

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5199065号

(P5199065)

(45) 発行日 平成25年5月15日(2013.5.15)

(24) 登録日 平成25年2月15日(2013.2.15)

(51) Int.Cl. F I
C O 9 D 11/00 (2006.01)
B 4 1 M 5/00 (2006.01)
B 4 1 J 2/01 (2006.01)
 C O 9 D 11/00
 B 4 1 M 5/00 E
 B 4 1 M 5/00 A
 B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2008-502027 (P2008-502027)	(73) 特許権者	511076424
(86) (22) 出願日	平成18年3月14日 (2006.3.14)		ヒューレット・パカード デベロップメント カンパニー エル. ビー.
(65) 公表番号	特表2008-536962 (P2008-536962A)		Hewlett-Packard Development Company, L. P.
(43) 公表日	平成20年9月11日 (2008.9.11)		アメリカ合衆国 テキサス州 77070
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/009423		ヒューストン コンパック センタ ド
(87) 国際公開番号	W02006/099513		ライブ ウェスト 11445
(87) 国際公開日	平成18年9月21日 (2006.9.21)	(74) 代理人	100087642
審査請求日	平成19年11月14日 (2007.11.14)		弁理士 古谷 聡
(31) 優先権主張番号	11/080, 209	(74) 代理人	100076680
(32) 優先日	平成17年3月14日 (2005.3.14)		弁理士 溝部 孝彦
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100121061
			弁理士 西山 清春

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐オゾン性の改善された、アミン及びフタロシアニン染料含有のインクジェットインク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

インクジェットインク組成物であって：

金属化フタロシアニン染料；及び

前記染料を含有する液体ビヒクルであって、前記インクジェットインクの耐オゾン性を改善させる 0.01 wt % ~ 10 wt % でインクジェットインク中に存在する、アミン添加物を含む液体ビヒクルを含んで成り、

ここで、前記アミン添加物が、1, 10-フェナントロリン、トリエチレンジアミン、ホモピペラジン、ピペラジン、ピペラジン-2-カルボン酸ジヒドロクロリド、1, 8-ビス-[ジメチルアミノ]ナフタレン（プロトンスポンジ）、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン-N'-(2-エタンスルホン酸)ナトリウム塩（HEPES）、4-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン-1-プロパンスルホン酸（EPPS）、及びそれらの組合せからなる群から選択される、その環構造内に酸素を含まないヘテロ環式アミンであり、

前記改善が、前記インクジェットインクの耐オゾン性を、アミン添加物を含まない対照インクジェットインクと比較することによって判定されたものである、インクジェットインク組成物。

【請求項 2】

前記金属化フタロシアニン染料が、前記インクジェットインク組成物中に 0.01 wt % ~ 10 wt % にて存在する、請求項 1 に記載のインクジェットインク。

【請求項 3】

前記アミン添加物が、インクジェットインクの組成物中でプロトン化されている、請求項 1 に記載のインクジェットインク。

【請求項 4】

前記金属化フタロシアニン染料が、ニッケル又は銅フタロシアニン染料である、請求項 1 に記載のインクジェットインク。

【請求項 5】

前記アミン添加物は、前記組成物が基材上へ印刷される際に、前記金属化フタロシアニン染料と分子結合される、請求項 1 に記載のインクジェットインク。

【請求項 6】

耐オゾン性の改善された画像を印刷する方法であって、印刷媒体上に、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインクを噴射することを包含し、前記印刷媒体が、その上にコーティングされたインク受容層を含み、前記インク受容層が、半金属酸化物又は金属酸化物の微粒子を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、概して、アミン含有のインクジェットインクに関する。より詳細には、本発明は、半金属酸化物又は金属酸化物を含有する多孔質媒体などの写真媒体上に印刷される際に改善された耐オゾン性を呈するインクジェットインクに関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット技術では、高分解能画像の画像品質は、画像を生成するのに用いられるインクジェットインクと、その上に画像が印刷される印刷媒体との両方の関数であり得る。印刷品質の望ましい特性として幾つかの特性を挙げれば、飽和色、高い光沢及び光沢均一性、並びに粒状性及びコアレスセンスが無いこと等がある。

【0003】

しかしながら、高分解能画像が印刷された後は、さらに別の重大な問題が発生する。即ち、その画質がどれだけ長く持ちこたえるかに関連した画像耐久性の問題が発生する。写真産業はフィルムからデジタル画像方式へと移行しつつあり、画像耐久性という問題は、ますます重要になっている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

現在市販されている印刷媒体の多くに関しては、印刷画像は、一般に、画像耐久性の点で望ましくない特性を呈する。そのような望ましくない特性の 1 つは、染料系インクジェットインクを多孔質媒体上に印刷する際に観察される、漸進的な染料の褪色である。そのような褪色は、大気によって、より詳細には、大気中の少量のオゾンによって引き起こされることが分かっている。時間の経過と共に、オゾンは、インクジェットインクに通常用いられる多くの染料と反応して、それらを破壊し、それらの意図されたカラー特性を喪失又は減少させるものと思われる。染料の褪色は、ある特定の染料においてより問題となることに留意すべきである。例えば、シアン染料は、大気中のオゾンの存在によって、他の種類の染料が受けるよりも大きな影響を受ける傾向がある。

【0005】

染料褪色の他に、望ましくない顕著な特性はカラーシフトである。オゾンが幾つかの染料と反応する際、所与の染料の意図されたカラー特性が可視スペクトルに沿って別の波長値へとシフトする場合のあることが確認されている。この影響で、印刷画像の知覚カラーは、その染料に最初に意図されたカラーから漸進的に変化してしまう。

【0006】

これらの望ましくない特性、即ち、染料褪色及びカラーシフトの両方とも、徐々に、印

10

20

30

40

50

刷画像の外観を変化させる。印刷画像は、時間の経過と共にこれらの顕著な変化を受け易いため、多くの場合、特にグラフィックアート及び写真産業では、相当期間長持ちさせたい画像にはインクジェット印刷を採用してこなかった。

【0007】

従って、大気オゾンへの曝露の影響を最小限としつつ、写真媒体、例えば、半金属酸化物又は金属酸化物を含む多孔質媒体上に印刷し得るインクジェットインクを開発することが望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

インクジェットインクにある種の化合物を含有させることによって耐オゾン性を改善することは有益であろうと認識されている。本願によれば、典型的に、この基準を満足するインクジェットインクは、耐オゾン性を高めるアミンを含むことができる。より詳細には、本発明は、金属化フタロシアニン染料と、該染料を含有する液体ビヒクルとから構成し得るインクジェットインクに関する。液体ビヒクルは、耐オゾン性を改善させるのに有効な濃度にてインクジェットインク中に含まれるアミン添加物を含むことができる。その改善は、インクジェットインクの耐オゾン性を、アミン添加物を含まない対照インクジェットインクと比較することによって判定することができる。

10

【0009】

他の実施形態では、耐オゾン性の改善された画像を作り出すための印刷システムは、その上にコーティングされたインク受容層を含む印刷媒体と、インクジェットインクとから構成することができる。印刷媒体のインク受容層は、半金属酸化物又は金属酸化物の微粒子を含むことができる。インクジェットインクは、印刷媒体上に印刷できるよう構成し得、そして金属化フタロシアニン染料と該染料を含有する液体ビヒクルとを含み得る。液体ビヒクルは、耐オゾン性特性を改善させるのに有効な濃度にてインクジェットインク中に含まれるアミン添加物を含有することができ、この場合、その改善は、インクジェットインクの耐オゾン性を、アミン添加物を含まない対照インクジェットインクと比較することによって判定される。

20

【0010】

他の実施形態では、耐オゾン性の改善された画像を印刷する方法は、印刷媒体上にインクジェットインクを噴射することを包含することができる。当該印刷媒体は、その上にコーティングされた、半金属酸化物又は金属酸化物の微粒子を含むインク受容層を含むことができる。インクジェットインクは、金属化フタロシアニン染料と、該染料を含有する液体ビヒクルを含むことができる。液体ビヒクルは、耐オゾン性特性を改善するのに有効な濃度にてインクジェットインク中に含まれるアミン添加物を含有することができ、この場合、その改善は、インクジェットインクの耐オゾン性を、アミン添加物を含まない対照インクジェットインクと比較することによって判定される。

30

【0011】

本発明の他の諸々の特徴並びに利点は、例示目的で本発明の諸特徴を説明する以下の詳細な説明から明らかとなろう。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0012】

本発明の特定の実施形態を開示、記述する前に、本発明が、ここに開示する特定のプロセス並びに材料に限定されないことを理解されたい。それらはある程度変更し得るからである。また、本書で用いる用語は、特定の実施形態を専ら記述するだけの目的で用いるものであり、限定の意のないことにも留意されたい。本発明の範囲は、添付の特許請求の範囲及びその等価物によってのみ定義される。

【0013】

本発明を説明し、範囲請求を行うに際して、以下の用語を用いることとする。

【0014】

別途明確に指示のない限り、単数形「a」、「an」、及び「the」は、複数形の意

50

味を包含

【0015】

本書で用いるとき、「液体ビヒクル」は、着色剤を基材へと搬送するのに用い得る液体組成物を含むものと定義される。液体ビヒクルは当分野で周知であり、本発明の実施形態に従って広範なインクビヒクルを用いることができる。当該インクビヒクルは、限定はしないが、界面活性剤、溶媒、共溶媒、緩衝剤、殺生物剤、粘度修正剤、金属イオン封止剤、安定化剤、及び水をはじめとする、様々な各種薬剤の混合物から構成することができる。いくつかの実施形態では、液体ビヒクルはまた、ポリマー、UV硬化性材料、可塑剤、及び／又は共溶媒のような他の添加剤を含有することもできる。

【0016】

用語「金属化」は、フタロシアニン染料が、該染料構造の必須部分として、染料分子にキレート化されたり、配位したり、又は錯化している遷移金属を有することを意味する。金属化染料には、単に金属対イオンを有する染料は含まれない。例えば、DB199Naは、ナトリウム対イオンを有する銅フタロシアニン染料である。ナトリウム対イオンではなく、その銅成分が、この染料を「金属化」染料としている。

【0017】

用語「対照インクジェットインク」とは、本発明の実施形態に従って調製されたアミン含有インクに関して耐オゾン性が改善されたか否かを確認するために調製されるインクジェットインクを意味する。典型的に、対照インクジェットインクは、アミン添加物を等価量の水と置換した以外は、アミン添加物含有インクと同じように調製される。従って、本発明の各インクジェットインクについては、当該対照インクジェットインクは、それが対象として試験されることになる特定のインクジェットインクと比較される。典型的に、耐オゾン性について、当該対照インクジェットインクをアミン含有インクジェットインクと比較して試験する場合、（多孔質又はその他の媒体のような）媒体基材上に両方のインクを同様に印刷し、そして制御されたオゾン濃度、相対湿度、及び温度を有するオゾンチャンバ内で印刷画像を試験することにより実施される。各印刷サンプルの不良は、所定のOD損失パーセントで特徴付けられる。対照インクを用いて作製した印刷サンプルが、アミン含有インクジェットインクに先立って不良になる場合には、アミン添加物が耐オゾン性を改善したと言える。例えば、一実施形態では、対照インクジェットインクとアミン含有インクジェットインクとの耐オゾン性の比較は、幾つかのステップによって実施し得る。これらのステップには、a) 媒体基材（市販の多孔質媒体、例えば、Epson Premium Glossy Photo Paperなど）上にインクジェットインクの印刷された第1印刷サンプルを設けること、b) 媒体基材上に対照インクジェットインクの印刷された第2印刷サンプルを設け、その第2印刷サンプルが第1印刷サンプルと実質的に同じとなるようにすること、c) 容積基準で1ppmのオゾン含量、50%の相対湿度、及び30℃の温度を有するチャンバに第1印刷サンプルと第2印刷サンプルを入れること、及びd) 第1印刷サンプルと第2印刷サンプルの各々がチャンバ内で不良に達するのに要する時間を比較すること、が包含される。この実施形態では、不良は、初期の光学濃度に比べ30%の光学濃度損失で判断することができる。従って、第2印刷サンプルの不良に至る時間に比べて第1印刷サンプルの不良に至る時間が長いほど、耐オゾン性が改善されたことを示す。

【0018】

耐オゾン性を改善するために使用し得るアミン添加物の量についていう用語「有効濃度」とは、アミン添加物含有インクジェットインクが対照インクジェットインクの性能を超え得る場合の量を含む。換言すれば、ある種のアミン添加物は、或る濃度範囲内又はその他の特定含量にて、耐オゾン性を改善するべく機能し、そして他の含量においては耐オゾン性を改善しない。従って、耐オゾン性を改善するアミン添加物の有効濃度には、耐オゾン性を改善する、インクジェットインクに含まれるアミン添加物又はアミン添加物の組合せの任意の機能量が含まれる。

【0019】

金属化フタロシアニン染料とアミン添加物との間の相互作用についていう用語「結合された」とは、任意の分子結合を含み得るが、単なる混合や接触よりは強い程度の結合である。例えば、アミン添加物は、ファンデルワールス力又はイオン引力の様式で、金属化フタロシアニン染料と分子的に結合し得る。さらに、その結合は、インクジェットインク中で及び／又はインクジェットインクが媒体基材上に印刷される際に起こり得る。しかしながら、耐オゾン性が問題となる場所は媒体基材上であるため、当該結合は、インクジェットインクが媒体基材に印刷されるか又は適用される際に少なくとも存在するのが好ましい。結合の例としては、錯化、キレート化、塩形成によるような、共有結合、水素結合、又はイオン引力が挙げられる。あるいはまた、結合は、相互作用又はその他の全体的引力によって特性付けされ得る。

10

【0020】

用語「可溶化部分」は、有機組成物に結合してインクビヒクル中におけるそれらの溶解度を高めることのできる酸性基のような基を指す。例としては、スルホン酸基、カルボン酸基、四級アミン等がある。

【0021】

数値又は範囲についていう用語「約」は、測定実施時に生じ得る実験誤差から生ずる値も包含する意がある。

【0022】

本書では、比率、濃度、量、分子サイズ等のような数値を範囲形式で提示する場合がある。そのような範囲形式は、単に便利且つ簡潔のために用いるものであって、範囲の限界として明記した数値を含むだけでなく、各数値及び副範囲が明記されているかのようにその範囲内に包含される個別の数値又は副範囲を全て包含するものと柔軟に解釈されるべきであることを理解されたい。例えば、約1wt%～約20wt%の重量範囲は、1wt%～約20wt%という明記された濃度限界を含むだけではなくて、2wt%、3wt%、4wt%のような個別の濃度、及び5wt%～15wt%、10wt%～20wt%等のような副範囲も含むものと解釈されるべきである。

20

【0023】

本発明によれば、インクジェットインク組成物は、金属化フタロシアニン染料と、その染料を含む液体ビヒクルを含み得る。液体ビヒクルは、耐オゾン特性を改善するのに有効な濃度にてインクジェットインク中に含まれるアミン添加物を含むことができる。その改善は、アミン添加物を含むインクジェットインクの耐オゾン性を、アミン添加物を含まない対照インクジェットインクと比較することによって判定することができる。

30

【0024】

他の実施形態では、耐オゾン性の改善された画像を作り出すための印刷システムは、その上にコーティングされたインク受容層を含む印刷媒体と、インクジェットインクとから構成することができる。印刷媒体のインク受容層は、半金属酸化物又は金属酸化物の微粒子を含み得る。インクジェットインクは、印刷媒体上に印刷できるよう構成することができる。金属化フタロシアニン染料と、該染料を含有する液体ビヒクルとを含み得る。液体ビヒクルは、オゾン耐性性能を改善するのに有効な濃度にてインクジェットインク中に含まれるアミン添加物を含有することができ、この場合、その改善は、インクジェットインクの耐オゾン性を、アミン添加物を含まない対照インクジェットインクと比較することによって判定される。

40

【0025】

他の実施形態では、耐オゾン性の改善された画像を印刷する方法は、印刷媒体上にインクジェットインクを噴射するステップを包含することができる。当該印刷媒体は、その上にコーティングされた、半金属酸化物又は金属酸化物の微粒子を含んで成るインク受容層を備えることができる。インクジェットインクは、金属化フタロシアニン染料と、該染料を含んでいる液体ビヒクルから構成することができる。液体ビヒクルは、オゾン耐性性能を改善するのに有効な濃度にてインクジェットインク中に含まれるアミン添加物を含有することができ、この場合、その改善は、インクジェットインクの耐オゾン性を、アミン添

50

加物を含まない対照インクジェットインクと比較することによって判定される。

【0026】

本書に記載する組成物、システム、及び方法の各々に関して、好ましい2つの実施形態では、当該アミン添加物は、ポリアミン添加物又はヘテロ環式アミン添加物であり得る。ポリアミンは、一実施形態では、2～約20のアミン基を有するアミンを、そして代替実施形態では、2～約10のアミン基を有するアミンを含む。さらに他の実施形態では、ポリアミンは2～約5のアミンを含み得る。さらに、ヘテロ環式アミン添加物に関しては、その環構造内に酸素を含まないヘテロ環式アミンが、所望の結果をもたらす具体的な物質の例であるが、この知見に限定の意はない。

【0027】

インクジェットインク組成物

本発明の実施形態よれば、特に半金属酸化物若しくは金属酸化物でコーティングされた媒体基材のような多孔質媒体基材上に印刷する際には、ポリアミン、ヘテロ環式アミン、及びその他の種類のアミンのような特定のアミン組成物が、インクジェットインクの耐オゾン性を改善し得ることを見出した。アミンには、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、及びヘテロ環式脂肪族アミンの形のものをはじめとする、種々のものを用いることができる。当該アミンは、典型的に、20以下の炭素を含み、且つ酸素、リン若しくは硫黄を含み得る。これらの添加物は、銅—又はニッケル—含有染料のような、金属化染料を含有するインクジェットインクに添加すると特に有用である。用い得る染料の1つの種類としてフタロシアニン染料が挙げられる。本発明の実施形態に従って媒体基材にインクジェットインクを適用する操作は、サーマル又は圧電式のインクジェット適用プロセスによって行うことができる。

【0028】

本発明の実施形態によれば、アミン添加物は、アミン添加物を含まない対照インクジェットインクに比べて耐オゾン性を改善するのに効果的な濃度にて、インクジェットインク組成物中に存在し得る。典型的には、当該濃度は、この範囲を限定する意はないが、0.01wt%～10wt%とし得る。当該範囲は、選択したビヒクル成分、具体的な金属化フタロシアニン染料、及び／又は具体的なアミン添加物に応じて、ケースバイケースで決定すべきであり、これは、本開示を考察した当業者であれば理解されよう。幾つかの具体的なアミン添加物は、実際は、より狭い実用範囲を有し、一方、他は、より広い実用範囲を有し得る。従って、特定の量において耐オゾン性向上を有していなかったり、又は特定のインクにおいて低い耐オゾン性を示すと本書に記載するアミン添加物の具体例についても、それらが他のインク又は他の濃度においてはオゾン褪色を低減することにおいて有効である場合もあるため、必ずしも本発明から除外されるものではない。

【0029】

用い得る典型的なアミン組成物としては、N-メチル-1,3-プロパンジアミン、1,10-フェナントロリン、ジエチレントリアミン、トリエチレンアミン、N,N-ジエチルエチレンジアミン、ホモピペラジン、ピペラジン、ピペリジン、ピペラジン-2-カルボン酸ジヒドロクロリド、4-ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペリジン、1,8-ビス-[ジメチルアミノ]ナフタレン(プロトンスポンジ)、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン-N'-(2-エタンスルホン酸)ナトリウム塩(HEPES)、4-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン-1-プロパンスルホン酸(EPPS)、及びそれらの組合せが挙げられる。このリストは、網羅的ではなく、ただ、試験によって少なくとも或る濃度において耐オゾン性を改善することが示された組成物の例示的なリストを示すにすぎない。上記リストから分かるように、有効に用いられるこれらのアミン組成物の各々は、ポリアミン、環内に酸素を含まないヘテロ環式アミン、又は両方である。さらに、一実施形態では、ヘテロ環式アミン添加物を用いるとき、飽和した環構造は、多くの場合、不飽和環構造よりも良好に機能する。アミン添加物がオゾン褪色を低減するのに有効であれば、本発明の実施形態に従ってそのような添加物を含有させる。さらに、他のアミンもまた、アミン添加物を除去し且つこの除去したアミン添加物と水とを

置換した以外は同様に調製されたインクジェットインクに比べて耐オゾン性を改善する濃度にて当該アミンが用いられるという条件付きで、用いることができる。これら特定の種類以外の、用い得るアミン添加物の他の種類の一例として、グリシン又はその他のアミノ酸もまた、耐オゾン性の改善されたインクジェットインクに含有させ得る。

【0030】

上述のように、本発明のインクジェットインク組成物は、典型的に、水、共溶媒、界面活性剤、緩衝剤、殺生物剤、金属イオン封鎖剤、粘度修正剤、湿潤剤、及び／又はその他の既知の添加剤から構成し得る水性調合物又は液体ビヒクルにて調製される。本発明の一態様では、当該液体ビヒクルは、インクジェットインク組成物の約70wt%～約99wt%を構成し得る。他の態様では、液体ビヒクルは、着色剤以外に、高分子バインダー、ラテックス微粒子、及び／又は他の固体を含有することができる。

10

【0031】

前述のように、本発明のインクジェット組成物には共溶媒を含めることができる。本発明に用いることのできる適切な共溶媒としては、水溶性有機共溶媒が挙げられ、限定はしないが、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、ジオール、グリコールエーテル、ポリ（グリコール）エーテル、ラクタム、ホルムアミド、アセトアミド、鎖状アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ジプロピレングリコール、グリコールブチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アミド、エーテル、カルボン酸、エステル、オルガノスルフィド、オルガノスルホキシド、スルホン、アルコール誘導体、カルビトール、ブチルカルビトール、セロソルブ、エーテル誘導体、アミノアルコール、及びケトンがある。例えば、共溶媒には、炭素数30以下の第一脂肪族アルコール、炭素数30以下の第一芳香族アルコール、炭素数30以下の第二脂肪族アルコール、炭素数30以下の第二芳香族アルコール、炭素数30以下の1, 2-ジオール、炭素数30以下の1, 3-ジオール、炭素数30以下の1, 5-ジオール、エチレングリコールアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテル、ポリ（エチレングリコール）アルキルエーテル、ポリ（エチレングリコール）アルキルエーテルの高次の同族体、ポリ（プロピレングリコール）アルキルエーテル、ポリ（プロピレングリコール）アルキルエーテルの高次の同族体、ラクタム、置換ホルムアミド、未置換ホルムアミド、置換アセトアミド、及び未置換アセトアミドが含まれ得る。本発明の実施に際して好ましく用いられる共溶媒の具体例としては、限定はしないが、1, 5-ペンタンジオール、2-ピロリドン、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパジオール、ジエチレングリコール、3-メトキシブタノール、及び1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが挙げられる。共溶媒を添加することによって、インクジェットインク中の水の蒸発速度を低下させたり、詰まりを最小限としたり、又は粘度、pH、表面張力、光学濃度、及び印刷品質のようなインクのその他の諸性質を最適化することができる。共溶媒の濃度は、約0.1wt%～約40wt%の範囲とし得、一実施形態では、約5wt%～約15wt%である。当分野で知られているように、複数の共溶媒を用いることができる。

20

30

【0032】

任意に、種々の緩衝剤又はpH調節剤を本発明のインクジェットインク組成物中に用いることができる。代表的な緩衝剤としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのような、アルカリ金属の水酸化物及びアミン；クエン酸；トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、及びジメチルエタノールアミンのようなアミン；塩酸；及び本発明のブリード抑制又は光学濃度特性に実質的に干渉しない他の塩基性又は酸性成分などのpH制御溶液が挙げられる。用いる場合、緩衝剤は、典型的に、インクジェットインク組成物の約10wt%未満を構成する。

40

【0033】

本発明の別の態様では、望ましくない微生物の成長を阻害するために種々の殺生物剤を用いることができる。適切な殺生物剤の幾つかの非限定例としては、安息香酸塩、ソルビン酸塩、NUOSEPT（Nudex, Inc. Huls Americaの1部門）、

50

UCARCIDE (Union Carbide)、VANCIDE (RT Vanderbilt Co.)、及びPROXEL (ICI America)のような市販品、及びその他の既知の殺生物剤がある。典型的には、前述の殺生物剤は、インクジェットインク組成物の約5wt%未満、多くの場合、約0.1wt%～約0.25wt%にて含まれる。

【0034】

インク調合分野における当業者に周知のように、1つ又は複数の各種界面活性剤も用いることができる。適切な界面活性剤の非限定例としては、アルキルポリエチレンオキシド、アルキルフェニルポリエチレンオキシド、ポリエチレンオキシドブロック共重合体、アセチレン系ポリエチレンオキシド、ポリエチレンオキシド(ジ)エステル、ポリエチレンオキシドアミン、プロトン化ポリエチレンオキシドアミン、プロトン化ポリエチレンオキシドアミド、ジメチコンコポリオール、置換アミノオキシドと、TERGITOLS、SURFYNOLS、ZONYLS、TRITONS、MERPOLSのような市販製品、及びそれらの組合せが挙げられる。本発明のインクジェットインクに添加される界面活性剤の量は、0wt%～10wt%の範囲とし得る。

10

【0035】

本発明の一実施形態では、インクジェットインクは、サーマルインクジェットペンから適用されるように構成し得る。サーマルインクジェットシステムは、圧電式インクジェットシステムとは、その噴射特性において全く異なっている。それ故、圧電式インクジェットシステム用として有効である組成物が、必ずしもサーマルインクジェットシステム用として有効であるとは限らない。しかしながら、逆は必ずしも真ではない。換言すれば、サーマルインクジェットシステムに対してよく機能するポリマーは、その逆の場合よりも、圧電式インクジェットシステムに対して機能する傾向がある。それ故、サーマルインクジェットシステムは圧電式インクジェットシステムの場合ほど寛容ではないため、サーマルインクジェットシステムに対して併用される液体ビヒクル又はその他の添加剤の選択は、しばしば、より注意を払う必要がある。

20

【0036】

多孔質コーティング媒体

本発明の一態様によれば、インク受容層でコーティングされた媒体基材を利用するシステム並びに方法を提供する。被覆印刷媒体は、典型的に、基材と、その基材上に堆積された多孔質のインク受容層を含む。当該基材は、紙、プラスチック、コーテッド紙、織物、アート紙、又はインクジェット印刷に使用されるその他の既知の基材とし得る。一実施形態では、写真ベースを基材として用いることができる。写真ベースは、典型的に、単層の紙を、ポリエチレン層のような2つの高分子層で挟持して成る3層系である。

30

【0037】

多孔質インク受容層に関しては、無機の半金属又は金属の酸化物微粒子、高分子バインダー、及び任意に、媒染剤及び／又は他の多孔質コーティング組成剤を含むことができる。一実施形態では、無機の半金属又は金属の酸化物微粒子は、シリカ、アルミナ、ペーサイト、ケイ酸塩(ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム等)、チタニア、ジルコニア、炭酸カルシウム、粘土、及びそれらの組合せとし得る。より詳細な態様では、当該微粒子は、アルミナ、シリカ、又はアルミノケイ酸塩とし得る。これらの無機微粒子の各々を多孔質コーティング組成物全体に分散させ、それを媒体基材に適用することによって、多孔質のインク受容層を形成することができる。典型的に、無機微粒子は、コーティング組成物中に60wt%～95wt%にて存在する。特定の幾つかの実施形態では、ペーサイトは、コーティング組成物中に85wt%～95wt%にて存在させ得、また、シリカ又はケイ酸塩は、コーティング組成物中に75wt%～85wt%にて存在させ得る。

40

【0038】

多孔質コーティング組成物中において無機微粒子を互いに結合させるために、典型的に、高分子バインダーが含まれる。使用し得る典型的な高分子バインダーとしては、その水溶性コポリマーを含むポリビニルアルコール；ポリビニルアセテート；ポリビニルピロリ

50

ドン；酸化及びエーテル化デンプンをはじめとする修飾デンプン；カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースをはじめとする水溶性セルロース誘導体；その誘導体及びコポリマーを含むポリアクリルアミド；カゼイン；ゼラチン；大豆タンパク質；シリルで修飾されたポリビニルアルコール；、無水マレイン酸樹脂、スチレンーブタジエンのコポリマー等をはじめとする複合ジエンコポリマーラテックス；アクリル酸及びメタクリル酸のポリマー及びコポリマーをはじめとするアクリル系ポリマーラテックス；エチレンービニルアセテートのコポリマーをはじめとするビニルポリマーラテックス；官能基（例えば、カルボキシ、アミノ、アミド、スルホ等）を含むモノマーで上記ポリマーを修飾することによって得られたものをはじめとする官能基修飾ラテックス；メラミン樹脂、尿素樹脂等を含む熱硬化性樹脂の水性バインダー；ポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アミド樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニルのコポリマー、ポリビニルブチラル、及びアルキル樹脂をはじめとする合成樹脂バインダーがある。前述のバインダーは、多孔質インク受容層を互いに結合させることができるが、多孔質インク受容層の多孔性を十分維持できる程度に少量にて存在させることができる。本発明の実施形態によれば、高分子バインダーは、コーティング組成物中に5wt%～40wt%にて含まれ得る。ペーマイトを用いる特定の実施形態では、高分子バインダーは、3wt%～15wt%にて存在し得る。あるいはまた、シリカ又はケイ酸塩を用いる場合は、高分子バインダーは、10wt%～25wt%にて存在し得る。別の特定の実施形態では、当該バインダーは、ポリビニルアルコール又はその誘導体とし得る。

10

【0039】

20

任意に、多孔質のインク受容層はまた、所定の種類の染料と相互作用して耐久性を高めることが知られているイオン結合種、即ち、媒染剤によって修飾することができる。コーティング組成物中に添加し得る（従って、多孔質インク受容層に添加し得る）代表的な媒染剤には、カチオン基（アミノ、第三級アミノ、アミドアミノ、ピリジン、イミン等）を有する親水性、水分散性、又は水溶性のポリマーが含まれる。これらのカチオン変性ポリマーは、水溶性又は水分散性バインダーと適合性があり、画像処理又は画像中に存在するカラーにほとんど又は全く悪影響を及ぼさない。そのようなポリマーの適例としては、限定はしないが、ポリ第四級アンモニウム塩、カチオン性ポリアミン、ポリアミジン、カチオン性アクリルコポリマー、グアニジンーホルムアルデヒドポリマー、ポリジメチルジアリルアンモニウムクロリド、ジアセトンアクリルアミドージメチルジアリルアンモニウムクロリド、ポリエチレンイミン、及びエピクロロヒジリンとのポリエチレンイミン付加物がある。媒染剤の他に、多孔質インク受容層に存在させ得る他の任意成分としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、殺生物剤、可塑剤、光沢剤、粘度修正剤、矯正（レベリング）剤、UV吸収体、ヒンダードアミン安定剤、抗オゾン剤（antiozonants）、シランカップリング剤、及び／又はその他の既知の添加剤を挙げることができる。これらの添加剤に加えて、官能性部分が結合しているシランカップリング剤を用いて、半金属酸化物又は金属酸化物の微粒子を化学的に表面修飾することができる。

30

【0040】

当該インク受容層は、十分な量のインクを吸収し高品質の印刷画像を作り出せるよう設計された、単一層又は多層のコーティングであり得る。コーティング組成物は、ブレードコーティング、エアナイフコーティング、ロッドコーティング、ワイヤロッドコーティング、ロールコーティング、スロットコーティング、スライドホッパーコーティング、グラビア、カーテン、及びカスケードコーティングをはじめとする、当業者に周知の任意の手段によって媒体基材に適用され、それによってインク受容層を形成することができる。当該インク受容層は、媒体基材の片面又は両面上に印刷することができる。本発明の一実施形態では、コーティング組成物によって形成されたインク受容層の厚さは、約20μm～約60μmであり得る。特定の実施形態によれば、ペーマイト含有コーティング組成物の厚みは、40μm～55μmとし得、シリカ又はケイ酸塩含有コーティング組成物の厚みは、25μm～35μmとし得る。媒体のトップコートとして適用する場合、その厚みは、0.1μm～10μmの範囲、特定の実施形態では1μm～5μmの範囲とし得る。

40

50

【0041】

実施例

以下の実施例は、現在最もよく知られている本発明の実施形態を説明するものである。しかしながら、以下は、本発明の原理の応用についての単なる例示又は説明にすぎないことを理解されたい。本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく、数々の修正及び代替組成物、方法、並びにシステムが当業者によって案出されよう。添付の特許請求の範囲は、前述の修正並びに代替構成を網羅するものとする。以上、特定のものに関して本発明を説明してきたが、以下の実施例は、現在、本発明の最も実用的且つ好ましい実施形態であると思われるものに関しさらに詳述するものである。

【実施例1】

【0042】

インクジェットインクの調製

下の表1に挙げる組成に従って、幾つかの実験用及び対照用インクジェットインク組成物を調製した。

【0043】

【表1】

表1－インクジェットインクの組成物

成分	実験用インクジェットインク	対照用 インクジェットインク
¹ 金属化染料	2 wt %	2 wt %
ジエチレングリコール	10 wt %	10 wt %
T r i t o n X-100	1.5 wt %	1.5 wt %
T r i z m a (トリス緩衝剤)	0.2 wt %	0.2 wt %
² アミン添加物	2 wt %	—
水	残部	残部

¹金属化染料は、銅フタロシアニン又はニッケルフタロシアニンを包含

²アミン添加物は表2-4に記載

【実施例2】

【0044】

多孔質媒体上に印刷されたインクジェットインクの耐オゾン性の評価

種々の金属化染料及びアミン添加物を含んで成る種々の実験用インクジェットインクを、アミン添加物を含まない対照インクジェットインクと比較して、耐オゾン性に及ぼすアミン添加物の効果を判定した。これらの実験における多孔質媒体として、Epson Premium Glossy Photo Paperを選択した。2つのレベルの光学濃度(OD)、即ち、0.6及び1.0を有する印刷サンプルを評価した。各印刷サンプルを体積基準で1ppmのオゾン含量、相対湿度50%、及び温度30℃を有するチャンバ内に配置した。各印刷サンプルの不良は、OD損失30%として定義した。その結果を、種々の金属化及び非金属化染料に関して下表2～6にまとめた。100を上回る値は、耐オゾン性の改善を示すが、100以下の値は、耐オゾン性に関して何ら改善が達成されなかったことを示す。

【0045】

表2では、種々のアミン添加物と共に、銅フタロシアニン染料、DB199Naを用いて、その耐オゾン性を評価した。両レベルの光学濃度、即ち、0.6及び1.0に関して耐オゾン性を有効に向上させたアミン化合物は、トリエチレンジアミン、N,N-ジエチルエチレンジアミン、ホモピペラジン、ピペラジン、ピペリジン、ピペラジン-2-カルボン酸ジヒドロクロリド、4-ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペリジン、及びプロトンスポンジ(1,8-ビス-[ジメチルアミノ]ナフタレン)であった。さらに、ピペラジンの例にて示されるように、耐オゾン性の改善レベルは、ある種の添加物についてはアミン濃度を高くするほど向上した。ピペラジン濃度が0.1wt%

の際に、インクジェットインクは、対照インクと比べて、改善された耐オゾン性を示した。1. 0 wt %の濃度では、さらに高いレベルの改善が達成された。

【0046】

【表2】

表2—銅フタロシアニン染料 (DB199Na) 及びアミン添加物による耐オゾン性の改善

DB199Na (銅フタロシアニン)	初期OD0.6 不良に至る時間 (対照に対する% -ppm*hr)	初期OD1.0 不良に至る時間 (対照に対する% -ppm*hr)
トリエチレンジアミン	118 (初期OD0.5)	110
N, N-ジエチルエチレンジアミン	541	687
ホモピペラジン	423	568
ピペラジン	381	388
ピペリジン	174	149
ピペラジン-2-カルボン酸ジヒドロ クロリド	150	119
4-ピペリジンエタノール	147	125
1-(2-ヒドロキシエチル) ピペリジ ン	146	138
プロトンスポンジ (1, 8-ビス-[ジ メチルアミノ]) ナフタレン)	112	117
N-(2-ヒドロキシエチル) ピペラジ ン-N'-(2エタンスルホン酸) ナト リウム塩 (HEPES)	104	95
4-(2-ヒドロキシエチル) ピペラジ ン-1-プロパンスルホン酸 (EP PS)	103	94
ピペラジン (1.0 wt %)	338	352
ピペラジン (0.5 wt %)	236	250
ピペラジン (0.2 wt %)	160	136
ピペラジン (0.1 wt %)	139	123

【0047】

下表3では、種々のアミン添加物を用いて、ニッケルフタロシアニン染料に関して、その耐オゾン性を評価した。両レベルの光学濃度、即ち、0.6及び1.0において、ピペリジンは、対照インクと比較して、耐オゾン性に関し優れた改善を示すことが見出された。

【0048】

【表3】

表3—ニッケルフタロシアニン染料及びアミン添加物による耐オゾン性の改善

ニッケルフタロシアニン テトラスルホン酸	初期OD0.6 不良に至る時間 (対照に対する% -ppm*hr)	初期OD1.0 不良に至る時間 (対照に対する% -ppm*hr)
ピペリジン	1128 (最小)	1786 (最小)
ピペラジン	94	89

【0049】

下表4に示すように、別の銅フタロシアニン染料、Cyan 485に対しても、アミン添加物は、耐オゾン性を改善するのに有効であることが見出された。

【0050】

【表 4】

表 4－銅フタロシアニン染料（Cyan 485）及びアミン添加物による耐オゾン性の改善

Cyan 485 (銅フタロシアニン)	初期OD0.6 不良に至る時間 (対照に対する% -ppm*hr)	初期OD1.0 不良に至る時間 (対照に対する% -ppm*hr)
ピペリジン	125	107
ピペラジン	163	154
ジエチレントリアミン	118	105
N－メチル－1,3－プロパンジアミン	124	100

10

【0051】

表 2～4 から分かるように、フタロシアニン金属化染料を含有するインクジェットインクがアミン添加物、特に、ポリアミン及びその環構造内に酸素を含まないヘテロ環式アミンを含む場合は、多くのインクジェットインクが耐オゾン性において改善を示したが、その他のアミンも特定のインク中では特定濃度にて改善をもたらすことができる。さらに詳細には、飽和した環構造を有する（その環内に酸素を含まない）ヘテロ環式アミンは、総合的に、耐オゾン性に関しては、不飽和ヘテロ環式アミンよりも試験インクにおいてより優れた機能を呈する傾向が見られた。上記の表では肯定的な結果が示されているが、留意されたいのは、アミン添加物のうち或るものは、オゾン退色を減ずることに於いて比較的中立的な結果乃至少々否定的な結果をもたらすことがあるということである。従って、特定の種類の材料は一般的にオゾン褪色を減ずることが見出されたが、これは、特定の種類の材料が本書に開示した範囲内のあらゆる濃度において、上記実施例で試験した材料と同様に効果があるということ必ずしも意味しない。従って、これらの種類に属する個々のアミン添加物が所与の濃度にて所与のインク中において耐オゾン性の改善を促進し得る程度まで、それらは、本発明の実施形態に従って含有されることになる。

20

【0052】

特定の好ましい実施形態に関して本発明を説明してきたが、当業者は、本発明の趣旨から逸脱することなく、種々の修正、変更、省略、並びに置換をなし得ることに気付くであろう。それ故、本発明は、添付の特許請求の範囲によってのみ限定されるものとする。

30

フロントページの続き

- (72)発明者 モファット, ジョン, アール
アメリカ合衆国オレゴン州97330, コーバリス, ノースイースト・サークル・ブルーバード・
1000
- (72)発明者 ウーリルーツァン, リンダ
アメリカ合衆国オレゴン州97330, コーバリス, ノースイースト・サークル・ブルーバード・
1000
- (72)発明者 ツァン, ジョセフ, ダブリュー
アメリカ合衆国オレゴン州97330, コーバリス, ノースイースト・サークル・ブルーバード・
1000

審査官 仁科 努

- (56)参考文献 特開平11-323226 (JP, A)
特開2003-213176 (JP, A)
特開平11-228883 (JP, A)
特開2003-335993 (JP, A)
特開平03-152172 (JP, A)
特開2003-206425 (JP, A)
特開2005-298643 (JP, A)
特開昭54-079728 (JP, A)
特開平04-332777 (JP, A)
国際公開第2002/072718 (WO, A1)
国際公開第2003/066756 (WO, A1)
特開2004-143454 (JP, A)
特開2003-200648 (JP, A)
特開平06-228483 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D 11/00