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

特許第4132487号
(P4132487)

(45)発行日　平成20年8月13日(2008.8.13)　(24)登録日　平成20年6月6日(2008.6.6)

(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

請求項の数 7　(全 21 頁)

(21)出願番号　特願平11-296613
(22)出願日　平成11年10月19日(1999.10.19)
(65)公開番号　特開2001-115069(P2001-115069A)
(43)公開日　平成13年4月24日(2001.4.24)
審査請求日　平成17年1月11日(2005.1.11)

(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　100105681
弁理士　武井　秀彦
(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　有田　均
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インクセット

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

カラー画像を形成するために複数の異なる色相のインクを重ねて画像を形成するインクジェット記録方法に用いるインクセットにおいて、該インクセットの少なくとも一つの色相のインクが極性の異なる化合物であるカチオン界面活性剤から選ばれるカチオン有機物質とアニオン性界面活性剤とを同時に含有し、このインクを含む第１の色相のインクと他の色相のインクが混合されることにより構造粘性を示すか、または着色剤及び／もしくは他のインク成分が析出することを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

【請求項２】

請求項１記載のインクジェット記録用インクセットにおいて、第１の色相のインクがイエローインクであって、カルボキシル基を有する染料、カルボキシル基が導入された顔料、またはカルボキシル基を有する親水性高分子化合物を含有し、他の色相のインクがカチオン界面活性剤から選ばれるカチオン有機物質とアニオン性界面活性剤を含有することを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

【請求項３】

請求項１記載のインクジェット記録用インクセットにおいて、第１の色相のインクがイエローインクであって、カチオン界面活性剤から選ばれるカチオン有機物質とアニオン性界面活性剤を含有し、他の色相のインクがカルボキシル基を有する染料、カルボキシル基が導入された顔料、またはカルボキシル基を有する親水性高分子化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

【請求項４】
請求項１記載のインクジェット記録用インクセットにおいて、第１の色相のインクがマゼンタインクであって、カルボキシル基を有する染料、カルボキシル基が導入された顔料、またはカルボキシル基を有する親水性高分子化合物を含有し、他の色相のインクがカチオン界面活性剤から選ばれるカチオン有機物質とアニオン性界面活性剤を含有することを特徴とするインクジェット記録用インクセット。
【請求項５】
請求項１記載のインクジェット記録用インクセットにおいて、第１の色相のインクがマゼンタインクであって、カチオン界面活性剤から選ばれるカチオン有機物質とアニオン性界面活性剤を含有し、他の色相のインクがカルボキシル基を有する染料、カルボキシル基が導入された顔料、またはカルボキシル基を有する親水性高分子化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インクセット。
【請求項６】
請求項１記載のインクジェット記録用インクセットにおいて、第１の色相のインクがシアンインクであって、カルボキシル基を有する染料、カルボキシル基が導入された顔料、またはカルボキシル基を有する親水性高分子化合物を含有し、他の色相のインクがカチオン界面活性剤から選ばれるカチオン有機物質とアニオン性界面活性剤を含有することを特徴とするインクジェット記録用インクセット。
【請求項７】
請求項１記載のインクジェット記録用インクセットにおいて、第１の色相のインクがシアンインクであって、カチオン界面活性剤から選ばれるカチオン有機物質とアニオン性界面活性剤を含有し、他の色相のインクがカルボキシル基を有する染料、カルボキシル基が導入された顔料、またはカルボキシル基を有する親水性高分子化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インクセット。
【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のインクセット、特に、いわゆる普通紙に対して高画質のカラー画像を形成することができるインクセットに関する。
【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からめざましく普及し、普通紙に印字可能なカラープリンターも市場に盛ん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、耐久性、耐光性、画像の乾燥性、画像にじみ、吐出安定性など要求されるすべての特性を満足することは非常に難しい。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の画質劣化がなくても、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易い。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させているため紙により著しいにじみが起こる。
【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させ画質劣化が少ないとされているが、紙により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無くなるといった問題がある。
【０００４】
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。また酸性紙でも２色重ね部分では効果がない。
【０００５】

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、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の物質であるため印字休止後の吐出安定性に欠けるといった問題がある。

【０００６】

また特開平６－１２８５１４号公報には、インクの色ごとのｐＨを異ならせ、２色が混合した際にインクの組成物の少なくとも一部が析出もしくは粘度上昇することによって、境界にじみを軽減するインクセット及び記録方法が開示されている。しかしながら、ヘッド部材との接液による劣化を抑えたり保存安定性を確保するには問題があった。

【０００７】

さらに特開平６－１５１３４６号公報には、１色のインクにはアニオン性またはカチオン性の界面活性剤が含まれ、異なるインクには両性高分子を含むことによって普通紙適性を改良したインクセット及び記録方法が開示されている。しかしながら、この組み合わせでは紙種によっては境界にじみが抑えられなかった。さらにまた特開平９－１５１３４７号公報には、１色のインク中に高分子物質が含まれ、異なる色のインクに両性イオン化合物が含まれるインクセット及び記録方法が開示されているが、十分な普通紙適性が得られなかった。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

以上のことからカラー画像を形成する際、マルチパス印字を行なって浸透量を抑えることにより発色性を向上させて対応しているのが現状であるが、より高速の印字を行うためには、浸透性が高いインクであっても２次色での紙の厚さ方向への浸透が抑えられるかが問題となっている。

【０００９】

本発明は上記問題点に鑑みてなされたもので、高速カラー画像形成用のインクジェット記録用インクセットとして、特に普通紙において２次色の彩度及び発色濃度が高く、しかも色再現性の優れたインクセットを提供することを目的とする。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題について鋭意検討した結果、重ね印字を行う間でのインクの反応を用い、展色剤成分が紙にしみ込み、色材成分が表面に残り易くすることにより、普通紙の高速印字において、浸透性の高いインクを用いても発色濃度が高く、しかも裏抜けの少ない画像が得られることを見出し本発明に至った。すなわち、本発明によれば、第一に、カラー画像を形成するために複数の異なる色相のインクを重ねて画像を形成するインクジェット記録方法に用いるインクセットにおいて、該インクセットの少なくとも一つの色相のインクが、極性の異なる化合物であるカチオン界面活性剤から選ばれるカチオン有機物質とアニオン性界面活性剤とを同時に含有し、このインクを含む第１の色相のインクと他の色相のインクが混合されることにより構造粘性を示すか、または着色剤及び／もしくは他のインク成分が析出することを特徴とするインクジェット記録用インクセットが提供される。上記構成において、第１の色相のインクと他の色相のインクを混合するに当たり、第１の色相のインクに、カルボキシル基を導入した染料・顔料または親水性高分子化合物を含有することにより系全体がアニオン性を帯び、これに対して他の色相の第２のインクに、カチオン界面活性剤から選ばれるカチオン有機物質とアニオン性界面活性剤とを同時に含有させてバランスをとることによりカチオン性を示すインクとなし、このような両者を混合することによりイオン架橋構造が形成される。これによりインクが構造粘性を帯び、あるいは着色剤が取り込まれて析出することにより、２色印字部での裏抜けが改良され、また従来の浸透性インクに比して発色性も改良される。ここでいう構造粘性とは、ずり速度に対して粘性変化がある非ニュートン特性を示すものである。

【００１１】

第二に、上記第一に記載したインクジェット記録用インクセットにおいて、第１の色相

のインクがイエローインクであって、カルボキシル基を有する染料、カルボキシル基が導入された顔料、またはカルボキシル基を有する親水性高分子化合物を含有し、他の色相のインクがカチオン界面活性剤から選ばれるカチオン有機物質とアニオン性界面活性剤を含有することを特徴とするインクジェット記録用インクセットが提供される。

【００１２】

第三に、上記第一に記載したインクジェット記録用インクセットにおいて、第１の色相のインクがイエローインクであって、カチオン界面活性剤から選ばれるカチオン有機物質とアニオン性界面活性剤を含有し、他の色相のインクがカルボキシル基を有する染料、カルボキシル基が導入された顔料、またはカルボキシル基を有する親水性高分子化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インクセットが提供される。

【００１３】

第四に、上記第一に記載したインクジェット記録用インクセットにおいて、第１の色相のインクがマゼンタインクであって、カルボキシル基を有する染料、カルボキシル基が導入された顔料、またはカルボキシル基を有する親水性高分子化合物を含有し、他の色相のインクがカチオン界面活性剤から選ばれるカチオン有機物質とアニオン性界面活性剤を含有することを特徴とするインクジェット記録用インクセットが提供される。

【００１４】

第五に、上記第一に記載したインクジェット記録用インクセットにおいて、第１の色相のインクがマゼンタインクであって、カチオン界面活性剤から選ばれるカチオン有機物質とアニオン性界面活性剤を含有し、他の色相のインクがカルボキシル基を有する染料、カルボキシル基が導入された顔料、またはカルボキシル基を有する親水性高分子化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インクセットが提供される。

【００１５】

第六に、上記第一に記載したインクジェット記録用インクセットにおいて、第１の色相のインクがシアンインクであって、カルボキシル基を有する染料、カルボキシル基が導入された顔料、またはカルボキシル基を有する親水性高分子化合物を含有し、他の色相のインクがカチオン界面活性剤から選ばれるカチオン有機物質とアニオン性界面活性剤を含有することを特徴とするインクジェット記録用インクセットが提供される。

【００１６】

第七に、上記第一に記載したインクジェット記録用インクセットにおいて、第１の色相のインクがシアンインクであって、カチオン界面活性剤から選ばれるカチオン有機物質とアニオン性界面活性剤を含有し、他の色相のインクがカルボキシル基を有する染料、カルボキシル基が導入された顔料、またはカルボキシル基を有する親水性高分子化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録用インクセットが提供される。

【００１７】

【発明の実施の形態】

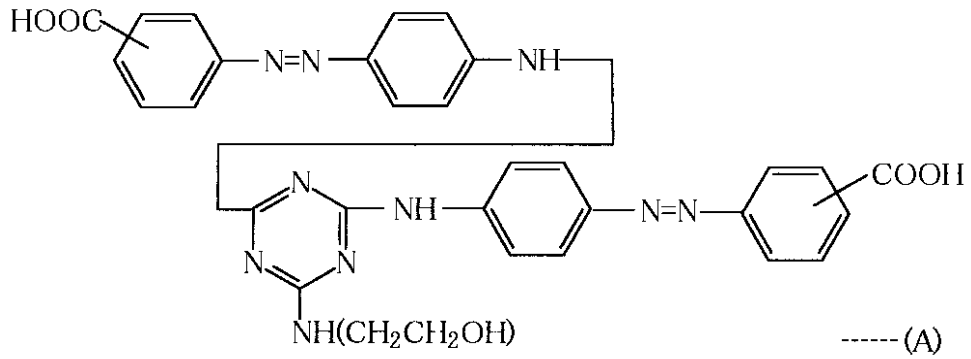
以下に本発明を詳細に説明する。

まず本発明で使用されるカルボキシル基を有する染料としては、ゼネカ社製のプロジェットファストブラック２、プロジェットファストマゼンタ２、プロジェットファストイエロー２、プロジェットファストシアン２等の染料を用いることができる。

また、下記構造式（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）、（Ｄ）で示される染料を用いることができる。

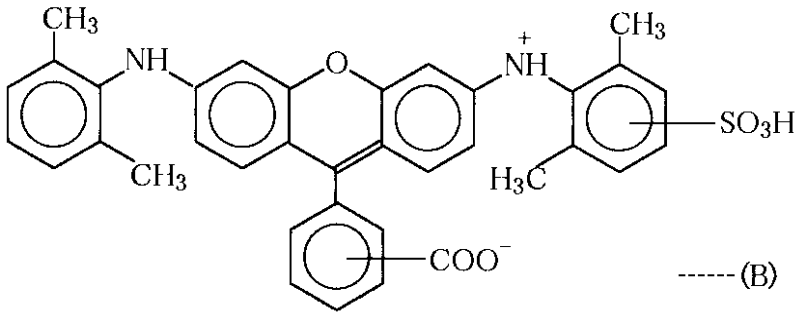
【００１８】

【化１】



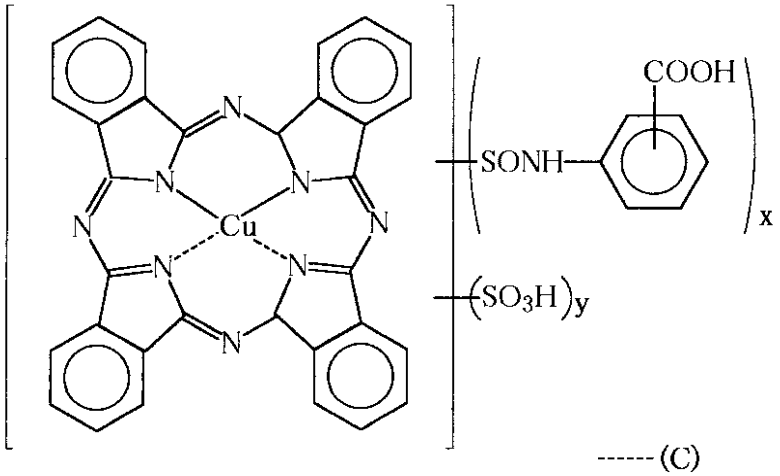
------(A)

【００１９】
【化２】



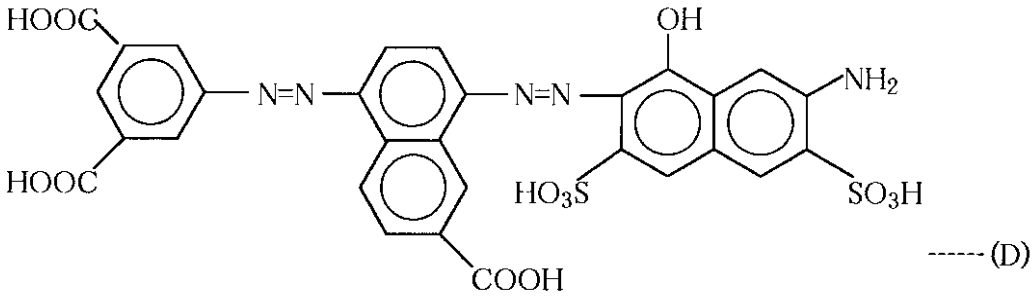
------(B)

【００２０】
【化３】



------(C)

【００２１】
【化４】



------(D)

【００２２】

また、本発明で使用されるカルボキシル基が導入された顔料としては、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、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る。この中で特に本発明のカラー画像形成に好ましいものとして、黒インクには次亜塩素酸処理された酸化カーボンやアゾ基置換アリールカルボン酸導入のカーボン等の自己分散型のカーボンが用いられる。また市販のキャボット社製キャボジェットＴＭ２００、３００が、イエローインクにはアゾ系のＣ．Ｉ．ピグメントイエロー１３、１７、９３、９７、１７４、１８０、１８５等、マゼンタインクにはキナクリドン系のピグメントレッド１２２、アゾ系のピグメントレッド１８４、シアンインクには銅フタロシアニン・無金属フタロシアニンにプラズマ親水処理されたカルボキシル基を導入されたもの等が用いられる。

また、これら顔料の粒子径は０．０１μｍから０．１μｍの範囲で用いることが好ましく、０．０１μｍ以下では隠蔽力が低下して濃度が低く、また耐光性が低下する。場合によっては親水基導入の顔料を併用することも可能である。

【００２３】

これら顔料を分散する親水性部分と疎水性部分を有する顔料分散剤としては、親水性高分子として、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素系高分子、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、ポリアクリル酸及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、四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測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。

【００２４】

また、本発明のインクセットに用いるカルボキシル基を導入した親水性高分子としては、アルギン酸ナトリウム、ペクチン酸ナトリウム、ジェランガム等が好適に用いられる。

【００２５】

本発明のインクセットには、界面活性剤を用いることによりインクに浸透性を付与すると共にインクとしての信頼性を確保できることが分かった。用いる界面活性剤としては、下記一般式（Ｉ）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（II）で示されるジアルキルスルホコハク酸塩が好ましい。また、これらを併用してもよい。

【００２６】

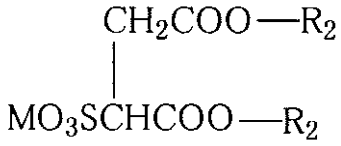
【化５】

$$R_1—O—(CH_2CH_2O)_mCH_2COOM \qquad \text{-----(I)}$$

式中、R_1は炭素数６～１４の分岐してもよいアルキル基、ｍは３～１２の整数、Ｍはアルカリ金属イオン、第４級アンモニウム塩、第４級ホスホニウム、またはアルカノールアミンを表わす。

【００２７】

【化６】



-----(II)

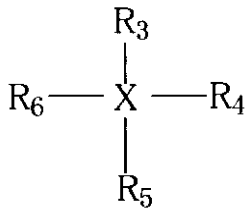
式中、R_2は炭素数５～７の分岐したアルキル基、Ｍはアルカリ金属イオン、第４級アンモニウム、第４級ホスホニウム、またはアルカノールアミンを表わす。

【００２８】

さらに上記染料及び界面活性剤の対イオンとしてリチウムイオン及び下記一般式（III）で示される第４級アンモニウムまたは第４級ホスホニウムを用いることにより優れた溶解安定性を示すことが分かった。

【００２９】

【化７】



------ (III)

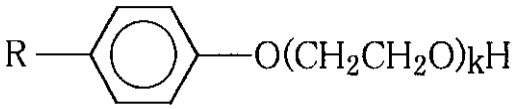
式中、Ｘは窒素またはリン、R_3～R_6は水素、炭素数１～４のアルキル基、ヒドロキシアルキル基またはハロゲン化アルキル基を表わす。

【００３０】

また、本発明では非イオン性の界面活性剤として、下記一般式（IV）で示されるポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、一般式（Ｖ）で示されるアセチレングリコール系界面活性剤、一般式（VI）で示されるポリオキシエチレンアルキルエーテルまたは一般式（VII）で示される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を添加することにより表面張力を５０ｍＮ／ｍ^{2}以下に低下させ、インクと紙表面との濡れ性を向上させ、紙への浸透速度を高め、画像劣化が極めて少なくなることが分かった。

【００３１】

【化８】

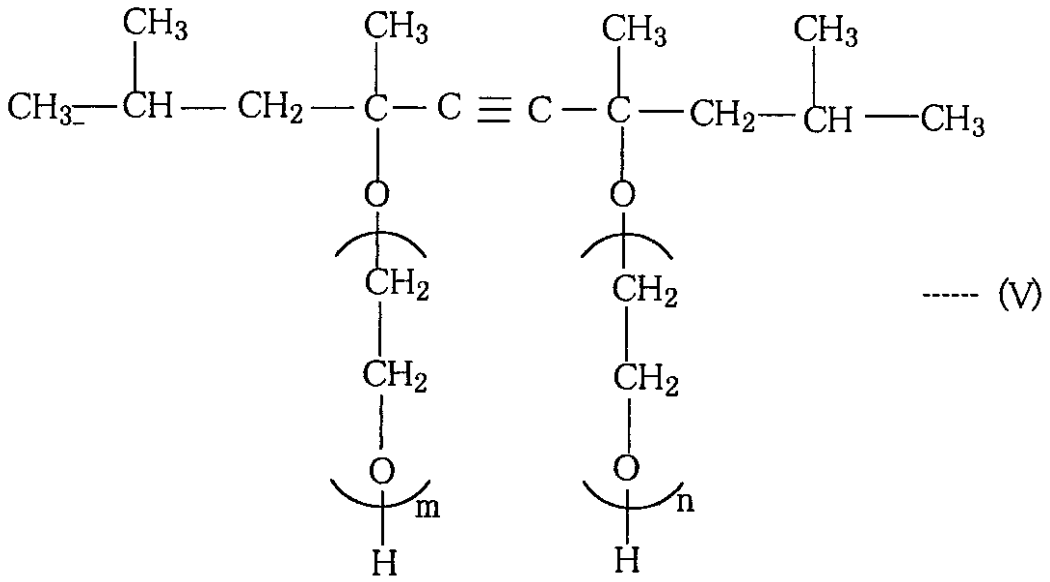


------ (IV)

式中、Ｒは分岐してもよい６～１４の炭素鎖、ｋは５～１２の整数を表わす。

【００３２】

【化９】

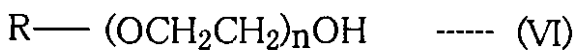


------ (V)

式中、m、nは０～２０の整数を表わす。

【００３３】

【化１０】

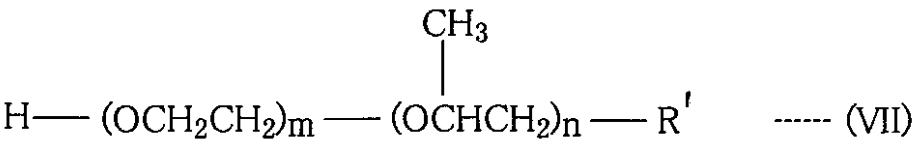


------ (VI)

式中、Rは分岐してもよい炭素数６～１４の炭素鎖、nは２０以下の整数を表わす。

【００３４】

【化１１】



------ (VII)

式中、R′は炭素数６～１４の炭素鎖、m、nは２０以下の整数を表わす。

【００３５】

上記界面活性剤（IV）、（V）、（VI）、（VII）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染料等着色剤と非イオン活性剤間の相互作用を弱め、染料の会合を緩和することにより浸透性を向上させたり、吐出安定性や長期保存性を改良できることが分かった。これら尿素誘導体の添加量は０．１％から５％の間で用いることが好ましい。０．１％以下では効果がなく、５％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。

【００３６】

このようにして調製したインクを２０～６０μmの微細な吐出口より吐出し、重量が３ｎｇ～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、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ことができる。このときの紙面上のインク付着量は２．５ｇ／m^2から１００ｇ／m^2であることがカール、波打ちとい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。ただし、ｐＨが９以上では保存時に上記一般式（II）の界面活性剤では分解による物性変化が起こり易いため、一般式（II）の界面活性剤を用いる場合はｐＨ６～９とすることが好ましい。

【００３７】

上記一般式（Ｉ）、（II）で示される化合物の添加量は、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

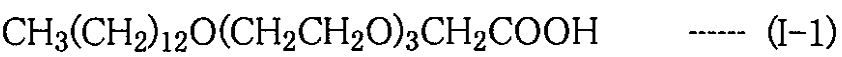
ある。０．０５重量％以下ではいずれの場合も２色重ね部の境界でのにじみが発生し、１０重量％以上添加する場合は化合物自体が低温で析出し易かったり、着色剤の析出等も発生することがあり、信頼性が悪くなる。

【００３８】

次に示す構造式（Ｉ－１）から（II－４）は上記一般式（Ｉ）、（II）で示す界面活性剤を具体的に遊離酸型で示したものである。

【００３９】

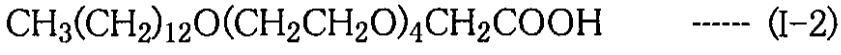
【化１２】



------ (I-1)

【００４０】

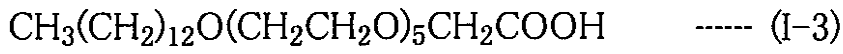
【化１３】



------ (I-2)

【００４１】

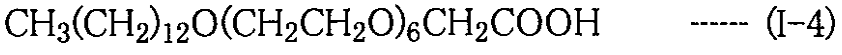
【化１４】



------ (I-3)

【００４２】

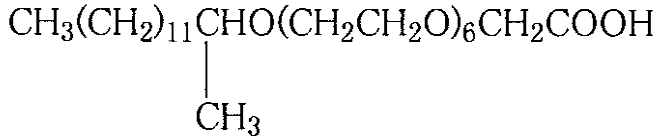
【化１５】



------ (I-4)

【００４３】

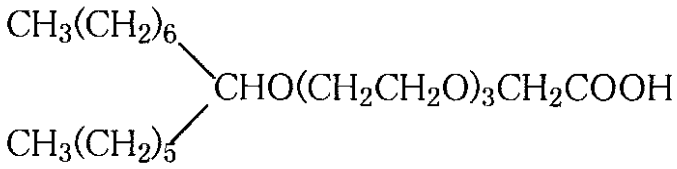
【化１６】



------ (I-5)

【００４４】

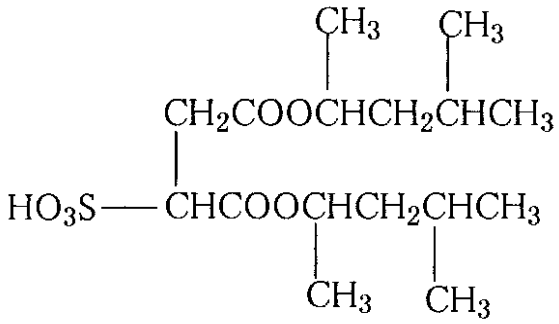
【化１７】



------ (I-6)

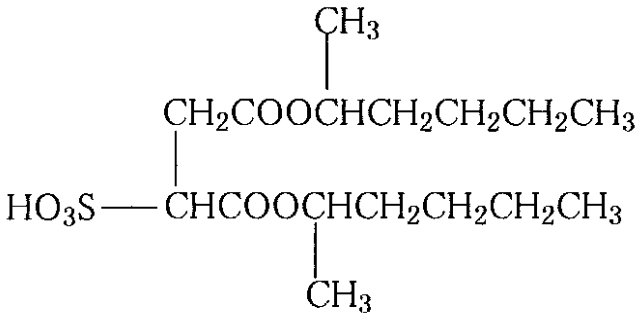
【００４５】

【化１８】



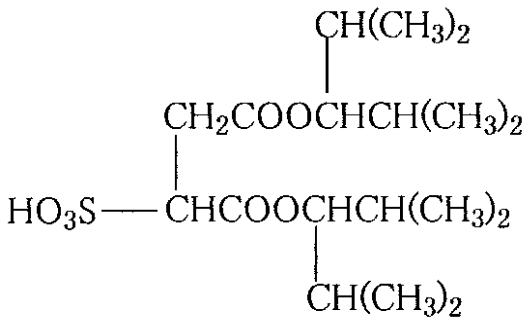
------(II-1)

【００４６】
【化１９】



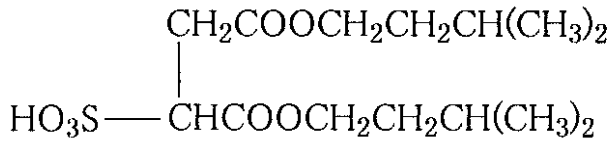
------(II-2)

【００４７】
【化２０】



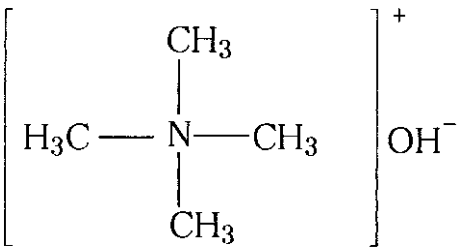
------(II-3)

【００４８】
【化２１】



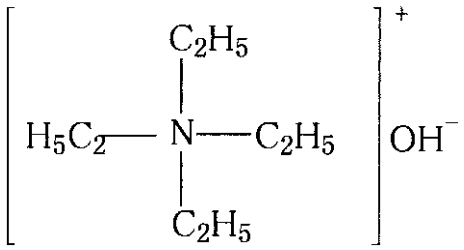
------(II-4)

【００４９】
上記水溶性染料や界面活性剤は、保存時の溶解安定性を得る目的や、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性を向上させる目的から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、またはアルカノールアミンイオンとする。例えばリチウム塩の場合は水酸化リチウムを添加することにより行ない、一般式（III）の第４級アンモニウム、第４級ホスホニウム、アルカノールアミン陽イオンに関しては、具体的には以下に示す水酸化物を添加することにより行われる。
【００５０】
【化２２】



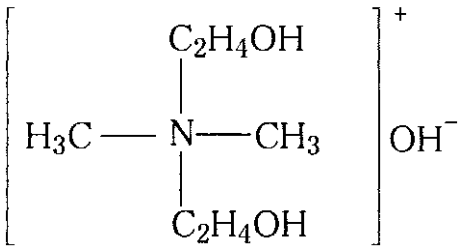
------ (III-1)

【００５１】
【化２３】



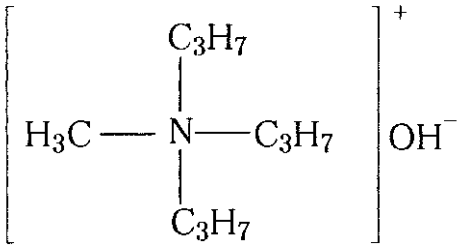
------ (III-2)

【００５２】
【化２４】



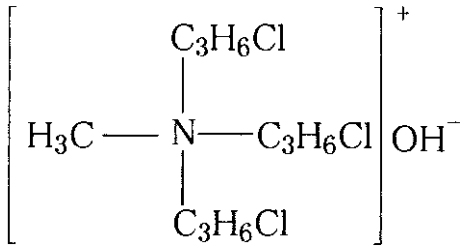
------ (III-3)

【００５３】
【化２５】



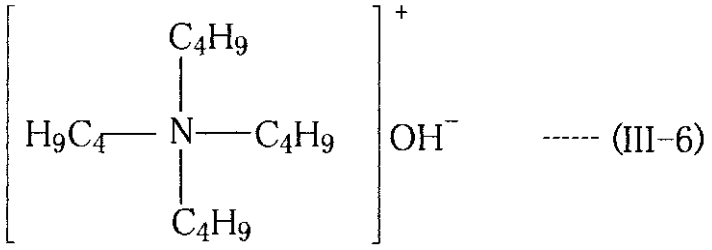
------ (III-4)

【００５４】
【化２６】



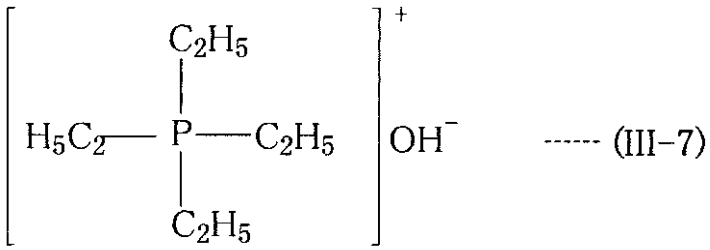
------ (III-5)

【００５５】
【化２７】



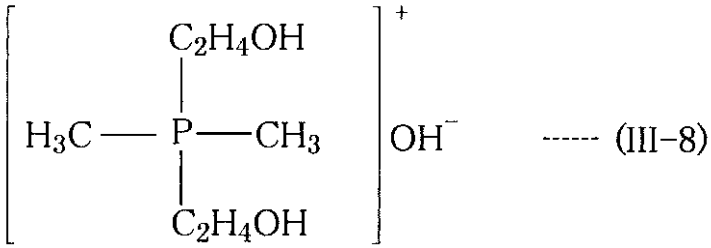
------ (III-6)

【００５６】
【化２８】



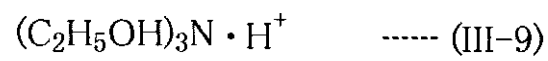
------ (III-7)

【００５７】
【化２９】



------ (III-8)

【００５８】
【化３０】



------ (III-9)

【００５９】
本発明において活性剤の対イオンはすべてナトリウム、リチウム及び／または上記一般式（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することもできる。ナトリウム、リチウム及び／または上記一般式（III）の化合物によるイオンの量としては、染料及び活性剤のモル数に対して３０％以上、より好ましくは５０％以上となるように添加されることが好ましい。
【００６０】
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、またインクの乾燥を防止するため、また、本発明の化合物の溶解安定性を向上させるため等の目的から下記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、１，５－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、ホルミアミド、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－ブチロラクトンである。これらの溶媒は水と共に単独もしくは複数混合して用いられる。

【００６１】

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－ペンタンジオール、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－ヒドロキシエチルピロリドン、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り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野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。

【００６２】

また、上記活性剤（Ｉ）、（II）、（IV）、（Ｖ）、（VI）、（VII）以外で表面張力を調整する目的で添加される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、エチルヒドロキシ－プロパンジオール、２－エチル１，３－ヘキサンジオール等の２価アルコールが挙げられるが、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と２－エチル１，３－ヘキサンジオールである。

【００６３】

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号公報等に記載の方法で１秒以下の動的な表面張力で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^2以下が好ましく、より好ましくは４０ｍＮ／m^2以下とすると優れた乾燥性が得られる。

【００６４】

本発明の着色剤としては必要に応じて他の着色剤と混合して用いることができる。用いられる水溶性染料としては、カラーインデックスにおいて酸性染料、直接染料、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挙げられる。これらは効果が阻害されない範囲で添加される。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

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、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
反応染料として
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染料が好ましく用いることができる。

【００６５】

次に本発明において好ましく用いられるカチオン有機物質は、ポリプロポキシ第４級アンモニウム硝酸塩または塩化物塩、塩化ステアリルペンタエトキシアンモニウム、塩化ステアリルトリエトキシアンモニウム等カチオン活性剤、ポリアリルアミン、ポリエチレンイミン等のポリカチオン高分子が用いられる。これらのインク中の陰イオン量にバランスして用いられるカチオン活性剤の添加量としては、０．５％～５％、ポリカチオン高分子は分子量により異なるが、０．１～１％で用いられる。

【００６６】

多価金属イオンとしては、水溶性の硝酸カルシウム等のカルシウム塩、硝酸マグネシウム等のマグネシウム塩、硝酸ランタン等のランタノイド塩が用いられる。これらの添加量は０．０５～１％で用いられる。

【００６７】

これらのカチオン有機物質の量とアニオン性界面活性剤の量のモル比率は１：１０から１０：１で、その他イオン性物質とのバランスにより含有量をコントロールすることで、インクのイオン性の安定性を適正化する。

【００６８】

本発明のインクには上記着色剤、溶媒のほか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使用できる。

【００６９】

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６以上に調整できるものであれば、任意の物質を用いることができる。例えば、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。

【００７０】

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、ニトリロ酸酢酸ナトリウム、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。

【００７１】

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。

【００７２】

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ができる。

【００７３】

【実施例】

以下に本発明を実施例により説明する。なお、以下で示す部及び％は重量基準である。

実施例１

【００７４】

《インクセット１》

下記組成物をｐＨが９．５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０．８μｍのテフロンフィルターにてろ過し黒インク１を作製した。

黒インク１

キャボジェット３００（キャボット社製カルボキシル基導入顔料）	５％
ジエチレングリコール	１０％
グリセロール	１０％
Ｎ－ヒドロキシエチルピロリドン	２％
２－エチル１，３－ヘキサンジオール	１％
具体例（Ｉ－１）の界面活性剤	０．２％
デヒドロ酢酸ナトリウム	０．２％
イオン交換水	残量

【００７５】

次に下記組成物を用いてｐＨを水酸化ナトリウムで７．２に調整してイエローインク１を調製した。

イエローインク１

Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１７	１．２％
Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー２３	０．６％
塩化ステアリルペンタエトキシアンモニウム（カチオン有機物）	２％
１，２，６－ヘキサントリオール	４％
１，５－ペンタンジオール	８％
Ｎ－メチル－２－ピロリドン	８％
具体例（II－１）の界面活性剤（アニオン性界面活性剤）	１．２％
一般式（Ｖ）の界面活性剤（ｍ，ｎ＝１０）	１．０％
具体例（III－１）の化合物の２５％水溶液	０．８％
尿素	５％
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

【００７６】

次に下記組成物を用いてｐＨを水酸化リチウムで８．５にしてマゼンタインク１を調製した。

マゼンタインク１

Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２２	１％
構造式（Ｂ）のカルボキシル基が導入された染料	０．５％
ジエチレングリコール	５％
グリセロール	５％
Ｎ－ヒドロキシエチルピロリドン	１０％
スチレンアクリル酸共重合体（カルボキシル基含有高分子）	０．５％
一般式（IV）の界面活性剤（Ｒ：C_9H_{19}、ｋ：１２）	２％
具体例（III－３）の化合物の２５％水溶液	２％
デヒドロ酢酸ナトリウム	０．２％
イオン交換水	残量

【００７７】

次に下記組成物を用いてｐＨを水酸化リチウムで９．５にしてシアンインク１を調製した。

シアンインク１

銅フタロシアニン	１．０％
構造式（Ｃ）のカルボキシル基が導入された染料	１．２％
エチレングリコール	５％
グリセロール	２％
１，５－ペンタンジオール	８％
２－ピロリドン	２％
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	１％
一般式（VII）の界面活性剤（Ｒ′：C_3H_7、ｍ，ｎ＝２０）	０．８％
具体例（III－４）の化合物の２５％水溶液	２％
尿素	５％
安息香酸ナトリウム	０．２％
イオン交換水	残量

【００７８】

実施例２

《インクセット２》

下記組成物を用いて、ｐＨを水酸化ナトリウムで７．８にして黒インク２を調製した。

黒インク２

構造式（D）のカルボキシル基を導入した染料	２．２％
Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック１５４	４．５％
トリエチレングリコール	５％
ペトリオール	１０％
Ｎ－メチル－２－ピロリドン	５％
一般式（VI）の界面活性剤	
（R：$(C_6H_{12})_2CH$－、ｎ＝１２）	２％
具体例（III－２）の化合物の２５％水溶液	１．５％
ヒドロキシエチル尿素	５％
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

【００７９】

下記組成物を用いて、ｐＨを水酸化リチウムで８に調整し、イエローインクを調製した。

イエローインク２

ダイレクトイエロー１３２	１．５％
アシッドイエロー２３	１．５％
２－ピロリドン	８％
グリセロール	７％
一般式（Ｖ）の界面活性剤（ｍ，ｎ＝２０）	１％
一般式（Ｖ）の界面活性剤（ｍ，ｎ＝１０）	１％
具体例（III－７）の化合物の２５％水溶液	１．５％
アルギン酸ナトリウム	０．１％
ヒドロキシエチル尿素	５％
デヒドロ酢酸ナトリウム	０．２％
イオン交換水	残量

【００８０】

下記組成物を用いてｐＨを水酸化リチウムで６．８にしてマゼンタインクを調製した。

マゼンタインク２

Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２２	２．８％
Ｃ．Ｉ．アシッドレッド５２	０．５％
Ｎ－メチル－２－ピロリドン	８％
１，５－ペンタンジオール	８％
具体例（Ｉ－１）の界面活性剤	１％
一般式（VII）の界面活性剤	
（R′：ラウリル基、ｍ＝１８，ｎ＝６）	２％
安息香酸ナトリウム	０．５％
硝酸マグネシウム（多価金属イオン）	０．５％
イオン交換水	残量

【００８１】
下記組成物を用いてｐＨを水酸化ナトリウムで９．５にしてシアンインク２を調製した。

シアンインク２

銅フタロシアニン	１．０％
構造式（Ｃ）のカルボキシル基を導入した染料	１．２％
エチレングリコール	５％
グリセロール	２％
２－エチル１，３－ヘキサンジオール	２％
２－ピロリドン	２％
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	１％
一般式（VII）の界面活性剤	
（R′：C_3H_7、ｍ，ｎ＝２０）	０．８％
具体例（III－４）の化合物の２５％水溶液	２％
尿素	５％
安息香酸ナトリウム	０．２％
イオン交換水	残量

【００８２】
比較例１
実施例１のインクセットにおいて、イエローインク１のカチオン有機化合物を除いた以外は実施例１と同様にしてインクセット３を調製した。
【００８３】
比較例２
実施例２のインクセット２において、マゼンタインク２の硝酸マグネシウム（多価金属イオン）を除いた以外は実施例２と同様にしてインクセット４を調製した。
【００８４】
次に上記により得られた実施例１及び２並びに比較例１及び２のインクセットについて、下記試験を行った。試験結果を表１に示す。
（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３０μｍ、３００ｄｐｉピッチで１２８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、１２８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ない、２色重ね部境界のにじみ、画像にじみ、裏抜け及び彩度について検討した。また、写真画像を印字した際の画像再現性についても評価した。
印字用紙は市販の再生紙、上質紙、ボンド紙の３紙を用いた。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△、いずれの紙でも問題のあるものを×とした。
（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、下記式にて耐水性（褪色率％）を求めた。
【００８５】
【数１】
褪色率（％）＝［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％以下となったものを○、３０％未満を△、３０％以上を×とした。

（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、下記式にて耐光性（褪色率％）を求めた。
【００８６】
【数２】
褪色率（％）＝［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５％以下となったものを○、３０％未満を△、３０％以上を×とした。
（４）画像の乾燥性
印字後の画像に一定条件で濾紙を押し付け、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。
（５）保存安定性（インクの保存性）
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ヶ月保存し、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。
（６）印字休止時信頼性（噴射信頼性）
ノズル径３０μｍ、１２８のノズルを有する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、６００秒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。特に問題なしを○、液滴重量の変化小、噴射曲り小を△、顕著な目詰まり発生を×とした。
【００８７】
【表１】

	画像の鮮明性	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	○	○	○	○	○	○
比較例１	× ２次色で不良	○	○	○	○	○
比較例２	× ２次色で不良	○	○	○	○	○

【００８８】
【発明の効果】
以上のように請求項１の発明は、インクセットの少なくとも一つの色相のインクが極性の異なる化合物であるカチオン界面活性剤から選ばれるカチオン有機物質とアニオン性界面活性剤とを同時に含有し、このインクを含む第１の色相のインクと他の色相のインクを混合することにより構造粘性を示すか、インク構成成分の析出が起こるインクセットであり、このインクセットによれば、従来のものより着色剤のトラップ効果が大となり、浸透性のインクであっても普通紙にいて２次色の裏抜けを低減するなど画像の鮮明性に優れると共に、画像の耐水性、乾燥性、噴射信頼性など高速印字によっても高画質を得ることができる。

【００８９】

請求項２、４、６の発明は、請求項１の構成において、第１の色相のインクが、カルボキシル基を有する染料、カルボキシル基が導入された顔料、またはカルボキシル基を有する親水性高分子化合物を含有し、他の色相のインクがカチオン界面活性剤から選ばれるカチオン有機物質とアニオン性界面活性剤をインクがカチオン性となるように含有し、両者でイオン反応を起こすインクセットとするものであり、これによれば普通紙における２次色の裏抜けの少ない画像が得られるなど上述の効果を効果的に得ることができる。

【００９０】

請求項３、５、７の発明は、請求項１の構成において、第１の色相のインクが、カチオン界面活性剤から選ばれるカチオン有機物質とアニオン性界面活性剤をインクがカチオン性となるように含有し、他の色相のインクがカルボキシル基を有する染料、カルボキシル基が導入された顔料、またはカルボキシル基を有する親水性高分子化合物を含有し、両者でイオン反応を起こすインクセットとするものであり、これによれば上記と同様、普通紙における裏抜けの少ない画像が得られるなど上述の効果を効果的に得ることができる。

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

審査官　桜田　政美

(56)参考文献　特開２０００－１２９１８４（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－３４２６３５（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０２００７０（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０８０６６５（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０５７１９２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09D 11/00