

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-255707

(P2005-255707A)

(43) 公開日 平成17年9月22日(2005.9.22)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/02	C09D 11/02	2C056
B41J 2/01	B41M 5/00 A	2H086
B41M 5/00	B41M 5/00 E	4H057
D06P 5/00	D06P 5/00 111A	4J039
	B41J 3/04 101Y	
審査請求 未請求 請求項の数 24 O L (全 24 頁)		

(21) 出願番号 特願2004-65284 (P2004-65284)

(22) 出願日 平成16年3月9日(2004.3.9)

(71) 出願人 000001270

コニカミノルタホールディングス株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目6番1号

(72) 発明者 森本 仁士

東京都日野市さくら町1番地コニカミノル
タテクノロジーセンター株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA26 FB03 FC01
 2H086 BA02 BA52 BA53 BA56 BA59
 BA60 BA62
 4H057 AA02 BA08 CA90 CB03 CB08
 CB38 CB39 CB41 CB52 CC01
 GA06 JA06 JB02
 4J039 BA06 BC10 BC11 BC19 BE02
 BE22 EA41 EA44 FA03

(54) 【発明の名称】 インクジェットインク及びその製造方法並びにインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 インクジェットインクのレオロジー特性の射出安定性を改良し、保存安定性に優れた捺染用のインクジェットインクとそのセット、その製造方法および記録方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも分散染料、高分子分散剤、水、水溶性有機溶媒を含有する捺染用のインクジェットインクにおいて、ジルコニウムイオン、スズイオン、モリブデンイオン、タングステンイオン、ホウ酸イオン、ハフニウムイオン、イットリウムイオン、チタンイオン、アルミニウムイオンから選ばれる少なくとも1種の多価イオンを10ppb～100ppm含有することを特徴とするインクジェットインクとそのセット、その製造方法および記録方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも分散染料、高分子分散剤、水、水溶性有機溶媒を含有する捺染用のインクジェットインクにおいて、ジルコニウムイオンを10ppb～100ppm含有することを特徴とするインクジェットインク。

【請求項 2】

ジルコニウムイオンを1ppm～10ppm含有することを特徴とする請求項1記載のインクジェットインク。

【請求項 3】

少なくとも分散染料、高分子分散剤、水、水溶性有機溶媒を含有する捺染用のインクジェットインクにおいて、スズイオンを10ppb～100ppm含有することを特徴とするインクジェットインク。 10

【請求項 4】

スズイオンを1ppm～10ppm含有することを特徴とする請求項3記載のインクジェットインク。

【請求項 5】

少なくとも分散染料、高分子分散剤、水、水溶性有機溶媒を含有する捺染用のインクジェットインクにおいて、モリブデンイオンを10ppb～100ppm含有することを特徴とするインクジェットインク。

【請求項 6】

モリブデンイオンを1ppm～10ppm含有することを特徴とする請求項5記載のインクジェットインク。 20

【請求項 7】

少なくとも分散染料、高分子分散剤、水、水溶性有機溶媒を含有する捺染用のインクジェットインクにおいて、タングステンイオンを10ppb～100ppm含有することを特徴とするインクジェットインク。

【請求項 8】

タングステンイオンを1ppm～10ppm含有することを特徴とする請求項7記載のインクジェットインク。

【請求項 9】

少なくとも分散染料、高分子分散剤、水、水溶性有機溶媒を含有する捺染用のインクジェットインクにおいて、ホウ酸イオンを10ppb～100ppm含有することを特徴とするインクジェットインク。 30

【請求項 10】

ホウ酸イオンを1ppm～10ppm含有することを特徴とする請求項9記載のインクジェットインク。

【請求項 11】

少なくとも分散染料、高分子分散剤、水、水溶性有機溶媒を含有する捺染用のインクジェットインクにおいて、ハフニウムイオンを10ppb～100ppm含有することを特徴とするインクジェットインク。 40

【請求項 12】

ハフニウムイオンを1ppm～10ppm含有することを特徴とする請求項11記載のインクジェットインク。

【請求項 13】

少なくとも分散染料、高分子分散剤、水、水溶性有機溶媒を含有する捺染用のインクジェットインクにおいて、イットリウムイオンを10ppb～100ppm含有することを特徴とするインクジェットインク。

【請求項 14】

イットリウムイオンを1ppm～10ppm含有することを特徴とする請求項13記載のインクジェットインク。 50

【請求項 15】

少なくとも分散染料、高分子分散剤、水、水溶性有機溶媒を含有する捺染用のインクジェットインクにおいて、チタンイオンを10ppb～100ppm含有することを特徴とするインクジェットインク。

【請求項 16】

チタンイオンを1ppm～10ppm含有することを特徴とする請求項15記載のインクジェットインク。

【請求項 17】

少なくとも分散染料、高分子分散剤、水、水溶性有機溶媒を含有する捺染用のインクジェットインクにおいて、アルミニウムイオンを10ppb～100ppm含有することを特徴とするインクジェットインク。 10

【請求項 18】

アルミニウムイオンを1ppm～10ppm含有することを特徴とする請求項17記載のインクジェットインク。

【請求項 19】

高分子分散剤がカルボン酸を有することを特徴とする請求項1～18のいずれか1項記載のインクジェットインク。

【請求項 20】

多価イオンを分散終了後に添加することを特徴とする請求項1～19のいずれか1項記載のインクジェットインクの製造方法。 20

【請求項 21】

多価イオンを添加前に、30℃以上の加熱処理を行うことを特徴とする請求項1～19のいずれか1項記載のインクジェットインクの製造方法。

【請求項 22】

分散染料の染料以外のインク成分に対する溶解度が $1 \times 10^{-4} \text{ g} / 100 \text{ g}$ 以下であることを特徴とする請求項1～19のいずれか1項記載のインクジェットインク。

【請求項 23】

請求項1～19及び22のいずれか1項記載のインクジェットインクを、18kHz以上の駆動周波数で出射を行うインクジェットヘッドを用いてプリントすることを特徴とするインクジェット記録方法。 30

【請求項 24】

請求項20又は21記載のインクジェットインクの製造方法で製造したインクジェットインクを、18kHz以上の駆動周波数で出射を行うインクジェットヘッドを用いてプリント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】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット印刷のためのインクジェットインク及びその製造方法並びにインクジェット記録方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、捺染の分野において、納期短縮、少量多品種生産対応として、製版工程が不要なインクジェット捺染方式が望まれている。捺染においては、布帛中の繊維の種類により、使用される染料の種類が限定され、ポリエステル等の繊維の染色に対しては一般に分散染料が用いられる。インクジェット捺染用の分散染料を用いる場合、従来の捺染用の染料選択の基準である色調、堅牢性等の性能の他にインクジェット記録方式は微細なノズルからの吐出となるため、微細な粒子にするための分散適性、ノズル目詰まり防止、分散安定性等の制約があり、染料選択に対する制約が多い。

【0003】

また、特に分散染料を着色剤とするインクは、水性媒体中に着色剤微粒子が分散されて 50

いる分散系であるため、完全な溶液である溶解系のインクと比較すると粗大粒子が生成しやすく、製造中または保存中に凝集などによる粗大粒子の発生により、目詰まりや経時での沈降がないこと等の課題がある。

【0004】

さらに、保存安定性の観点から、高分子分散剤を用いる事が多い。この高分子分散剤の一部が遊離していると、インクが非ニュートン流動を示す事がある。インクがニュートン流動でない場合には、吐出のために与えられたエネルギーによって引き起こされる剪断速度によって粘度が一定とならず安定して吐出することが困難となる。

【0005】

たとえば、チクソトロピー性を有するインクでは、連続出射時と間欠出射時における液滴量のもしくは、液滴飛翔速度の違いとして顕在化する。 10

【0006】

吐出安定性を向上させる試みとしては、スルホン酸基を有する分散剤を使用する（例えば、特許文献1参照。）、分散染料インクにおいて、インクの物性を規定することが記載されて（例えば、特許文献2参照。）いる。また、分散染料インクに、リン酸塩を添加することが記載されて（例えば、特許文献3参照。）いるが、これらの試みは、インクのレオロジー特性をコントロールするものではなく、吐出安定性の確保は不十分であった。

【0007】

また、水溶性染料インク或いは顔料インクにおいて、鉄の含有量を一定以下にすることが記載されている（例えば、特許文献4参照。）が分散染料インクに関しては全く考慮されていない。 20

【0008】

分散染料インクと、紙用の顔料インクを比較すると、どちらも分散系であるが、インク設計上、異なる思想が必要になる。たとえば、分散染料インクにおいては、一般的に顔料と比較して分散剤が多く必要になるなど、分散剤と着色剤の吸着様式がやや異なるためか、顔料と同じ挙動を示すわけではない。また、通常、分散染料インクにおいては、顔料と異なって表面処理を行わないなど、分散剤との関係に大きな影響を及ぼす。

【0009】

特に、レオロジーコントロールは重要な課題である。捺染用の分散染料インクでは、紙用顔料インクに比べて、多くの着色材料が要求される。また、顔料インクに比較して着色剤と分散剤の比率が異なり、さらに多くの分散剤が必要とされる。その結果、非ニュートン流体となる事が多い。また、分散染料は、水やインク中の溶媒に微量の溶解度を持つためオストワルド熟成による結晶成長が発生する。この結晶成長を防ぐためには、粒子の大きさを揃える事と、溶解度を下げることが肝要であるが、分散染料における分散では、一次粒子をほぐすだけではなく、結晶を粉砕する必要がある。その結果、粒径分布は大きくなりがちで、単分散は極めて難しい。これらの改良のため、多価イオンを添加する方法が特願2003-324259号明細書（第1～3頁）に提案されているがまだ充分とはいえない。 30

【0010】

また、溶解度を落とすと、濡れ性が下がり、遊離の高分子分散剤が関与する橋かけ凝集と思われるチクソ性発現の原因となりかねない。 40

【特許文献1】特開平8-325472号公報（第1～2頁）

【特許文献2】特開平8-127981号公報（第1～4頁）

【特許文献3】特開2003-246946号公報（第1～2頁）

【特許文献4】特開平8-311379号公報（第1～2頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、この様な事態に鑑み、インクジェットインク（以後単にインクともいう）のレオロジー特性、つまり出射安定性を改良し、保存安定性に優れた捺染用のイン 50

クジェットインクとそのセット、その製造方法および記録方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成することができる。

【0013】

(請求項1)

少なくとも分散染料、高分子分散剤、水、水溶性有機溶媒を含有する捺染用のインクジェットインクにおいて、ジルコニウムイオンを10ppb～100ppm含有することを特徴とするインクジェットインク。

【0014】

(請求項2)

ジルコニウムイオンを1ppm～10ppm含有することを特徴とする請求項1記載のインクジェットインク。

【0015】

(請求項3)

少なくとも分散染料、高分子分散剤、水、水溶性有機溶媒を含有する捺染用のインクジェットインクにおいて、スズイオンを10ppb～100ppm含有することを特徴とするインクジェットインク。

【0016】

(請求項4)

スズイオンを1ppm～10ppm含有することを特徴とする請求項3記載のインクジェットインク。

【0017】

(請求項5)

少なくとも分散染料、高分子分散剤、水、水溶性有機溶媒を含有する捺染用のインクジェットインクにおいて、モリブデンイオンを10ppb～100ppm含有することを特徴とするインクジェットインク。

【0018】

(請求項6)

モリブデンイオンを1ppm～10ppm含有することを特徴とする請求項5記載のインクジェットインク。

【0019】

(請求項7)

少なくとも分散染料、高分子分散剤、水、水溶性有機溶媒を含有する捺染用のインクジェットインクにおいて、タングステンイオンを10ppb～100ppm含有することを特徴とするインクジェットインク。

【0020】

(請求項8)

タングステンイオンを1ppm～10ppm含有することを特徴とする請求項7記載のインクジェットインク。

【0021】

(請求項9)

少なくとも分散染料、高分子分散剤、水、水溶性有機溶媒を含有する捺染用のインクジェットインクにおいて、ホウ酸イオンを10ppb～100ppm含有することを特徴とするインクジェットインク。

【0022】

(請求項10)

ホウ酸イオンを1ppm～10ppm含有することを特徴とする請求項9記載のインクジェットインク。

【0023】

10

20

30

40

50

(請求項 1 1)

少なくとも分散染料、高分子分散剤、水、水溶性有機溶媒を含有する捺染用のインクジェットインクにおいて、ハフニウムイオンを 10 p p b ~ 1 0 0 p p m 含有することを特徴とするインクジェットインク。

【0024】

(請求項 1 2)

ハフニウムイオンを 1 p p m ~ 1 0 p p m 含有することを特徴とする請求項 1 1 記載のインクジェットインク。

【0025】

(請求項 1 3)

少なくとも分散染料、高分子分散剤、水、水溶性有機溶媒を含有する捺染用のインクジェットインクにおいて、イットリウムイオンを 10 p p b ~ 1 0 0 p p m 含有することを特徴とするインクジェットインク。

【0026】

(請求項 1 4)

イットリウムイオンを 1 p p m ~ 1 0 p p m 含有することを特徴とする請求項 1 3 記載のインクジェットインク。

【0027】

(請求項 1 5)

少なくとも分散染料、高分子分散剤、水、水溶性有機溶媒を含有する捺染用のインクジェットインクにおいて、チタンイオンを 10 p p b ~ 1 0 0 p p m 含有することを特徴とするインクジェットインク。

【0028】

(請求項 1 6)

チタンイオンを 1 p p m ~ 1 0 p p m 含有することを特徴とする請求項 1 5 記載のインクジェットインク。

【0029】

(請求項 1 7)

少なくとも分散染料、高分子分散剤、水、水溶性有機溶媒を含有する捺染用のインクジェットインクにおいて、アルミニウムイオンを 10 p p b ~ 1 0 0 p p m 含有することを特徴とするインクジェットインク。

【0030】

(請求項 1 8)

アルミニウムイオンを 1 p p m ~ 1 0 p p m 含有することを特徴とする請求項 1 7 記載のインクジェットインク。

【0031】

(請求項 1 9)

高分子分散剤がカルボン酸を有することを特徴とする請求項 1 ~ 1 8 のいずれか 1 項記載のインクジェットインク。

【0032】

(請求項 2 0)

多価イオンを分散終了後に添加することを特徴とする請求項 1 ~ 1 9 のいずれか 1 項記載のインクジェットインクの製造方法。

【0033】

(請求項 2 1)

多価イオンを添加前に、30℃以上の加熱処理を行うことを特徴とする請求項 1 ~ 1 9 のいずれか 1 項記載のインクジェットインクの製造方法。

【0034】

(請求項 2 2)

分散染料の染料以外のインク成分に対する溶解度が $1 \times 10^{-4} \text{ g} / 100 \text{ g}$ 以下であるこ

10

20

30

40

50

とを特徴とする請求項 1 ～ 19 のいずれか 1 項記載のインクジェットインク。

【0035】

(請求項 23)

請求項 1 ～ 19 及び 22 のいずれか 1 項記載のインクジェットインクを、18 kHz 以上の駆動周波数で出射を行うインクジェットヘッドを用いてプリントすることを特徴とするインクジェット記録方法。

【0036】

(請求項 24)

請求項 20 又は 21 記載のインクジェットインクの製造方法で製造したインクジェットインクを、18 kHz 以上の駆動周波数で出射を行うインクジェットヘッドを用いてプリントすることを特徴とするインクジェット記録方法。 10

【発明の効果】

【0037】

本発明により、インクジェットインクのレオロジー特性、つまり出射安定性を改良し、保存安定性に優れた捺染用のインクジェットインクとそのセット、その製造方法および記録方法を提供することができた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0038】

本発明を更に詳しく説明する。本発明者は、鋭意検討の結果、インクのレオロジー特性、つまり出射安定性と保存性に優れたインクジェット捺染インクセットおよび記録方法を見出した。特に着色剤として分散染料を水系分散したインクジェットインクにおいて、分散染料に微量の多価イオンを添加し、諸特性の大幅な改良をなしえた。詳細なメカニズムは鋭意検討中であるが、以下の様に推測している。 20

【0039】

微量の多価イオンが、インク中の遊離高分子分散剤と錯形成し、分子の広がりを抑える事により、分散剤分子間の相互作用が抑えられ、チクソトロピー性が発現しなくなったものと思われる。特にカルボン酸を有する分散剤を使用する場合は、錯形成が容易であり、その効果が大きいと考えられる。

【0040】

多価イオンの添加は、分散剤の凝集による染料の粗大粒子化を引き起こし、保存性や目詰まりによる出射安定性を損ねかねないが、本発明記載の如き極微量の添加においては、保存性や目詰まりによる出射安定性を損ねるには至らないと考えられる。 30

【0041】

また、分散染料における分散剤の吸着機構は顔料と異なり、吸着の力が弱い事が多く、時間の経過や加熱などにより、遊離の分散剤が徐々に吸着されることがある。このような場合には、あらかじめ加熱処理を行い、遊離の分散剤をできる限り染料粒子に吸着した後に、多価イオンを添加することが保存性の点からも好ましいと考えられる。

【0042】

また、ヘッドの駆動周波数が大きいほどチクソ性の影響を受けやすく、インクのチクソ性による出射の不安定化が大きく、本発明の効果が大きいものと考えられる。 40

【0043】

本発明において、多価イオンは多価金属塩として用いることが好ましく、たとえば以下の化合物があげられる。

【0044】

ジルコニウム化合物としては、例えば、酢酸ジルコニル、塩化ジルコニル、オキシ塩化ジルコニウム八水和物、硝酸ジルコニル、オキシ硝酸ジルコニウム二水和物、酸化ジルコニウム、塩化酸化ジルコニウム八水和物、硫酸ジルコニウム四水和物、ヘキサフルオロジルコニウム酸カリウム、ジルコン酸、メタジルコン酸、過ジルコン酸、過酸化ジルコニウム、テトラベンジルジルコニウム、フッ化カリウムジルコニウム、フッ化ジルコニウム、ジルコニウムアセチルアセテート、ジルコニウムイソプロピラート、ジルコニウムイソブ 50

ロポキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド、ジルコニウム-*i*s-o-プロピラート、ジルコニウム-*i*s-o-プロポキシド等が挙げられる。

【0045】

スズ化合物としては、例えば、水酸化スズ(IV)、塩化スズ(II)、塩化スズ(II)二水和物、塩化スズ(IV)、四塩化スズ、塩化スズ(IV)五水和物、スズ酸ナトリウム、酢酸スズ(II)、臭化スズ(II)、臭化スズ(IV)、四臭化スズ、フッ化スズ(II)、フッ化スズ(IV)、よう化スズ(II)、しゅう酸スズ(II)、酸化スズ(II)、酸化スズ(IV)、硫酸スズ(II)等が挙げられる。

【0046】

モリブデン化合物としては、例えば、パラモリブデン酸アンモニウム、オルトモリブデン酸アンモニウム、メタモリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸リチウム、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウム、リンモリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸、リンモリブデン酸、六フッ化モリブデン、三塩化モリブデン、四塩化モリブデン、五塩化モリブデン、二臭化モリブデン、三臭化モリブデン、四臭化モリブデン、水酸化モリブデン、二酸化モリブデン、三酸化モリブデン、五酸化モリブデン、オキシニフッ化モリブデン、オキシ四フッ化モリブデン、オキシ二塩化モリブデン、オキシ三塩化モリブデン、オキシ四塩化モリブデン、オキシ五塩化モリブデン、モリブデン酸オキシクロリド、オキシ二臭化モリブデン等が挙げられる。

【0047】

タングステン化合物としては、例えば、オルトタングステン酸ナトリウム2水和物、オルトタングステン酸アンモニウム、メタタングステン酸アンモニウム、パラタングステン酸アンモニウム、オルトタングステン酸ナトリウム、メタタングステン酸ナトリウム、パラタングステン酸ナトリウム、オルトタングステン酸カリウム、メタタングステン酸カリウム、パラタングステン酸カリウム、リントングステン酸アンモニウム、リントングステン酸ナトリウム、リントングステン酸カリウム、ケイタングステン酸、タングステン酸等が挙げられるインク中のタングステンの含有量は、インクを超純水で希釈してから、市販のICP質量分析装置で測定することで求めることができる。

【0048】

ホウ素化合物としては、例えば、ホウ酸、ほう砂、ホウ酸アンモニウム、ホウ酸リチウム、ホウ酸リチウム水和物、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸ナトリウム水和物、ホウ酸カリウム、ホウ酸カリウム水和物、ホウ酸アルミニウム水和物、メタホウ酸カリウム、メタホウ酸カリウム水和物、メタホウ酸ナトリウム、メタホウ酸ナトリウム水和物、四ホウ酸アンモニウム水和物、四ホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウム水和物、四ホウ酸カリウム水和物、四ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸二ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム水和物、五ホウ酸アンモニウム水和物、ペルオキシホウ酸ナトリウム水和物等が挙げられるインク中のホウ素の含有量は、インクを超純水で希釈してから、市販のICP質量分析装置で測定することで求めることができる。

【0049】

ハフニウム化合物としては、例えば、二塩化ハフニウム、二臭化ハフニウム、二沃化ハフニウム、三塩化ハフニウム、三臭化ハフニウム、三沃化ハフニウム、四フッ化ハフニウム、四塩化ハフニウム、四臭化ハフニウム、四沃化ハフニウム、オキシ塩化ハフニウム、オキシ臭化ハフニウム、三塩化エトキシハフニウム、三塩化プロポキシハフニウム、三塩化ブトキシハフニウム、三塩化(*t*-ブトキシ)ハフニウム、三塩化(2-エチルヘキシルオキシ)ハフニウム、二塩化ジプロポキシハフニウム、二塩化ジイソプロポキシハフニウム、二塩化ジブトキシハフニウム、二塩化ジ(*t*-ブトキシ)ハフニウム、三臭化プロポキシハフニウム、二臭化ジイソプロポキシハフニウム等が挙げられる。

【0050】

イットリウム化合物としては、例えば、硝酸イットリウム水和物、塩化イットリウム水和物、硫酸イットリウム、水酸化イットリウム、酢酸イットリウム、炭酸イットリウム、

10

20

30

40

50

酸化イットリウム、フッ化イットリウム、よう化イットリウム、イットリウムアルコキシド、シュウ酸イットリウム、クエン酸イットリウム、マロン酸イットリウム等が挙げられるインク中のイットリウムの含有量は、インクを超純水で希釈してから、市販の I C P 質量分析装置で測定することで求めることができる。

【0051】

チタン化合物としては、例えば、チタン酸カリウム、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタン、硫酸チタン、硫酸チタニル、硝酸チタン、オキシ硫酸チタン、オキシ塩化チタン、テトラアルコキシチタン、しゅう酸チタンカリウム二水和物、ヘキサフルオロチタン酸ナトリウム、オルトチタン酸テトラエチル、オルトチタン酸テトラプロピル、チタン酸テトラ-*n*-ブチル、ジ-*n*-ブトキシ-ビス（トリエタノールアミン）チタネート、ジヒドロキシ-ビス（ラクティクアシド）チタネート、ジ-*i*-プロポキシ-ビス（アセト酢酸エチル）チタネート、ジ-*i*-プロポキシ-ビス（アセチルアセトン）チタネート等が挙げられる。

10

【0052】

アルミニウム化合物としては、例えば、アルミニウムカチオンポリマーである塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物（商品名 P a h o # 2 S、P a h o # 3 S（浅田化学製））、ポリ塩化アルミニウム（商品名 P A C（多木化学製））、塩化アルミニウム、塩化アルミニウム水和物、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウム水和物、硫酸アルミニウムアンモニウム水和物、硫酸アルミニウムカリウム水和物、硫酸アルミニウムナトリウム水和物、硫酸アンモニウムアルミニウム水和物、硫酸カリウムアルミニウム水和物、硫酸ナトリウムアルミニウム水和物、酢酸アルミニウム水和物、硝酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム等が挙げられる。

20

【0053】

発明の捺染方法において使用する布帛を構成する素材としては、分散染料で染色可能な繊維を含有するものであれば、特に制限はないが、中でも、ポリエステル、アセテート、トリアセテート等の繊維を含有するものが好ましい。その中でも、少なくともポリエステル繊維が含有されている布帛が特に好ましい。布帛としては、上記に挙げた繊維を、織物、編物、不織布等いずれの形態にしたものでもよい。又、本発明で使用し得る布帛としては、分散染料で染色可能な繊維が 100%であることが好適であるが、レーヨン、綿、ポリウレタン、アクリル、ナイロン、羊毛及び絹等との混紡織布又は混紡不織布等も捺染用布帛として使用することができる。又、上記の様な布帛を構成する糸の太さとしては、10～100dの範囲が好ましい。

30

【0054】

本発明のインクジェット捺染方法の場合、均一な染色物を得るために、水溶性高分子類を布帛に前処理する前に、布帛繊維に付着した天然不純物（油脂、ロウ、ペクチン質、天然色素等）、布帛製造過程で用いた薬剤の残留分（のり剤等）、よごれなどを洗浄しておくことが望ましい。洗浄に用いられる洗浄剤としては水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムといったアルカリ、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤といった界面活性剤、酵素等が用いられる。

【0055】

本発明の捺染方法においては、にじみ防止効果のため、前処理剤をパッド法、コーティング法、スプレー法などで付与せしめるのが好ましい（前処理工程）。その後、分散染料で染色することが可能な繊維が含有されている布帛上に、先に述べた構成のインクを用いてインクジェット記録方式で画像を形成した後（インク付与工程）、インクが付与されている布帛を熱処理し（発色工程）、更に熱処理された布帛を洗浄すること（洗浄工程）によって布帛への捺染が完了し、捺染物が得られる。

40

【0056】

前処理としては、水溶性高分子類を布帛に前処理するなどの公知の方法から繊維素材やインクに適した方法を適宜選択すればよく、特に限定されるものではない。例えば、水溶性金属塩、ポリカチオン化合物、水溶性高分子、界面活性剤及び撥水剤からなる群から選

50

ばれる少なくとも1つの物質が0.2～50質量%付与された布帛に対して使用すれば、高度なにじみ防止が可能であり、高精細な画像を布帛にプリントすることができ好ましい。

【0057】

前処理に使用される具体的な水溶性高分子の例をあげる。天然水溶性高分子としては、トウモロコシ、小麦等のデンプン類、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチセルロースなどのセルロース誘導体、アルギン酸ナトリウム、グアーガム、タマリンドガム、ローカストビーンガム、アラビアゴムなどの多糖類、ゼラチン、カゼイン、ケラチン等の蛋白質物質、合成水溶性高分子としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリル酸系ポリマなどを用いることができる。界面活性剤としては、例えば、アニオン系、カチオン系、両性、ノニオン系のものが使用され、代表的には、アニオン系の界面活性剤としては、高級アルコール硫酸エステル塩、ナフタレン誘導体のスルホン酸塩等；カチオン系の界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩等；両性界面活性剤としては、イミダゾリン誘導体等；ノニオン系の界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンプロピレンブロックポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、アセチレンアルコールのエチレンオキサイド付加物等；が挙げられる。又、撥水剤としては、例えば、シリコン、フッ素系及びワックス系のものが挙げられる。これらの、あらかじめ布帛に付与される水溶性高分子や界面活性剤は、インクジェットプリントをし、高温で発色させる際に、タール化などによるよごれの原因とならないために、高温環境に対して安定であることが好ましい。また、これらの、あらかじめ布帛に付与される水溶性高分子や界面活性剤は、インクジェットプリントをし、高温で発色させた後の洗浄処理で、布帛から取り除きやすいものが好ましい。

10

20

30

40

50

【0058】

布帛に印字を行うインクジェット捺染方法は、インク出射後印字された布帛を巻き取り、加熱により発色し、布帛を洗浄、乾燥させることが望ましい。インクジェット捺染において、インクを布帛に印字しただけ放置しておくだけではうまく染着しない。また長尺の布帛に長時間印字し続ける場合などは、布帛が延々と出てくるため床などに、印字した布帛が重なっていき場所をとるしそれは不安全でありまた予期せず汚れてしまう場合がある。そのために印字後、巻き取る操作が必要となる。この操作時に布帛と布帛の間に紙や布、ビニール等の印字に関わらない媒体を挟んでもかまわない。ただし途中で切断する場合や短い布帛に対しては必ずしも巻き取る必要はない。

【0059】

発色工程とは、プリント後布帛表面に付着したのみで、十分布帛に吸着・固着されていないインク中の染料を布帛に吸着・固着させることによりそのインク本来の色相を発現させる工程である。その方法としては、蒸気によるスチーミング、乾熱によるベーキング、サーモゾル、過熱蒸気によるHTスチーマー、加圧蒸気によるHPスチーマーなどが利用される。それらはプリントする素材、インクなどにより適宜選択される。また、印字された布帛は直ちに加熱処理しても、しばらくおいてから加熱処理しても用途に合わせて乾燥・発色処理すればよく、本発明においてはいずれの方法を用いてもよい。

【0060】

分散染料を用いた染色の際は、高温で発色させる方法だけではなく、キャリアーを用いてもよい。キャリアーとして用いられる化合物は、染色促進が大きい、使用法が簡便、安定、人体や環境に対して負荷が少ない、繊維からの除去が簡単、染色堅牢度に影響しないといった特徴を持つものが好ましい。キャリアーの例としてはオーフェニルフェノール、p-フェニルフェノール、メチルナフタリン、安息香酸アルキル、サリチル酸アルキル、クロロベンゼン、ジフェニルといったフェノール類、エーテル類、有機酸類、炭化水素類などを挙げることができる。これらは、ポリエステルのように100℃前後の温度での染色が難しい難染性繊維の膨潤と可塑化を促進し、分散染料を繊維内に入りやすくする。キャリアーは、インクジェットプリントに使用する布帛の繊維にあらかじめ吸着させておい

てもよいし、インクジェットインク中に含まれていてもよい。

【0061】

加熱処理後は洗浄工程が必要である。なぜなら染着に関与しなかった染料が残留することで、色の安定性が悪くなり堅牢度が低下するからである。また、布帛に施した前処理物を除去することも必要である。そのままにしておくとも堅牢性の低下ばかりでなく布帛が変色する。そのため除去対象物や目的に応じた洗浄が必須である。その方法は、プリントする素材、インクにより選択され、例えばポリエステルの場合一般的には、苛性ソーダ、界面活性剤、ヒドロサルファイトの混合液により処理するものである。その方法は、通常オープンソーパーなどの連続型や液流染色機などによるバッチ型で実施されるもので、本発明においてはいずれの方法を用いてもよい。

10

【0062】

洗浄後は乾燥が必要である。洗浄した布帛を絞ったり脱水した後、干したりあるいは乾燥機、ヒートロール、アイロン等を使用して乾燥させる。

【0063】

本発明における色材としては、分散染料が用いられる。分散染料は、スルホン酸、カルボキシ基などのイオン性の水溶性基をもたない非イオン性染料で、水への溶解度が小さいため微粉状とし、通常分散剤によって水に分散して合成繊維の染色に用いる。顔料と異なり、アセトンやジメチルホルムアミドなどの有機溶媒に可溶である。また、合成繊維中に分子状で拡散し着色することが可能である。

【0064】

本発明は、分散染料にかかわる発明であるが、混紡、交織などにより複数種の繊維からなる布帛を染色するために、酸性染料、直接染料など、分散染料以外の色材を混合して使用することも可能である。

20

【0065】

本発明に好ましい分散染料の具体的化合物を以下に示す。ただし、これらに例示した化合物に限定されるものではない。

【0066】

C. I. Disperse Yellow 3, 4, 5, 7, 9, 13, 23, 24, 30, 33, 34, 42, 44, 49, 50, 51, 54, 56, 58, 60, 63, 64, 66, 68, 71, 74, 76, 79, 82, 83, 85, 86, 88, 90, 91, 93, 98, 99, 100, 104, 108, 114, 116, 118, 119, 122, 124, 126, 135, 140, 141, 149, 160, 162, 163, 164, 165, 179, 180, 182, 183, 184, 186, 192, 198, 199, 202, 204, 210, 211, 215, 216, 218, 224, 227, 231, 232

30

C. I. Disperse Orange 1, 3, 5, 7, 11, 13, 17, 20, 21, 25, 29, 30, 31, 32, 33, 37, 38, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 61, 66, 71, 73, 76, 78, 80, 89, 90, 91, 93, 96, 97, 119, 127, 130, 139, 142、

40

C. I. Disperse Red 1, 4, 5, 7, 11, 12, 13, 15, 17, 27, 43, 44, 50, 52, 53, 54, 55, 56, 58, 59, 60, 65, 72, 73, 74, 75, 76, 78, 81, 82, 86, 88, 90, 91, 92, 93, 96, 103, 105, 106, 107, 108, 110, 111, 113, 117, 118, 121, 122, 126, 127, 128, 131, 132, 134, 135, 137, 143, 145, 146, 151, 152, 153, 154, 157, 159, 164, 167, 169, 177, 179, 181, 183, 184, 185, 188, 189, 190, 191, 192, 200, 201, 202, 203, 205, 206, 207, 210, 221, 224, 225, 227, 229, 239, 240, 257, 258, 277, 278, 279, 281, 288, 298, 302, 303, 310

50

, 311, 312, 320, 324, 328、
C. I. Disperse Violet 1, 4, 8, 23, 26, 27, 28, 31, 33, 35, 36, 38, 40, 43, 46, 48, 50, 51, 52, 56, 57, 59, 61, 63, 69, 77、
C. I. Disperse Green 9、
C. I. Disperse Brown 1, 2, 4, 9, 13, 19
C. I. Disperse Blue 3, 7, 9, 14, 16, 19, 20, 26, 27, 35, 43, 44, 54, 55, 56, 58, 60, 62, 64, 71, 72, 73, 75, 79, 81, 82, 83, 87, 91, 93, 94, 95, 96, 102, 106, 108, 112, 113, 115, 118, 120, 122, 125, 128, 130, 139, 141, 142, 143, 146, 148, 149, 153, 154, 158, 165, 167, 171, 173, 174, 176, 181, 183, 185, 186, 187, 189, 197, 198, 200, 201, 205, 207, 211, 214, 224, 225, 257, 259, 267, 268, 270, 284, 285, 287, 288, 291, 293, 295, 297, 301, 315, 330, 333、
C. I. Disperse Black 1, 3, 10, 24等が挙げられる。

【0067】

分散染料を用いた捺染において高温処理で発色させる場合は、機械や布地の白場に染料が昇華することで汚染の原因とならないために、昇華堅牢度のよい分散染料を選定することが好ましい。

【0068】

分散染料の含有量としては0.1～20質量%が好ましく、0.2～13質量%がより好ましい。分散染料は市販品のまま使用してもよいが、精製処理を行うことが好ましい。精製方法としては公知の再結晶方法、洗浄等を用いることができる。精製方法及び精製処理に用いる有機溶媒は染料の種類に応じて、適宜選択することが好ましい。

【0069】

本発明の水溶性有機溶媒としては、例えば、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、グリセリン、2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、1,2,4-ブタントリオール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、1,2-ヘキサジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール等）、アミン類（例えば、エタノールアミン、2-(ジメチルアミノ)エタノール等）、一価アルコール類（例えばメタノール、エタノール、ブタノール等）、多価アルコールのアルキルエーテル類（例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等）、2,2'-チオジエタノール、アミド類（例えばN,N-ジメチルホルムアミド等）、複素環類（2-ピロリドン等）、アセトニトリル等が挙げられる。水溶性有機溶媒量としては全インク質量に対して10～60質量%が好ましい。

【0070】

インクの粘度や染料を安定に保つため発色をよくするために、インク中に無機塩を添加してもかまわない。無機塩としてはたとえば塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、塩化マグネシウム、硫化マグネシウム等が挙げられる。本発明を実施する場合、これらに限定されるものではない。

【0071】

界面活性剤として、陽イオン性、陰イオン性、両性、非イオン性のいずれも用いることが出来る。陽イオン性界面活性剤としては、脂肪族アミン塩、脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩等が挙げられる。陰イオン性界面活性剤としては、脂肪酸石鹼、N-アシル-N-メチルグリシン塩、N-アシル-N-メチル-β-アラニン塩、N-アシルグルタミン酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アシル化ペプチド、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩、アルキルスルホ酢酸塩、α-オレフィンスルホン酸塩、N-アシルメチルタウリン、硫酸化油、高級アルコール硫酸エステル塩、第2級高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸塩、第2級高級アルコールエトキシサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、モノグリサルフェート、脂肪酸アルキロールアミド硫酸エステル塩、アルキルエーテルリン酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩等が挙げられる。両性界面活性剤としては、カルボキシベタイン型、スルホベタイン型、アミノカルボン酸塩、イミダゾリニウムベタイン等が挙げられる。非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン2級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（たとえばエマルゲン911）、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル（たとえばニューポールPE-62）、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアミノオキサイド、アセチレングリコール、アセチレンアルコール等が挙げられる。本発明はこれらに限定されるものではない。

【0072】

これらの界面活性剤を使用する場合、単独又は2種類以上を混合して用いることが出来、インク全量に対して、0.001~1.0質量%の範囲で添加することにより、インクの表面張力を任意に調整することができ好ましい。

【0073】

インクの長期保存安定性を保つため、防腐剤、防黴剤をインク中に添加してもかまわない。防腐剤-防黴剤としては、芳香族ハロゲン化合物（たとえばPreventol CMK）、メチレンジチオシアナート、含ハロゲン窒素硫黄化合物、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン（たとえばPROXEL GXL）などが挙げられる。本発明はこれらに限定されるものではない。

【0074】

本発明で使用するインクは、水不溶性の染料の場合は染料、分散剤、湿潤剤、媒体および任意の添加剤を混合し分散機を用いることによって分散することができる。分散機としては従来公知のボールミル、サンドミル、ラインミル、高圧ホモジナイザー等が使用できる。

【0075】

分散染料の粒径としては平均粒径として300nm以下、最大粒径として900nm以下が好ましい。平均粒径、最大粒径が大きいと、微細なノズルより出射するインクジェット捺染方法において、目詰まりが発生しやすくなり、安定出射できなくなるためである。平均粒子径は、光散乱法、電気泳動法、レーザードップラー法等を用いた市販の粒径測定機により求めることができる。具体的粒径測定装置としては、例えばマルバーン社製ゼータサイザー1000等を挙げることができる。

【0076】

本発明に好ましく用いられる分散剤は、例えば、クレオソート油スルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物（たとえばデモールC）、クレゾールスルホン酸ナトリウムと2-ナ

10

20

30

40

50

フトールー６－スルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物、クレゾールスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物、フェノールスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物、β－ナフトールスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物、β－ナフタリンスルホン酸ナトリウム（たとえばデモールN）とβ－ナフトールスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物、リグニンスルホン酸塩（たとえばバニレックスRN）、パラフィンスルホン酸ナトリウム（たとえばエフコール214）、α－オレフィンと無水マレイン酸の共重合体（たとえばフローレンG－700）等が挙げられる。

【0077】

分散剤の使用量は、分散染料に対して、20～200質量％が好ましい。分散剤が少ないと微粒子化や分散安定性が劣り、分散剤が多いと、微粒子化や分散安定性が劣り、粘度が高くなり好ましくない。これらの分散剤は単独で使用してもよいが、併用しても良い。

【0078】

本発明の分散に好ましい湿潤剤とは、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、2－エチルヘキシルスルホ琥珀酸ソーダ、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ、フェノールの酸化エチレン付加物、アセチレンジオールの酸化エチレン付加物等である。

【0079】

使用する分散染料の構造により、分散中に、発泡したり、ゲル化したり、流動性が悪くなる事が有るので、分散剤や湿潤剤は、湿潤能力や微粒子化能力や分散安定性の他、分散時の発泡、分散液のゲル化、分散液の流動性等を考慮して選定する必要がある。また、分散剤や湿潤剤は、布帛への染色性、染着率、均染性、移染性、色の冴え、堅牢度などに及ぼす影響や、高温で発色させる際には分散剤や湿潤剤のタール化により染色が不均一になること等も考慮して選定されることが好ましい。上記の要求を全て満たす分散剤は無いので、分散する染料に合わせて、最適な分散剤を選定して、必要に応じて、消泡剤等を添加する必要がある。

【0080】

高温蒸熱法で染色する際に用いる捺染用インクジェットインクまたは捺染プリントに使用する布帛には染着助剤が含まれていることが好ましい。染着助剤は捺染布を蒸熱する際に、布状に凝縮した水と共融混合物を作り、再蒸発する水分の量を抑え、昇温時間を短縮する作用がある。さらに、この共融混合物は、繊維上の染料を溶解し染料の繊維への拡散速度を助長する作用がある。染着助剤としては尿素が挙げられる。

【0081】

プリンター等に利用されるインクにおいては、インク中に含まれる溶存気体が、その印刷物の解像度や鮮明さを損なったり、微細な気泡発生を引き起こす要因となる。インク中から溶存気体を脱気する方法としては、大きく分けて、煮沸や減圧等の物理的方法により脱気する方法と、吸収剤をインク中に混入させる化学的方法とがある。本発明においては、いかなる手段にて脱気を行うことは可能である。特に、気体透過性のある中空糸膜内にインクを通液し、中空糸膜の外表面側を減圧することにより、インク中の溶存気体を透過、除去する方法は、インクの物性に悪影響を与えずに効率よくインク中の溶存気体を除去することができ、好ましい。

【0082】

溶存酸素は市販の溶存酸素濃度計（東亜電波工業（株）製DO－30A型）を用いて、25℃、1気圧にて測定した。

【実施例】

【0083】

実施例1

分散液Aの作製

下記混合液をサンドグライNDERを用いて分散した。分散は平均粒径が200nmに到達したところで停止した。以下の部は全て質量部である。

分散染料（C. I. Disperse Orange 32）	25部
グリセリン	45部

10

20

30

40

50

分散剤 A：リグニンスルホン酸ナトリウム （バニレックス RN 日本製紙（株）製）	1 5 部	
分散剤 B：フローレン G-700（共栄社化学製）	6 部	
イオン交換水	残部	
インクの作製		
さらに下記成分を混合（インク化）し、3 μmメンブランフェイルターでろ過、脱気処理を行い、インク 1-1～9-5を作製した。		
分散液 A	4 0 部	
エチレングリコール	3 0 部	
ジエチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム	0 . 1 部	10
プロキセル GXL（S）（アビシア株式会社製）	0 . 1 部	
多価イオン（表 1 記載の多価金属塩）	表 1 記載量	
イオン交換水	残部	
多価金属塩は、微量であるため、適当な水溶液を作製後、適宜 2 次希釈を行い添加した。インク中の多価イオンの含有量はインクを超純水で希釈してから、ICP質量分析装置（VGIメンタル社製 PQ-Ω）を用いて測定した。		
【0084】		

【表 1】

インク No.	多価金属塩	多価金属 イオン濃度	
1-1	酢酸ジルコニル	< 5ppb	比較例
1-2	酢酸ジルコニル	50ppb	本発明
1-3	酢酸ジルコニル	5ppm	本発明
1-4	酢酸ジルコニル	50ppm	本発明
1-5	酢酸ジルコニル	500ppm	比較例
2-1	水酸化スズ(IV)	< 5ppb	比較例
2-2	水酸化スズ(IV)	50ppb	本発明
2-3	水酸化スズ(IV)	5ppm	本発明
2-4	水酸化スズ(IV)	50ppm	本発明
2-5	水酸化スズ(IV)	500ppm	比較例
3-1	パラモリブデン酸アンモニウム	< 5ppb	比較例
3-2	パラモリブデン酸アンモニウム	50ppb	本発明
3-3	パラモリブデン酸アンモニウム	5ppm	本発明
3-4	パラモリブデン酸アンモニウム	50ppm	本発明
3-5	パラモリブデン酸アンモニウム	500ppm	比較例
4-1	オルトタングステン酸ナトリウム 2水和物	< 5ppb	比較例
4-2	オルトタングステン酸ナトリウム 2水和物	50ppb	本発明
4-3	オルトタングステン酸ナトリウム 2水和物	5ppm	本発明
4-4	オルトタングステン酸ナトリウム 2水和物	50ppm	本発明
4-5	オルトタングステン酸ナトリウム 2水和物	500ppm	比較例
5-1	ホウ酸	< 5ppb	比較例
5-2	ホウ酸	50ppb	本発明
5-3	ホウ酸	5ppm	本発明
5-4	ホウ酸	50ppm	本発明
5-5	ホウ酸	500ppm	比較例
6-1	二塩化酸化ハフニウム	< 5ppb	比較例
6-2	二塩化酸化ハフニウム	50ppb	本発明
6-3	二塩化酸化ハフニウム	5ppm	本発明
6-4	二塩化酸化ハフニウム	50ppm	本発明
6-5	二塩化酸化ハフニウム	500ppm	比較例
7-1	硝酸イットリウム水和物	< 5ppb	比較例
7-2	硝酸イットリウム水和物	50ppb	本発明
7-3	硝酸イットリウム水和物	5ppm	本発明
7-4	硝酸イットリウム水和物	50ppm	本発明
7-5	硝酸イットリウム水和物	500ppm	比較例
8-1	チタン酸カリウム	< 5ppb	比較例
8-2	チタン酸カリウム	50ppb	本発明
8-3	チタン酸カリウム	5ppm	本発明
8-4	チタン酸カリウム	50ppm	本発明
8-5	チタン酸カリウム	500ppm	比較例
9-1	ポリ水酸化アルミニウム	< 5ppb	比較例
9-2	ポリ水酸化アルミニウム	50ppb	本発明
9-3	ポリ水酸化アルミニウム	5ppm	本発明
9-4	ポリ水酸化アルミニウム	50ppm	本発明
9-5	ポリ水酸化アルミニウム	500ppm	比較例

10

20

30

40

【0085】

出射試験 - 1

ノズル径 45 μ m、駆動周波数 10.4 kHz、1色当たりのノズル数が 64 個のピエ 50

ゾ方式のインクジェットヘッドから各インクを吐出させ、吐出の状態を、ストロボ発光方式の観察装置を用いて吐出と発光の同期をとることにより、吐出状態を観察すると共に、液滴の飛翔速度を測定した。また、環境条件は室温 25℃、相対湿度 70% にて測定を行った。

【0086】

出射間隔は、10.4 kHz の連続出射および、5.2 kHz の間欠出射の 2 種類を用いた。

【0087】

連続出射時の液滴飛翔速度が 6.0 m/s になるように駆動電圧を調整し、同じ電圧で間欠出射を行い、液滴飛翔速度を測定した。

10

【0088】

また、10.4 kHz 連続出射試験を 3 時間行い、欠ノズルの有無を調べた。

【0089】

出射試験－2

ノズル径 30 μm、駆動周波数 18 kHz、1 色当たりのノズル数が 128 個のピエゾ方式のインクジェットヘッドを用いた以外は出射試験－1 と同様に試験を行った。

【0090】

【表 2】

インク	出射試験－ 1		出射試験－ 2		
	間欠出射 飛翔速度	連続出射 欠ノズル	間欠出射 飛翔速度	連続出射 欠ノズル	
1－1	4.9m/s	0個	4.3m/s	0個	比較例
1－2	5.3m/s	0個	5.1m/s	0個	本発明
1－3	5.9m/s	0個	5.7m/s	0個	本発明
1－4	5.6m/s	0個	5.2m/s	0個	本発明
1－5	4.4m/s	4個	3.9m/s	9個	比較例
2－1	5.1m/s	0個	4.6m/s	0個	比較例
2－2	5.4m/s	0個	5.1m/s	0個	本発明
2－3	5.8m/s	0個	5.7m/s	0個	本発明
2－4	5.5m/s	0個	5.2m/s	0個	本発明
2－5	4.6m/s	9個	4.1m/s	8個	比較例
3－1	4.9m/s	0個	4.4m/s	0個	比較例
3－2	5.5m/s	0個	4.9m/s	0個	本発明
3－3	5.7m/s	0個	5.5m/s	0個	本発明
3－4	5.4m/s	0個	4.8m/s	0個	本発明
3－5	4.4m/s	8個	4.1m/s	11個	比較例
4－1	5.2m/s	0個	4.6m/s	0個	比較例
4－2	5.6m/s	0個	5.1m/s	0個	本発明
4－3	6.0m/s	0個	5.8m/s	0個	本発明
4－4	5.4m/s	0個	5.1m/s	0個	本発明
4－5	4.3m/s	7個	3.9m/s	12個	比較例
5－1	5.0m/s	0個	4.4m/s	0個	比較例
5－2	5.4m/s	0個	5.1m/s	0個	本発明
5－3	5.7m/s	0個	5.6m/s	0個	本発明
5－4	5.4m/s	0個	4.9m/s	0個	本発明
5－5	4.3m/s	3個	3.9m/s	7個	比較例
6－1	5.2m/s	0個	4.4m/s	0個	比較例
6－2	5.6m/s	0個	4.9m/s	0個	本発明
6－3	5.9m/s	0個	5.7m/s	0個	本発明
6－4	5.5m/s	0個	4.9m/s	0個	本発明
6－5	4.3m/s	2個	3.9m/s	6個	比較例
7－1	4.9m/s	0個	4.6m/s	0個	比較例
7－2	5.4m/s	0個	5.1m/s	0個	本発明
7－3	5.6m/s	0個	5.6m/s	0個	本発明
7－4	5.3m/s	0個	4.9m/s	0個	本発明
7－5	4.1m/s	4個	3.9m/s	8個	比較例
8－1	5.2m/s	0個	4.6m/s	0個	比較例
8－2	5.6m/s	0個	5.1m/s	0個	本発明
8－3	6.0m/s	0個	5.8m/s	0個	本発明
8－4	5.6m/s	0個	4.9m/s	0個	本発明
8－5	4.7m/s	5個	3.9m/s	7個	比較例
9－1	5.1m/s	0個	4.6m/s	0個	比較例
9－2	5.4m/s	0個	5.0m/s	0個	本発明
9－3	5.7m/s	0個	5.6m/s	0個	本発明
9－4	5.3m/s	0個	5.1m/s	0個	本発明
9－5	4.2m/s	6個	4.3m/s	11個	比較例

10

20

30

40

【0091】

本発明のインクは、間欠出射時の速度低下が少なく、また連続出射時のノズル欠も見ら

50

れずに優れた出射性を示していることがわかる。

【0092】

実施例 2

分散液の作製

下記混合液をサンドグラインダーを用いて分散し、分散液 1 から 9 を作製した。分散は平均粒径が 200 nm に到達したところで停止した。

分散染料 (Disperse Orange 32) 25 部

グリセリン 25 部

分散剤 A : リグニンスルホン酸ナトリウム 15 部

(バニレックス RN 日本製紙 (株) 製)

分散剤 B : フローレン G-700 (共栄社化学製) 3 部

多価イオン (表 3 記載の多価金属塩) 12.5 ppm

イオン交換水 残部

【0093】

【表 3】

分散液 No.	多価金属塩	多価金属 イオン濃度	
1	酢酸ジルコニル	5ppm	本発明
2	水酸化スズ(IV)	5ppm	本発明
3	パラモリブデン酸アンモニウム	5ppm	本発明
4	オルトタングステン酸ナトリウム 2 水和物	5ppm	本発明
5	ホウ酸	5ppm	本発明
6	二塩化酸化ハフニウム	5ppm	本発明
7	硝酸イットリウム水和物	5ppm	本発明
8	チタン酸カリウム	5ppm	本発明
9	ポリ水酸化アルミニウム	5ppm	本発明

【0094】

インクの作製

分散液 1 ~ 9 を用いて、下記成分を混合 (インク化) し、3 μm メンブランフェイルターでろ過、脱気処理を行い、対応するインク 1-6 ~ 9-6 を作製した。

分散液 40 部

エチレングリコール 40 部

ジエチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム 0.1 部

プロキセル GXL (S) (アビシア株式会社製) 0.1 部

イオン交換水 残部

インク 1-6 ~ 9-6 を用いて、実施例 1 と同様の出射試験を行った。結果を表 4 に示す。

【0095】

【表 4】

インク	出射試験－１		出射試験－２		
	間欠出射 飛翔速度	連続出射 欠ノズル	間欠出射 飛翔速度	連続出射 欠ノズル	
１－６	5.2m/s	0個	5.2m/s	0個	本発明
２－６	5.1m/s	0個	5.1m/s	0個	本発明
３－６	5.3m/s	0個	5.0m/s	0個	本発明
４－６	5.7m/s	0個	5.2m/s	0個	本発明
５－６	5.5m/s	0個	4.9m/s	0個	本発明
６－６	5.4m/s	0個	4.8m/s	0個	本発明
７－６	5.3m/s	0個	5.1m/s	0個	本発明
８－６	5.7m/s	0個	5.2m/s	0個	本発明
９－６	5.3m/s	0個	5.1m/s	0個	本発明

10

【００９６】

本発明のインク１－６～９－６は、実施例１のインク１－３～９－３よりも効果は劣るものの、実施例１のインク１－１～９－１、１－５～９－５に比べると改良効果があることがわかる。

20

【００９７】

実施例３

実施例１で用いた分散液を３０℃５時間加熱保温した後に、実施例１におけるインク１－３～９－３と同様の処方インク１－７～９－７を作製した。

【００９８】

このインク１－７～９－７を実施例１と同様に出射試験を行った。結果を表５に示す。

【００９９】

【表 ５】

30

インク	出射試験－１		出射試験－２		
	間欠出射 飛翔速度	連続出射 欠ノズル	間欠出射 飛翔速度	連続出射 欠ノズル	
１－７	6.0m/s	0個	5.8m/s	0個	本発明
２－７	5.9m/s	0個	5.9m/s	0個	本発明
３－７	5.9m/s	0個	5.7m/s	0個	本発明
４－７	6.0m/s	0個	5.9m/s	0個	本発明
５－７	5.8m/s	0個	5.7m/s	0個	本発明
６－７	6.0m/s	0個	5.8m/s	0個	本発明
７－７	5.8m/s	0個	5.7m/s	0個	本発明
８－７	6.0m/s	0個	5.9m/s	0個	本発明
９－７	5.9m/s	0個	5.7m/s	0個	本発明

40

【０１００】

本発明のインク１－７～９－７は、実施例１のインク１－３～９－３よりも効果がある事がわかる。

50

【0101】

実施例 4

分散液 B の作製

下記混合液をサンドグラインダーを用いて分散した。分散は平均粒径が 200 nm に到達したところで停止した。

分散染料 (C. I. Disperse Orange 32) 25 部

グリセリン 33 部

分散剤：リグニンスルホン酸ナトリウム 21 部
(バニレックス RN 日本製紙 (株) 製)

イオン交換水 残部 10

インクの作製

さらに下記成分を混合 (インク化) し、3 μ m メンブランフェイルターでろ過、脱気処理を行い、インク 1-8 ~ 9-9 を作製した。

分散液 B 40 部

エチレングリコール 35 部

ジエチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム 0.1 部

プロキセル GXL (S) (アビシア株式会社製) 0.1 部

多価イオン (表 6 記載の多価金属塩) 表 6 記載量

イオン交換水 残部

多価金属塩は、微量であるため、適当な水溶液を作製後、適宜 2 次希釈を行い添加した。 20

【0102】

【表 6】

インク No.	多価金属塩	多価金属 イオン濃度	
1-8	酢酸ジルコニル	5ppm	本発明
1-9	酢酸ジルコニル	<5ppb	比較例
2-8	水酸化スズ(IV)	5ppm	本発明
2-9	水酸化スズ(IV)	<5ppb	比較例
3-8	パラモリブデン酸アンモニウム	5ppm	本発明
3-9	パラモリブデン酸アンモニウム	<5ppb	比較例
4-8	オルトタングステン酸ナトリウム 2 水和物	5ppm	本発明
4-9	オルトタングステン酸ナトリウム 2 水和物	<5ppb	比較例
5-8	ホウ酸	5ppm	本発明
5-9	ホウ酸	<5ppb	比較例
6-8	二塩化酸化ハフニウム	5ppm	本発明
6-9	二塩化酸化ハフニウム	<5ppb	比較例
7-8	硝酸イットリウム水和物	5ppm	本発明
7-9	硝酸イットリウム水和物	<5ppb	比較例
8-8	チタン酸カリウム	5ppm	本発明
8-9	チタン酸カリウム	<5ppb	比較例
9-8	ポリ水酸化アルミニウム	5ppm	本発明
9-9	ポリ水酸化アルミニウム	<5ppb	比較例

【0103】

30

40

50

インク中の染料溶解度の測定

染料を添加しないこと以外はインクと全く同じ組成で、溶解度測定液を作製する。この溶解度測定液に染料粉末を0.1%添加し、5時間攪拌を行う。攪拌終了後、遠心分離器により未溶解の染料をすべて沈降させ、上澄の溶解部分を分取する。この染料が溶解した上澄部分に存在する染料の濃度をHPLCにて定量した。溶解度は通常用いられる様に、溶液100gあたりの溶質量(g)とした。

【0104】

HPLC測定条件

装置：デガッサ、GL Science社製 Degassing unit Model 546B

10

ポンプ：日立製作所製 Intelligent Pump L-6200

カラムガスオープン：ガスクロ工業製

検出器：日立製作所製 UV-vis Detector L-4200

インテグレーター：日立製作所製 GPC Integrater D-2520

サンプラー：日立製作所製 Intelligent Auto Sampler AS-4000

測定条件

カラム Inert Sil ODS-2 (逆相シリカ) 4.6mm ID×205mm l

オープン 40℃

20

流量 0.8ml/min

inj量 20μl

溶離液の組成 20分まで溶離液A：溶離液B = 30：70、以後、溶離液A：溶離液B = 0：100

溶離液A 0.1M酢酸アンモニウム Buffer pH 5

溶離液B メタノール

検出波長 260nm

上記方法で求めたインク中の溶解度を表7に記す。

【0105】

【表 7】

インクNo.	溶解度	
1-3	3×10^{-4}	本発明
1-8	6×10^{-6}	本発明
2-3	3×10^{-4}	本発明
2-8	6×10^{-6}	本発明
3-3	3×10^{-4}	本発明
3-8	6×10^{-6}	本発明
4-3	3×10^{-4}	本発明
4-8	6×10^{-6}	本発明
5-3	3×10^{-4}	本発明
5-8	6×10^{-6}	本発明
6-3	3×10^{-4}	本発明
6-8	6×10^{-6}	本発明
7-3	3×10^{-4}	本発明
7-8	6×10^{-6}	本発明
8-3	3×10^{-4}	本発明
8-8	6×10^{-6}	本発明
9-3	3×10^{-4}	本発明
9-8	6×10^{-6}	本発明

10

20

30

【0106】

このインク 1-8～9-9 を実施例 1 と同様に出射試験を行った。結果を表 8 に示す。

【0107】

【表 8】

インク	出射試験－ 1		出射試験－ 2		
	間欠出射 飛翔速度	連続出射 欠ノズル	間欠出射 飛翔速度	連続出射 欠ノズル	
1－8	5.8m/s	0個	5.4m/s	0個	本発明
1－9	4.3m/s	0個	4.1m/s	0個	比較例
2－8	5.6m/s	0個	5.4m/s	0個	本発明
2－9	4.5m/s	0個	4.2m/s	0個	比較例
3－8	5.5m/s	0個	5.2m/s	0個	本発明
3－9	4.3m/s	0個	4.0m/s	0個	比較例
4－8	5.8m/s	0個	5.5m/s	0個	本発明
4－9	4.8m/s	0個	4.3m/s	0個	比較例
5－8	5.5m/s	0個	5.3m/s	0個	本発明
5－9	4.6m/s	0個	4.2m/s	0個	比較例
6－8	5.7m/s	0個	5.5m/s	0個	本発明
6－9	4.9m/s	0個	4.3m/s	0個	比較例
7－8	5.6m/s	0個	5.4m/s	0個	本発明
7－9	4.6m/s	0個	4.4m/s	0個	比較例
8－8	5.8m/s	0個	5.4m/s	0個	本発明
8－9	4.9m/s	0個	4.2m/s	0個	比較例
9－8	5.5m/s	0個	5.2m/s	0個	本発明
9－9	4.8m/s	0個	4.4m/s	0個	比較例

10

20

【0108】

本発明のインク 1－8～9－8 は、インク 1－9～9－9 よりも改良されており、また、その改良効果は、実施例 1 のインク 1－3～9－3 とインク 1－1～9－1 の改良幅よりも、改良効果が大きい事がわかる。

30