(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4065617号
(P4065617)

(45)発行日　平成20年3月26日(2008.3.26)　(24)登録日　平成20年1月11日(2008.1.11)

(51)Int.Cl.		F I		
C09D 11/00	(2006.01)	C09D	11/00	
B41J 2/01	(2006.01)	B41J	3/04	101Y
B41M 5/00	(2006.01)	B41M	5/00	E
B41M 5/50	(2006.01)	B41M	5/00	B
B41M 5/52	(2006.01)			

請求項の数 8　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願平10-356977
(22)出願日　平成10年12月1日(1998.12.1)
(65)公開番号　特開2000-160077(P2000-160077A)
(43)公開日　平成12年6月13日(2000.6.13)
審査請求日　平成15年3月20日(2003.3.20)

前置審査

(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　100094466
弁理士　友松　英爾
(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　坂内　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　望月　博孝
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

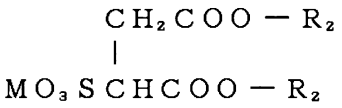
(54)【発明の名称】記録用インクおよび該インクを使用した記録方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
水に分散または溶解する着色剤、水および水溶性有機溶媒を主成分とする記録用インクにおいて、
（Ａ）ランタン陽イオンおよびガドリニウム陽イオンよりなる群から選ばれたランタノイド陽イオン
（Ｂ）シクロデキストリン誘導体および／またはシクロデキストリンポリマー
（Ｃ）界面活性剤として、下式（Ｉ）のポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩および／または下式（II）のジアルキルスルホ琥珀酸塩
を含有することを特徴とする記録用インク。
【化１】

$$R_1-O-(CH_2CH_2O)_mCH_2COOM \quad \cdots\cdots (I)$$

（R_1：炭素数６～１４の分岐してもよいアルキル基、ｍ：３～１２、Ｍ：アルカリ金属イオン、第４級アンモニウム、第４級ホスホニウムおよびアルカノールアンモニウムよりなる群から選ばれた少なくとも１種のカチオン）

【化２】



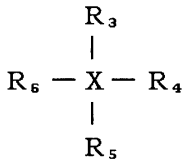
……（II）

（R_2：炭素数５～７の分岐したアルキル基、Ｍ：アルカリ金属イオン、第４級アンモニウム、第４級ホスホニウムおよびアルカノールアンモニウムよりなる群から選ばれた少なくとも１種のカチオン）

【請求項２】

前式（Ｉ）および／または（II）の化合物の対イオンが、ナトリウム、リチウム、下記一般式（III）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陽イオンよりなる群から選ばれた少なくとも１種のものである請求項１記載の記録用インク。

【化３】



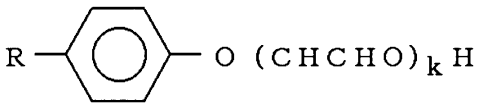
……（III）

（Ｘ：窒素またはリン、R_3～R_6：水素、炭素数１～４のアルキル基、ヒドロキシアルキル基およびハロゲン化アルキルよりなる群から選ばれた少なくとも１種の基を表し、互いに同一または相異なっていても良い。）

【請求項３】

さらに、下式（IV）、（Ｖ）、（VI）および（VII）で示される化合物よりなる群から選ばれた少なくとも１種の界面活性剤を含有させた請求項１または２記載の記録用インク。

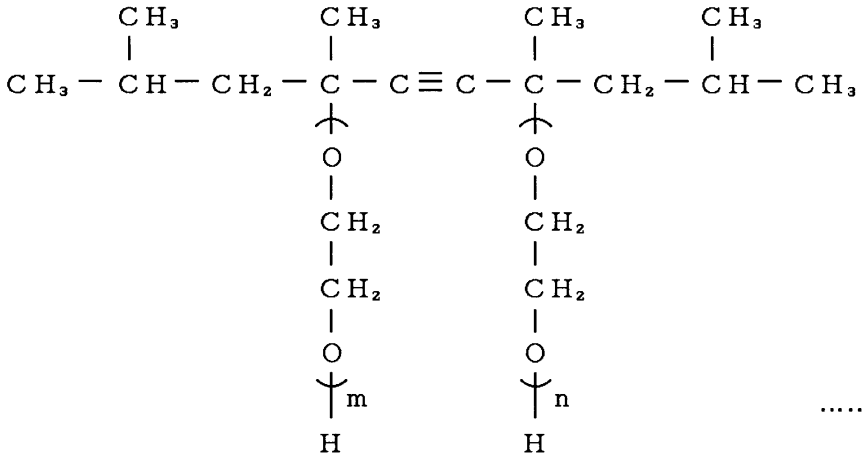
【化４】



……（IV）

（Ｒ：分岐していても良い炭素数６～１４の炭化水素鎖、ｋ：５～２０）

【化５】



…… (V)

（m、n：m、n≦２０、０＜m＋n≦４０）

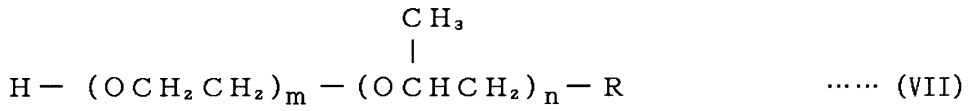
【化６】



…… (VI)

（Ｒ：分岐していても良い炭素数６～１４の炭化水素鎖、ｎは、５～２０である。）

【化７】



…… (VII)

（Ｒ：分岐していても良い炭素数６～１４の炭化水素鎖、m、n：m、n≦２０、０＜m＋n≦４０）

【請求項４】

少なくとも１種の尿素またはその誘導体を含有する請求項３記載の記録用インク。

【請求項５】

少なくとも１種のピロリドンまたはその誘導体を含有する請求項１～４いずれかに記載の記録用インク。

【請求項６】

請求項１～５いずれか記載の記録用インクを、インクジェット方式により、ステキヒトサイズ度が３秒以上の被記録材に付着させることを特徴とする記録方法。

【請求項７】

請求項１～５いずれか記載の記録用インクを収納したインクジェット記録用インクカートッリッジ。

【請求項８】

請求項７記載のインクジェット記録用インクカートリッジを搭載したインクジェット記録装置。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明はインクジェット記録用に適した水性インク、特に所謂普通紙に対するカラーインクとして優れた特性を示す記録用インクに関する。

【０００２】

【従来技術】

近年、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から普及し、普通紙印字可能なカラープリンターも市場に投入されている。しかしながら、画像の色再現性、耐水性、耐光性、画像の乾燥性、画像滲みと吐出の信頼性のすべてを満足することは難しい。特にカラープリンターの場合、イエロー、マゼンタ、シアンの単色印字部で画質劣化がなくとも、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。特に定着装置を用いないで乾燥を行う場合、特開昭５５－２９５４６号公報等のように浸透性を高めることにより乾燥性を向上しているため紙により著しく滲む。

【０００３】

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し画質劣化が少ないとされているが、紙による画素径が著しく異なり画像濃度の低下も著しいといった問題やアルカリ側では活性剤が分解し、保存時に活性効果がなくなるといった問題がある。

また、特開昭５６－５７８６２号公報等には強塩基性物質を添加する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。また、酸性紙でも２色重ね部分では効果がない。

また、特開平１－２０３４８３号公報には多価アルコール誘導体及びペクチンを含有することを特徴とした記録液が開示されているが、これは増粘剤としてペクチンを添加し、滲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問題があった。

【０００４】

一方、普通紙上での色再現と耐水性を両立するには染料そのものの改良がおこなわれているが、耐水性を向上しかつ信頼性の高い染料を得ることは難しい。

また、耐水性、耐光性を得るため顔料を用いることも考えられ種々の試みが行われているが、発色に問題があるため耐光性の要求される大型のプロッター以外では現状では採用されていない。また高解像度に対応するには目詰まりの問題もある。そこで従来より発色や信頼性を改良するために顔料と染料を混合することが試みられ、特公昭６０－４５６６９号公報、特開平６－１００８１２号公報に開示されている。前者は染料の耐光性が不十分であったり、必ずしも普通紙へのインクの浸透性や発色が十分でなかった。後者は耐光性は前者に比べ十分であるが、発色が不十分であり、特にブルーの発色がくすむ等の問題があった。

特開平５－１３２６４２号公報にはシクロデキストリンと油溶性染料の組み合わせにより耐水性と裏抜け等の改良されたインクが開示されているが、黒インク用にはＣｒ含金染料等安全性に問題があった。

現状では普通紙適性として耐水耐光性と色境界にじみや色再現性を満足すると共にノズル部での目詰まり等信頼性をなかなか満足できていない。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ランタノイドイオンとシクロデキストリン誘導体を含有したインクを用いることでインクジェットインクとして諸特性を満足し、色境界のにじみが少なく色調に優れ、耐光、耐水性も改良されて高信頼性のインクジェット用記録用インクを提供することを目的とする。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは従来の水溶性染料を用いて耐水性、耐光性の改良されたインクを提供するために種種の検討を行った結果、従来知られるＦｅ、Ｃｒ、Ａｌ、Ｂａといった金属イオン

の添加に変えてランタノイドイオンを含有させさらにシクロデキストリンまたはシクロデキストリンポリマーを含有させることでインクの保存性を確保しかつ耐水性、耐光性の改良されたインクを提供できることを見いだし、本発明に到達することができた。

【０００７】

これはランタノイドイオンが特に高配位数の錯形成を行い、またアクア錯体として存在するため、従来のＦｅイオンに比べ親水性が高い状態であり、またシクロデキストリンまたはシクロデキストリンポリマーとの配位結合形成等によるものではないかと推測されるが、長期保存性も優れ、紙に付着した状態では不溶化されるため耐水性、耐光性が向上されるものと考えられる。

インク中にランタノイドイオンを与える化合物としては水に対して溶解性の高いランタノイド化合物であればいづれでもよく、具体的には塩化ランタン、塩化ネオジム、塩化ガドリニウム、塩化ユーロピウム等の塩化物、また硝酸ランタン、硝酸ネオジム、硝酸ガドリニウム等の硝酸化物イオンである。

これらランタノイド塩の添加量としては染料の種類と添加量により変わるが、通常は０．０１重量％から０．５重量％添加される。０．０１重量％以下では耐水性の向上が少なく、０．５重量％以上では信頼性が悪くなる。

【０００８】

シクロデキストリンとしてはα、β、γ－シクロデキストリン、これらのヒドロキシエチル誘導体、エピクロルヒドリンで架橋して得られるポリβシクロデキストリン等が使用される。これらの添加量は１～１０重量％、好ましくは２～５重量％で用いられるが、ヘッド等の仕様によってはこの範囲に限定されるものではない。

【０００９】

また、本発明者等は、紙への浸透性を高める目的でアニオン系界面活性剤として、下式（Ｉ）で表わされるポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩（Ｉ）および／または炭素鎖が５～７の分岐したアルキル鎖を有するジアルキルスルホ琥珀酸（II）を添加することにより、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、紙への浸透速度を高め、また着色剤として顔料と分子量が５０００から１５万の高分子染料を用いると画像劣化およびにじみがきわめてすくないことを見いだした。

【００１０】

にじみは、顔料のみを使用した場合には、通常の染料インクと同様であるが、顔料と前記高分子染料とを併用するとにじみが少なくなるのは、前記高分子染料を用いることにより繊維間への拡散が制御され、かつインクが増粘するためであると推測される。

【００１１】

【化８】

$$R_1-O-(CH_2CH_2O)_mCH_2COOM \qquad \cdots\cdots (I)$$

（R_1：炭素数６～１４の分岐してもよいアルキル基、ｍ：３～１２、Ｍ：アルカリ金属イオン、第４級アンモニウム、第４級ホスホニウムおよびアルカノールアンモニウムよりなる群から選ばれた少なくとも１種のカチオン）

【００１２】

【化９】

$$\begin{array}{l} CH_2COO-R_2 \\ | \\ MO_3SCHCOO-R_2 \end{array} \qquad \cdots\cdots (II)$$

（R_2：炭素数５～７の分岐したアルキル基、Ｍ：アルカリ金属イオン、第４級アンモニ

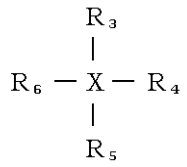
ウム、第４級ホスホニウムおよびアルカノールアンモニウムよりなる群から選ばれた少なくとも１種のカチオン）

【００１３】

前式（Ｉ）および／または（II）の化合物の対イオンとして、ナトリウム、リチウム、下記一般式（III）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陽イオンよりなる群から選ばれた少なくとも１種のものを本発明のインク中に含有させることにより、さらに優れた溶解安定性を示すインクを得ることができる。

【００１４】

【化１０】



…… (III)

（Ｘ：窒素またはリン、R_3～R_6：水素、炭素数１～４のアルキル基、ヒドロキシアルキル基およびハロゲン化アルキルよりなる群から選ばれた少なくとも１種の基を表し、互いに同一または相異なっていても良い。）

【００１５】

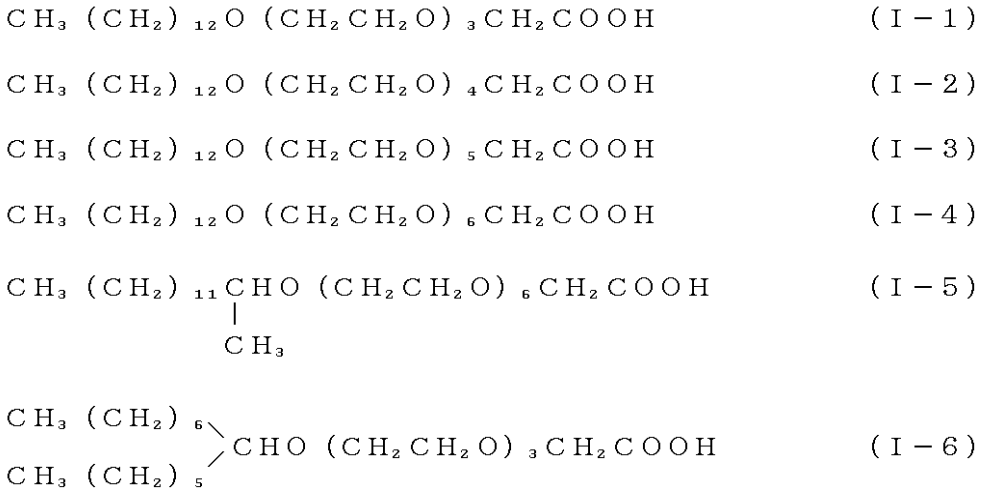
前式（Ｉ）の化合物の添加量は、０．１～５重量％、好ましくは０．３～２重量％である。

また、前式（II）あるいは（III）の添加量は、プリンターシステムに要求されるインク特性に対し、０．０５～１０重量％の範囲が、所望の浸透性を与えることが可能であるので好ましい。ここで、０．０５重量％以下ではいずれの場合も２色重ね部の境界でのにじみが発生し、１０重量％以上添加する場合は、化合物自体が低温で析出しやすかったり、化合物（II）等の析出等も発生することがあり、信頼性が悪くなる。

【００１６】

次に、前式（Ｉ）および（II）の具体的な化合物を遊離酸型で例示する。

【化１１】



（Ｉ－１）

（Ｉ－２）

（Ｉ－３）

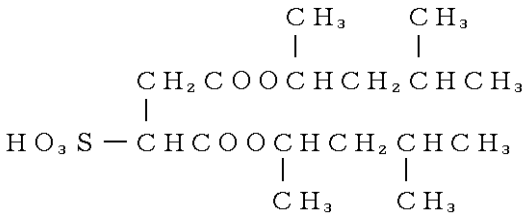
（Ｉ－４）

（Ｉ－５）

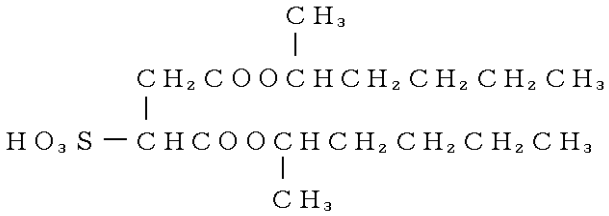
（Ｉ－６）

【００１７】

【化１２】

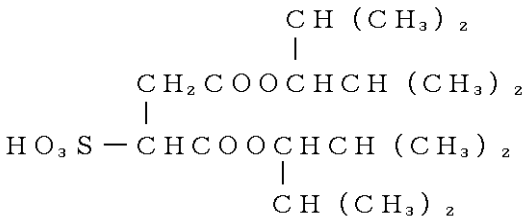


(II－１)



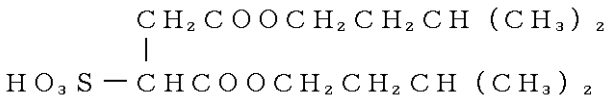
(II－２)

【００１８】
【化１３】



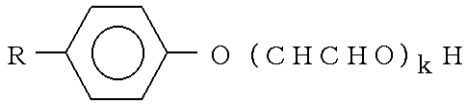
(II－３)

【００１９】
【化１４】



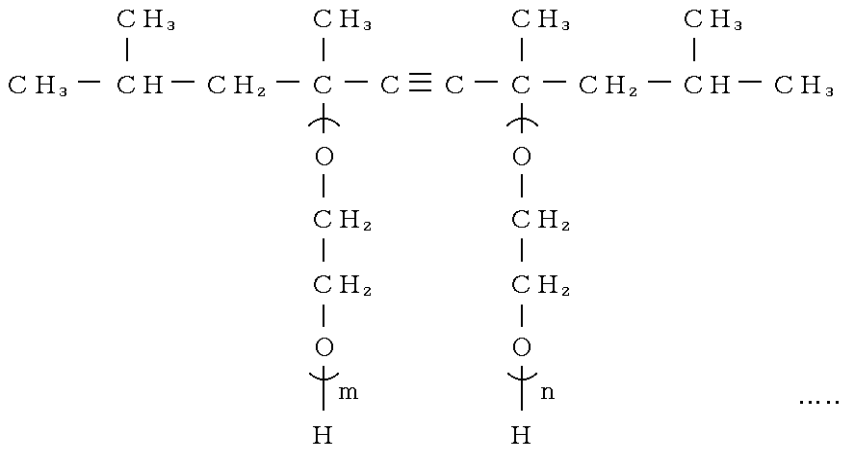
(II－４)

【００２０】
本発明のインク中に、非イオン系の界面活性剤としてポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルである下式（IV）、（Ｖ）、（VI）および（VII）で示される界面活性剤よりなる群から選ばれた少なくとも１種の界面活性剤をさらに含有させると、インクと紙表面との濡れ性と紙への浸透速度の向上、また、顔料と分子量が５０００から１５万の高分子染料を用いた場合の画像劣化とにじみの防止効果をより高めることができる。
【００２１】
【化１５】



…… (IV)

（Ｒ：分岐していても良い炭素数６～１４の炭化水素鎖、ｋ：５～２０）
【００２２】
【化１６】

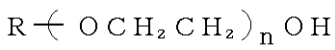


……（Ｖ）

（ｍ、ｎ：ｍ、ｎ≦２０、０＜ｍ＋ｎ≦４０）

【００２３】

【化１７】

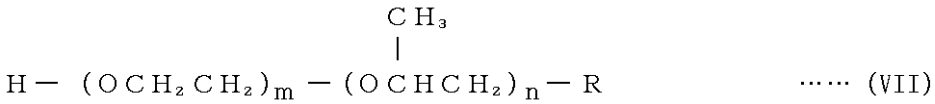


……（VI）

（Ｒ：分岐していても良い炭素数６～１４の炭化水素鎖、ｎは、５～２０である。）

【００２４】

【化１８】



……（VII）

（Ｒ：分岐していても良い炭素数６～１４の炭化水素鎖、ｍ、ｎ：ｍ、ｎ≦２０、０＜ｍ＋ｎ≦４０）

前式（IV）、（Ｖ）、（VI）および（VII）の界面活性剤は、夫々単独で使用しても良いし、あるいは複数の種類を混合して用いても良い。

【００２５】

前式（IV）、（Ｖ）、（VI）および（VII）の界面活性剤に加え、尿素及びヒドロキシエチル尿素、ジヒドロキシエチル尿素等の尿素誘導体を添加すると高分子染料と非イオン活性剤間の相互作用を弱め高分子染料の会合を緩和することで浸透性を向上させたり、吐出安定性、長期保存性を改良できることを見いだした。これら尿素誘導体の添加量は０．１重量％から５重量％の間で用いることが好ましい。０．１重量％以下では効果がなく５重量％以上では水分蒸発時の粘度変化に影響を及ぼすことがある。

【００２６】

本発明のインクは、そのｐＨを６以上とすることによりインクの保存安定性が得られ、また、オフィスで使用されているコピー用紙や用箋等はｐＨが５～６のものが多い。

したがって、前記のようなコピー用紙や用箋等に本発明のインクを２０～６０μｍの微細な吐出口より吐出し、重量が６ｎｇ～１６０ｎｇの液滴として５～２０ｍ／ｓで飛翔させ、ステキヒトサイズ度が３秒以上の所謂普通紙に記録することにより高画質、高解像の記録画像を形成する記録方式を提供することができる。

【００２７】

この記録方式による本発明のインクの紙面上への付着力は、２．０ｇ／m^2～１００ｇ／m^2、好ましくは２．０ｇ／m^2～２０ｇ／m^2であることがカール、波打ちと言った紙の吸水による変形と画像濃度を確保する点から好ましい。

【００２８】

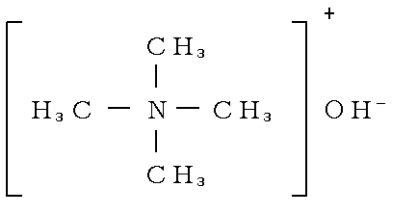
本発明の水溶性染料および界面活性剤は、保存時の熱エネルギーを与えることにより吐出を行う記録方式での信頼を向上する目的で、対イオンをリチウム、ナトリウム、第４級アンモニウム、第４級ホスホニウムおよびアルカノールアンモニウムよりなる群から選ばれた少なくとも１種のものとすることが好ましい。

【００２９】

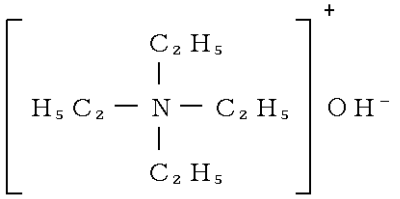
前記対イオンの導入は、例えばリチウム塩の場合には、水酸化リチウムを添加することにより行うことができ、また、前式（III）の第４級アンモニウム、ホスホニウム、アルカノールアミン陽イオンの導入は、具体的には、例えば以下に示す水酸化物を添加することによって行うことができる。

【００３０】

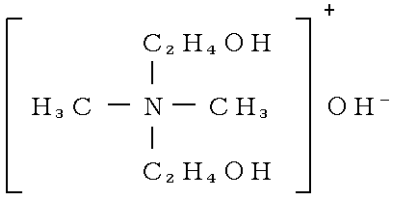
【化１９】



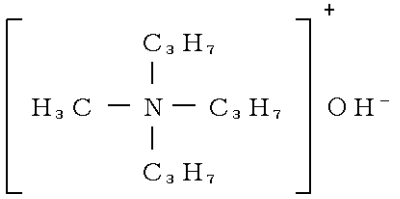
(III－１)



(III－２)



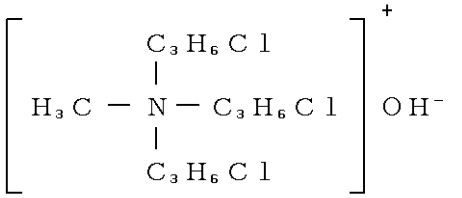
(III－３)



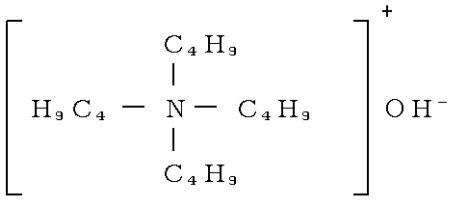
(III－４)

【００３１】

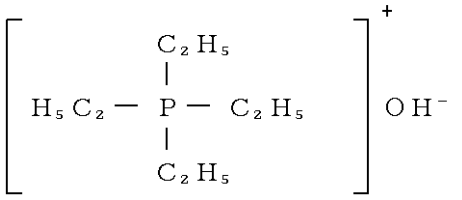
【化２０】



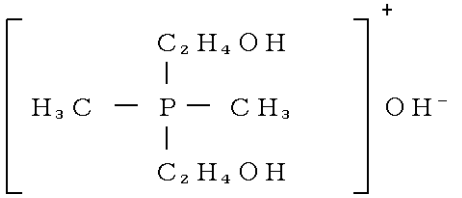
(III－5)



(III－6)

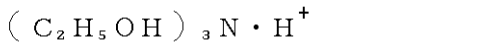


(III－7)



(III－8)

【００３２】
【化２１】



(III－9)

（トリエタノールアミン陽イオン）
【００３３】
ただし、本発明の前記界面活性剤の対イオンがすべてナトリウム、リチウムおよび前式（III）の化合物である必要はなく、他のアルカリイオンと混合したものであっても良い。これら対イオンの量は、染料および前記界面活性剤のモル数に対して、３０重量％以上、より好ましくは５０重量％以上となるように添加されることが好ましい。
【００３４】
本発明のインクは水を液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、インクの乾燥を防止するために、また、本発明の化合物の溶解安定性を向上するため等の目的で水溶性有機溶媒を使用することができる。
該水溶性有機溶媒としては、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、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、γ－ブチロラクトン等である。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。

これらの中で特に好ましいものは、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、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－ペンタンジオール、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、２－ピロリドン、１，３－ジメチルイミダゾリジノンであり、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不良の防止に対して優れた効果が得られる。

特に本発明において化合物（Ｉ）の分散安定性を得るのに好ましい溶剤として、Ｎ－ヒドロキシエチル－２－ピロリドン等のピロリドン誘導体が挙げられる。

【００３５】

本発明のインクにおいて、前式（Ｉ）、（II）、（IV）、（Ｖ）、（VI）および（VII）以外に、表面張力を調整する目的で浸透剤を添加してもよい。

該浸透剤としては、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及びアリールエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック共重合体、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が、特に好ましいのはジエチレングリコールモノブチルエーテルである。

【００３６】

本発明における表面張力とは紙への浸透性を示す指標であり、特に表面形成されて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号公報等に記載の従来公知の方法で１秒以下の動的な表面張力を測定できる方法であればいずれも使用できるが本発明ではＷｉｌｈｅｌｍｙ式の吊り板式表面張力計を用いて測定した。表面張力の値は５０ｍＮ／ｍ以下が好ましく、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。

【００３７】

本発明の着色剤として水溶性染料であるカラーインデックスにおいて酸性染料、直接性染料、反応性染料、食用染料に分類される染料で耐水、耐光性が優れたものが用いられる。これら染料を具体的に挙げれば、

酸性染料及び食用染料として、

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．フード・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
【００３８】
直接性染料として
Ｃ．Ｉ．ダイレクト・イエロー　１，１２，２４，２６，３３，４４，５０，８６，１２０，１３２，１４２，１４４
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
【００３９】
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
等が使用できる。特に酸性染料及び直接性染料が好ましく用いることができる。
【００４０】
本発明のインクには、上記着色剤、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、防腐防黴剤としては、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、イソチアゾリン系化合物、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本発明に使用できる。
ｐＨ調整剤としては、調合されるインクに悪影響をおよぼさずにｐＨを６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。
その例として、ジエタノールアミン、トリエタ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、第四級アンモニウム水酸化物、第四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。
【００４１】
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。
その他目的に応じて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もできる。
【００４２】
【実施例】
以下に本発明の実施例および比較例を示す。
【００４３】
実施例１

下記組成のインク１を調整した。

Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー２３	２重量％
Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー１４２	１重量％
硝酸ランタン	０．５重量％
ヒドロキシエチル－β－シクロデキストリン	２重量％
グリセロール	５重量％
Ｎ－ヒドロキシエチルピロリドン	５重量％
具体例（Ｉ－１）の活性剤	０．５重量％
（IV）の活性剤（Ｒ＝C_9H_{19}、ｋ＝１８）	０．５重量％
デヒドロ酢酸ナトリウム	０．２重量％
イオン交換水	残量

【００４４】

実施例２

下記組成物を用いる以外は実施例１と同様にし、ｐＨを水酸化ナトリウムで８．８にしてインク２を調整した。

Ｃ．Ｉ．アシッドレッド２８９	２重量％
Ｃ．Ｉ．ダイレクトレッド２２７	１重量％
硝酸ガドリニウム	０．２重量％
ポリβ－シクロデキストリン	１重量％
１，２，６－ヘキサントリオール	４重量％
１，５－ペンタンジオール	８重量％
Ｎ－メチル－２－ピロリドン	８重量％
具体例（II－１）の活性剤	１．２重量％
一般式（Ｖ）の活性剤（ｍ、ｎ＝１０）	１．０重量％
具体例（III－１）２５％水溶液	０．８重量％
アルギン酸ナトリウム	０．０５重量％
尿素	５重量％
２－ピリジンチオール－１－オキサイドナトリウム	０．２重量％
イオン交換水	残量

【００４５】

実施例３

下記組成物を用いる以外は実施例１と同様にして、ｐＨを水酸化リチウムで８．５にしてインク３を調整した。

Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー１９９	３重量％
塩化ランタン	０．５重量％
β－シクロデキストリン	８重量％
ジエチレングリコール	５重量％
グリセロール	５重量％
Ｎ－ヒドロキシエチルピロリドン	１０重量％
スチレンアクリル酸重合体	０．５重量％
（IV）の活性剤（Ｒ＝C_9H_{19}、ｋ＝１２）	２重量％
具体例（III－３）２５％水溶液	０．２重量％
デヒドロ酢酸ナトリウム	０．２重量％
イオン交換水	残量

【００４６】

実施例４

下記組成物を用いる以外は実施例１と同様にして、ｐＨを水酸化リチウムで９．５にしてインク４を調整した。

Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック１６８	３重量％
硝酸ランタン	０．２重量％

ポリβ－シクロデキストリン	１重量％
エチレングリコール	５重量％
グリセロール	２重量％
１，５－ペンタンジオール	８重量％
２－ピロリドン	２重量％
ポリオキシエチレンポリオキシエチレンブロック共重合体	１重量％
（VII）の活性剤（Ｒ＝C_3H_7、ｍ、ｎ＝２０）	０．８重量％
具体例（III－４）２５％水溶液	２重量％
尿素	５重量％
安息香酸ナトリウム	０．２重量％
イオン交換水	残量

【００４７】
比較例１
実施例１において硝酸ランタンを除いた以外は同様にしてインク５とした。
比較例２
実施例２において硝酸ガドリニウムを除いた以外は同様にしてインク６とした。
比較例３
実施例３において塩化ランタンを除いた以外は同様にしてインク７とした。
比較例４
実施例４において硝酸ランタンを除いた以外は同様にしてインク８とした。
【００４８】
つぎに上記実施例１～４及び比較例１～４について下記の試験を行った。
１）画像の鮮明性
サーマルインクジェット方式のノズル径４５μｍ、３００ｄｐｉのノズルを有するインクジェットプリンター及び積層ＰＺＴを液室流路の加圧に使用したノズル径３３μｍ、１２８ｄｐｉ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色重ね部境界の滲み、画像滲み、色調、濃度を目視により総合的に判断した。また、ＯＨＰ投影時の発色も評価した。
印字用紙は市販の再生紙、上質紙とボンド紙の３紙に印字した。
いずれの紙においても良好なものを○、少なくとも１紙では良好なものを△、いずれの１紙でも問題なものを×、ＯＨＰとしてはＰＥＴベースでＰＶＡを主としたインク受容層を有するインクジェット用ＯＨＰシートに印字したカラー画像でグリーン等の２次色でも問題ない場合を○、単色では問題のない場合は△、いずれでも問題の発生する場合を×とした。
【００４９】
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、下記の式にて耐水性（耐色率％）を求めた。
【数１】

$$\text{耐色率（％）} = \left[1 - \frac{\text{処理後の画像濃度}}{\text{処理前の画像濃度}} \right] \times 100$$

いずれの紙でも１０％以下となったものを○、３０％未満を△、３０％以上を×とした。
【００５０】
３）画像の耐光性
画像サンプルをキセノンフェードメーターにてブラックパネル温度６３度で３時間照射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、下記の式にて耐水性（耐色率％）を求めた。
【数２】

$$\text{耐色率（％）} = \left[1 - \frac{\text{処理後の画像濃度}}{\text{処理前の画像濃度}} \right] \times 100$$

いずれの紙でも５％以下となったものを○、３０％未満を△、３０％以上を×とした。

【００５１】

４）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に○と判定した。それ以上を×とした。

【００５２】

５）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ヵ月保存し、保存後の表面張力、粘度、及び沈殿物析出の有無を調べた。どの条件で保存しても、物性等の変化がないものを○とした。

【００５３】

６）印字休止時信頼性

ノズル径３０μｍ、１２８ｄｐｉノズルを有するＰＺＴで駆動するヘッドを有するプリンターを使用し動作中にキャップ、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、６００ｓ以内でどれだけの時間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結果を表に示す。特に問題なし○、滴重量の変化小、噴曲がり小△、顕著な目詰まり発生×

【００５４】

【表１】

	画像の鮮明性	ＯＨＰ適　性	画像の耐水性	画像の耐光性	画像の乾燥性	インク保存性	噴　射信頼性
実施例１	○	○	○	○	○	○	○
実施例２	○	○	○	○	○	○	○
実施例３	○	○	○	○	○	○	○
実施例４	○	○	○	○	○	○	○

【００５５】

【表２】

	画像の鮮明性	OHP適性	画像の耐水性	画像の耐光性	画像の乾燥性	インク保存性	噴射信頼性
比較例１	○	○	×	○	○	○	○
比較例２	△	○	×	×	○	○	○
比較例３	△(滲み)	○	×	○	○	○	○
比較例４	△	○	△	○	○	○	○

【００５６】

【効果】

１．記録用インク、特にインクジェットとして諸特性を満足し、色境界のにじみが少なく色調に優れ、耐光、耐水性も改良された高信頼性の記録用インクを提供することができた。

２．界面活性剤としてポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩（Ｉ）および／またはジアルキルスルホ琥珀酸塩（II）を使用することにより、発色性とにじみ防止の特性を両立させ、普通紙適性が改良された記録用インクを提供することができた。

３．対イオンを使用することにより、インク中の界面活性剤の保存安定性を向上させることができた。

４．さらに、一般式（IV）～（VII）で示されるノニオン系界面活性剤を使用することにより、着色剤の分散安定性を確保するとともに、浸透性を高めることができるので、発色性とにじみ防止の特性を両立させ、普通紙適性が改良された記録用インクを提供することができた。

５．尿素またはその誘導体を使用することにより、界面活性剤と染料の相互作用を安定化し、保存安定性と浸透特性が改良された記録用インクを提供することができた。

６．湿潤剤としてピロリドンまたはその誘導体を含有させることにより、染料の分散安定性と紙への親和力を高めた記録用インクを提供することができた。

７．請求項１～５のいずれかに記載の記録用インクを用いることにより、良好に画像形成を行なう記録方法、特にインクジェット記録方法を提供することができるほか、それを用いたインクジェット記録用インクカートリッジおよびインクジェット記録装置を提供することができた。

フロントページの続き

(72)発明者　小谷野　正行
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　山田　郁子
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　五十嵐　正人
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　小島　明夫
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内

審査官　木村　敏康

(56)参考文献　特表２００２－５１１８９３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09D 11/00