(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3687795号
(P3687795)
(45)発行日　平成17年8月24日(2005.8.24)　(24)登録日　平成17年6月17日(2005.6.17)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C09D 11/00　C09D 11/00

請求項の数 3　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願平5-280172
(22)出願日　平成5年10月12日(1993.10.12)
(65)公開番号　特開平7-109429
(43)公開日　平成7年4月25日(1995.4.25)
審査請求日　平成12年7月5日(2000.7.5)
審判番号　不服2003-17706(P2003-17706/J1)
審判請求日　平成15年9月11日(2003.9.11)

(73)特許権者　000006747
株式会社リコー
東京都大田区中馬込１丁目３番６号
(74)代理人　100107515
弁理士　廣田　浩一
(72)発明者　永井　希世文
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内
(72)発明者　小西　昭子
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内
(72)発明者　三好　康雄
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】インクジェット記録用水性インク

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

少なくとも着色剤および界面活性剤を含有する水性インクであってその動的表面張力が５０ｍＮ／ｍ以下を有し、上記着色剤が水溶性染料であり、該水溶性染料の遊離酸型が下記構造式（Ａ－１）～（Ａ－７）で示される少なくとも１つであると共にその対イオンがナトリウム、リチウム、下記一般式（Ｉ）で示される第４級アンモニウム、第４級ホスホニウムおよびアルカノールアミンから選択された少なくとも一つであり、上記界面活性剤が下記一般式（ＩＩ）で示されるポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩または下記一般式（ＩＩＩ）で示されるジアルキルスルホコハク酸塩から選択された少なくとも一つであることを特徴とするインクジェット記録用水性インク。

【化１】

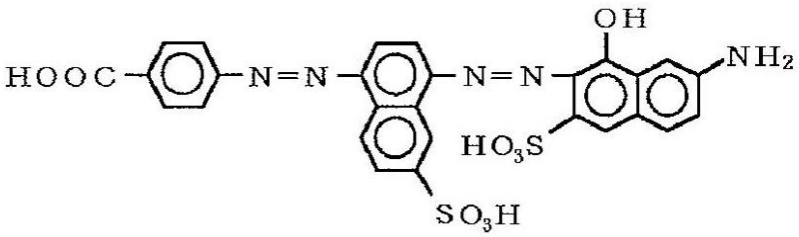


・・・（Ｉ）

（式中、Ｘは窒素またはリン、R_1～R_4は炭素数１～４のアルキル基、ヒドロキシアルキル基またはハロゲン化アルキル基を表す。）

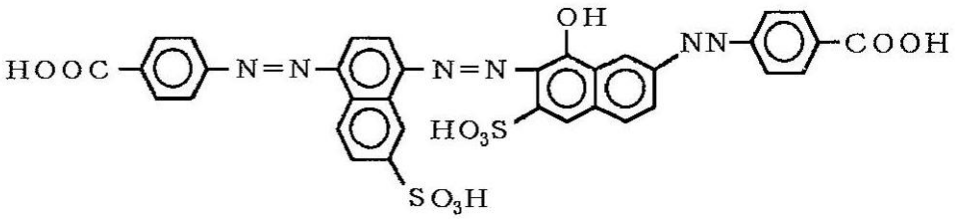
【化２】

(A－1)



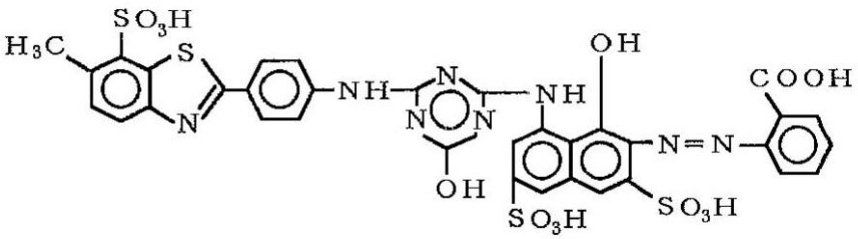
【化３】

(A－2)



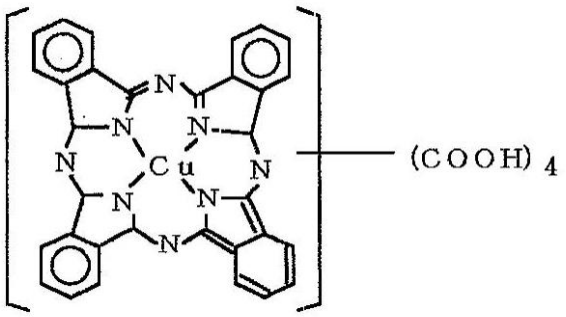
【化４】

(A－3)



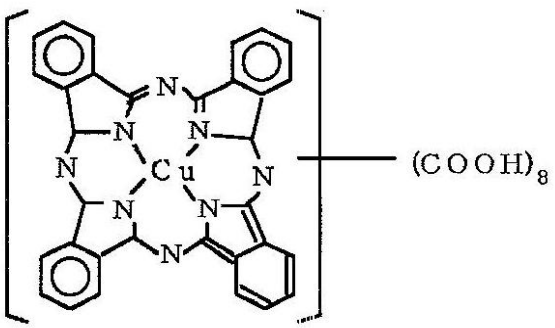
【化５】

(A－4)



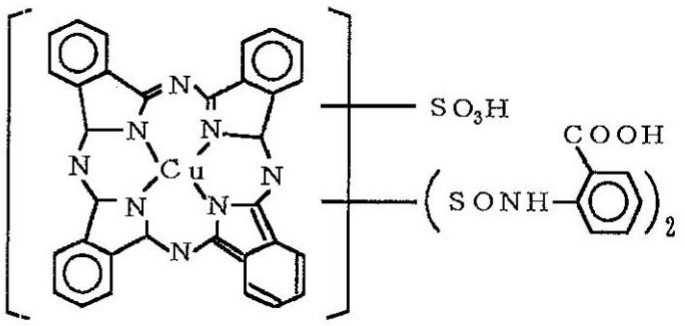
【化６】

(A－5)



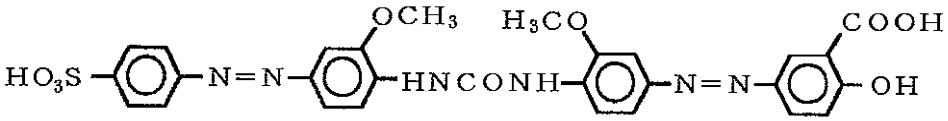
【化７】

(A－6)



【化８】

(A－7)



$R_5-O-(CH_2CH_2O)_mCH_2COOM$ ・・・（ＩＩ）

（式中、R_5は炭素数６～１４は分岐してもよいアルキル基、ｍは３～１２の整数を、Ｍはアルカリ金属イオン、第４級アンモニウム、第４級ホスホニウムまたはアルカノールアミンを表す。）



・・・（ＩＩＩ）

（式中、R_6は炭素数５～７の分岐したアルキル基、Ｍはアルカリ金属イオン、第４級アンモニウム、第４級ホスホニウムまたはアルカノールアミンを表す。）

【請求項２】

水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、上記一般式（Ｉ）で示される第４級アンモニウム、第４級ホスホニウムおよびアルカノールアミンの各水酸化物の中から選択された少なくとも一つを添加し、ｐＨ６以上に調整したことを特徴とする請求項１に記載のインクジェット記録用水性インク。

【請求項３】

上記請求項１～２のインクジェット記録用水性インクを用い、該インクを微細な吐出口より吐出させて液滴化させ、ステキヒトサイズ度が３秒以上の被記録体にカラー画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明はインクジェット記録用、殊に、普通紙に対するカラー印字に適した水性インクに関する。

【０００２】

【従来の技術】

インクジェットプリンターは、低騒音、低ランニングコストといった利点を有することから、近年、急速に普及し、いわゆる普通紙にも印字が可能なカラープリンターが市場に投入されるようになった。しかしながら、画像の色再現性、耐水性、耐光性、乾燥性、にじみ、吐出の信頼性等の諸特性を全て満足させることは困難である。殊にカラープリンターの場合は、イエロー、マゼンタ、シアンの単色印字部で画像劣化が無くてもレッド、グリーン、ブルーの２色重ね部分で画質の劣化が発生しやすい。

【０００３】

特に定着装置を用いないで乾燥を行う場合、特開昭５５－２９５４６号公報のように紙の浸透性を高めることにより乾燥性を向上させると紙によって著しくにじみが発生する。
また、特公昭６０－２３７９３号公報には界面活性剤としてジアルキルスルホコハク酸が乾燥性を向上させ、画質劣化が少ないと記載されているが、紙による画素径が著しく異なり画像濃度の低下も著しく、また、アルカリ側で活性剤が分解し保存時に活性効果が無くなるといった欠点がある。
さらに、特開昭５８－６７５２号公報によればアセチレン結合を有するエチレンオキサイド付加体を含有させることにより浸透性を向上させ、これによりにじみの少ない速乾性のインクが得られるとされるが、染料により、例えばＤＢＫ１６８等の直接染料とは疎水性相互作用により乾燥速度が向上しない。
さらにまた、特開昭５６－５７８６２号公報には強塩基性物質を添加したインクが開示されているが、ロジンサイズされた酸性紙では効果があるもののアルキルケテンダイマーやアルケニルスルホコハク酸をサイズ剤とした紙には効果がない。
その他特開平１－２０３４８３号公報には多価アルコール誘導体およびペクチンを含有させた記録液が開示されている。これは増粘剤としてペクチンを添加しにじみを防止するものであるが、ペクチンは水酸基を親水基とする非イオン性であるため印字休止後の吐出安定性に欠けるという欠点がある。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上述したような従来技術の有する欠点がなく、乾燥性に優れ、かつ、にじみが少なく、しかも保存安定性および耐水性をも向上し、特にインクジェット記録による普通紙へのカラー印字に好適な水性インクを提供するを目的とするものである。

【０００５】

本発明によれば、第一に、少なくとも着色剤および界面活性剤を含有する水性インクであってその動的表面張力が５０ｍＮ／ｍ以下を有し、上記着色剤が水溶性染料であり、該水溶性染料の遊離酸型が前記構造式（Ａ－１）～（Ａ－７）で示される少なくとも１つであると共にその対イオンがナトリウム、リチウム、下記一般式（Ｉ）で示される第４級アンモニウム、第４級ホスホニウムおよびアルカノールアミンから選択された少なくとも一つであり、上記界面活性剤が下記一般式（ＩＩ）で示されるポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩または下記一般式（ＩＩＩ）で示されるジアルキルスルホコハク酸塩から選択された少なくとも一つであることを特徴とするインクジェット記録用水性インクが提供される。

【化１】

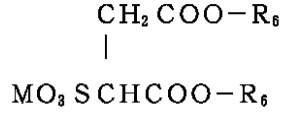


・・・（I）

（式中、Ｘは窒素またはリン、R_1～R_4は炭素数１～４のアルキル基、ヒドロキシアルキル基またはハロゲン化アルキル基を表す。）

$R_5-O-(CH_2CH_2O)_mCH_2COOM$　・・・（ＩＩ）

〔式中、R_5は炭素数６～１４は分岐してもよいアルキル基、ｍは３～１２の整数を、Ｍはアルカリ金属イオン（好ましくは、ナトリウムイオン、リチウムイオンである）、第４級アンモニウム、第４級ホスホニウムまたはアルカノールアミンを表す。〕



・・・（III）

〔式中、R_6は炭素数５～７の分岐したアルキル基、Ｍはアルカリ金属イオン（好ましく

は、ナトリウムイオン、リチウムイオンである）、第４級アンモニウム、第４級ホスホニウムまたはアルカノールアミンを表す。〕

【０００７】

また、本発明によれば、第二に、上記第一の水性インクにおいて、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、上記一般式（Ｉ）で示される第４級アンモニウム、第４級ホスホニウムおよびアルカノールアミンの各水酸化物の中から選択された少なくとも一つを添加し、ｐＨ６以上に調整したことを特徴とするインクジェット記録用水性インクが提供される。

さらに、第三に、上記第一ないし第二の水性インクを用い、該インクを微細な吐出口より吐出させて液滴化させ、ステキヒトサイズ度が３秒以上の被記録体にカラー画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法が提供される。

【０００８】

本発明の水性インクは、着色剤として、ｐＨ４以下で水難溶性となる少なくとも一つのカルボン酸塩基を有する水溶性染料を用いることにより画像劣化が極めて少なく、また、耐水性の高い水性インクが得られる。これは紙面より供給されるプロトンにより染料が析出もしくはインクが増粘するため、にじみが少なくなるものと推定される。また、前記一般式（ＩＩ）で示されるポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩あるいは前記一般式（ＩＩＩ）で示される炭素数５～７の分岐したアルキル鎖を有するジアルキルスルホコハク酸を添加することにより動的表面張力を５０ｍＮ／ｍ以下に低下させ、インクと紙表面との濡れ性を向上し、紙への滲透速度を高めることができる。さらに、上記染料および前記一般式（ＩＩ）または前記一般式（ＩＩＩ）の界面活性剤の対イオンとしてリチウムイオンおよび前記一般式（Ｉ）で示される第４級アンモニウム、第４級ホスホニウムを用いることにより、インクに対し優れた溶解安定性を与える。

【０００９】

本発明の水性インクはｐＨを６以上とすることにより保存安定性が高められる。また、オフィスで使用されるコピー用紙や用箋等はｐＨが５～６のものが多く、これらの記録紙（被記録体）にインクを３０～６０μｍの微細な吐出口より吐出し、重量が３０～１６０ｎｇの液滴として６～２０ｍ／ｓで飛翔させ、ステキヒトサイズ度が３秒以上、いわゆる普通紙に記録することにより高画質、高解像度の記録画像を形成する記録方法が得られる。ただし、ｐＨが９以上では保存時に前記一般式（ＩＩＩ）の界面活性剤では分解による物性変化が起こりやすいため、一般式（ＩＩＩ）の界面活性剤を用いる場合はｐＨを６～９とすることが好ましい。

【００１０】

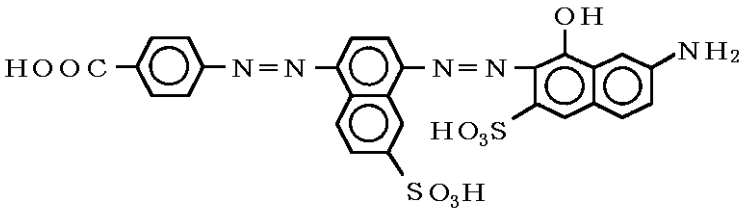
また、前記一般式（ＩＩ）や（ＩＩＩ）の界面活性剤の添加量は、０．０５～１０重量％の間でプリンターシステムにより要求されるインク特性に対し所望の浸透性を与えることが可能である。添加量が０．０５重量％より少ない場合は２色重ね部の境界でのにじみが発生する。また、添加量が１０重量％より多い場合は化合物自体が低温で析出したり、染料の析出等も発生するなどの信頼性が悪化する。

以下に本発明で使用されるｐＨ４以下で水難溶性となるカルボン酸塩基を少なくとも一つ有する水溶性染料の例を遊離酸型で具体例に示す。

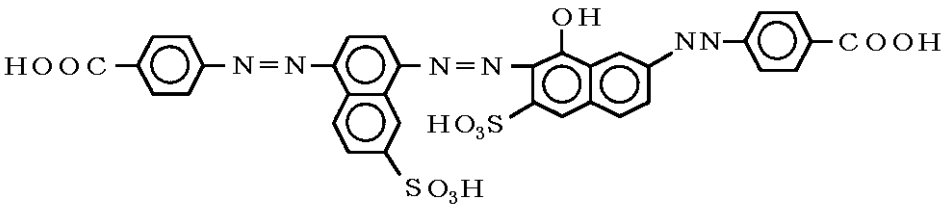
【００１１】

【表１－（１）】

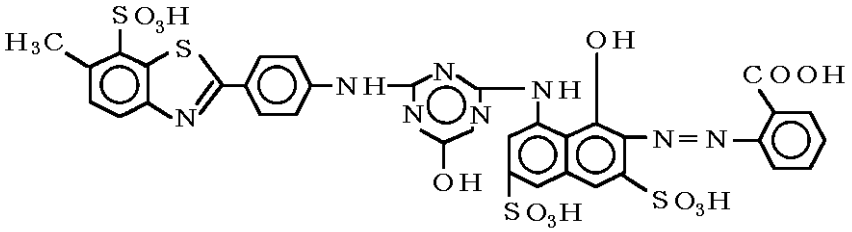
(A－1)



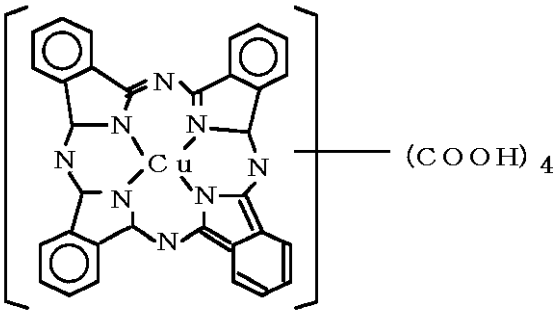
(A－2)



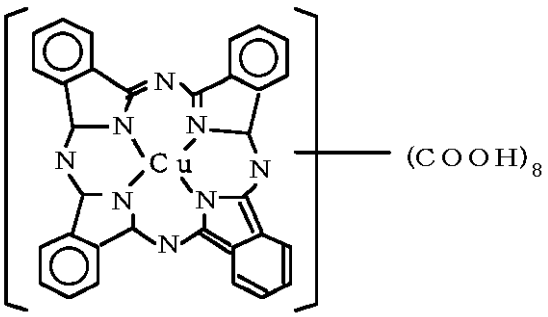
(A－3)



(A－4)



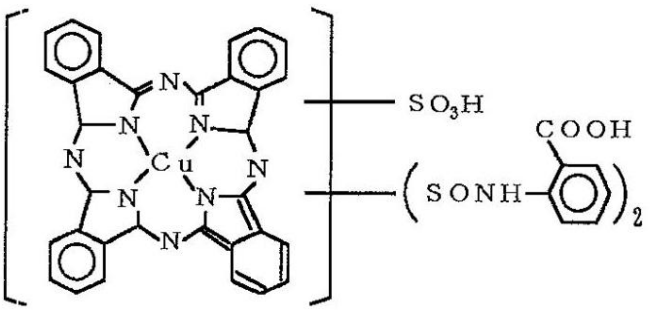
(A－5)



【００１２】

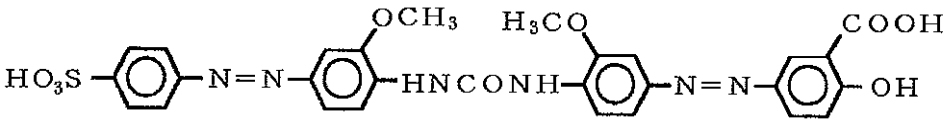
【表１－（２）】

(A－6)



【化８】

(A－7)



【００１３】

次に本発明で使用される一般式（ＩＩ）または一般式（ＩＩＩ）で示される界面活性剤の具体例を遊離酸型で示す。

(ＩＩ－1) $CH_3(CH_2)_{12}O(CH_2CH_2O)_3CH_2COOH$

(ＩＩ－2) $CH_3(CH_2)_{12}O(CH_2CH_2O)_4CH_2COOH$

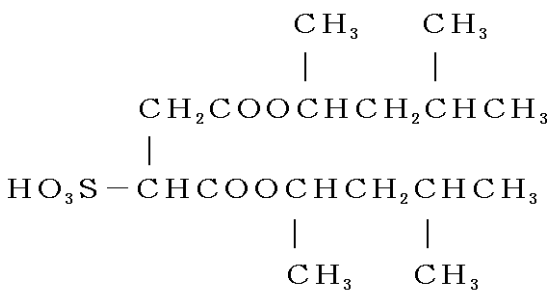
(ＩＩ－3) $CH_3(CH_2)_{12}O(CH_2CH_2O)_5CH_2COOH$

(ＩＩ－4) $CH_3(CH_2)_{12}O(CH_2CH_2O)_6CH_2COOH$

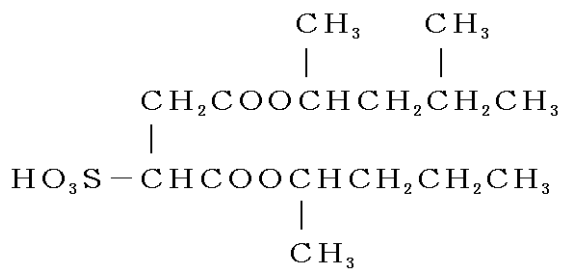
(ＩＩ－5) $CH_3(CH_2)_{11}CHO(CH_2CH_2O)_6CH_2COOH$, CH_3

(ＩＩ－6) $CH_3(CH_2)_6$, $CHO(CH_2CH_2O)_3CH_2COOH$, $CH_3(CH_2)_5$

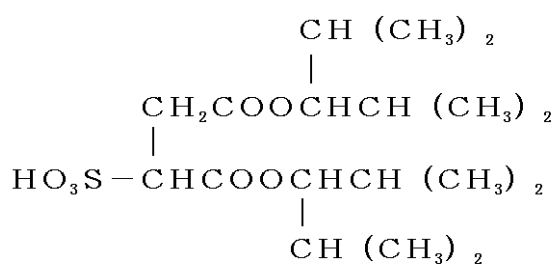
(ＩＩＩ－1)



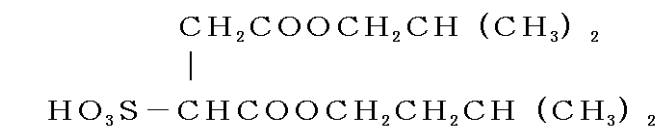
(ＩＩＩ－2)



(ＩＩＩ－3)



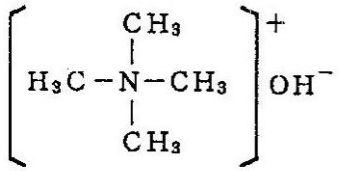
(ＩＩＩ－4)



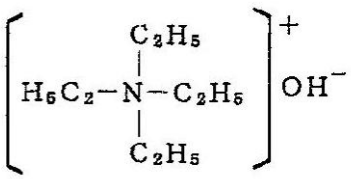
次に本発明で使用される一般式（Ｉ）で示される第４級アンモニウム、第４級ホスホニウムおよびアルカノールアミンの陽イオンについては以下に示す水酸化，物を添加することにより行われる。

【００１４】

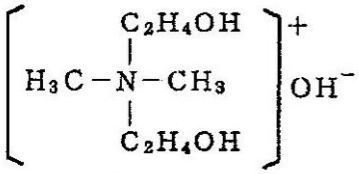
【表２】



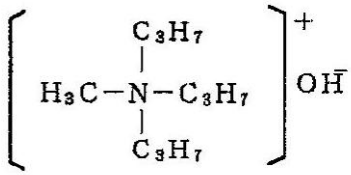
(Ｉ－1)



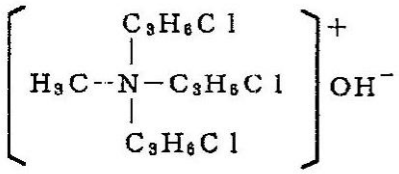
(Ｉ－2)



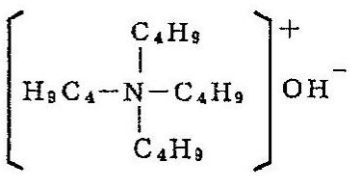
(Ｉ－3)



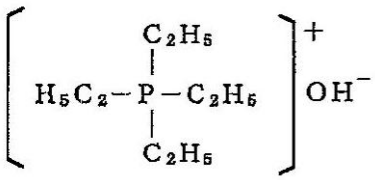
(Ｉ－4)



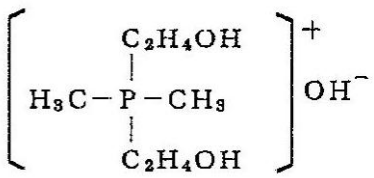
(Ｉ－5)



(Ｉ－6)



(Ｉ－7)



(Ｉ－8)

【００１５】

本発明において上記染料および界面活性剤の対イオンは、上記した対イオン単独で使用するのみでなく、他のアルカリイオンと混合して使用することももちろん可能である。上記した対イオンの添加量としては上記染料または界面活性剤のモル数に対して３０％以上、好ましくは５０％以上となるようにする。

本発明の水性インクは水を媒体として使用するものであるが、インクを所望の物性にするため、あるいはインクの乾燥を防止するため、あるいはまた、化合物の安定性を向上させるため等から下記する水溶性有機溶媒を使用することができる。

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、ポリプロピレングリコール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、グリセロール、１，２，６－ヘキサントリオール、１，２，４－ブタントリオール、１，２，３－ブタントリオール、ペトリオール等の多価アルコール類、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エチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレング

リコールモノエチルエーテル等の多価アルコールアルキルエーテル類、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等の多価アルコールアリールエーテル類、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－ヒドロキシエチル－２－ピロリドン、１，３－ジメチルイミダゾリジノン、ε－カプロラクタム、γ－ブチロラクトン等の含窒素複素環化合物、ホルムアミド、Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド等のアミド類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジエタノール等の含硫黄化合物類、プロピレンカーボネート、炭酸エチレン等である。これらの溶媒は、水とともに単独もしくは複数混合して用いられる。

【００１６】

これらの中でも好ましいものは、ジエチレングリコール、チオジエタノール、ポリエチレングリコール２００～６００、トリエチレングリコール、グリセロール、１，２，６－ヘキサントリオール、１，２，４－ブタントリオール、ペトリオール、１，５－ペンタジオール、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－ヒドロキシエチルピロリドン等である。これらを用いることにより本化合物の高い溶解性と水分蒸発による噴射特性の不良防止に対して優れた効果を有する。

【００１７】

また、本発明において、一般式（ＩＩ）または一般式（ＩＩＩ）で示される界面活性剤以外にも表面張力を調整するために添加される浸透剤として、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、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ブチルエーテル、テトラエチレングリコールクロロフェニルエーテル等の多価アルコールのアルキルおよびアリールエーテル類、フッ素系界面活性剤、エタノール、２－プロパノール等の低級アルコール類が挙げられる。中でもジエチレングリコールモノブチルエーテルは好ましい。

【００１８】

本発明の水性インクにおける動的表面張力は、紙への浸透性を示す指標であり、特に表面が形成されて１秒以下の短い時間での動的表面張力を示し、飽和時間で測定される静的表面張力とは異なる。測定法としては特開昭６３－３１２３７号公報記載の方法など１秒以下の動的表面張力を測定できるものであればどんな方法でも使用できるが、本発明においてＷｉｌｈｅｌｍｙ式の吊り板式表面張力計を用いて測定した。動的表面張力の値は５０ｍＮ／ｍ以下、より好ましくは４０ｍＮ／ｍ以下とすると優れた乾燥性が得られる。

【００１９】

本発明で使用される着色剤は上記ｐＨ４以下で水難溶性となるカルボン酸塩基を有する染料単独だけでなく、その他の染料もこれと混合して使用することができる。それら混合使用される染料としては、カラーインデックスにおいて酸性染料、直接染料、塩基性染料、反応性染料、食用染料に分類される染料で耐水、耐光性のものが用いられる。これらの染料を以下に例示する。

＜酸性染料および食用染料＞

Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー　１７、２３、４２、４４、７９、１４２

Ｃ．Ｉ．アシッドレッド　１、８、１３、１４、１８、２６、２７、３５、３７、４２、５２、８２、８７、８９、９２、９７、１０６、１１１、１１４、１１５、１３４、１８６、２４９、２５４、２８９

Ｃ．Ｉ．アシッドブルー　９、２９、４５、９２、２４９

Ｃ．Ｉ．アシッドブラック　１、２、７、２４、２６、９４

Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー　３、４

Ｃ．Ｉ．フードレッド　７、９、１４

Ｃ．Ｉ．フードブラック　１、２

＜直接染料として＞

Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー　１、１２、２４、２６、３３、４４、５０、１２０、１３２、１４２、１４４、８６
Ｃ．Ｉ．ダイレクトレッド　１、４、９、１３、１７、２０、２８、３１、３９、８０、８１、８３、８９、２２５、２２７
Ｃ．Ｉ．ダイレクトオレンジ　２６、２９、６２、１０２
Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー　１、２、６、１５、２２、２５、７１、７６、７９、８６、８７、９０、９８、１６３、１６５、１９９、２０２
Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック　１９、２２、３２、３８、５１、５６、７１、７４、７５、７７、１５４、１６８、１７１
＜塩基性染料として＞
Ｃ．Ｉ．ベーシックイエロー　１、２、１１、１３、１４、１５、１９、２１、２３、２４、２５、２８、２９、３２、３６、４０、４１、４５、４９、５１、５３、６３、６４、６５、６７、７０、７３、７７、８７、９１
Ｃ．Ｉ．ベーシックレッド　２、１２、１３、１４、１５、１８、２２、２３、２４、２７、２９、３５、３６、３８、３９、４６、４９、５１、５２、５４、５９、６８、６９、７０、７３、７８、８２、１０２、１０４、１０９、１１２
Ｃ．Ｉ．ベーシックブルー　１、３、５、７、９、２１、２２、２６、３５、４１、４５、４７、５４、６２、６５、６６、６７、６９、７５、７７、７８、８９、９２、９３、１０５、１１７、１２０、１２２、１２４、１２９、１３７、１４１、１４７、１５５
Ｃ．Ｉ．ベーシックブラック　２、８
＜反応性染料として＞
Ｃ．Ｉ．リアクティブブラック　３、４、７、１１、１２、１７
Ｃ．Ｉ．リアクティブイエロー　１、５、１１、１３、１４、２０、２１、２２、２５、４０、４７、５１、５５、６５、６７
Ｃ．Ｉ．リアクティブレッド　１、１４、１７、２５、２６、３２、３７、４４、４６、５５、６０、６６、７４、７９、９６、９７
Ｃ．Ｉ．リアクティブブルー　１、２、７、１４、１５、２３、３２、３５、３８、４１、６３、８０、９５
上記染料のうち、特に酸性染料および直接染料が好ましく用いられる。

【００２０】

顔料は、有機顔料としてアゾ系、フタロシアニン系、アントラキノン系、キナクリドン系、ジオキサジン系、インジゴ系、チオインジゴ系、ペリレン系、イソインドレノン系、アニリンブラック、アゾメチン系、ローダミンＢレーキ顔料、カーボンブラック等が挙げられ、無機顔料としては酸化鉄、酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、バリウムイエロー、紺青、カドミウムレッド、クロムイエロー、金属粉が挙げられる。

【００２１】

顔料分散剤としては、親水性高分子として、天然系ではアラビアガム、トラガンガム、グーアガム、カラヤガム、ローカストビーンガム、アラビノガラクトン、ペクチン、クインスシードデンプン等の植物性高分子、アルギン酸、カラギーナン、寒天等の海藻系高分子、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、コラーゲン等の動物系高分子、キサンテンガム、デキストラン等の微生物系高分子、半合成系では、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の繊維系高分子、デンプングリコール酸ナトリウム、デンプンリン酸エステルナトリウム等のデンプン系高分子、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等の海藻系高分子、純合成系では、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル等のビニル系高分子、非架橋ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸およびそのアルカリ金属塩、水溶性スチレンアクリル樹脂等のアクリル系樹脂、水溶性スチレンマレイン酸樹脂、水溶性ビニルナフタレンアクリル樹脂、水溶性ビニルナフタレンマレイン酸樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、β－ナフタレ

ンスルホン酸ホルマリン縮合物のアルカリ金属塩、４級アンモニウムやアミノ基等のカチオン性官能基の塩を側鎖に有する高分子化合物、セラック等の天然高分子化合物等が挙げられる。

【００２２】

本発明の水性インクは、上記必須染料以外の着色剤、溶媒の他に従来より知られている添加剤を加えることができる。

例えば、防腐防黴剤としてデヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、２－ピリジンチオール－１－オキサイドナトリウム、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等が使用できる。

【００２３】

ｐＨ調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさずにｐＨを７以上に調整できるものであれば任意の物質を使用することができる。

例えば、ジエタノールアミン、トリエチノールアミン等のアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属元素の水酸化物、水酸化アンモニウム、第４級アンモニウム水酸化物、第４級ホスホニウム水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩等が挙げられる。

【００２４】

キレート試薬としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウム等がある。

防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオジグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト等がある。

その他、水溶性紫外線吸収剤、水溶性赤外線吸収剤、界面活性剤を添加することができる。

【００２５】

【実施例】

以下に実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明する。なお、以下で示す「％」は重量基準である。

【００２６】

実施例１

下記処方の組成物を６０℃で攪拌溶解し、室温にて放冷後、ｐＨが８．５になるように水酸化リチウム１０％水溶液にて調整し、これを０．２２μｍのテフロンフィルターにて濾過しブラックインク１を作製した。

上記（Ａ－１）の染料	１．２％
ＤＢＫ１６８	１．３％
グリセロール	５％
Ｎ－ヒドロキシエチルピロリドン	５％
上記（ＩＩ－１）の界面活性剤	０．８％
デヒドロ酢酸ナトリウム	０．２％
イオン交換水	残量

【００２７】

実施例２

下記組成物を用い、水酸化ナトリウムでｐＨを８．８に調整した以外は実施例１と同様にしてマゼンタインク１を作製した。

上記（Ａ－３）の染料	３％
１，２，６－ヘキサントリオール	８％
１，５－ペンタンジオール	８％
上記（ＩＩＩ－１）の界面活性剤	１．２％
上記（Ｉ－１）の２５％水溶液	０．８％

２－ピリジンチオール－１－オキサイドナトリウム	０．２％
イオン交換水	残量

【００２８】

実施例３

下記組成物を用い、ｐＨを水酸化ナトリウムで８．５に調整した以外は実施例１と同様にしてシアンインク１を作製した。

上記（Ａ－４）の染料	１％
Ｃ．Ｉ．アシッドブルー２４９	１．２％
Ｎ－メチル－２－ピロリドン	５％
グリセロール	２％
プロピレングリコールモノブチルエーテル	２％
上記（ＩＩ－４）の界面活性剤	０．５％
上記（Ｉ－３）の２５％水溶液	０．２％
デヒドロ酢酸ナトリウム	０．２％
イオン交換水	残量

【００２９】

実施例４

下記組成物を用い、水酸化リチウムでｐＨを７．５に調整した以外は実施例１と同様にしてイエローインク１を作製した。

上記（Ａ－７）の染料	２％
エチレングリコール	５％
グリセロール	５％
１，５－ペンタンジオール	１０％
上記（ＩＩＩ－２）の界面活性剤	０．８％
上記（Ｉ－４）の２５％水溶液	２％
安息香酸ナトリウム	０．２％
イオン交換水	残量

【００３１】

実施例５

下記組成物を用い、水酸化リチウムでｐＨを８に調整した以外は実施例１と同様にしてマゼンタインク２を調整した。

上記（Ａ－３）の染料	１．５％
ダイレクトレッド２２７	１．５％
プロピレングリコール	８％
グリセロール	７％
上記（ＩＩ－６）の界面活性剤	１％
上記（Ｉ－７）の２５％水溶液	２％
イオン交換水	残量

【００３２】

実施例６

下記組成物を用い、水酸化リチウムでｐＨを８に調整した以外は実施例１と同様にしてシアンインクを調整した。

上記（Ａ－５）の染料	１．８％
Ｎ－メチル－２－ピロリドン	８％
１，５－ペンタジオール	８％
上記（ＩＩＩ－４）の界面活性剤	０．８％
安息香酸ナトリウム	０．１％
イオン交換水	残量

【００３３】

実施例７

下記組成物を用い、水酸化ナトリウムでｐＨを７．５に調整した以外は実施例１と同様にしてブラックインク２を調整した。

上記（Ａ－２）の染料	２．８％
上記（Ａ－６）の染料	０．２％
チオジエタノール	５％
グリセロール	１０％
上記（ＩＩ－４）の界面活性剤	１．５％
安息香酸ナトリウム	０．１％
イオン交換水	残量

【００３４】

比較例１

実施例１において、（ＩＩ－１）の界面活性剤を除いた以外は実施例１と同様にしてブラックインク３を作製した。

【００３５】

比較例２

実施例２において、（Ａ－３）の染料に代え、カルボン酸基を有しないＡＲ２８９を使用し、（ＩＩＩ－１）の界面活性剤をドデシルベンゼンスルホン酸に代えた以外は実施例２と同様にしてマゼンタインク３を作製した。

【００３６】

比較例３

実施例３において、（Ｉ－３）の水溶液を使用せず、インクｐＨを４．５とした以外は実施例１と同様にしシアンインク３を作製した。

【００３７】

比較例４

実施例４において、（Ａ－７）の染料に代え、カルボン酸基を有しないＡＹ３８を使用し、（ＩＩＩ－２）の界面活性剤を（２－エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウムに代えた以外は実施例３と同様にしてイエローインクを作製した。

【００３９】

比較例５

実施例５で（Ｉ－７）の水溶液を使用せず、水酸化カリウムでｐＨを８にした以外は実施例５と同様にしマゼンタインク４を作製した。

【００４０】

比較例６

実施例６において、（Ａ－５）の染料に代え、カルボン酸基を有しないＡＲ２４９を使用した以外は実施例６と同様にしてシアンインク４を作製した。

【００４１】

比較例７

実施例７で（ＩＩ－４）の界面活性剤をアセチレン結合を有する非イオン性界面活性剤サーフィノール４６５（エアープロダクト社製）に代え、また、染料をＤＢＫ１６８に代えた以外は実施例７と同様にしてブラックインクを作製した。

【００４２】

比較例８

実施例１において、染料をフードブラック２に代えた以外は実施例１と同様にしてブラックインク５を作製した。

【００４３】

以上のように作製した実施例および比較例のインクについて下記試験を行い、表３の結果を得た。

（１）画像の鮮明性

第１図に示すサーマルインクジェット方式の３００ｄｐｉのノズルを有するインクジェットプリンターおよび第２図に示す積層ＰＺＴを液室流路の加圧に使用した３００ｄｐｉの

ノズルを有するインクジェットプリンターにて印字を行い、２色重ね部境界のにジみ、画像にじみ、色調、濃度を目視により総合的に判断した。印字用紙は市販の再生紙（～１５Ｓ）、上質紙（～３０Ｓ）、およびボンド紙（～６Ｓ）に印字した。括弧内数文字はステキヒトサイズ度を表す。

（２）画像の耐水性

画像サンプルを３０℃の水に１分間浸漬し、処理前後の画像濃度の変化をマクベス濃度計で測定し、次式にて耐水性（退色率（％））を求めた。

退色率（％）＝（１－処理後の画像濃度／処理前の画像濃度）×１００

○：いずれの紙でも１０％以下となったもの

△：３０％未満のもの

×：３０％以上のもの

（３）画像の乾燥性

印字後の画像に一定条件で濾紙を押しつけインクが濾紙に転写しなくなるまでの時間を測定した。

○：いずれの紙でも１０秒以内で乾燥した場合

△：１０秒を越える場合（画像の色境界での乾燥不良による劣化が著しい）

（４）保存安定性

各インクをポリエチレン容器に入れ、－２０℃、５℃、２０℃、７０℃でそれぞれの条件下で3か月保存し、保存後の表面張力、粘度および沈殿物析出の有無を調べた。

○：どの条件で保存しても物性等の変化のないもの

（５）印字休止時の信頼性

第２図のヘッドを有するプリンター動作中にキャップ、クリーニング等が行われないでどれだけ印字休止しても復帰できるかを調べ、どれだけの時間（秒）で噴射方向がずれるか、あるいは吐出液滴の重量が変化するかでその信頼性を評価した。

【００４４】

【表３】

	画像の鮮明性	画像の耐水性	画像の乾燥性	表面張力 mN/m 1秒	インク保存性	噴射信頼性（秒）
実施例1	○	○	○	30	○	600以上
実施例2	○	○	○	30	○	600以上
実施例3	○	○	○	32	○	580
実施例4	○	○	○	30	○	590
実施例5	○	△	○	29	○	580
実施例6	○	○	○	29	○	459
実施例7	○	○	○	30	○	520
比較例1	○	○	×	55	○	560
比較例2	×	○	○	30	○	450
比較例3	○	○	○	32	析出あり	100以下
比較例4	×	○	○	26	析出あり	200以下
比較例5	○	△	○	29	析出あり	400
比較例6	×	○	○	33	○	500
比較例7	○	○	×	35	○	600
比較例8	○～△	×	○	29	○	600以上

【００４５】

上記表３から明らかなように、着色剤および界面活性剤を含有し、動的表面張力が５０ｍＮ／ｍ以下である水性インクにおいて、ｐＨ４以下で水難溶性となるカルボン酸塩基を有する水溶性染料と該染料の対イオンに特定のものを用いることにより画像の乾燥性に優れるとともに保存性および吐出安定性など信頼性に優れた水性インクが得られる。さらにその構成で特定構造の界面活性剤を用いることにより画像の乾燥性が向上するのみでなく、にじみの少ない（表中、「画像の鮮明性」参照）水性インクとすることができる。

【００４６】

【発明の効果】

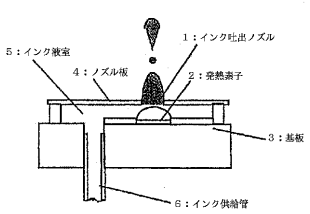
以上のように本発明によれば、インクジェット用コート紙のみでなく、いわゆる普通紙に対しても良好な濡れ性を示し、乾燥性に優れるとともに保存安定性にも、また、耐水性にも優れたインクジェット用水性インクが得られる。さらにまた、このインクを用いた浸透速度が速くにじみが少ないインクジェット記録方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

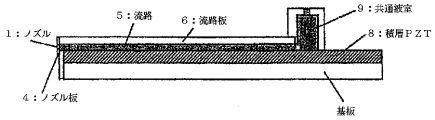
【図１】評価試験で用いたインクジェットプリンターの断面図である。

【図２】評価試験で用いたインクジェットプリンターのノズル部断面図である。

【図１】


５：インク被室
４：ノズル板
１：インク吐出ノズル
２：発熱素子
３：基板
６：インク供給管

【図２】


１：ノズル
５：流路
６：流路板
９：共通被室
８：積層ＰＺＴ
４：ノズル板
基板

フロントページの続き

合議体
審判長　脇村　善一
審判官　佐藤　修
審判官　鈴木　紀子

(56)参考文献　特開平１－１４１９６６（ＪＰ，Ａ）
特開平４－２２６１７５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－１７６２６５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－３１２３７２（ＪＰ，Ａ）
特公昭６０－２３７９３（ＪＰ，Ｂ２）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C09D11/00