記式 (C-1) 中、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$  及び  $X_4$  は、それぞれ独立に、 $-SO-Z$  及び  $-SO_2-Z$  のいずれかを表し、 $Z$  はさらに置換基を有することができるが、ここで  $Z$  が有することのできる置換基としては、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）；炭素数 1～12 の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、炭素数 7～18 のアラルキル基、炭素数 2～12 のアルケニル基、炭素数 2～12 の直鎖状又は分岐鎖状アルキニル基、側鎖を有していてもよい炭素数 3～12 のシクロアルキル基、側鎖を有していてもよい炭素数 3～12 のシクロアルケニル基（これらの基としては例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*t*-ブチル、2-メタンスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチル）；アリール基（例えば、フェニル、4-*t*-ブチルフェニル、2, 4-ジ-*t*-アミルフェニル）；ヘテロ環基（例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）；アルキルオキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ）；アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*t*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-*t*-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル）；アシルアミノ基（例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド）；アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ）；アニリノ基（例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ；ウレイド基（例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、*N*, *N*-ジブチルウレイド）；スルファモイルアミノ基（例えば、*N*, *N*-ジプロピルスルファモイルアミノ）；アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ）；アリールチオ基（例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-*t*-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ）；アルキルオキシカルボニルアミノ基（例えば、メトキシカルボニルアミノ）；スルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、*p*-トルエンスルホンアミド、オクタデカン）；カルバモイル基（例えば、*N*-エチルカルバモイル、*N*, *N*-ジブチルカルバモイル）；スルファモイル基（例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N*, *N*-ジプロピルスルファモイル、*N*, *N*-ジエチルスルファモイル）；スルホニル基（例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル）；アルキルオキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル）；ヘテロ環オキシ基（例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ）；アゾ基（例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ）；アシルオキシ基（例えば、アセトキシ）；カルバモイルオキシ基（例えば、*N*-メチルカルバモイルオキシ、*N*-フェニルカルバモイルオキシ）；シリルオキシ基（例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ）；アリールオキシカルボニルアミノ基（例えば、フェノキシカルボニルアミノ）；イミド基（例えば、*N*-スクシンイミド、*N*-フタルイミ）；ヘテロ環チオ基（例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジ-フェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ）；スルフィニル基（例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル）；ホスホニル基（例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル）；アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル）；アシル基（例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル）；イオン性親水性基（例えば、カルボキシル基、スルホ基、及び 4 級アンモニウム基）；シアノ基；ヒドロキシ基；ニトロ基；アミノ基等が挙げられる。

【0066】

また、前記式 (C-1) 中のイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、及び 4 級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基及びスルホ基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。前記カルボキシル基及びスルホ基は塩の

10

20

30

40

50

状態であってもよく、塩を形成する対イオンの具体例には、アルカリ金属イオン（例、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン）及び有機カチオン（例、テトラメチルグアニジウムイオン）が含まれる。

#### 【0067】

前記式（C-1）で表される化合物のうち、式（C-1）におけるMが銅原子であり、 $X_1 \sim X_4$ が $-\text{SO}_2\text{Z}$ で表され、かつ前記Zが $\text{R}^5$ （ $\text{R}^5$ は、 $-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{M}^2$ を表し、ここで $\text{M}^2$ はアルカリ金属原子を表す。）及び／又は $\text{R}^6$ （ $\text{R}^6$ は、 $-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ を表す。）で表される化合物が好ましく、 $\text{M}^2$ がLiである化合物がさらに好ましい。特に前記式（C-1）で表される化合物として、 $\text{R}^5/\text{R}^6$ （モル比）＝3／1である、テトラスルホン酸体、トリスルホン酸体及びジスルホン酸体の混合物が好ましい。このテトラスルホン酸体、トリスルホン酸体、及びジスルホン酸体は、それぞれ前記式（C-1）において $a_1 \sim a_4$ のうち4つ全てが1の場合、 $a_1 \sim a_4$ のうち3つが1で1つが0の場合、及び $a_1 \sim a_4$ のうち2つが1で2つが0の場合に該当する。

10

#### 【0068】

とりわけ、前記シアン染料としての前記式（C-1）で表される化合物において、Mが銅原子であり、さらに $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 及び $X_4$ が $-\text{SO}_2\text{Z}$ であり、かつ前記Zが $\text{R}^5$ （前記 $\text{R}^5$ は、 $-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{M}^2$ を表し、ここで $\text{M}^2$ はアルカリ金属原子を表す。）及び／又は $\text{R}^6$ （前記 $\text{R}^6$ は、 $-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ を表す。）であり、さらに $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 及び $Y_4$ が水素原子であり、さらに $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 及び $a_4$ が0又は1であり、かつ $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 及び $a_4$ のうち2つ以上が1であり、さらに $b_1$ 、 $b_2$ 、 $b_3$ 及び $b_4$ はそれぞれ $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 及び $a_4$ との和が4となる整数である場合には、色材の良好な色相（彩度を含む）を確保できるとともに、水溶性を確保できるため特に好ましい。

20

この場合、 $\text{M}^2$ はLiであると、色材の水溶性を確保でき、またブロンズを回避できるため尚一層好ましい。

#### 【0069】

また、この場合、Zが独立して前記 $\text{R}^5$ 又は前記 $\text{R}^6$ から選ばれたテトラスルホン酸体、トリスルホン酸体、及びジスルホン酸体からなる混合物であり、かつ前記シアン染料全体に含まれる前記 $\text{R}^5$ 及び前記 $\text{R}^6$ のモル比が $\text{R}^5/\text{R}^6 = 3/1$ となることが、耐オゾン性とブロンズ抑制の高次元での両立のため好ましい。

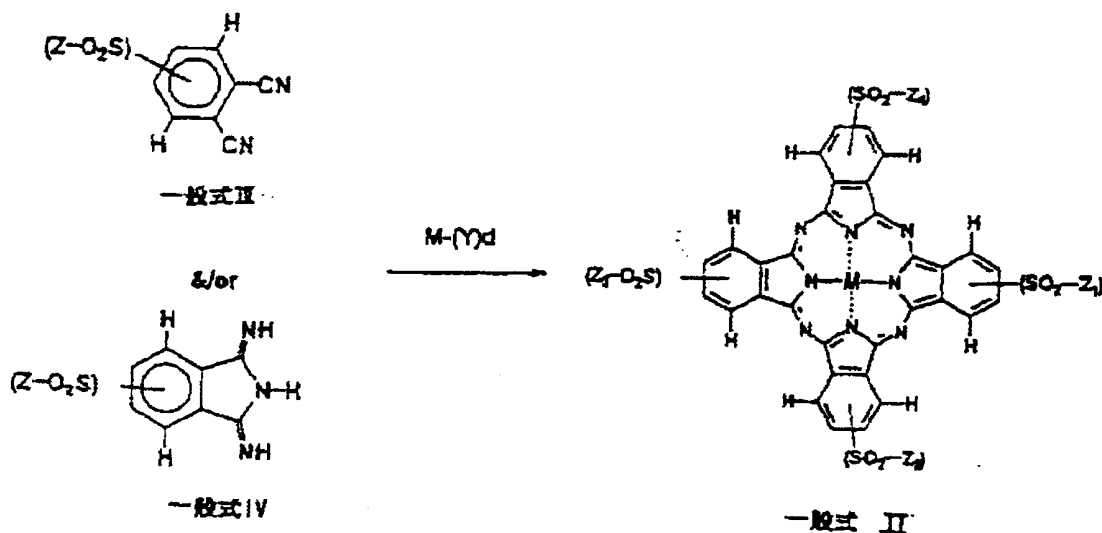
30

#### 【0070】

以下に前記式（C-1）で表される化合物の合成法を示す。

#### 【0071】

#### 【化15】



40

50

## 【0072】

上記反応式中、一般式IIで表されるフタロシアニン化合物は、前記式(C-1)で表される化合物の一態様であり、本発明で用いることのできる化合物である。上記一般式IIで表されるフタロシアニン化合物は、例えば上記一般式IIIで表されるフタロニトリル化合物及び／又は上記一般式IVで表されるジイミノイソインドリン誘導体とM-(Y)<sub>d</sub>で表される金属誘導体を反応させることにより合成できる。なお、一般式II、一般式III、及び一般式IVにおいて、Z及びZ<sub>1</sub>～Z<sub>4</sub>は前記式(C-1)におけるZと同義であり、かつMは前記式(C-1)におけるMと同義である。ここで、前記Yはハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの1価又は2価の配位子を示し、dは1～4の整数である。M-(Y)<sub>d</sub>で示される金属誘導体としては、Al、Si、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Ru、Rh、Pd、In、Sn、Pt、及びPbの、ハロゲン化物、カルボン酸誘導体、硫酸塩、硝酸塩、カルボニル化合物、酸化物、及び錯体等が挙げられる。この金属誘導体の具体例としては塩化銅、臭化銅、沃化銅、塩化ニッケル、臭化ニッケル、酢酸ニッケル、塩化コバルト、臭化コバルト、酢酸コバルト、塩化鉄、塩化亜鉛、臭化亜鉛、沃化亜鉛、酢酸亜鉛、塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、塩化アルミニウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、アセチルアセトンマンガン、塩化マンガン、塩化鉛、酢酸鉛、塩化インジウム、塩化チタン、及び塩化スズ等が挙げられる。

10

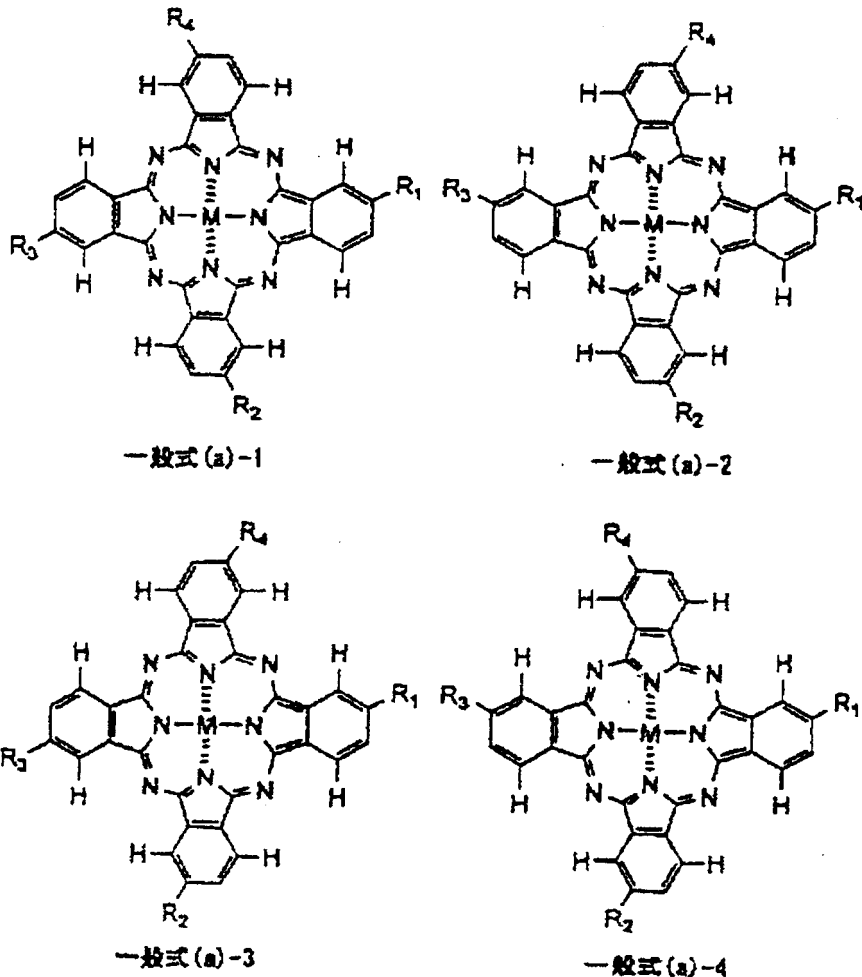
## 【0073】

このようにして得られる前記一般式IIで表される化合物は、通常、すなわち前記一般式IIにおける(SO<sub>2</sub>-Z<sub>1</sub>)、(SO<sub>2</sub>-Z<sub>2</sub>)、(SO<sub>2</sub>-Z<sub>3</sub>)、及び(SO<sub>2</sub>-Z<sub>4</sub>)（これらの基は、前記式(1)におけるR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、及びR<sub>4</sub>にもあたる。）の配置についての異性体である下記一般式(a)-1～(a)-4で表される化合物の混合物となっている。

20

## 【0074】

## 【化 1 6】



10

20

## 【0075】

本発明において、シアンインク組成物に含まれるシアン系染料の含有量は、式（C-1）における $X_1 \sim X_4$ 及び $Y_1 \sim Y_4$ の種類、及びインク組成物を製造するために用いる溶媒成分の種類等により決められるが、本発明においては、式（C-1）で表されるシアン系染料（式（C-1）の染料）の合計量が、シアンインク組成物中に、シアンインク組成物の総重量に対して1～10重量%含まれることが好ましく、2～6重量%含まれることがさらに好ましい。シアンインク組成物に含まれる式（C-1）の染料の合計量を1重量%以上にするすることで、印刷したときの記録媒体上におけるインクの発色性を良好にでき、かつ必要とされる画像濃度を確保できる。また、シアンインク組成物に含まれる式（C-1）の染料の合計量を10重量%以下にすることで、インクジェット記録方法に用いた場合にシアンインク組成物の吐出性を良好にでき、しかもインクジェットノズルが目詰まりしにくい等の効果が得られる。

30

40

## 【0076】

上述したとおり、本発明のインクセットにおけるシアンインク組成物においては、インクの色調の調整等のため、耐光性や耐オゾン性について実用的なレベルを維持しつつ、耐湿性及び短時間乾燥性を大きく損ねない範囲で他のシアン系染料を併用することができる。

## 【0077】

本発明に用いることのできる他のシアン系染料としては、例えば、C. I. ダイレクトブルー1, 10, 15, 22, 25, 55, 67, 68, 71, 76, 77, 78, 80, 84, 86, 87, 90, 98, 106, 108, 109, 151, 156, 158, 159, 160, 168, 189, 192, 193, 194, 199, 200, 201,

50

202, 203, 207, 211, 213, 214, 218, 225, 229, 236, 237, 244, 248, 249, 251, 252, 264, 270, 280, 288, 289, 291、C. I. アシッドブルー9, 25, 40, 41, 62, 72, 76, 78, 80, 82, 92, 106, 112, 113, 120, 127:1, 129, 138, 143, 175, 181, 205, 207, 220, 221, 230, 232, 247, 258, 260, 264, 271, 277, 278, 279, 280, 288, 290, 326、C. I. リアクティブブルー2, 3, 5, 8, 10, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 21, 25, 26, 27, 28, 29, 38、C. I. ベーシックブルー1, 3, 5, 7, 9, 22, 26, 41, 45, 46, 47, 54, 57, 60, 62, 65, 66, 69, 71等を挙げることができるが、これらに限定されない。

10

**【0078】**

本発明においては、シアンインク組成物中に、2位にカルボキシル基を有するナフタレン系芳香族化合物又はその塩から選ばれる少なくとも一種を含有させることが好ましい。2位にカルボキシル基を有するナフタレン系芳香族化合物及びその塩からなる群から選ばれる少なくとも一種を添加することによって、シアンインク組成物のブロンズ現象の発生を防止することができる。上記ブロンズ現象とは、一般に、シアン系染料を含有したインク組成物を用いてインクジェット専用記録媒体(特に光沢系記録媒体)等にベタ印刷などの高Duty印刷を行った部分に赤浮きがみられる現象として知られている。ブロンズ現象が発生した場合、画像全体のカラーバランスが不均一になり画質が低下するため、良好な画像が得られなくなる。

20

**【0079】**

本発明で用いられる上記の2位にカルボキシル基を有するナフタレン系芳香族化合物のうち、特に好ましいものとしては、2位にカルボキシル基を有するナフタレン系芳香族化合物のアルカリ金属塩があげられる。さらに前記アルカリ金属塩の中でも特にリチウム塩を用いることが好ましい。リチウム塩を用いた場合、上記ブロンズ現象の発生を防止できるだけでなく、インクジェットノズルの目詰まりが発生しにくくなるという効果が得られる。

**【0080】**

上記2位にカルボキシル基を有するナフタレン系芳香族化合物又はその塩としては、2-ナフトエ酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、4-ヒドロキシ安息香酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、3-メトキシ-2-ナフトエ酸、3-エトキシ-2-ナフトエ酸、3-プロポキシ-2-ナフトエ酸、6-メトキシ-2-ナフトエ酸、6-エトキシ-2-ナフトエ酸、及び6-プロポキシ-2-ナフトエ酸等、並びにそれらの塩、特にリチウム塩を例示できる。特に好ましいものは、2-ナフトエ酸及びそのリチウム塩である。

30

**【0081】**

2位にカルボキシル基を有するナフタレン系芳香族化合物の塩をインク組成物中に添加する場合、塩の形態でインク中に添加する方法、又は相当する2位にカルボキシル基を有するナフタレン系芳香族化合物及びそれと塩を形成しうる塩基とを別々にインク組成物中に添加する方法のいずれの方法を用いることもできる。さらに本発明においては2位にカルボキシル基を有するナフタレン系芳香族化合物及びその塩からなる群から選ばれる少なくとも一種を用いることができ、2位にカルボキシル基を有するナフタレン系芳香族化合物とその塩の両者を併用することもできる。

40

**【0082】**

本発明のインクセットにおけるシアンインク組成物に上記2位にカルボキシル基を有するナフタレン系芳香族化合物及びその塩からなる群(以下、2位にカルボキシル基を有するナフタレン系芳香族化合物等という)から選ばれる少なくとも一種を添加する場合、2位にカルボキシル基を有するナフタレン系芳香族化合物等がこれらのインク組成物中に合計量で0.1~10重量%含まれることが好ましく、0.5~5重量%含まれることがさらに好ましい。インク組成物中に含まれる2位にカルボキシル基を有するナフタレン系芳

50

香族化合物等の量は、それ自身の種類、インク組成物中に含まれる染料の種類、インク組成物に用いられる溶媒の種類等によって、適宜好ましい量を定めることができる。

【0083】

シアンインク組成物に含まれるシアン染料の量（重量％）と2位にカルボキシル基を有するナフタレン系芳香族化合物等の量（重量％）の比が1：0.1～1：10であることが好ましく、1：0.3～1：6であることがさらに好ましい。シアンインク組成物中のシアン染料の含有量を1とした場合、2位にカルボキシル基を有するナフタレン系芳香族カルボン酸等の含有量を0.1よりも多くすることで、ブロンズ現象の発生を低減することができ、さらに2位にカルボキシル基を有するナフタレン系芳香族化合物等の含有量を10よりも少なくすることで、インクジェットノズルの目詰まりを防止することができる。

10

【0084】

さらにシアンインク組成物中に、2位にカルボキシル基を有するナフタレン系芳香族化合物等を安定して溶解させるためには、20℃におけるインク組成物のpHを8.0以上にすることが好ましい。なお、本発明におけるインク組成物のpH値は、市販のpHメーターを用い、インク組成物にpH電極を直接挿入することによって測定された値である。

【0085】

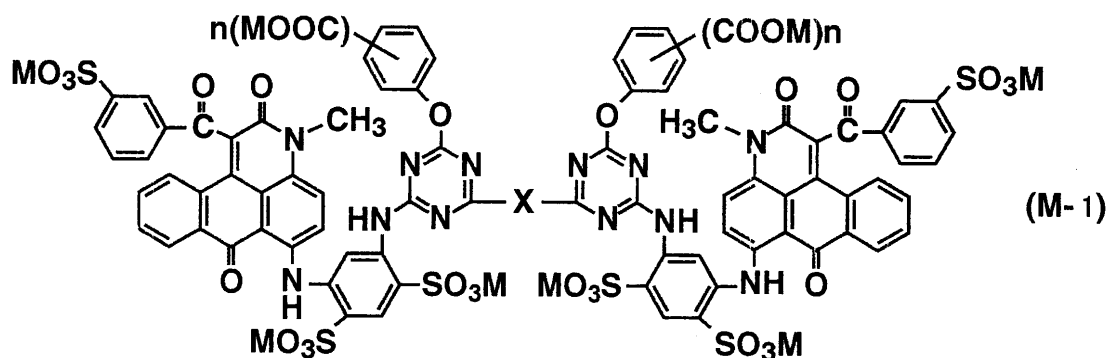
次に、本発明のインクセットのマゼンタインク組成物に用いる着色剤について説明する。

本発明におけるマゼンタインク組成物は、着色剤として、下記式（M-1）で表される化合物の少なくとも1種を含有する。

20

【0086】

【化17】



30

ここで、前記式（M-1）中、Mは水素原子、アンモニウム基、又はアルカリ金属原子、Xはジアミノアルキレン基を表し、nは1又は2である。

【0087】

本発明のインクセットに用いられるマゼンタインク組成物は、水又は、水と水溶性有機溶剤からなる水性媒体中に、着色剤として、前記式（M-1）で表される化合物の少なくとも1種を含有し、必要に応じ、保湿剤、界面活性剤、浸透促進剤、粘度調整剤、pH調整剤やその他の添加剤を含有させたものである。前記式（M-1）で表される化合物を用いることにより、耐光性や耐オゾン性について実用的なレベルを維持しつつ、優れた耐湿性及び短時間乾燥性を有し、バランスのとれた特性を有するインク組成物を提供することができる。

40

【0088】

マゼンタインク組成物の好ましい態様として、添加剤として後述する消泡剤、尿素誘導体、ノニオン系界面活性剤、浸透促進剤を、それぞれ単独にあるいは2種以上を組み合わせることで、着色剤の記録物への定着性、耐湿性、耐光性、耐オゾン性などの特性をさらに向上させたインク組成物がある。

【0089】

50

マゼンタインク組成物における着色剤としての前記式 (M-1) で表される化合物 (マゼンタ系染料) において、Mは水素原子、塩を形成するアンモニウム基又はアルカリ金属原子を表し、Xはジアミノアルキレン基を表し、nは1又は2である。

【0090】

一般式 (M-1) で表される化合物は1種を単独で用いても複数種を併用してもよい。一般式 (M-1) で表される化合物の中でも、nが2である構造を有する化合物は良好な耐湿性を有しており特に好ましい。

【0091】

また、マゼンタインク組成物には、色調などの調整のため、耐光性をはじめとする各特性を大きく損ねない範囲で他のマゼンタ系染料を併用することもできる。

式 (M-1) で表される化合物以外のマゼンタ系染料としては、例えば、C. I. ダイレクトレッド2, 4, 9, 23, 26, 31, 39, 62, 63, 72, 75, 76, 79, 80, 81, 83, 84, 89, 92, 95, 111, 173, 184, 207, 211, 212, 214, 218, 221, 223, 224, 225, 226, 227, 232, 233, 240, 241, 242, 243, 247、C. I. ダイレクトバイオレット7, 9, 47, 48, 51, 66, 90, 93, 94, 95, 98, 100, 101、C. I. アシッドレッド35, 42, 52, 57, 62, 80, 82, 111, 114, 118, 119, 127, 128, 131, 143, 151, 154, 158, 249, 254, 257, 261, 263, 266, 289, 299, 301, 305, 336, 337, 361, 396, 397、C. I. アシッドバイオレット5, 34, 43, 47, 48, 90, 103, 126、C. I. リアクティブレッド3, 13, 17, 19, 21, 22, 23, 24, 29, 35, 37, 40, 41, 43, 45, 49, 55、C. I. リアクティブバイオレット1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 16, 17, 22, 23, 24, 26, 27, 33, 34、C. I. ベーシックレッド12, 13, 14, 15, 18, 22, 23, 24, 25, 27, 29, 35, 36, 38, 39, 45, 46、C. I. ベーシックバイオレット1, 2, 3, 7, 10, 15, 16, 20, 21, 25, 27, 28, 35, 37, 39, 40, 48等を挙げることができる。

【0092】

前記式 (M-1) で表される化合物の含有量は、インク組成物の全重量に対して、総重量として好ましくは0.6~10.0wt%、さらに好ましくは0.8~8wt%である。0.6wt%以上とすることで発色性を確保することができ、10.0wt%以下とすることで目詰まり等の信頼性を確保することができる。

【0093】

マゼンタインク組成物に尿素誘導体を添加することにより耐光性が向上する効果がある。

本発明で利用できる尿素誘導体としては、尿素、アリル尿素、ジメチロール尿素、マロニル尿素、カルバミル尿素、n-ブチル尿素、ジブチル尿素、N,N-ジメチル尿素、1,3-ジメチル尿素、N-メチル尿素、ヒドロキシ尿素、エチル尿素、メチル尿素、クレアチニン、2-イミダゾリジノン、ベンジル尿素、(R)-(+)-1-フェニルエチル尿素、フェニル尿素、3-ヒドロキシフェニル尿素、1-フェニルセミカルバジド、4-フェニルセミカルバジド、N-ベンゾイル尿素、N,N'-O-フェニレン尿素等を挙げることができる。これらの1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0094】

前記尿素誘導体の含有量は、インク組成物の全重量に対し0.5~20wt%の範囲とするのが好ましく、より好ましくは1~16wt%、さらに好ましくは2~12wt%の範囲である。含有量を0.5wt%以上とすることで尿素誘導体の添加による耐光性の向上効果が明確となり、含有量を20wt%以下とすることで、目詰まり性等の信頼性を良好に保つことができる。

【0095】

前記マゼンタインク組成物において、前記式（M-1）で表されるマゼンタ系染料と前記尿素誘導体との含有比率は重量比で5：1～1：10の範囲であることが好ましく、より好ましくは4：1～1：8の範囲であり、さらに好ましくは3：1～1：5の範囲である。両者の比率をこの範囲とすることにより、耐光性向上と信頼性面での特性確保をより高次元で成り立たせることが可能である。

# 【0096】

前記の着色剤や、尿素誘導体等を安定して溶解させるためには、インク組成物のpH（20℃）は8.0以上であることが好ましい。また、インク組成物が接する各種部材との耐材料性を考慮すると、インク組成物のpHは10.5以下であることが好ましい。これらの事項をよりよく両立させるためには、インク組成物のpHを8.5～10.0に調整することがより好ましい。

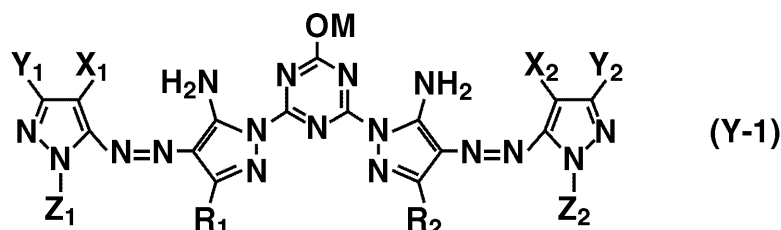
# 【0097】

次に本発明のインクセットを構成するイエローインク組成物に用いられる着色剤について説明する。

本発明のインクセットにおいて、イエローインク組成物は、着色剤として、下記式（Y-1）で表される化合物の少なくとも1種を含有する。

# 【0098】

# 【化18】



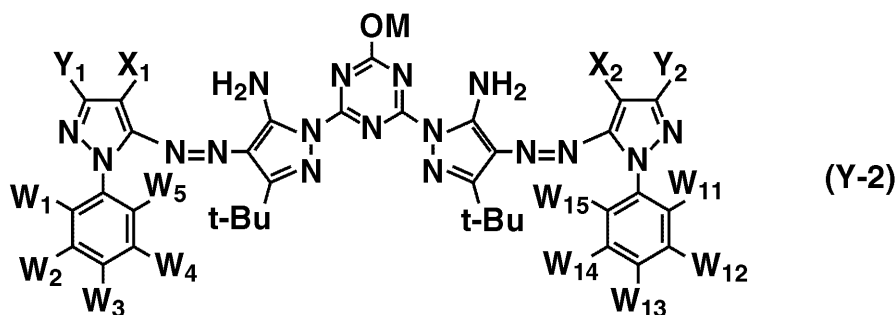
（上記式中、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $Y_1$ 、及び $Y_2$ は水素原子、又はシアノ基を表し、 $Z_1$ 及び $Z_2$ は芳香環を有する置換基を表し、 $R_1$ 及び $R_2$ はアルキル基を表し、Mは金属原子を表す。）

# 【0099】

特に、前記式（Y-1）で表される化合物は、下記式（Y-2）で表される化合物であることが、耐光性及び耐オゾン性の向上の点で好ましい。

# 【0100】

# 【化19】



（上記式中、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $Y_1$ 、及び $Y_2$ は水素原子、又はシアノ基を表し、 $W_1 \sim W_5$ 及び $W_{11} \sim W_{15}$ は、それぞれ水素原子、カルボキシル基又はその塩を表し、Mは金属原子を表し、t-Buはターシャリーブチル基を表す。）

# 【0101】

さらにまた、本発明においては、イエローインク組成物の色調などを調整するために、耐光性及び耐オゾン性について実用的なレベルを維持しつつ、耐湿性及び短時間乾燥性を大

きく損ねない範囲で、その他のイエロー系染料を併用することもできる。

#### 【0102】

本発明においてイエローインク組成物に含まれる着色剤の濃度は、着色剤として用いられる化合物（染料）のカラーバリューにしたがって適宜決定することができるが、着色剤の合計量が、イエローインク組成物中に、イエローインク組成物の総重量に対して1.0～7.0重量%含有されることが好ましい。イエローインク組成物に含まれる前記着色剤の合計量の濃度を1.0重量%以上にすることによって良好な発色性を得ることができ、また前記着色剤の合計量の濃度を7.0重量%以下にすることによって、インクジェット記録方法に用いるためのインク組成物として必要とされるノズルからの吐出性等の特性を良好なものにし、インクノズルの目詰まりを防止することができる。

10

#### 【0103】

次に本発明のインクセットを構成するブラックインク組成物に用いる着色剤について説明する。

本発明のインクセットは所望によりブラックインク組成物を含んで構成することができる。本発明のインクセットにブラックインク組成物を含めることにより、良好なコントラストを有する画像を記録媒体上に形成することができる。

#### 【0104】

ブラックインク組成物は、下記式（Bk-1）で表される着色剤及び／又は下記の式（Bk-7）で表される着色剤を含有し、必要に応じ、界面活性剤、浸透促進剤、その他の添加剤を含有させることができる。また、下記式（Bk-1）で表される着色剤及び／又は下記の式（Bk-7）で表される着色剤は、それぞれ1種のみを単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。下記式（Bk-1）で表される着色剤又は下記の式（Bk-7）で表される着色剤の何れか一方を単独で用いた場合には、本発明の主目的である耐湿性、短乾燥時間耐性の特性を確保することができる。一方、下記式（Bk-1）で表される着色剤及び下記の式（Bk-7）で表される着色剤の両者を併用した場合には、光沢メディアでのブロンズ防止、非光沢メディア（マット系メディアや普通紙）での発色性（光学濃度）確保が更にできる。

20

#### 【0105】

#### 【化20】

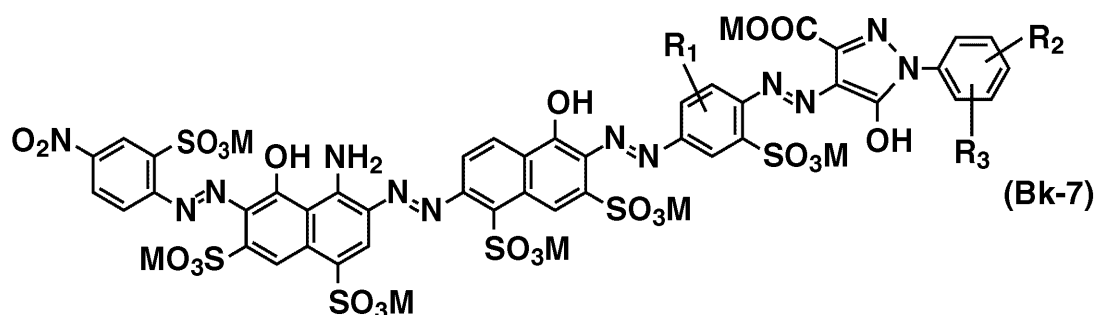
30



（式（Bk-1）中、 $A_1$ は下記式（Bk-2）又は（Bk-3）で表される置換基であり、 $A_2$ は下記式（Bk-4）又は（Bk-5）で表される置換基であり、 $A_3$ は下記式（Bk-6）で表される置換基である。）

#### 【0106】

#### 【化21】



40

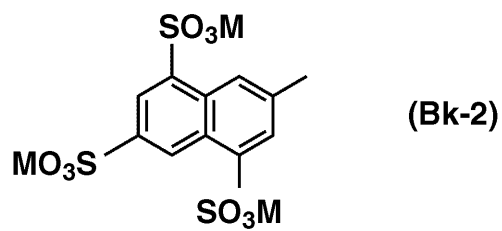
（式（Bk-7）中、 $R_1$ は、ハロゲン原子、H、 $SO_3M$ 、 $COOM$ のいずれかを示し、 $R_2$ 及び $R_3$ はそれぞれ独立に、H、 $SO_3M$ 、 $COOM$ のいずれかを示し、Mは、Li又は

50

N aを示す。ただし、 $R_2$ 及び $R_3$ がいずれもHである場合はない。)

【0107】

【化22】

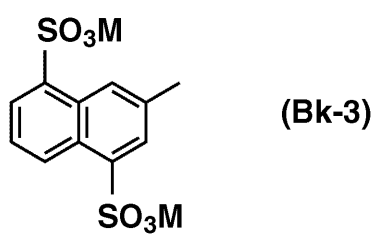


10

(式(Bk-2)中、MはLi又はNaを表す。)

【0108】

【化23】

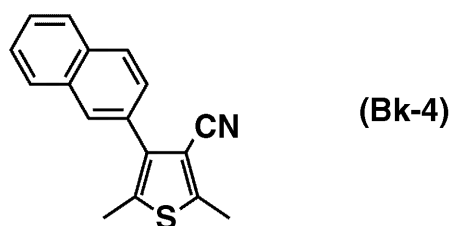


20

(式(Bk-3)中、MはLi又はNaを表す。)

【0109】

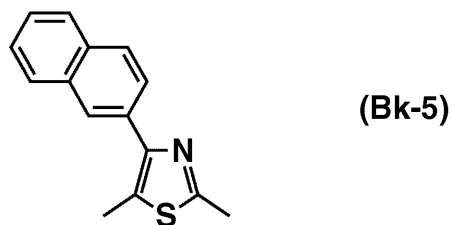
【化24】



30

【0110】

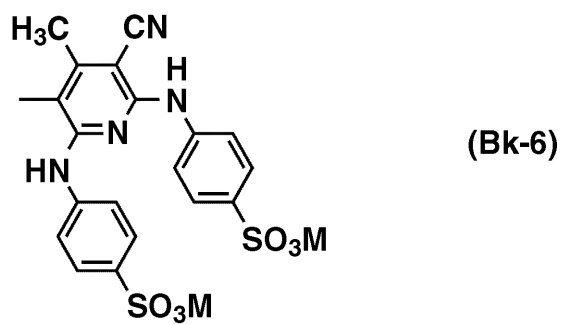
【化25】



40

【0111】

【化 2 6】



10

(式 (Bk - 6) 中、MはLi又はNaを表す。)

【0 1 1 2】

前記式 (Bk - 1) で表される着色剤としては、具体的には、前記式 (Bk - 1) における  $A_1 \sim A_3$  を表 1 のように組み合わせた、以下の式 (Bk - 1 - 1)、式 (Bk - 1 - 2)、式 (Bk - 1 - 3)、式 (Bk - 1 - 4) に示すような着色剤が挙げられる。これらの着色剤は、1 種のみ単独で使用してもよいし、2 種以上を混合して使用してもよい。

【0 1 1 3】

【表 1】

|               | A <sub>1</sub> | A <sub>2</sub> | A <sub>3</sub> |
|---------------|----------------|----------------|----------------|
| 式<br>(Bk-1-1) |                |                |                |
| 式<br>(Bk-1-2) |                |                |                |
| 式<br>(Bk-1-3) |                |                |                |
| 式<br>(Bk-1-4) |                |                |                |

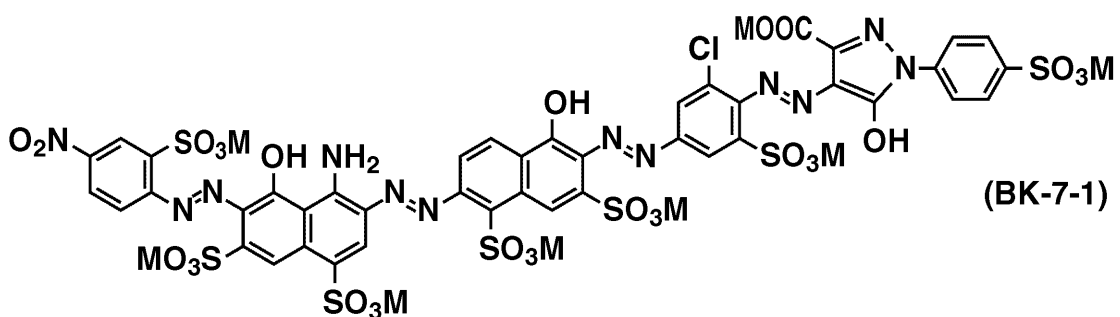
表 1 中、M は L i 又は N a を示す。

【 0 1 1 4 】

また、前記式 (Bk-7) で表される着色剤としては、具体的には、以下の式 (Bk-7-1)、式 (Bk-7-2)、式 (Bk-7-3) に示すような着色剤が挙げられる。これらの着色剤は、1 種のみ単独で使用してもよいし、2 種以上を混合して使用してもよい。

【 0 1 1 5 】

【化 2 7】



10

20

30

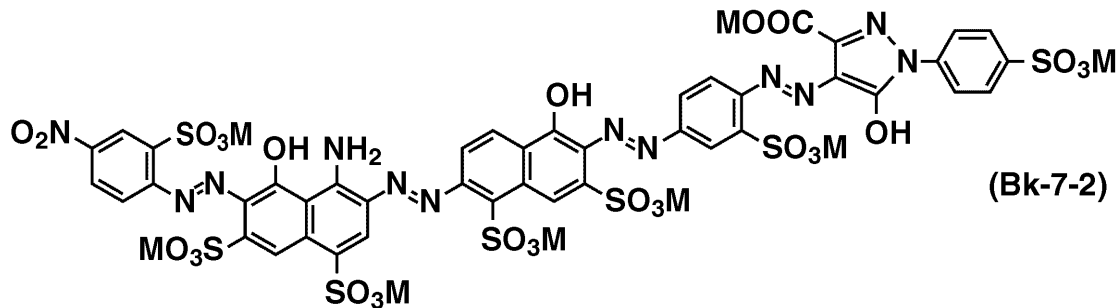
40

50

(式Bk-7-1中、Mは、Li又はNaを示す。ただし、全てのMがNaとなることはない。)

【0116】

【化28】



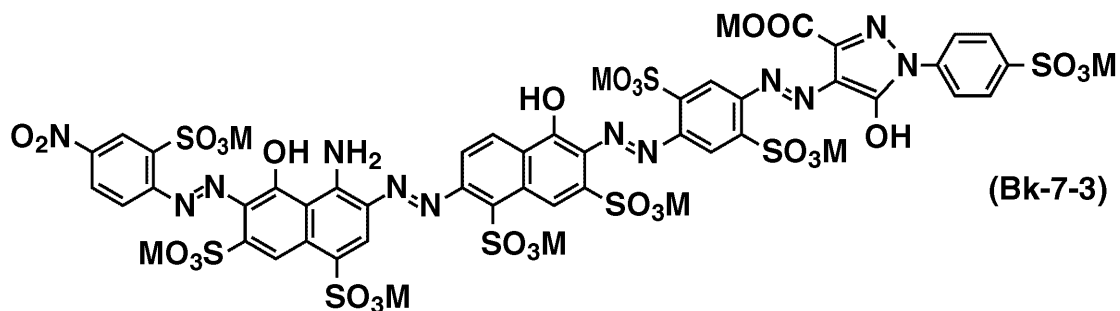
(Bk-7-2)

10

(式Bk-7-2中、Mは、Li又はNaを示す。ただし、全てのMがNaとなることはない。)

【0117】

【化29】



(Bk-7-3)

20

(式Bk-7-3中、Mは、Li又はNaを示す。ただし、全てのMがNaとなることはない。)

【0118】

式(Bk-1)で表される着色剤及び式(Bk-7)で表される着色剤を併用する場合、式(Bk-1)で表される着色剤と式(Bk-7)で表される着色剤との配合比としては、特に制限されないが、2:1~1:2であることが好ましい。また、式(Bk-1)で表される着色剤の配合比が多くなりすぎると、マット紙上での発色に劣る場合があり、式(Bk-7)で表される着色剤の配合比が多くなりすぎると、耐オゾン性に劣る場合や、ブロンズ現象が生じやすくなる場合がある。

【0119】

また、前記式(Bk-1)で表される着色剤の含有量と前記式(Bk-7)で表される着色剤の含有量との合計は、ブラックインク組成物中の5~8重量%、特に5~7重量%であることが好ましい。この範囲内にあれば、記録画像の発色性を確保できるとともに、ブロンズ現象の発生を抑制することができる。

【0120】

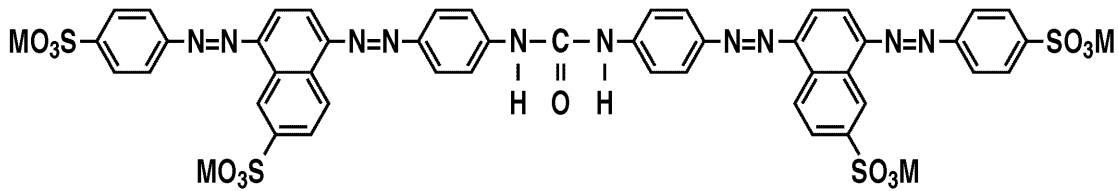
さらに、ブラックインク組成物は、下記式(Adj-1)で表される着色剤を添加することにより、ブロンズ現象抑制効果を有し、中間Dutyにおいても、無彩色に近い色相が調整された黒色インク組成物を得ることができる。

【0121】

30

40

【化 3 0】



(Adj-1)

10

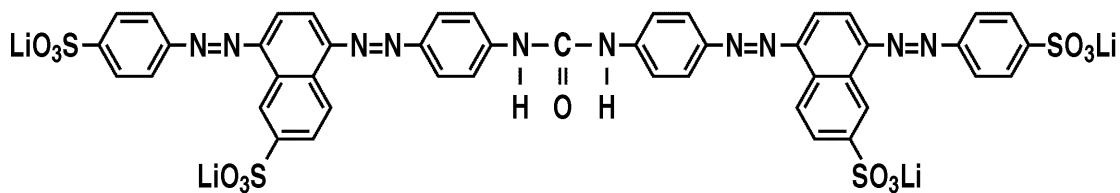
(式 (Adj-1) 中、MはLi又はNaを表す。)

【0122】

前記式 (Adj-1) で表される着色剤としては、具体的には、以下の式 (Adj-1-1) および式 (Adj-1-2) に示すような着色剤が挙げられる。

【0123】

【化 3 1】

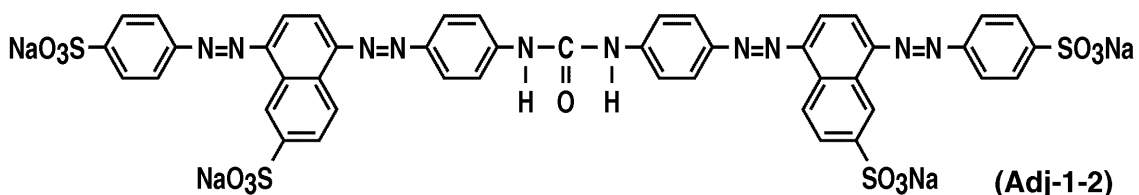


(Adj-1-1)

20

【0124】

【化 3 2】



(Adj-1-2)

30

【0125】

式 (Bk-1) で表される着色剤と式 (Bk-7) で表される着色剤の合計配合量と、式 (Adj-1) で表される着色剤の配合量との比としては、色相確保の点から、重量比で 4 : 1 ~ 7 : 1 が好ましい。

40

【0126】

また、上記式 (Adj-1) で表される着色剤に加えて、C. I. Direct Yellow 86 を添加することにより、式 (Adj-1) で表される着色剤のみを添加した場合に比べて、色相をより無彩色に近づけることが容易となり、より精度の高い色相調整をすることができる。

式 (Bk-1) で表される着色剤と式 (Bk-7) で表される着色剤の合計配合量と、式 (Adj-1) で表される着色剤と C. I. Direct Yellow 86 の合計配合量との比としては、色相確保の点から、重量比で 3 : 1 ~ 5 : 1 が好ましい。

【0127】

以上本発明のインクセットにおける各インク組成物に用いる着色剤及びそのインク組成

50

物中における着色剤の含有量について説明したが、以下、各インク組成物に含まれる他の成分について説明する。

#### 【0128】

本発明における各インク組成物は、上述した着色剤（染料）を適当な溶媒に溶解して得ることができる。上記各インク組成物において着色剤を溶解するための溶媒としては、水、又は水と水溶性有機溶剤との混合液を主溶媒として用いることが好ましい。水としては、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等を用いることができる。また、長期保存の観点から、紫外線照射や過酸化水素添加などの各種化学滅菌処理を施した水を用いることが好ましい。本発明のインクセットを構成する各インク組成物における水の含有量は、インク組成物の40～90重量%であることが好ましく、50～80重量%であることがさらに好ましい。

10

#### 【0129】

本発明における各インク組成物は、上述のとおり、溶媒として水とともに水溶性有機溶剤を用いることができる。この水溶性有機溶剤としては、染料を溶解する能力を有するものが好ましく、かつ蒸気圧が純水よりも小さいものが好ましい。

#### 【0130】

本発明において用いる水溶性有機溶剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の多価アルコール類、アセトニルアセトン等のケトン類、 $\gamma$ -ブチロラクトン、リン酸トリエチル等のエステル類、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、チオジグリコール等が好ましいが、これらに限定されるものではない。水とともに水溶性有機溶剤をインク組成物の溶媒として用いることによって、インクヘッドからのインク組成物の吐出安定性を向上させること、及び他の特性をほとんど変化させずにインク組成物の粘度を下げる等の調節を容易に行うことができる。

20

#### 【0131】

また、糖類から選ばれる少なくとも一種の保湿剤を、本発明の各インク組成物に含有させることができる。インク組成物に保湿剤を含有させることにより、インクジェット記録方法にインク組成物を用いた場合、インクからの水分の蒸発を抑制してインクを保湿することができる。本発明に用いる糖類としては、マルチトール、ソルビトール、グルコノラクトン、マルトース等が好ましい。なお、上述した水溶性有機溶剤も保湿剤として働く場合がある。

30

#### 【0132】

上記水溶性有機溶剤及び／又は保湿剤は合計で、インク組成物中に5～50重量%、さらに好ましくは5～30重量%、特に好ましくは5～20重量%含有させることができる。これらの含有量を5重量%以上にするによって良好なインクの保湿性が得られ、かつ50重量%以下にするによって、インク組成物の粘度をインクジェット記録方法に用いるための好ましい粘度に調整することができる。

#### 【0133】

本発明のインクセットを構成するインク組成物に添加するその他の好ましい添加剤について以下に説明する。

40

#### 【0134】

本発明のインクセットを構成するインク組成物には、ノニオン系界面活性剤を含有させることが好ましい。ノニオン系界面活性剤を添加することによって、インク組成物の記録媒体への浸透性が優れたものになり、印刷時にインク組成物が記録媒体上に速やかに定着されう。さらに記録媒体上にインク組成物によって記録された1つのドットができるだけ真円に近いことが好ましいが、ノニオン系界面活性剤をインク組成物中に含有させることにより、1ドットによって形成される像の真円度を高めることができ、得られる画像の画質を向上できるという効果が得られる。

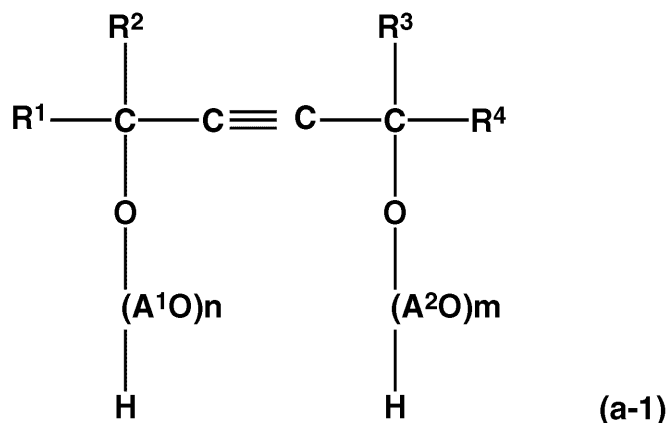
50

## 【0135】

本発明に用いることのできるノニオン界面活性剤としては、例えばアセチレングリコール系界面活性剤が好ましいが、これに限定されるものではない。本発明のインク組成物に用いるアセチレングリコール系界面活性剤としては、特に以下の式（a-1）：

## 【0136】

## 【化33】



（式（a-1）中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、及び $\text{R}^4$ はそれぞれ独立して、 $\text{C}1 \sim \text{C}6$ の直鎖、環式又は分枝アルキル鎖を表し、さらに $\text{A}^1\text{O}$ 及び $\text{A}^2\text{O}$ はそれぞれ独立して $\text{C}2 \sim \text{C}3$ のオキシアルキレン鎖、例えばオキシエチレン若しくはオキシプロピレン、又は $\text{C}2 \sim \text{C}3$ のアルキレンオキサイドが重合又は共重合して得られるポリオキシアルキレン鎖、例えばポリオキシエチレン鎖、ポリオキシプロピレン鎖、若しくはポリオキシエチレンプロピレン鎖を表す。また式中、 $n$ 及び $m$ は $\text{A}^1\text{O}$ 又は $\text{A}^2\text{O}$ 単位、すなわちオキシアルキレンの繰り返し数を表し、 $0 \leq n < 30$ 、 $0 \leq m < 30$ 、及び $0 \leq n + m < 50$ を満たす数である。）

で表される化合物を用いることが好ましい。このアセチレングリコール系界面活性剤としては、例えば、サーフィノール465（商標）、サーフィノール104（商標）（以上商品名、Air Products and Chemicals Inc.製）、オルフィンPD001（商標）、オルフィンE1010（商標）（以上商品名、日信化学工業株式会社製）を例示することができ、これらから選ばれる少なくとも一種を本発明のインクセットを構成するインク組成物に添加することが好ましい。

## 【0137】

本発明においては、インク組成物中にノニオン系界面活性剤が、好ましくは0.1～5重量%、さらに好ましくは0.5～2重量%含まれるように、インク組成物にノニオン系界面活性剤を添加するのがよい。インク組成物中にノニオン系界面活性剤を0.1重量%以上含有させることによって、記録媒体に対する各インク組成物の浸透性を高くすることができる。またインク組成物中のノニオン系界面活性剤の含有量を5重量%以下にすることにより、記録媒体上にインク組成物によって形成された画像がにじみにくいという効果が得られる。

## 【0138】

さらに、ノニオン系界面活性剤に加えて、浸透促進剤として、グリコールエーテル類をインク組成物に添加することにより、記録媒体に対するインク組成物の浸透性が向上するとともに、カラー印刷を行った場合に隣り合うカラーインクどうしの境界において、インクのブリード（ブリーディング）が減少し、非常に鮮明な画像を得ることができる。したがって、本発明のインクセットを構成するインク組成物には浸透促進剤を添加することが好ましい。

## 【0139】

浸透促進剤として本発明に用いる上記グリコールエーテル類としては、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ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、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ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等が好ましいが、これらに限定されるものではない。これらのグリコールエーテル類は、インク組成物中に3～30重量%、さらに好ましくは5～15重量%含まれることが好ましい。グリコールエーテル類の添加量を3重量%以上にすることにより、カラー印刷時の隣り合うインク間のブリード（ブリーディング）を有効に防止でき、さらにこの添加量を30重量%以下にすることにより、画像のにじみが発生することを防止しやすくなり、かつインクの保存安定性を高めることができる。

10

#### 【0140】

さらに、本発明におけるインク組成物には、トリエタノールアミンやアルカリ金属水酸化物等のpH調整剤、アルギン酸ナトリウム等の水溶性ポリマー、水溶性樹脂、フッ素系界面活性剤、防腐剤、防カビ剤、防錆剤、溶解助剤、酸化防止剤、及び紫外線吸収剤等から選ばれる材料を所望により添加することができる。これらの成分は、各種別に一種又は二種以上を混合して用いることができる。また、添加する必要がなければ添加しなくてもよい。当業者は本発明の効果を損なわない範囲で、選択された好ましい添加剤を好ましい量で用いることができる。なお、上記溶解助剤とは、インク組成物から不溶物が析出する場合に、その不溶物を溶解し、インク組成物を均一な溶液に保つための添加剤である。

20

#### 【0141】

上記溶解助剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドンなどのピロリドン類、尿素、チオ尿素、テトラメチル尿素などの尿素類、アロハネート、メチルアロハネート等のアロハネート類、ビウレット、ジメチルビウレット、テトラメチルビウレットなどのビウレット類などを挙げることができるがこれらに限定されない。また、上記酸化防止剤の例としては、L-アスコルビン酸及びその塩類等が例示できるが、これらに限定されない。

#### 【0142】

上記防腐剤又は防カビ剤としては、例えば、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、及び1,2-ジベンジソチアゾリン-3-オン（AVECIA社のプロキセルCRL、プロキセルBDN、プロキセルGXL、プロキセルXL-2、及びプロキセルTN（以上商品名）等を例示できるが、これらに限定されない。

30

#### 【0143】

上記pH調整剤としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミン、モルホリン等のアミン類及びそれらの変性物、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどの金属水酸化物、水酸化アンモニウム、四級アンモニウム水酸化物（テトラメチルアンモニウム等）等のアンモニウム塩、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウムなどの炭酸塩類その他燐酸塩類などが例示できるがこれらに限定されない。

#### 【0144】

本発明のインクセットを構成するインク組成物は、上述した成分から適宜選ばれた成分を含んで調製されるが、得られるインク組成物の粘度が20℃において10mPa・s未満であることが好ましい。さらに、本発明においてはインク組成物の表面張力を20℃において45mN/m以下にすることが好ましく、25～45mN/mの範囲にすることが特に好ましい。粘度及び表面張力をこのように調整することによって、インクジェット記録方法に用いるために好ましい特性を有するインク組成物を得ることができる。この粘度及び表面張力の調整は、インク組成物に含有させる溶剤及び各種添加剤の添加量、並びにそれらの種類等を適宜調節及び選択することによって行うことができる。

40

#### 【0145】

なお、本発明のインクセットを構成するインク組成物は、そのpHが20℃において7

50

． 0 ～ 1 0 ． 5 であることが好ましく、 7 ． 5 ～ 1 0 ． 0 であることがさらに好ましい。  
2 0 ℃におけるインク組成物の p H を 7 ． 0 以上にすることによってインクジェットヘッドの共析メッキが剥離することを防止することができ、かつインクジェットヘッドからのインク組成物の吐出特性を安定化することができる。また、インク組成物の p H を 2 0 ℃において 1 0 ． 5 以下にすることによって、インク組成物が接触する各種の部材、例えばインクカートリッジやインクジェットヘッドを構成する部材が劣化されることを防ぐことができる。

#### 【 0 1 4 6 】

本発明におけるインク組成物の調製方法としては、例えば、インク組成物に含有される各種成分を十分に混合してできるだけ均一に溶解した後、孔径 0 ． 8 μ m のメンブランフ

10

#### 【 0 1 4 7 】

次に、上述したインク組成物を用いた本発明のインクセットは、これらを一体的に若しくは独立に収容したインクカートリッジとして用いることができ、取り扱いが便利である点等からも好ましい。インクセットを含んで構成されるインクカートリッジは当技術分野において公知であり、公知の方法を適宜用いてインクカートリッジにすることができる。

#### 【 0 1 4 8 】

本発明のインクセット又はインクカートリッジは一般の筆記具用、記録計用、ペンプロッター用等に使用することができるが、インクジェット記録方法に用いることが特に好ましい。本発明のインクセット又はインクカートリッジを用いることができるインクジェット記録方法は、インク組成物を細いノズルから液滴として吐出させ、その液滴を記録媒体に付着させるいかなる記録方法も含む。本発明のインク組成物を用いることができるインクジェット記録方法の具体例を以下に説明する。

20

#### 【 0 1 4 9 】

第一の方法は静電吸引方式とよばれる方法である。静電吸引方式は、ノズルとノズルの前方に配置された加速電極との間に強電界を印加し、ノズルから液滴状のインクを連続的に噴射させ、そのインク滴が偏向電極間を通過する間に印刷情報信号を偏向電極に与えることによって、インク滴を記録媒体上に向けて飛ばしてインクを記録媒体上に定着させて画像を記録する方法、又は、インク滴を偏向させずに、印刷情報信号に従ってインク滴を

30

#### 【 0 1 5 0 】

第二の方法は、小型ポンプによってインク液に圧力を加えると同時に、インクジェットノズルを水晶振動子等によって機械的に振動させることによって、強制的にノズルからインク滴を噴射させる方法である。ノズルから噴射されたインク滴は、噴射されると同時に帯電され、このインク滴が偏向電極間を通過する間に印刷情報信号を偏向電極に与えてインク滴を記録媒体に向かって飛ばすことにより、記録媒体上に画像を記録する方法である。本発明のインクセット又はインクカートリッジはこの記録方法に用いることが好ましい

40

#### 【 0 1 5 1 】

第三の方法は、インク液に圧電素子によって圧力と印刷情報信号を同時に加え、ノズルからインク滴を記録媒体に向けて噴射させ、記録媒体上に画像を記録する方法である。本発明のインクセット又はインクカートリッジはこの記録方法に用いることが好ましい。

#### 【 0 1 5 2 】

第四の方法は、印刷信号情報に従って微小電極を用いてインク液を加熱して発泡させ、この泡を膨張させることによってインク液をノズルから記録媒体に向けて噴射させて記録媒体上に画像を記録する方法である。本発明のインクセット又はインクカートリッジはこの記録方法に用いることが好ましい。

50

## 【0153】

本発明のインクセット又はインクカートリッジは、上述した4つの方法を含むインクジェット記録方式による画像記録方法を用いて記録媒体上に画像を記録する場合に用いるインク組成物として特に好ましい。本発明のインクセット又はインクカートリッジを用・BR>「て記録された記録物は優れた画質を有し、さらに耐光性や耐オゾン性について実用的なレベルを維持しつつ、耐湿性及び短時間乾燥性に優れている。

## 【0154】

## 〔実施例〕

以下に、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

10

## 【0155】

## 〔各インク組成物の調製〕

以下の表2に示した組成に基づき、各成分を混合し、常温において30分間攪拌した後、得られた溶液を目開き1.0  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルターを用いて濾過することにより各インク組成物を得た。なお、表2中において、各成分の数値はインク組成物の質量を100%とした場合の各成分の重量%を示し、さらに水の量を示す「残」は、水以外の成分とあわせて合計100%になる量を示す。

## 【0156】

【表 2】

|                        | C-01 | C-02 | C-03 | C-11 | C-12 | M-01 | M-02 | M-03 | M-11 | M-12 | Y-01 | Y-02 | Y-11 | K-01 | K-02 | K-11 | K-12 | K-13 |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Cyan染料1                |      |      |      | 5    | 5    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| C.I. Direct Blue 199   | 3.5  | 5    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| C.I. Acid Blue 9       |      | 4    |      |      |      |      |      |      | 7    | 7    |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Magenta染料1             |      |      |      |      |      |      |      | 6    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Magenta染料2             |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| C.I. Direct Red 227    |      |      |      |      |      | 3    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| C.I. Acid Red 52       |      |      |      |      |      |      | 3    |      |      |      |      |      | 5    |      |      |      |      |      |
| Yellow染料1              |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| C.I. Direct Yellow 173 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 3    |      |      |      |      |      |      | 0.4  |
| C.I. Direct Yellow 86  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 0.8  |      |      |      |      |      |      |      |
| C.I. Acid Yellow 23    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 3    |      |      |      |      |      | 1    |
| Yellow染料2              |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 6    |      | 3    |
| Black染料1               |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 6    | 3    |
| Black染料2               |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Black染料3               |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 6    |      |      |      |      |
| C.I. Food Black 2      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 4.5  |      |      |      |
| グリセリン                  | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 9    | 10   | 9    | 10   | 10   | 10   | 9    | 9    | 9    | 9    | 9    |
| トリエチレングリコール            | 8    | 8    | 8    | 8    | 8    | 6    | 6    | 6    | 6    | 6    | 10   | 10   | 10   | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    |
| 1,2-ヘキサジオール            |      | 1    |      |      | 1    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 2    | 2    | 2    |
| TEGmBE                 | 10   | 9    | 10   | 10   | 9    | 10   | 10   | 9    | 10   | 9    | 5    | 5    | 10   | 10   | 10   | 8    | 8    | 8    |
| DEGmBE                 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 5    | 5    |      |      |      |      |      |      |
| オルフィンE1010(*1)         | 1    |      | 1    | 1    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| サ-フイノール104PG50(*2)     |      | 1    |      |      | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    |
| 2-ピロリドン                |      |      |      |      |      | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    |      |      |      | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    |
| 尿素                     |      |      |      |      |      | 5    |      |      |      | 5    |      |      |      |      |      |      |      |      |
| トリエタノールアミン             | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.4  | 0.4  | 0.4  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  |
| LiOH・1水和物              |      | 0.7  |      |      | 0.7  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 2-ナフトエ酸                |      | 2    |      |      | 2    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| EDTA                   | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| ペンソトリアノール              | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| プロキセルXL-2(*3)          | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  |
| 水                      | 残    | 残    | 残    | 残    | 残    | 残    | 残    | 残    | 残    | 残    | 残    | 残    | 残    | 残    | 残    | 残    | 残    | 残    |

\*1: 日信化学株式会社製

\*2: Air Products and Chemicals, Inc. 製

\*3: アークケミカルスジャパン社製

単位: 重量%

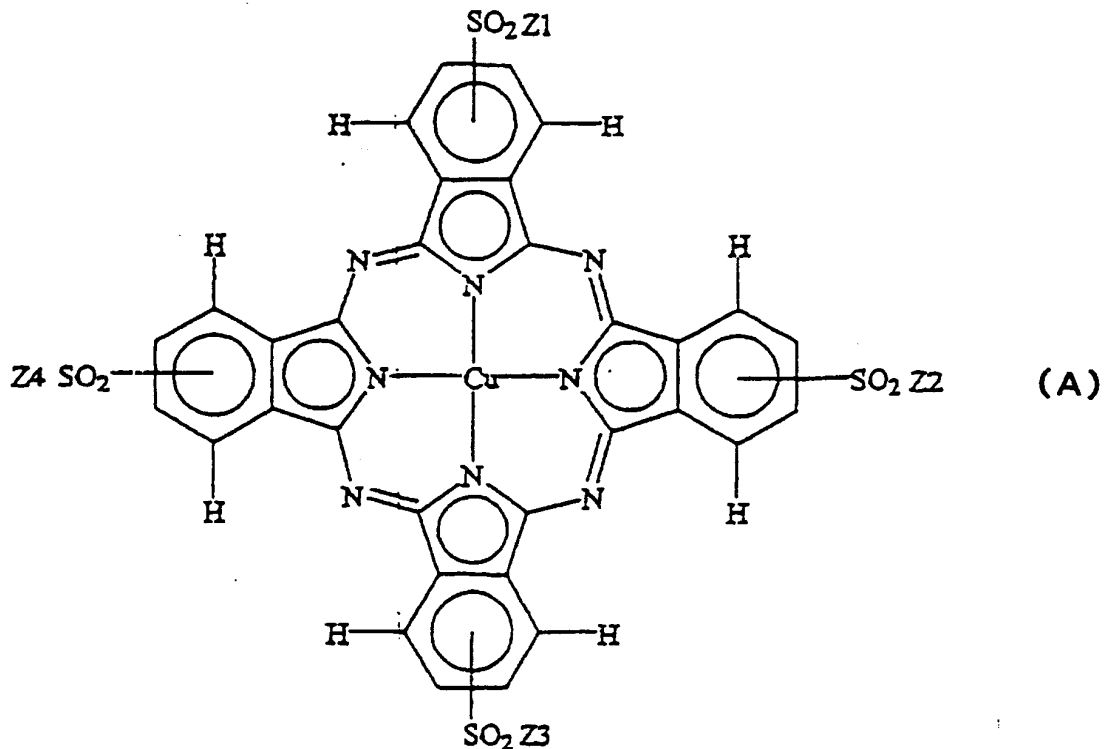
また、表 2 中、C はシアンインク組成物、M はマゼンタインク組成物、Y はイエローインク組成物、K はブラックインク組成物を表す。

【0158】

表 2 中、Cyan (シアン) 染料 1 は、前記式 (C-1) で表される化合物の例であって、下記式 (A) :

【0159】

【化 3 4】



【0160】

で表される化合物であり、かつCyan染料 1 における Z 1 ~ Z 4 は下記表 3 に示されるものである。

【0161】

【表 3】

|         | Z1                | Z2                | Z3                | Z4                              |
|---------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------|
| Cyan染料1 | $-(CH_2)_3SO_3Li$ | $-(CH_2)_3SO_3Li$ | $-(CH_2)_3SO_3Li$ | $-(CH_2)_3SO_2NHCH_2CH(OH)CH_3$ |

【0162】

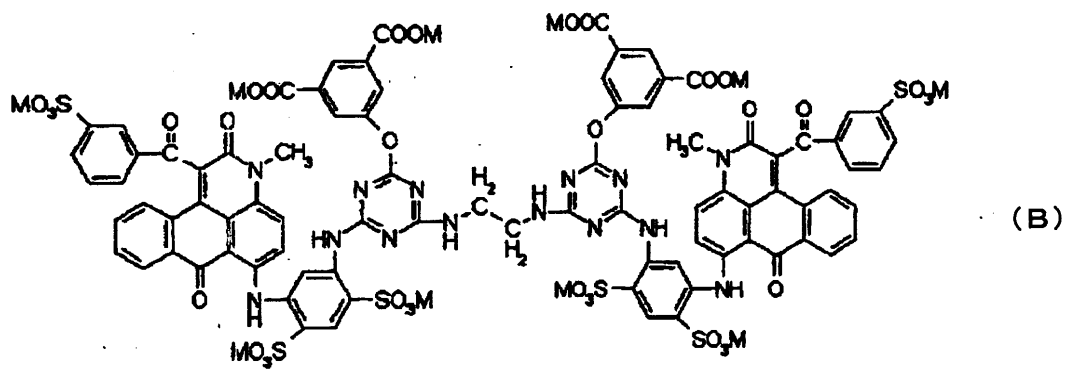
本発明に係るCyan染料である前記式 (C-1) で表される化合物以外のCyan染料として、C. I. ダイレクトブルー 199 (C.I. Direct Blue 199) と C. I. アシッドブルー 9 (C.I. Acid Blue 9) を用いた。

【0163】

表 2 中、Magenta (マゼンタ) 染料 1 は、前記式 (M-1) で表される化合物の例であって、下記式 (B) :

【0164】

【化 3 5】



10

(M=NH<sub>4</sub>又はNa)

【0165】

で表される化合物である。なお、式 (B) 中、MはNH<sub>4</sub>又はNaを表し、NH<sub>4</sub> : Na = 1 : 1 (モル比) である。

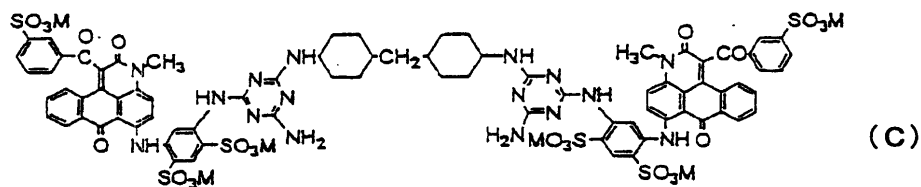
【0166】

また、本発明に係るMagenta 染料である前記式 (M-1) で表される化合物以外のMagenta 染料として、C. I. ダイレクトレッド 227 (C.I. Direct Red 227)、C. I. アシッドレッド 52 (C.I. Acid Red 52) 及び下記式 (C) で表されるMagenta染料2を用いた。

20

【0167】

【化 3 6】



30

(M=NH<sub>4</sub> or Na)

【0168】

なお、式 (C) 中、MはNH<sub>4</sub>又はNaを表し、NH<sub>4</sub> : Na = 1 : 1 (モル比) である。

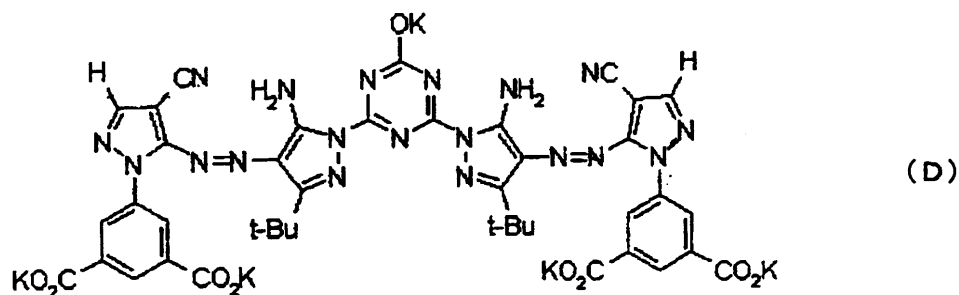
【0169】

表 2 中、Yellow (イエロー) 染料 1 は、前記式 (Y-2) で表される化合物の例であって、下記式 (D) :

【0170】

40

【化 3 7】



10

【0171】

で表される化合物である。

【0172】

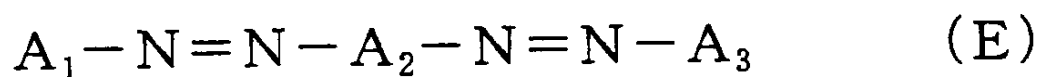
また、本発明に係るYellow 染料である前記式 (Y-1) で表される化合物以外のYellow 染料として、C. I. ダイレクトイエロー 173 (C.I. Direct Yellow 173) 及び C. I. ダイレクトイエロー 86 (C.I. Direct Yellow 86) 及び C. I. アシッドイエロー 23 (C.I. Acid Yellow 23) を用いた。

【0173】

表 2 中、Black (ブラック) 染料 1 は、前記式 (Bk-1) で表される化合物の例であって 20  
、下記式 (E) :

【0174】

【化 3 8】



【0175】

で表される化合物であり、かつBlack染料 1 における  $A_1 \sim A_3$  は、それぞれ以下に示す基 30  
である。

【0176】

【表 4】

| $A_1$ | $A_2$ | $A_3$ |
|-------|-------|-------|
|       |       |       |

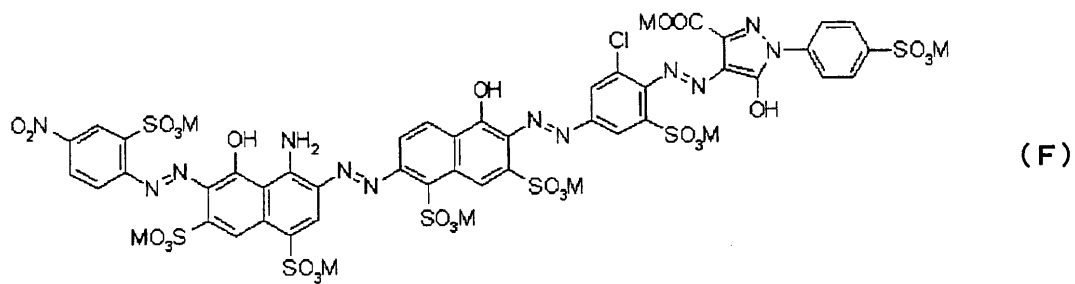
40

【0177】

また、Black染料 2 は、前記式 (Bk-7) で表される化合物の例であって、下記式 (F) 35  
:

【0178】

【化 3 9】



10

【0179】

で表される化合物であり、MはLi又はNaを表す。ただし、全てのMがNaとなることはない。

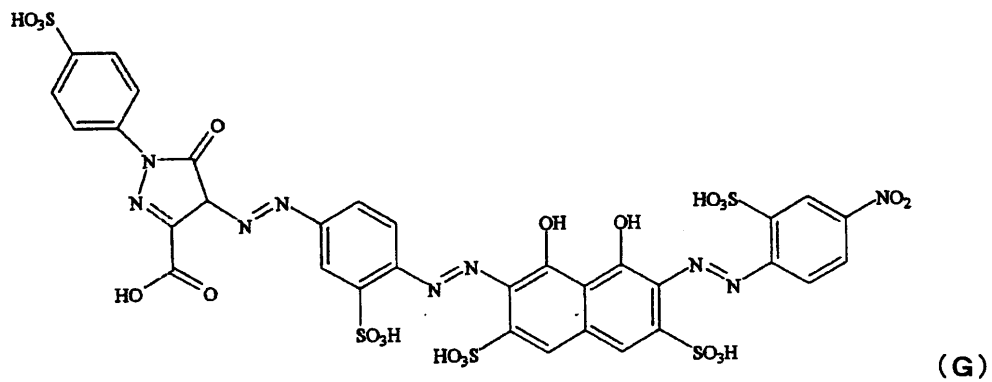
【0180】

さらに、本発明の好適な実施形態に係るBlack染料である前記式(Bk-1)又は(Bk-7)で表される化合物以外のBlack染料として、C. I. フードブラック2(C.I. Food Black 2)と下記式(G)で表されるBlack染料3のリチウム塩を用いた。

【0181】

【化 4 0】

20



30

【0182】

次に調製した各インク組成物を用いて表5に示す組み合わせで、実施例1～7、及び比較例1～9の各インクセットを作成した。

【0183】

【表 5】

|      | Cyan | Magenta | Yellow | Black |
|------|------|---------|--------|-------|
| 実施例1 | C-11 | M-11    | Y-11   | —     |
| 実施例2 | C-12 | M-12    | Y-11   | —     |
| 実施例3 | C-11 | M-12    | Y-11   | —     |
| 実施例4 | C-12 | M-11    | Y-11   | —     |
| 実施例5 | C-12 | M-12    | Y-11   | K-11  |
| 実施例6 | C-12 | M-12    | Y-11   | K-12  |
| 実施例7 | C-12 | M-12    | Y-11   | K-13  |
| 比較例1 | C-03 | M-02    | Y-02   | —     |
| 比較例2 | C-12 | M-01    | Y-11   | —     |
| 比較例3 | C-02 | M-12    | Y-11   | —     |
| 比較例4 | C-11 | M-11    | Y-02   | —     |
| 比較例5 | C-01 | M-03    | Y-11   | —     |
| 比較例6 | C-03 | M-11    | Y-02   | —     |
| 比較例7 | C-12 | M-03    | Y-01   | —     |
| 比較例8 | C-12 | M-02    | Y-01   | K-02  |
| 比較例9 | C-12 | M-03    | Y-01   | K-01  |

## 【0184】

インクジェットプリンタPM-A700（登録商標）（商品名、セイコーエプソン株式会社製）を使用し、さらに表5に示したインクセットを用いて、インクジェット専用記録媒体＜写真用紙（光沢）：型番KA420PSK；商品名、セイコーエプソン株式会社製＞にイエロー、マゼンタ、シアン、及びブラック（但し、インクセットがブラックインク組成物を含む場合のみブラックを含む。）からなり、それぞれの色のOD値が0.9～1.1になるように調整されたベタ画像を印刷することによって記録物を作成した。得られた記録物について、以下の耐オゾン性試験を行った。

## 【0185】

〔耐オゾン性試験方法〕

オゾンウェザーメーターOMS-H型（商品名、（株）スガ試験機製）を使用し、24℃、60%RHの条件下、20ppm濃度のオゾンに記録物を曝露した。曝露開始から一定時間経過ごとに、濃度計（Spectrolino（登録商標））（Gretag社製）を使用して、各印刷物に記録されている各色のOD値を測定した。測定条件は、光源をD50とし、さらに視野角を2度とした。さらに、測定は、色毎に、シアンにはRed、マゼンタにはGreen、イエローにはBlueの各フィルターを用い、ブラックについてはフィルターなし、で行った。得られた結果から次式：

$$ROD(\%) = (D/D_0) \times 100$$

(式中、Dは曝露試験後のOD値、 $D_0$ は曝露試験前のOD値を表す。)  
を用いて光学濃度残存率(ROD)を求めた。

#### 【0186】

さらに、上記試験の結果に基づき、下記の判定基準を用いて、記録物に記録された各色の耐オゾン性をA～Fにランク付けた。

#### 【0187】

〔判定基準〕

評価A：RODが30時間経過時まで70%まで減少しない。

評価B：RODが70%まで減少するのが24時間を超え、30時間以下である。

評価C：RODが70%まで減少するのが18時間を超え、24時間以下である。

評価D：RODが70%まで減少するのが12時間を超え、18時間以下である。

評価E：RODが70%まで減少するのが6時間を超え、12時間以下である。

評価F：RODが70%まで減少するのが6時間以下である。

#### 【0188】

本発明においては、オゾンに長時間曝露してもRODの低下が少ない記録物が優れる。  
得られた結果を表6に示した。

#### 【0189】

また、各色の耐オゾン性試験の結果から、以下の判定基準を用い、それぞれのインクセットとしての耐オゾン性のランク付けを行った。

#### 【0190】

〔判定基準〕

評価A：耐オゾン性試験結果が、3色(ブラックを含む場合は4色)について全てAである。

評価B：耐オゾン性試験結果が、3色(ブラックを含む場合は4色)のうち1種以上でBランクのインクが存在する。

評価C：耐オゾン性試験結果が、3色(ブラックを含む場合は4色)のうち1種以上でCランクのインクが存在する。

評価D：耐オゾン性試験結果が、3色(ブラックを含む場合は4色)のうち1種以上でDランクのインクが存在する。

評価E：耐オゾン性試験結果が、3色(ブラックを含む場合は4色)のうち1種以上でEランクのインクが存在する。

評価F：耐オゾン性試験結果が、3色(ブラックを含む場合は4色)のうち1種以上でFランクのインクが存在する。

#### 【0191】

本評価において評価Aが最も優れ、次に評価Bが優れる。得られた結果を表6に「インクセットの耐オゾン性(耐オゾン性)」として示した。

#### 【0192】

さらに、オゾンに曝露したことによって生じた、印刷物の各色間のROD変化の差(バランス)について、インクセットごとに以下の判定基準を用いて各記録物を評価した。

#### 【0193】

〔判定基準〕

評価A：試験開始から30時間後でも、各色のRODの中の最大値と最小値との差(以下、この評価法の説明において単に「RODの差」という。)が15ポイント未満である。

評価B：試験開始から24～30時間経過内に、RODの差が15ポイントになる。

評価C：試験開始から18～24時間経過内に、RODの差が15ポイントになる。

評価D：試験開始から12～18時間経過内に、RODの差が15ポイントになる。

評価E：試験開始から6～12時間経過内に、RODの差が15ポイントになる。

評価F：試験開始から6時間以内に、RODの差が15ポイントになる。

#### 【0194】

本評価においては、RODの差の小さなものが記録物として優れる。表6に「インクセ

10

20

30

40

50

ットの耐オゾン性（色バランス）」として得られた評価結果を示した。

【0195】

【表6】

|      | 単色での耐オゾン性 |         |        |       | インクセットの耐オゾン性 |       |
|------|-----------|---------|--------|-------|--------------|-------|
|      | Cyan      | Magenta | Yellow | Black | 耐オゾン性        | 色バランス |
| 実施例1 | A         | A       | A      | —     | A            | A     |
| 実施例2 | A         | A       | A      | —     | A            | A     |
| 実施例3 | A         | A       | A      | —     | A            | A     |
| 実施例4 | A         | A       | A      | —     | A            | A     |
| 実施例5 | A         | A       | A      | A     | A            | A     |
| 実施例6 | A         | A       | A      | C     | C            | C     |
| 実施例7 | A         | A       | A      | B     | B            | B     |
| 比較例1 | D         | D       | D      | —     | D            | A     |
| 比較例2 | A         | F       | A      | —     | F            | F     |
| 比較例3 | F         | A       | A      | —     | F            | F     |
| 比較例4 | A         | A       | D      | —     | D            | D     |
| 比較例5 | F         | C       | A      | —     | F            | F     |
| 比較例6 | D         | A       | D      | —     | D            | D     |
| 比較例7 | A         | C       | A      | —     | C            | C     |
| 比較例8 | A         | D       | A      | F     | F            | F     |
| 比較例9 | A         | C       | A      | A     | C            | C     |

【0196】

〔蛍光灯耐光性試験方法〕

表5に示したインクセットに対し、耐オゾン性試験に使用した記録物を再作成し、蛍光灯耐光性試験機SFT-III型（商品名、（株）スガ試験機製）を使用し、24℃、60%RHの条件下、照度70,000luxにて記録物を曝露した。曝露開始から一定時間経過ごとに、温度計（Spectrolino（登録商標））（Gretag社製）を使用して各印刷物に記録されている各色のOD値を測定した。測定条件は、光源をD50とし、さらに視野角を2度とした。さらに測定は、色毎に、シアンにはRed、マゼンタにはGreen、イエローにはBlueの各フィルターを用い、ブラックについてはフィルターなし、で行った。得られた結果から次式：

$$ROD(\%) = (D/D_0) \times 100$$

（式中、Dは曝露試験後のOD値、D<sub>0</sub>は曝露試験前のOD値を表す。）

を用いて光学濃度残存率（ROD）を求めた。

【0197】

さらに、上記試験の結果に基づき、下記の判定基準を用いて、記録物に記録された各色の耐光性をA～Fにランク付けた。

【0198】

〔判定基準〕

評価A：RODが30日経過時まで70%まで減少しない。

評価B：RODが70%まで減少するのが25日を超え、30日以下である。

評価C：RODが70%まで減少するのが20日を超え、25日以下である。

評価D：RODが70%まで減少するのが15日を超え、20日以下である。

評価E：RODが70%まで減少するのが10日を超え、15日以下である。

評価F：RODが70%まで減少するのが10日以下である。

【0199】

本発明においては、蛍光灯に長時間曝露してもRODの低下が少ない記録物が優れる。得られた結果を表7に示した。

【0200】

また、各色の蛍光灯耐光性試験の結果から、以下の判定基準を用い、それぞれのインクセットとしての耐光性のランク付けを行った。

【0201】

## 〔判定基準〕

評価A：耐光性試験結果が、3色（ブラックを含む場合は4色）について全てAである。

評価B：耐光性試験結果が、3色（ブラックを含む場合は4色）のうち1種以上でBランクのインクが存在する。

評価C：耐光性試験結果が、3色（ブラックを含む場合は4色）のうち1種以上でCランクのインクが存在する。

評価D：耐光性試験結果が、3色（ブラックを含む場合は4色）のうち1種以上でDランクのインクが存在する。

評価E：耐光性試験結果が、3色（ブラックを含む場合は4色）のうち1種以上でEランクのインクが存在する。

評価F：耐光性試験結果が、3色（ブラックを含む場合は4色）のうち1種以上でFランクのインクが存在する。

## 【0202】

本評価において評価Aが最も優れ、次に評価Bが優れる。得られた結果を表7に「インクセットの耐光性（耐光性）」として示した。

## 【0203】

さらに、蛍光灯に曝露したことによって生じた、印刷物の各色間のROD変化の差（バランス）について、インクセットごとに以下の判定基準を用いて各記録物を評価した。

## 【0204】

## 〔判定基準〕

評価A：試験開始から30日後でも、各色のRODの中の最大値と最小値との差（以下、この評価法の説明において単に「RODの差」という。）が15ポイント未満である。

評価B：試験開始から25～30日経過内に、RODの差が15ポイントになる。

評価C：試験開始から20～25日経過内に、RODの差が15ポイントになる。

評価D：試験開始から15～20日経過内に、RODの差が15ポイントになる。

評価E：試験開始から10～15日経過内に、RODの差が15ポイントになる。

評価F：試験開始から10日以内に、RODの差が15ポイントになる。

## 【0205】

本評価においては、RODの差の小さなものが記録物として優れる。表7に「インクセットの耐光性（色バランス）」として得られた評価結果を示した。

## 【0206】

## 【表7】

|      | 単色での耐光性 |         |        |       | インクセットの耐光性 |       |
|------|---------|---------|--------|-------|------------|-------|
|      | Cyan    | Magenta | Yellow | Black | 耐光性        | 色バランス |
| 実施例1 | A       | B       | A      | —     | B          | B     |
| 実施例2 | A       | A       | A      | —     | A          | A     |
| 実施例3 | A       | A       | A      | —     | A          | A     |
| 実施例4 | A       | B       | A      | —     | B          | B     |
| 実施例5 | A       | A       | A      | A     | A          | A     |
| 実施例6 | A       | A       | A      | A     | A          | A     |
| 実施例7 | A       | A       | A      | A     | A          | A     |
| 比較例1 | F       | F       | F      | —     | F          | A     |
| 比較例2 | A       | F       | A      | —     | F          | F     |
| 比較例3 | A       | A       | A      | —     | A          | A     |
| 比較例4 | A       | B       | F      | —     | F          | F     |
| 比較例5 | A       | E       | A      | —     | E          | C     |
| 比較例6 | F       | A       | F      | —     | F          | F     |
| 比較例7 | A       | E       | C      | —     | E          | C     |
| 比較例8 | A       | F       | C      | E     | F          | D     |
| 比較例9 | A       | E       | C      | A     | E          | C     |

## 【0207】

## 〔耐湿性評価〕

実施例1～7及び比較例1～9のインクセットについて、各インク、Cyan、Magenta、Yellow、Black（但し、インクセットがブラックインク組成物を含む場合のみブラックを含む）の色の文字、及び白抜き文字（各色のベタ画像に、白抜きで文字を形成したもの）を、インクジェット専用記録媒体＜写真用紙（光沢）：型番KA420PSK；商品名、セイコーエプソン株式会社製＞に印刷し、24℃、50％RH環境下で24時間乾燥した。次いで、これらを光の当たらない40℃、85％RHの環境下に静置した。この環境で7日間静置後、文字及び白抜き文字の滲みの程度を目視により観察し、以下の判定基準に基づいて評価を行なった。

## 【0208】

## 〔判定基準〕

評価A：着色剤の滲み出しが全く観察されない。

評価B：着色剤の滲み出しが殆ど観察されない。

評価C：着色剤の滲み出しが若干あり、文字の輪郭がやや崩れている。

評価D：着色剤の滲み出しが観察され、文字の輪郭が崩れている。

評価E：着色剤の滲み出しが観察され、文字太りがあり、白抜き文字が全体に染まっている。

評価F：着色剤の滲み出しが顕著に観察され、文字及び白抜き文字が判読不明。

## 【0209】

得られた結果を表8に「耐湿性」として示した。

## 【0210】

## 【表8】

|      | 単色での耐湿性 |         |        |       | インクセットの耐湿性 |
|------|---------|---------|--------|-------|------------|
|      | Cyan    | Magenta | Yellow | Black |            |
| 実施例1 | A       | A       | A      | —     | A          |
| 実施例2 | A       | A       | A      | —     | A          |
| 実施例3 | A       | A       | A      | —     | A          |
| 実施例4 | A       | A       | A      | —     | A          |
| 実施例5 | A       | A       | A      | A     | A          |
| 実施例6 | A       | A       | A      | A     | A          |
| 実施例7 | A       | A       | A      | A     | A          |
| 比較例1 | F       | F       | E      | —     | F          |
| 比較例2 | A       | A       | A      | —     | A          |
| 比較例3 | A       | A       | A      | —     | A          |
| 比較例4 | A       | A       | F      | —     | F          |
| 比較例5 | A       | E       | A      | —     | D          |
| 比較例6 | F       | A       | F      | —     | E          |
| 比較例7 | A       | E       | D      | —     | D          |
| 比較例8 | A       | F       | D      | E     | F          |
| 比較例9 | A       | E       | D      | D     | D          |

## 【0211】

## 〔短時間乾燥耐性評価〕

実施例1～7及び比較例1～9のインクセットについて、各インク、Cyan、Magenta、Yellow、Blackの色の文字、及び白抜き文字（各色のベタ画像に、白抜きで文字を形成したもの）を、インクジェット専用記録媒体＜写真用紙（光沢）：型番KA420PSK；商品名、セイコーエプソン株式会社製＞に印刷した。この印刷サンプルに対し、印刷直後に、印刷していないインクジェット専用記録媒体＜写真用紙（光沢）：型番KA420PSK；商品名、セイコーエプソン株式会社製＞を上から被せ、さらに200gの錘を乗せ、24℃60％RH環境下で24時間放置した。放置後、被せた用紙を取り除き、文字及び白抜き文字の滲みの程度を目視により観察し、以下の判定基準に基づいて評価を行った。

## 【0212】

## [判定基準]

評価A：着色剤の滲み出しが全く観察されない。

評価B：着色剤の滲み出しが殆ど観察されない。

評価C：着色剤の滲み出しが若干あり、文字の輪郭がやや崩れている。

評価D：着色剤の滲み出しが観察され、文字の輪郭が崩れている。

評価E：着色剤の滲み出しが観察され、文字太りがあり、白抜き文字が全体に染まっている。

評価F：着色剤の滲み出しが顕著に観察され、文字及び白抜き文字が判読不明。  
得られた結果を表9に「短時間乾燥耐性」として示した。

【0213】

10

【表9】

|      | 単色での短時間乾燥耐性 |         |        |       | インクセットの短時間乾燥耐性 |
|------|-------------|---------|--------|-------|----------------|
|      | Cyan        | Magenta | Yellow | Black |                |
| 実施例1 | A           | A       | A      | —     | A              |
| 実施例2 | A           | A       | A      | —     | A              |
| 実施例3 | A           | A       | A      | —     | A              |
| 実施例4 | A           | A       | A      | —     | A              |
| 実施例5 | A           | A       | A      | A     | A              |
| 実施例6 | A           | A       | A      | A     | A              |
| 実施例7 | A           | A       | A      | A     | A              |
| 比較例1 | F           | F       | E      | —     | F              |
| 比較例2 | A           | A       | A      | —     | A              |
| 比較例3 | A           | A       | A      | —     | A              |
| 比較例4 | A           | A       | F      | —     | F              |
| 比較例5 | A           | E       | A      | —     | D              |
| 比較例6 | F           | A       | F      | —     | E              |
| 比較例7 | A           | E       | D      | —     | D              |
| 比較例8 | A           | F       | D      | E     | F              |
| 比較例9 | A           | E       | D      | D     | D              |

20

【0214】

上記で得られた耐オゾン性・耐光性・耐湿性・短時間乾燥耐性の4種6項目の評価に関して、表10に結果を再掲載すると共に、総合特性に関するランク付けを行った。

30

【0215】

【表10】

|      | インクセットの耐オゾン性 |       | インクセットの耐光性 |       | インクセットの耐湿性 | インクセットの短時間乾燥耐 | 総合 |
|------|--------------|-------|------------|-------|------------|---------------|----|
|      | 耐オゾン         | 色バランス | 耐光性        | 色バランス |            |               |    |
| 実施例1 | A            | A     | B          | B     | A          | A             | A  |
| 実施例2 | A            | A     | A          | A     | A          | A             | A  |
| 実施例3 | A            | A     | A          | A     | A          | A             | A  |
| 実施例4 | A            | A     | B          | B     | A          | A             | A  |
| 実施例5 | A            | A     | A          | A     | A          | A             | A  |
| 実施例6 | C            | C     | A          | A     | A          | A             | A  |
| 実施例7 | B            | B     | A          | A     | A          | A             | A  |
| 比較例1 | D            | A     | F          | A     | F          | F             | E  |
| 比較例2 | F            | F     | F          | F     | A          | A             | E  |
| 比較例3 | F            | F     | A          | A     | A          | A             | C  |
| 比較例4 | D            | D     | F          | F     | F          | F             | F  |
| 比較例5 | F            | F     | E          | C     | D          | D             | E  |
| 比較例6 | D            | D     | F          | F     | E          | E             | F  |
| 比較例7 | C            | C     | E          | C     | D          | D             | D  |
| 比較例8 | F            | F     | F          | D     | F          | F             | F  |
| 比較例9 | C            | C     | E          | C     | D          | D             | D  |

40

【0216】

総合特性に関しては、A～Fのランク付けを行っており、評価Aが最も優れ、次に評価Bが優れる。そして、評価Fが最も低い特性である。

50

【産業上の利用可能性】

【0217】

本発明は、耐光性や耐オゾン性について実用的なレベルを維持しつつ、耐湿性及び短時間乾燥性が良好な画像を記録媒体上に記録することが可能なインクセット、インクカートリッジ、インクジェット記録方法及び記録物として、産業上の利用可能性を有する。

---

フロントページの続き

(72)発明者 福本 浩  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

審査官 中野 孝一

(56)参考文献 国際公開第2006/075706 (WO, A1)  
特開2006-057076 (JP, A)  
国際公開第2006/082669 (WO, A1)  
特開2005-336376 (JP, A)  
特開2005-264091 (JP, A)  
特開2007-138124 (JP, A)  
特開2008-031261 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09D11/00-11/20、  
CAplus (STN)、  
REGISTRY (STN)