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

特許第4118445号
(P4118445)

(45)発行日　平成20年7月16日(2008.7.16)　(24)登録日　平成20年5月2日(2008.5.2)

(51)Int.Cl.			F I		
B41M	5/00	(2006.01)	B41M	5/00	E
B41J	2/01	(2006.01)	B41J	3/04	101Y
B41J	2/175	(2006.01)	B41J	3/04	102Z
C09D	11/00	(2006.01)	C09D	11/00	

請求項の数 9　(全 24 頁)

(21)出願番号　特願平11-115462
(22)出願日　平成11年4月22日(1999.4.22)
(65)公開番号　特開平11-342635
(43)公開日　平成11年12月14日(1999.12.14)
審査請求日　平成14年1月9日(2002.1.9)
審判番号　不服2006-15306(P2006-15306/J1)
審判請求日　平成18年7月18日(2006.7.18)
(31)優先権主張番号　064,706
(32)優先日　平成10年4月22日(1998.4.22)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　398038580
ヒューレット・パッカード・カンパニー
HEWLETT－PACKARD COMPANY
アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアルト　ハノーバー・ストリート　３０００
(74)代理人　100087642
弁理士　古谷　聡
(74)代理人　100076680
弁理士　溝部　孝彦
(72)発明者　ゼイング・マ
アメリカ合衆国カリフォルニア州　サン・ディエゴ　アシェレイ・プレース１１９８０

最終頁に続く

(54)【発明の名称】インクジェットカートリッジセットとインクジェットプリントシステム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

水性ベヒクルと、少なくとも１つの第１の着色剤と、少なくとも１つの中和カルボン酸基を有する少なくとも１つの第１のアニオン性ポリマーとを含有する第１のアニオン性インクジェットインクを含む第１のインクジェットカートリッジと、

水性ベヒクルと、少なくとも１つの第２の着色剤と、少なくとも１つのスルホン酸塩基又はホスホン酸塩基を有する少なくとも１つの第２のアニオン性ポリマーと、３．５以下のｐＫａをもつ酸添加剤とを含有する第２のアニオン性インクジェットインクを含む第２のインクジェットカートリッジと、

水性ベヒクルと、少なくとも１つの第３の着色剤と、少なくとも１つの第３のカチオン性ポリマーとを含有し、且つ２～５の範囲のpHを有する第３のカチオン性インクジェットインクを含む第３のインクジェットカートリッジと、

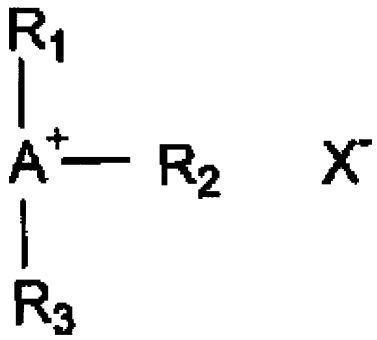
水性ベヒクルと、少なくとも１つのアニオン性染料と、多価金属塩から成る沈殿剤とを含有する第４のアニオン性インクジェットインクを含む第４のインクジェットカートリッジと、

から構成されるインクジェットカートリッジセット。

【請求項２】

前記第１、第２、及び第３のポリマーが、単独重合体、共重合体、ブロックポリマー、分枝重合体及びグラフト重合体から成る群から別個に選択される、請求項１に記載のインクジェットカートリッジセット。

【請求項３】
前記第１、第２、及び第３の着色剤の少なくとも１つが、別々に選択された顔料であり、前記第１のアニオン性ポリマー、前記第２のアニオン性ポリマー及び前記第３のカチオン性ポリマーの少なくとも１つが、顔料分散剤としても作用する、請求項２に記載のインクジェットカートリッジセット。
【請求項４】
前記少なくとも１つの第３カチオン性ポリマーが、以下の構造式
【化１】



〔式中、ＡはＮ、Ｐ及びＳから成る群から選択され、R_1、R_2及びR_3は、Ｈ、炭素数１～２０のアルキル又はアルキルエーテル、炭素数１～１０のアリール又はアルキルアリールから成る群から個々独立して選択され、ここで、ＡがＳである場合にはR_3は存在せず、Ｘは、ハロゲン化物、有機酸の共役塩基及び無機酸の共役塩基から成る群から選択される〕で表されるペンダント型イオン部位を有する、請求項３に記載のインクジェットカートリッジセット。
【請求項５】
少なくとも１つの前記カチオン性ポリマーが、メタクリル酸メチル及びメタクリル酸ブチルの単独重合体又は共重合体から調製されるＡブロックと、ジメチルアミノエチルメタクリル酸塩及びジエチルアミノエチルメタクリル酸塩の単独重合体又は共重合体から調製されるＢブロックとから成るＡＢブロックポリマーである、請求項４に記載のインクジェットカートリッジセット。
【請求項６】
前記酸添加剤が、ポリアクリル酸、酢酸、グ リコール酸、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、アスコルビン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、ブロモ酢酸、クロロ酢酸、クロロプロピオン酸、フタル酸、スルホン酸、及びオルトリン酸及びそれらの誘導体から成る群から選択される有機酸である、請求項１に記載のインクジェットカートリッジセット。
【請求項７】
前記多価金属塩が、Zn^{+2}、Mg^{+2}、Ca^{+2}、Cu^{+2}、Co^{+2}、Ni^{+2}、Fe^{+2}、La^{+3}、Nd^{+3}、Y^{+3}及びAl^{+3}から成る群から選択される多価金属カチオンを含む、請求項１に記載のインクジェットカートリッジセット。
【請求項８】
前記第４のアニオン性インクが、さらに酸添加剤を含む、請求項１に記載のインクジェットカートリッジセット。
【請求項９】
請求項１から８の何れか１項に記載のインクジェットカートリッジセットを含むインクジェットプリントシステム。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】

本発明は、インクジェットプリントシステムに関し、特に、ブリード（にじみ）制御が改善されたシステムに関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

インクジェットプリンティングは、インク液滴を紙、透明フィルム又は繊維等のプリント媒体上に被着させる非衝撃プリントプロセスである。本来、インクジェットプリンティングは、マイクロプロセッサによって生成される電気信号に応答してプリント媒体上にインク液滴を噴射（発射、ejection）させることを伴うものである。

【０００３】

インクジェットプリンティングにおいてインク液滴の噴射を達成するための現在利用できる基本的方法は、熱式（サーマル）と圧電（ピエゾ）式の２方式がある。サーマルインクジェットプリントでは、液滴噴射のエネルギーは電気的に加熱される抵抗素子によって生成されるものであって、これは、マイクロプロセッサからの電気信号に応答して急速に熱くなって蒸気バブルを作り出し、結果的に、抵抗素子に連結されたノズルを通してインクを排出するものである。圧電式インクジェットプリントでは、これもマイクロプロセッサによって生成される電気信号に応答した圧電結晶の振動によってインク液滴が噴射される。特定順序でのインク液滴の噴射によって、プリント媒体上に、英数字、塗りつぶし及びその他のパターンが形成される。

【０００４】

インクジェットプリンタは、比較的ノイズの無い動作と共に、低コスト、高品質プリントをもたらすものである。上述のように、インクジェットプリンタは、他方式のプリンタに代わるポピュラーな代替品となった。しかし、大部分はインクジェットインクの乾燥時間が比較的遅いため、また、プリンタ固有のブリード制御アルゴリズムに由来するプリンタの減速のため、インクジェットプリンタは、現在のところ、レーザプリンタによって得られるスループット（処理能力）の水準に対抗することができない。特にブリード制御に関しては、紙サブストレート上に様々な色でのプリント時、インクジェットインク間で互いににじみ込む傾向がある。ブリードは、複数の色が、紙サブストレートの表面上だけではなく、そのサブストレート自体の内部でも両方混ざり合う時に起こる。この問題に答えて、インクジェットプリンタは、通常、透明で且つ１つの色から他へ侵入することのない境界をカラー間に設けることを意図したブリード制御アルゴリズムを採用している。しかし、これはプリンタを減速させてしまう。インクジェットプリンタで得られるスループットの水準を上げるためには、インクジェットインクの乾燥時間を、好ましくは、ブリード制御にも影響を及ぼす方法で、改善しなければならない。

【０００５】

ブラック対カラー及びカラー対カラーのにじみ問題に対する種々の解決策が提供されてきた。その幾つかの解決策は、インク環境を変えてブリードを減らす方法に関するものである。例えば、特別に作製される成分の紙と共に、加熱したプラテン及びその他の熱源を用いてブリードを減らしている。しかし、加熱プラテンは、プリンタのコスト増加につながり、特に、特別の成分構成の紙は、「普通」紙より高価である。このように、インクジェットカラープリントにおいてブリードを減らすのに外部の設備を使うことは、一般に、コスト効率的ではない。ブリードを減らすために通常使われるその他の方法は、透明で且つ１つの色から他へ侵入することのない境界をカラー間に設けるインクジェットプリンタのブリード制御アルゴリズムの使用に関連している。しかし、このようなアルゴリズムは、プリンタを減速させる。

【０００６】

ブリード問題に関して提案されたその他の解決策には、インクジェットインクの組成を変更することが含まれる。例えば、界面活性剤類を効果的に用いて、染料ベースのインク組成でのブリードを軽減している。例えば、それら全てが本願出願人が譲受人となっている、米国特許第５，１０６，４１６号（「Bleed Alleviation Using Zwitterionic Surfactants and Cationic Dyes」）、米国特許第５，１１６，４０９号（「Bleed Alleviation

in Ink-Jet Inks」）及び米国特許第５，１３３，８０３号（「High Molecular Weight Colloids Which Control Bleed」）参照。しかし、界面活性剤類は、紙の中へのインクの浸透率を高め、これがまた、エッジ精鋭度(edge acuity)の低下を来すことがある。さらに、界面活性剤含有インクの添加は、プリントヘッドのノズルプレート上で液たまりを引き起こし、液滴噴射特性を低下させる。染料ベースのインク組成に特有のその他の解決手段は、本願出願人が譲受人となっている、米国特許第５，１９８，０２３号（「Cationic Dyes with Added Multi-Valent Cations to Reduce Bleed in Thermal Ink-Jet Inks」）及び米国特許第５，１８１，０４５号（「Bleed Alleviation Using pH Sensitive Dyes」）に見られる。

【０００７】

本願出願人が譲受人となっている米国特許第５，５６５，０２２号（「Fast Drying, Bleed-Free Ink-Jet Ink Compositions」）は、染料が水溶性又は水不溶性（即ち、溶媒－可溶性染料）の何れかであるところの染料ベースインク組成のブリード制御を対象としている。より詳細には、インクのブリード制御は、染料の性質に依存して、水又は溶媒のどちらかに染料を溶解することにより達成される。インクは、水、水不溶性有機化合物及び両親媒性物質の等方性溶液であるマイクロエマルションの形をしていて、水不溶性化合物を水に可溶化するに足りる十分な両親媒性物質が含まれている。

【０００８】

本願出願人が譲受人となっている米国特許第５，５３１，８１６号（「Bleed-Alleviated, Waterfast, Pigment-Based Ink-Jet Ink Compositions」）及び米国特許第５，７１３，９８９号（「Bleed Alleviated Aqueous Pigment Dispersion-Based Ink-Jet Ink Compositions」）は、それぞれ、溶媒分散型顔料ベース及び水性顔料ベースのインクジェットインク組成物のブリード制御を扱っている。より詳細には、インクに対するブリード制御は、顔料を分散させ且つそれをマイクロエマルションの形で溶液に保持することによって達成される。しかし、再度、ブリードに対するこれらの解決手段は、染料ベースのインクには向けられず、むしろ分散された顔料ベースのインクに特定的に向けられている。

【０００９】

さらに、適切なインクジェットインクは、その他の性能属性のことも配慮しておかなければならない。耐久性のあるプリントサンプルを得るためには、インクは、プリント媒体上にプリントされた際は耐光性(lightfast)のイメージを生成できなければならない。典型的には、耐光性は、ブラックインクについては、顔料ベースのインクを用いることにより達成されてきた。しかし、例えば、マゼンタ、黄色及びシアンのような、カラーインクは、着色剤として、典型的に、染料を使用しており、従って、耐光性の低いイメージとなる。別の問題は、幾つかのカラー間でブリード制御が達成されているとはいえ、選択的ブリード制御であるということである。ブラック、マゼンタ、黄色及びシアンの主要４色間の可能な全ての組合せの間では達成されていない。

【００１０】

【発明が解決しようとする課題】

従って、プリントの信頼性を犠牲にすることなく耐光性を最大に高めながら、インク品質の改善、特に、ブリード（にじみ）の軽減、エッジ精鋭度の改善、均一な塗りつぶし及び色の品質の改善を実現できるインクジェットプリントシステムの必要性は存在している。

【００１１】

【課題を解決するための手段】

本発明により、プリントの信頼性を犠牲にすることなく耐光性を最大に高めながら、インク品質の改善、特に、ブリード（にじみ）の軽減、エッジ精鋭度の改善、均一な塗りつぶし及び色質を改善したインクジェット用インクのセットを含む、インクジェットプリントシステム及び１セットのインクジェットプリントカートリッジが開示される。そのインクジェット用インクセットは、少なくとも４種の個別のインクを包含し、それぞれのインクは、それらの間のブリードを軽減するため他と相互作用することができるものである。

【００１２】

インクジェット用インクセットは、以下のインクからなる。１）水性ベヒクルと、少なくとも１つの第１の着色剤と、少なくとも１つの第１のアニオン性ポリマーとを含む第１のアニオン性インク。２）水性ベヒクルと、少なくとも１つの第２の着色剤と、少なくとも１つの第２のアニオン性ポリマーと、さらに、第１インクの少なくとも第１ポリマーのｐＫａの値かそれ以下のｐＫａを有する酸添加剤とを含む第２のアニオン性インク。３）水性ベヒクルと、少なくとも１つの第３の着色剤と、少なくとも１つの第３のカチオン性ポリマーとを含み、且つ約２から約５の範囲のｐＨを有する第３のカチオン性インク。４）水性ベヒクルと、少なくとも１つの第４のアニオン染料と、沈殿剤とを含む第４のアニオン性インク。

【００１３】

インクに顔料類を用いることにより、プリント類に優れた耐光性を与えることができる。インクセットのインク間の相互作用スケームにより、高いインク品質、ブリード（にじみ）の制御、より鮮明なラインエッジ精鋭度、均一な塗りつぶし及び優れた色質を有するプリントの生成が可能となる。さらに、本願発明によって調製されたインクは、媒体（例えば、コート紙、未コート紙、フィルム）に依存することなく、信頼のおけるプリント性能を示すものである。

【００１４】

【実施例】

本願発明のインクセットは、少なくとも４つのインクを包含し、前記それぞれのインクはある種のイオン特性を有している。前記各インクは、水性ベヒクルと少なくとも１つの着色剤であって、その電荷特性が残りのインク成分と相容性であれば、顔料でも染料でも、あるいはそれらの組合せであってもよい着色剤と、そのインクと同じイオン特性を有するイオン性ポリマーとを含有する。顔料あるいは染料をベースとしたカチオン性及びアニオン性水性インクジェットインクの全ての組合せは適切であると考えられる。ポリマーは、顔料含有（pigmented）インク用の分散剤の形で存在するか又は着色剤と依存することなく、インクに添加してもよい。既に言及したように、ポリマーは、インクと同一のイオン性であり、即ち、カチオン性インクにはカチオン性ポリマー及びアニオン性インクにはアニオン性ポリマーとなる。本願発明のインクは、プリント媒体上に被着されると相互に相互作用するよう設計されている。

【００１５】

インク組成物の「イオン性(ionic character)」を指す時、そのインク組成物そのものは荷電（charged）されておらず、それらは中性であることは、当該分野では周知のことである。従って、用語「イオン性」は、インク組成物の主要機能成分が、それらのイオン形で帯びている電荷を指す。そのような成分は、典型的には、インクを中性にするため対イオンで中和される。カチオン性インクはカチオン成分を含みそしてアニオン性インクはアニオン成分を含むことは、当該分野で周知のことである。

【００１６】

本願発明で用いられる時、用語「顔料」は、水性ベヒクルには不溶性であって、且つ分散染料を含む着色剤を指す。

【００１７】

本願明細書における濃度は、別途指示しない限り、全て、重量パーセントである。全成分の純度は、インクジェットインクとして通常の商業上利用されいるものでよい。次に、インクとそれらの成分を以下に詳細に説明する。

【００１８】

本願発明のインクセットは以下のインクよりなる。

１）水性ベヒクルと、少なくとも１つの第１の着色剤と、第１のアニオン性ポリマーを含む第１のアニオン性インク。

２）水性ベヒクルと、少なくとも１つの第２の着色剤と、少なくとも１つの第２のアニオン性ポリマーと、第１インクの少なくとも第１ポリマーのｐＫａ未満のｐＫａをもつ酸添加剤を含む第２のアニオン性インク。

３）水性ベヒクルと、少なくとも１つの第３の着色剤と、第３のカチオン性ポリマーとを含み、約２～約５の範囲のｐＨである第３のアニオン性インク。
４）水性ベヒクルと、少なくとも１つの第４の着色剤と、沈殿剤とを含む第４のアニオン性インク。
【００１９】
好ましくは、少なくとも１つの第１のアニオン性ポリマーは、少なくとも１つの中和カルボン酸基を有し；少なくとも１つの第２のアニオン性ポリマーは、少なくとも１つのスルホン酸塩又はホスホン酸塩の基を有する。
【００２０】
より好ましくは、本発明に係るインクは、次の特性を有するものである。
第１のインクは、水性ベヒクルと、顔料と、そして少なくとも１つの中和カルボン酸基を有する高分子分散剤とを含有する。
第２のインクは、水性ベヒクルと、顔料と、少なくとも１つのスルホン酸塩又はホスホン酸塩の基を有する高分子分散剤と、そして第１インクにおける着色剤の沈殿を十分起こさせる量の約３．５以下のｐＫａを有するカルボン酸添加剤とを含有する。
第３のインクは、水性ベヒクルと、顔料と、カチオン性高分子分散剤と、そして約２～約５、より好ましくは、約２．５～約４の範囲のｐＨを有する。
第４のインクは、水性ベヒクルと、水ベースのアニオン染料と、沈殿剤と、そして、任意に、カルボン酸添加剤とを含有する。任意選択のカルボン酸添加剤は、約２．７～約７の範囲にインクのｐＨを設定するのに十分な量の約３．５以下のｐＫａを有する。好ましくは、カルボン酸添加剤は、約２．７～約４の、そして最も好ましくは、約２．９～約３．５の範囲にインクのｐＨを設定するのに十分な量である。
【００２１】
当該インクは、インクジェットプリントの分野で周知の付加的成分をさらに含有していてもよい。上述の付加的成分には、殺生物剤、界面活性剤、共溶媒等がある。
【００２２】
本願発明の一実施例において、ブラック、マゼンタ及びシアンのインクが、第１から第４のインクに対応して作られる時、そのインク間には次に述べる関係が成立していてもよい。しかし、留意すべきは、本発明は、記述される関係で限定されるものではなく、特許請求の範囲に規定されるものである。
カーボンブラック顔料を、第１インクの着色剤として使用する。第１インクのカーボンブラック顔料、ブラック（Ｋ）は、カルボキシル化高分子分散剤（アニオン性）によって安定化され且つそのインクは約８のｐＨを示す。
第２インクのマゼンタ顔料、マゼンタ（Ｍ）は、スルホン化又はホスホン化高分子分散剤（アニオン性）によって安定化される。マゼンタインクは、カルボン酸添加剤を有し且つ約３のｐＨを示す。
第３インクの黄色顔料、黄色（Ｙ）は、カチオン性高分子分散剤によって安定化され、且つ同インクは、約３のｐＨを示す。
第４インクのシアン着色剤、シアン（Ｃ）は、アニオン性水溶性染料である。シアンインクは、さらに、沈殿剤、ここでは、多価金属塩と、任意に、カルボン酸添加剤を含有。同インクは約３のｐＨを示す。
【００２３】
ブラックとマゼンタのインク間の反応は、２つのインク間のｐＨの差とマゼンタインクからの過剰の水素イオンによって生ずる。ブラックインクと黄色インクは、ブラックと黄色の顔料に対する分散剤間の反対電荷によって反応する。ブラックインクとシアンインクは、多価金属イオン（沈殿剤）により分散されたブラック顔料の沈殿に起因して反応する。さらに、第４のインク（例えば、シアン）が任意選択の酸を含有する場合、シアンとブラックのインク間のｐＨの差によって、ブラックインクにおける着色剤の沈殿がさらに増進される。
【００２４】

マゼンタと黄色のインク間の反応は、マゼンタと黄色の顔料に対する分散剤間の反対電荷によって引き起こされる。マゼンタとシアンインクは、分散されたマゼンタ顔料を沈殿させる多価金属イオン（沈殿剤）により反応する。

【００２５】

そして、最後に、黄色インクとシアンインクは、分散された黄色顔料とシアン染料の間の反対電荷によって反応する。

【００２６】

サブストレート

本発明を実施する際に選択してよいサブストレートは、プリントされる要素を生成する際に一般的に使用されるものは全て含む。インクジェットインクの用途には、セルロース及び非セルロース系のサブストレートを役立つよう用いてよく、紙のような、セルロース系のサブストレートが望ましい。寸法決め(sized)の場合、サブストレートに適した寸法決定の程度は、TAPPI規格 T530 PM-83に記述されているような、Herculesサイズテスト(Hercules size test)、ＨＳＴで測定される時、１秒から１０００秒までであってよい。サブストレートは、そのＨＳＴの値が使用プリンタのインク滴の容積と組成に適合するように選択する。好ましいＨＳＴは、２００～５００秒の、最も好ましくは、３５０～４００秒の範囲にある。幾つかの有用な紙は、硬質と軟質の木材のブレンドから成る１００％漂白クラフト、１００％木材のない（wood free）綿ベラム(cotton vellum)及びパルプ打ち出しか添加剤を使うかして半透明に作られた木材含有紙を含む。好ましい紙は、メッド・カンパニー（Mead Company）（オハイオ州デイトン）製造の、スタイル1057と呼ばれる、Gilbert Bond紙（２５％綿）である。その他のサブストレートには、カードボード、ポリエチレンテレフタル酸塩のような透明フィルム、織物等がある。

【００２７】

水性キャリヤー媒体

水性キャリヤー媒体は、水か又は水の混合物と少なくとも１つの水溶性有機溶媒である。適当な混合物の選択は、要求される表面張力と粘度、選択着色剤、インクの乾燥時間及びインクをその上にプリントするサブストレートの種類のような、特定用途の要件によって決まる。選択してよい代表的な水溶性有機溶媒は、米国特許第５，０８５，６９８号に開示されている。水と、ジエチレングリコール等の多価アルコールとの混合物は、水性キャリヤー媒体として好ましい。

【００２８】

水と水溶性溶媒との混合物の場合、水性キャリヤー媒体は、通常、約３０％から約９５％の水を含有し、残りの（即ち、７０～５％）水溶性溶媒である。好ましい組成は、水性キャリヤー媒体の全重量に基づいて、ほぼ６０％から約９５％である。

【００２９】

インクの水性キャリヤー媒体の量は、有機顔料が選択される時、インクの全重量に基づいて、ほぼ７０～９９．８％、好ましくは、ほぼ９４～９９．８％の範囲にあり；無機顔料が選択される時、ほぼ２５～９９．８％、好ましくは、７０～９９．８％であり；そして染料が選択される時、８０～９９．８％である。

【００３０】

着色剤類

顔料

本願明細書に用いられる時、用語「顔料」は、水性ベヒクルに不溶性である着色剤を指し、且つ分散染料を含む。各種の有機及び無機顔料は、単独又は組合せて、インク調製に選択することができ、その例は、米国特許第５，０８５，６９８号に開示されている。ここで用いる時、用語「顔料」は、不溶性着色剤を意味する。顔料粒子は、インクジェットプリント装置を通して、特に、通常、１０～５０ミクロンの直径を有する噴射ノズルのところで、インクの自由流(free flow)を可能にする位十分小さい。粒子サイズはまた、インクの寿命にわたって重要であるところの、顔料分散安定性にも影響する。微小粒子のブラウン運動は、粒子が凝集するのを防ぐ働きがある。また、最大のカラー強度と光沢を得る

には、小粒子を使うのが望ましい。有効な粒子サイズの範囲は、ほぼ０．００５ミクロンから１５ミクロンである。好ましくは、顔料の粒子サイズは、０．００５から５ミクロンであり、次に好ましくは、０．００５から１ミクロンであり、最も好ましくは、約０．００５ミクロン～０．３ミクロンである。

【００３１】

分散染料

インクに使用される分散染料の色と量は、主に、選択関数であって、主として、所望のプリント色、染料の純度及びその強度に依存する。分散染料は、インクの全重量をベースとして、重量で、約０．０５～約２０％、好ましくは、重量で、約０．１～約８％、より好ましくは、重量で、約１～約５％、存在してよい。本発明に有用であり得る典型的な分散染料は、米国特許第５，０５３，４９４号、米国特許第５，２０３，９１２号及び米国特許第５，１０２，４４８号に開示されている。

【００３２】

水溶性染料

インクのイオン電荷によって、カチオン又はアニオン染料を本発明用として選択してよい。カチオン染料は、水溶液で着色カチオン性を生ずる。選択してよいカチオン染料の種類には、塩基性染料と、繊維のようなサブストレート上に酸性部位を結合できるようにした幾つかの媒染染料(mordant dyes)が含まれる。使用上有益性を得るカチオン染料には、アゾ化合物類、ジフェニルメタン化合物類、トリアリールメタン化合物類、キサンテン化合物類、アクリジン化合物類、キノリン化合物類、メチン化合物類、ポリメチン化合物類、チアゾール、インダミン、インドフェノール、アジン化合物類、オキサジン化合物類及びチアジン化合物類がある。選択されるカチオン染料は、所望のカラー強度を生成することができ且つプリントヘッドの性能不良を防止できるよう水性キャリアー媒体において十分な溶解性をもっている必要がある。カチオン性水溶性染料の例には、ＣＩ：ベーシックバイオレット１０(Basic Violet 10)、ベーシックバイオレット１１(Basic Violet 11)、ベーシックバイオレット１４(Basic Violet 14)、ベーシックブルー３(Basic Blue 3)、ベーシックブルー７(Basic Blue 7)、ベーシックブルー９(Basic Blue 9)、ベーシックイエロー１１(Basic Yellow 11)、ベーシックイエロー２８(Basic Yellow 28)、ベーシックイエロー３７(Basic Yellow 37)、ベーシックブラック１(Basic Black 1)がある。

【００３３】

アニオン染料は、水溶液で着色アニオンを生ずる。水性インクジェットインクに通常用いられるアニオン染料の種類はアセッド(Acid)、ダイレクト(Direct)、食品(Food)、媒染(Mordant)及び反応性(Reactive)染料である。使用上有益性を得る典型的なアニオン染料には、ニトロソ化合物類、ニトロ化合物類、アゾ化合物類、スチルベン化合物類、トリアリールメタン化合物類、キサンテン化合物類、キノリン化合物類、チアゾール化合物類、アジン化合物類、オキサジン化合物類、チアジン化合物類、アミノケトン化合物類、アントラキノン化合物類、インジゴ化合物類及びフタロシアニン化合物類がある。

【００３４】

アニオン水溶性染料の例には、Ｃ．Ｉ．フードブラック２(C.I.Food Black 2)、Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック１６８(C.I.Direct Black 168)及びＣ．Ｉ．ダイレクトブラック２２(C.I.Direct Black 22)、Ｃ．Ｉ．アセッドレッド１８(C.I.Acid Red 18)、Ｃ．Ｉ．アセッドレッド２７(C.I.Acid Red 27)、Ｃ．Ｉ．アセッドレッド５２(C.I.Acid Red 52)、Ｃ．Ｉ．アセッドレッド２８９(C.I.Acid Red 289)、Ｃ．Ｉ.アセッドイエロー２３(C.I.Acid Yellow 23)及びＣ．Ｉ．ダイレクトブルー１９９(C.I.Direct Blue 199)、Ｃ．Ｉ．アセッドブルー９(C.I.Acid Blue 9)、ダイレクトブルー１６９(Direct Blue 169)及びＮａ$^{+}$、Ｌｉ$^{+}$、Ｃｓ$^{+}$のようなそれらの一価アルカリイオン；及びそれらのNH_4^{+}、ＴＭＡ（テトラメチルアンモニウム）及び置換アンモニウム塩がある。

【００３５】

水溶性染料は、単独でもしくは顔料と組合せてインク中に存在する時、インクの全重量を基として、重量で、約０．０５～約２０％、好ましくは、重量で、約０．１～約８％、よ

り好ましくは、重量で、約０．５～約５％存在していてよい。
【００３６】
ポリマー
ポリマーは、着色インクの分散剤の形で存在しても又は着色剤に依存せずにインクに添加されてもよく、又はその両方であってもよい。既に言及したように、ポリマーは、インクと同一のイオン性であり、即ち、カチオン性インクにはカチオン性ポリマー及びアニオン性インクにはアニオン性ポリマーとなる。
【００３７】
本発明に適切に使用できるポリマー類は、米国特許第５，５５５，００８号及び米国特許第５，０８５，６９８号（両方とも、参考として本願明細書に引用）に記述されているそれらのような、単独重合体類(homopolymers)、共重合体類(copolymers)、（ＡＢ、ＢＡＢ、ＢＡＢ又はＡＢＣブロックポリマー類のような）ブロックポリマー類又は分枝又はグラフト重合体であってよい。高分子分散剤として特に有用なポリマーには、ＡＢ、ＢＡＢ又はＡＢＣブロックポリマー類又はＡｘ（ＢＡ）ｙＢｚグラフト共重合体（式中、ｘは０～約１０，０００、ｙは約２～約１０，０００、そしてｚは０～約１０，０００）がある。ＡＢ又はＢＡＢブロックポリマー類では、Ａセグメントは、顔料との結合に機能する疎水性単独重合体又は共重合体であり、そしてＢブロックは、水性ベヒクルにおいて顔料を分散させる働きのある、親水性単独重合体又は共重合体、又はそれらの塩である。ＡＢＣトリブロック（triblocks、３ブロック）類も顔料分散剤として有用である。ＡＢＣトリブロックにおいては、Ａブロックは、水と和合性のポリマーであり、Ｂブロックは、顔料に結合できるポリマーであり、そしてＣブロックは、有機溶媒と和合性である。Ａ及びＣブロックは、末端ブロックである。ＡＢＣトリブロック類とそれらの合成物類は、１９９３年８月２８日公開の欧州特許公報０５５６６４９Ａ１に開示されている。Ａｘ（ＢＡ）ｙＢｚグラフト共重合体類では、Ａセグメントは、水性ベヒクルにおいて顔料との結合に機能する疎水性単独重合体又は共重合体である。グラフト構造の共重合体類の合成法は、米国特許第５，００５，５８２号に開示されている。ランダム共重合体類は、分散剤として使用できるが、顔料分散を安定化する上では、ブロックポリマー類ほど有効ではない。
【００３８】
ポリマーの量及び対イオンの選択は、そのポリマーの所望の構造、分子量及びその他の性質によって、且つインク組成物のその他の成分によって左右される。有用なポリマー類は、２０，０００以下の、好ましくは、１０，０００以下の、そして典型的には、１，０００～６，０００の範囲の数平均分子量を有する。好ましいブロックポリマー類は、各ブロックにつき５００～３，０００の数平均分子量を有する。
【００３９】
一般に、染料をベースとしたインク中のポリマーは、全インク組成の重量を基として、重量で、ほぼ０．０５％～２５％の範囲に、好ましくは、約０．１％から１０％の範囲に存在する。もし（アニオン性もしくはカチオン性の何れかの）ポリマーが顔料に対する分散剤として用いられる場合、それは、インク組成物の全重量を基として、０．１から約３０％、好ましくは、０．１から約１２％の範囲で存在してよい。ポリマーの量が高くなり過ぎると、インクの色濃度が許容範囲を越え、所望のインク粘度を維持することが困難となる。また、存在するポリマーが不十分であると、含量粒子の分散安定性が悪影響を受けることになる。
【００４０】
好ましくは、選択着色剤が顔料である時、高分子分散剤を含むカルボン酸基、分散剤を含むスルホン酸又はホスホン酸基、及びカチオン性高分子分散剤に対する顔料対分散剤比（重量による）はそれぞれ、好ましくは、約０．７～約３．２、約０．７～約２．０、約０．７～約２．０；より好ましくは、約１．５～約２．８、約１．０～約１．８、約１．０～約１．８；そして最も好ましくは、約１．８～約２．４、約１．２～約１５及び約１．２～約１．５である。
【００４１】

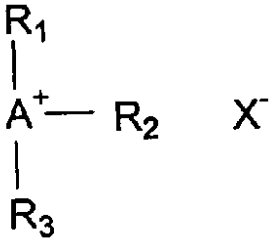
アニオン性ポリマー
高分子分散剤に使用される疎水性モノマーのいくつかの例として、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸２－フェニルエチル及び対応するアクリル酸塩類が挙げられる。第１インク用の分散剤を調製する際に有用な中和カルボン酸を含む親水性モノマーのいくつかの例として、メタクリル酸とアクリル酸が挙げられる。第２インク用の分散剤を調製する際に有用なスルホン酸塩又はホスホン酸塩の基を含む親水性モノマーのいくつかの例として、２－アミノメチルプロパンスルホン酸（ＡＭＰＳ）、スチレンスルホン酸(styrene sulfonic acid)、スルホン酸スチレン(styrene sulfonate)、アクリル酸スルホプロピル、スルホプロピル[メタ]アクリル酸(sulfopropyl[meth]acrylate)及びホスホン酸ビニルが挙げられる。

【００４２】
第１のインクにおいて高分子分散剤を含んでいるカルボン酸基は、米国特許第５，０８５，６９８号に開示されているように中和してよい。好ましくは、第１インクの高分子分散剤は、ジメチルエタノールアミン、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムを使って中和する。

【００４３】
第２のインクの分散剤におけるスルホン酸又はホスホン酸基は、モノ－、ジ－、アドトリメチルアミン、モルホリン(morpholine)のような有機基類；ｎ－メチルモルホリン；アミノメチルプロパノール；ジメチルエタノールアミン（ＤＭＥＡ）、メチルジエタノールアミン、モノ－、ジ－及びトリメタノールアミンのようなアルコールアミン類；ピリジン；水酸化アンモニウム；テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロオキシドのようなテトラアルキルアンモニウム塩類；及びリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、ルビジウム等のようなアルカリ金属の酸化物類によって中和してよい。好ましい中和剤には、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、水酸化カリウム及び水酸化ナトリウムがある。

【００４４】
カチオン性ポリマー
本発明の使用に特に適するカチオン性ポリマー類は、エチレン性不飽和ユニットから調製された骨格を有し且つモノマー上にカチオン性ユニットから誘導された少なくとも１つの、好ましくは、３又はそれ以上の下記の化学式で表わされるペンダント型のイオン部位を有する。

【００４５】
【化３】



【００４６】
ここで、Ａは、Ｎ、Ｐ又はＳであり、R_1、R_2及びR_3は、ＡがＳである時にR_3が存在しないという条件で、それぞれ独立に、Ｈ、１から２０の炭素原子のアルキル又はアルキルエーテル、もしくは１から１０（９）の炭素原子を有するアリール又はアルキルアリールであり、且つ、式中、Ｘは、ハロゲン化物類、有機酸の共役塩基類及び無機酸の共役塩基類から成る群から選択されるアニオンである。ペンダントイオン部位の数は、水性キャリアー媒体に可溶性のカチオン性ポリマーの塩の形を十分作れるほどでなければならない。

それは、ポリマーの分子量によって変化する。カチオン性ポリマーはまた、非イオン性のエチレン性不飽和モノマーを含んでもよい。カチオン性ポリマー類は、参考として本書に引用されている米国特許第５，５５５，００８号により詳しく記述されている。

【００４７】

好ましいカチオン性ポリマー類は、メタクリル酸ジアルキルアミノエチルの単独重合体類又は共重合体類のリン酸エステル及びテトラアルキルアンモニウム塩であり、ここで、アルキルは、メチルからブチルの範囲である。特に有用なカチオン性ポリマーは、ＡＢブロックポリマーであって、Ａブロックは、メタクリル酸メチル（ＭＭＡ）及びメタクリル酸ブチル（ＢＭＡ）の単独重合体類又は共重合体類から調製され、且つＢブロックは、メタクリル酸ジメチルアミノエチル（ＤＭＡＥＭＡ）又はメタクリル酸ジエチルアミノエチルの同種重合体類又は共重合体類から調製されている。ＭＭＡ／／ＭＭＡ／ＤＭＡＥＭＡ（１０／／５／７．５）及びＢＭＡ／／ＤＭＡＥＭＡ（１０／／１０）のブロックポリマーが特に好ましく、ここで、ダブルスラッシュ（／／）は、ブロック間の分離を示し、シングルスラッシュ（／）は、ランダム共重合体(random copolymers)を示し、数値は、各モノマーの重合度を表す。

【００４８】

酸添加剤(acid additive)

ｐＨ感知性(pH-sensitive)ブリード（にじみ）制御メカニズムの使用が求められる時は、ｐＨ感知性ブリード制御メカニズムを効果的に実現できる濃度の酸をインクに用いてよい。

【００４９】

酸添加剤は、スルホン酸エステル又はホスホン酸エステル塩を有する分散剤含有のインク（即ち、第２インク）に存在する。酸添加剤はまた、アニオン性着色剤含有の第４インクにも任意選択で存在する。

【００５０】

カルボン酸添加剤は、第１インクにおいて着色剤を十分沈殿できる量が第２インクに存在する。酸添加剤は、インク組成物の全重量を基として、約０．２２～約３０％、好ましくは、約０．５～約５％の量で存在する。

【００５１】

酸添加剤は、インク組成物の全重量を基として、０～約２０％、好ましくは、約０．２～約８％、最も好ましくは、約０．５～約５％の量で第４インクに任意に存在する。カルボン酸添加物が存在する時、それは、約２．７～約７、より好ましくは、約２．７～約４、最も好ましくは、約２．９～約３．５の範囲のｐＨをもつインクを十分生成できる量で存在する。

【００５２】

本願発明のインクジェットインクに適切に採用される有機酸は、限定するものではないが、モノ－、ジ－及び多機能性有機酸のような化合物の有機酸の何れか、又はそれらの２またはそれ以上から成る混合物を包含する。一般に、問題のｐＨ感知性着色剤と等しいか又はそれ以下のｐＫａを有する可溶性有機酸はどれも採用してよいものとする。好ましくは、酸は、約３．５以下の、より好ましくは、約２．５以下のｐＫａを有する。好ましくは、次の種類の有機酸の１つを用いる：ポリアクリル酸、酢酸、グリコール酸、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、アスコルビン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、ブロモ酢酸、クロロ酢酸、クロロプロピオン酸、フタル酸、スルホン酸、及びオルトリン酸及びそれらの誘導体類。有機酸成分は、適当な有機酸の混合物から成ってもよい。用いられる特定の酸は、特定のインク調製によって決まる。グリコール酸、コハク酸及びクエン酸は、一般に、好ましいが、その他の有機酸の何れも発明の実施に適切に用いることができる。

【００５３】

沈殿剤

沈殿剤は、第４インクに存在する。沈殿物の形成は、沈殿剤と、第１インクの分散剤のカ

ルボキシル基、及び第２インクの分散剤のスルホニル及び／又はホスホニル基との間の相互作用によって助長される。沈殿物の形成によって、第１及び／又は第２インクから第４インクで生成された隣接プリント領域中への着色剤の移入が防止される。好ましい実施例では、当該沈殿剤は、多価金属塩から成る。多価金属塩の使用に適する典型的な多価金属カチオン性類には、次の表1に挙げられた下記のカチオン性を含む。

【００５４】

【表１】

多価金属カチオン群	多価金属カチオン
遷移金属	Cr^{+3},Mn^{+2},Fe^{+2},Fe^{+3},Co^{+3},Ni^{+2},Cu^{+2}, Zn^{+2},Y^{+3},Cd^{+2}
第ＩＩＡ族金属	Mg^{+2},Ca^{+2},Sr^{+2},Ba^{+2}
第ＩＩＩＡ族金属	Al^{+3},Ga^{+3},In^{+3}
ランタノイド金属	La^{+3},Pr^{+3},Nd^{+3},Sm^{+3},Eu^{+3},Gd^{+2},Tb^{+3} Dy^{+2},Ho^{+3},Er^{+3},Tm^{+3},YB^{+3},Lu^{+3}

【００５５】

多価金属塩の使用に適する好ましい多価金属カチオン性類には、Zn^{+2}、Mg^{+2}、Ca^{+2}、Cu^{+2}、Co^{+2}、Ni^{+2}、Fe^{+2}、La^{+3}、Nd^{+3}、Y^{+3}、Al^{+3}等がある。これらのイオン性と結合させてよい典型的なアニオンは、限定するものではないが、No^{3-}、F^-、Cl^-、Br^-、I^-、CH_3COO^-及びSO_4^-が含まれる。

【００５６】

好ましくは、第４インク組成物は、重量で、約１～約１５％の、最も好ましくは、約０．５～約５％の、多価金属塩を含む。

【００５７】

その他の成分

本発明の要件と一貫性をもって、様々な種類の添加剤をインクに用いて、特定用途に使えるようインク組成物の諸特性を最適化することも可能である。例えば、当業者に周知のように、１又は２以上の殺生物剤、殺真菌薬、及び／又は殺粘液剤（微生物剤）を当該分野で通常実施されているようにインク組成物に用いてよい。適当に使われる微生物剤の例には、限定するものではないが、NUOSEPT(Nudex,Inc.)、UCARCIDE(Union Carbide)、VANCIDE(RT Vanderbilt Co.)及びPROXEL(ICI America)がある。アニオン、非イオン、又は両性の界面活性剤を用いてもよい。非高分子界面活性剤並びに幾つかの高分子界面活性剤の詳細リストは、Manufacturing Confection Publishing Co.（ニュージャージ州グレン・ロック）発行の「1990 McCutcheon's Functional Materials(North American Edition)」の第１１０～１２９ページに挙げられている。特定の界面活性剤の選択は、特定のインク組成物とプリント用媒体サブストレートの種類に大きく依存する。プリント媒体中へのインクの浸透及び／又はインクジェットプリントカートリッジ（ペン）を改善するために共溶媒を含有させてもよい。該共溶媒類は、当該分野で周知である。使用できる典型的な共溶媒類は、米国特許第５，２７２，２０１号に例示されている。粘度調節剤のようなその他の既知添加物類及びその他のアクリル系又は非アクリル系ポリマー類を添加して、イン

ク組成物の各種特性を所望の程度に改善してもよい。

【００５８】

プリントシステム

次に、図１から図３を参照して説明すると、図１に示されているプリンタ１０は、用紙又は他のプリント媒体１４の補給用品を格納するための紙送りトレイ１２、プリンタ用紙を回収するための紙回収トレイ１６及び複数のプリントカートリッジ１８から構成されている。図１に示したプリンタでは、前述のカートリッジが４個備えられている。通常、ＫＭＹＣと呼ばれる、ブラック、マゼンタ、黄色及びシアン、但し、この視角からは３個しか見えないので、図面には３つのカートリッジが示されている。これらの４つの色が、一緒になって、広範囲の色、色合い及び色相をもたらすのである。しかし、ある情況ではマゼンタ、黄色及びシアンの中の少なくとも１つをブラックと共に使うことがあることは、当業者には容易に理解される。さらに、ある印刷の用途では、白等の付加的カラーペンを使うこともある。

【００５９】

プリンタ１０は、サービスステーション２２とそこに格納されている４個のカートリッジ１８を露出できるようそのカバーが持ち上げられた状態で画かれている。紙送り機構、プリンタの電気部品類等のようなプリンタ１０のその他の構造特徴は、インクジェットプリンタ分野で周知である故、ここには示されていない。例えば、米国特許第４，８７２，０２６号参照。

【００６０】

プリントカートリッジ１８は、使われていない時、又はペンの準備(充填、priming)、ノズルプレートのふきとり、及び／又は洗浄のため全てのノズルを同時にインク壺、スピトゥーン(spittoon)に吐き出させる等の操作を含むサービス中は、サービスステーション内に置かれる。

【００６１】

プリントカートリッジは、熱噴射(jetting)作用に基づくことができ、複数のインク発射チャンバを採用し、その各々は抵抗体素子を含んでいて、それが付勢されると、インクのバブルを生成させ、ノズルを通してそれをプリント媒体の方へ吐出するのである。あるいは、プリントカートリッジは、圧電噴射作用に基づいてもよく、複数のインク発射チャンバを採用し、その各々は圧電素子を含んでいて、付勢されると、ある分量のインクをノズルを通してプリント媒体の方へ吐出する。熱及び圧電の両方式のプリントカートリッジは、インクジェットプリンタの分野では周知である。本願発明の実施には、好ましくは、サーマルインクジェットプリンタを用いる。

【００６２】

インクジェットプリンタの使用に当たっては、プラテンを周囲温度で使うか又はプラテンを加熱してもよい。サーマルインクジェットプリンタと共に使われる加熱プラテンは、どちらも本願出願人が譲受人となっている米国特許第５，３２９，２９５号及び米国特許第５，４７９，１９９号に開示されている。加熱プラテンは、それが紙、透明紙又はその他の適当な材料であってよい、プリント媒体上でインクをより速く乾燥させるために使用される。

【００６３】

図２は、加熱プラテンを装備しているところの、図１に示したインクジェットプリンタ１０の一部分を示す。詳細には、プリント媒体は、容器１９とプリントヘッド２４がそのプリント媒体１４と動作的に関連した状態で、プリントカートリッジ１８を通る。プリントヘッド２４は、プリントゾーン２６を画定する。慣例として、プリント媒体１４は、プリンタ１０の用紙経路に沿って、矢印Ａで示される方向に通され、そしてペン１８がそれと直交して動かされる。プリント媒体１４は、駆動ローラ２８によってスクリーン３０上へ移動される。駆動ローラ２８の後ろで且つペン１８の前に配置された駆動プレート３２は、スクリーン３０上でプリント媒体１４を平坦に保持するのに役立つ。プラテンのように作用するスクリーン３０は、以下にさらに詳しく説明するように、プリント媒体の乾燥が

できるように多孔形式(perforated)されている。プリント媒体１４は、出口ローラ３４と複数の星車(starwheel)３６によってプリントゾーン２６を出て、トレイ１６等の紙回収装置に回収される。

【００６４】

カートリッジの配置形状は、本願発明の実施には重要でなく（図１に示すように、各インク色が別々に交換できるカートリッジに入っているところの）、２、３、４個又はそれ以上の分離カートリッジを含むか又は２、３、４個の、それぞれが異なったインクを入れたインク容器付きの１個のプリントカートリッジを含んでもよい。本願明細書で用いられる時、用語「カートリッジ」は、下記のカートリッジを包含する状態を網羅するものとする。１個又は複数のインク容器を有するカートリッジであって、その複数容器は、別々に交換できるか又は相互に一体化され、従って、ユニットとして交換できるもの；プリントヘッドと容器（又は複数容器）を有するカートリッジであって、プリントヘッドが容器（又は複数容器）に一体化されているもの、及びプリントヘッドと別々に交換可能な容器（又は複数容器）を有するカートリッジ。１個又は複数のインク容器が、プリントヘッドから別々に交換できる（プリントヘッドとは一体化されていない）場合、１個又は複数の容器を独立交換可能型にするか又はオフアクシス式(軸外、off-axis)インク供給源からインクを管で送ってもよい。

【００６５】

本願発明のインクジェットカートリッジセットは、上述のように、本願発明に係るインクを含む。従って、第１から第４の各インクについては、第１から第４のインクの１つを含む対応インクジェットカートリッジがある。

【００６６】

サーマルインクジェットプリンタにおける最近の改良には、プリントゾーン１８に近接して置かれているところの、全体が３８で示された加熱装置の使用が含まれる。図２において、加熱手段３８は、スクリーン３０を通して、プリント媒体１４の底面上に熱を集中させるべく作用するところの、プリントヒータ４０とリフレクタ４２から構成されるものとして示されている。しかし、加熱手段３８は、加熱素子、送風機等のような、通常の加熱源の何れかを包含してよく、且つ本願発明の実施は加熱源については制限されないということは、当業者には容易に理解されるであろう。もしくは、本願発明は、加熱手段３８の配置に制限されず、それが、プリントゾーン２６の前方、プリントゾーンの後方、又はプリントゾーン中にあるか又は、図示のように、プリント媒体の下か又はその上に配置されてもよい。

【００６７】

図３は、サブストレート４４、障壁層４６及びオリフィス、即ち、ノズル５０を有するノズルプレート４８から構成されるプリントヘッド２４の一部分の断面図を示す。ノズル５０は、熱素子５２、通常は、抵抗体素子又は加熱抵抗体の上に置かれる。実際には、オリフィスプレート４８は、よく知られているように、それぞれが抵抗体５２と効果的に結合された複数のノズル５０がそこに設けられている。本願発明は、特定のオリフィスプレート４８に限定されるものではなく、それは、障壁層４６と分離していても又は一体であってもよい。事実、熱素子５２の上に置かれるオリフィスプレートはどれも本願発明の実施に採用することができる。

【００６８】

動作時、矢印Ｂで示すように、インクがインク送りチャンネル５４に満たされ、各抵抗体は、サブストレート４４、障壁層４６及びオリフィスプレート４８によって限定されるところの、前述のチャンネルによって供給される。各抵抗体５２は、電導線（図示せず）によって電流源（図示せず）に接続されており、それが、マイクロプロセッサ（図示せず）の制御下で、電流パルスを選択された抵抗体５２に送り、ノズル５０を通して且つプリント媒体１４上にインク滴を放出させて、所望の英数字、グラフィックス、領域充填のパターン及びその他のプリントパターンを作り出すのである。サーマルインクジェットプリンタの詳細は、例えば、１９９４年２月号のHewlett-Packard Journal, Vol.45, No.1に記

述されている。

【００６９】

さらに図３に示したように、インクは、インクリフィルスロット５６を通してそこから上方のインク送りチャンネル５４中へ、従って、発射チャンバ５８中へ流れる。パッシベーション層６０が、サブストレート４４と抵抗体５２の上に載せられている。このパッシベーション層６０は、よく知られているように、典型的には、窒化ケイ素－炭化ケイ素の材料から成る。加えて、薄膜構造のサーマルインクジェットプリントヘッドには、その他の幾つかの層が存在する；それらは、図面の簡略化のため省略する。

【００７０】

第１の実施例において、また本願発明に従い、第１、第２、及び第３インクは、顔料をベースとしていて、ブラック、マゼンタ及び黄色を表す。第４インクは、染料をベースとしていて、シアン色のインクをもたらす。

【００７１】

実験例

インク

本願発明の有効性を立証するために、各セットが、ブラック、マゼンタ、黄色及びシアンのインクから成る、２セットのインクを評価した。第１のセット、コントロールは、ヒューレット・パッカード・カンパニー製プリントヘッド、部品番号51645A（ブラック）及び51641A（３チャンバーカラー）と組み合わされる市販インクから構成した。第２のセットは、本願発明によって調製されたインクから成り、各インクは、水性ベヒクルと以下の成分を含有するものを使用した。

【００７２】

ブラックインク：

約8のｐＨを有する中和されたカルボキシル化分散剤で分散したカーボンブラック顔料。

【００７３】

マゼンタインク：

Sun Chemicalから市販の顔料レッド１２２（Pigment Red 122(PR122)）；同顔料を中和スルホン化分散剤ＡＭＰＳ／ＭＡ／／ｇ－ＢｚＭＡ／ＥＴ２５／４５／／ｇ－１８／１２（／／は、ペンダント基から骨格を分離する）で分散；グリコール酸；インクのｐＨは約３；アセッドレッド５２(Acid Red 52)染料。

【００７４】

黄色インク

Sun Chemicalから市販のイエロー顔料１７ (Yellow Pigment 17)(PY17)；同顔料をカチオン性分散剤で分散させ、H_3PO_4で中和した。インクｐＨは約３。

【００７５】

シアンインク：

ダイレクトブルー１９９(Direct Blue 199)（アニオン染料）及びアシッドブルー９(Acid Blue 9)、ＴＭＡ（テトラメチルアンモニウム）、Ｍｇ（NO_3）$_2$及びグリコール酸を含有する。インクｐＨは約３。

【００７６】

水性ベヒクルは、水と水溶性有機溶媒、及びインクジェットインクを調合する際に通常用いられるその他の成分を含有。

【００７７】

ブリード（にじみ）の評価

ヒューレット・パッカード・カンパニー製のDeskjet（登録商標）プリンタ及び同じ液滴容積を有するプリントカートリッジを使い、５つの異なったブランドの普通紙上に異なった色のブロックを互いに隣接させてプリントすることにより、カラー対カラーの及びブラック対カラーのブリードを評価した。その後、１つのインクでプリントしたブロックから別のインク色でプリントした隣接ブロック中へのブリードについて、プリントサンプルを目視評価した。与えられたインク色（例えば、ブラック（Ｋ）、シアン（Ｃ）、マゼンタ

（Ｍ）、黄色（Ｙ）、赤色（Ｒ）、緑色（Ｇ）)及び青色（Ｂ））毎に、そのインクに対する個々の評点を加算して全評点を得、そのデータを表２に記した。低めの評点はブリードが少ないことを示し、従って、より望ましいものである。５種類全ての用紙上の各インクに関する全評点を加算して、全ての用紙上での各インクの性能についての別の全評点を得、そのデータを表３に記した。例えば、以下の表２は、ＯＪＩＳ紙上のインクセット１、２についてのブリード性能を説明するものである。各列のデータは、与えられたインクでプリントされたブロックから他のインクでプリントされた隣接ブロック中へのブリードを表す。例えば、第１列の数は、シアンのブロックから、それぞれ、ブラック、マゼンタ、シアン（適用不可）、黄色、赤色、緑色、及び青色でプリントされた隣接ブロック中へのブリードを表す。

【００７８】

同様に、インクセット１、２についてのブラック対カラーのブリードの結果を以下の表４と表５に示す。

【００７９】

表２から表５のデータから分かるように、本願発明によって調製されたインクセット２は、インクセット１より極めて良好なブリード軽減を示した。

【００８０】

【表２】

媒体 OJIS						
インクセット１[1]						
	C to	M to	Y to	R to	G to	B to
K	2	2	3	1	1	1
C	N/A	1	1	1	1	2
M	2	N/A	2	2	2	2
Y	2	2	N/A	2	2	2
R	2	1	2	N/A	2	2
G	2	2	2	2	N/A	2
B	1	1	2	1	2	N/A
合計 ６２						
インクセット２						
	C to	M to	Y to	R to	G to	B to
K	1	2	3	2	1	1
C	N/A	2	2	2	1	1
M	2	N/A	1	1	2	2
Y	2	1	N/A	1	1	2
R	1	2	2	N/A	1	1
G	1	2	2	2	N/A	1
B	1	1	1	1	1	N/A
合計 ５３						

【００８１】

[1] 目視評価

１＝にじみがない、２＝ほとんどにじみがない、３＝少しにじみがある、４＝深刻なにじみがある。

【００８２】

【表３】

用紙[2]	ｲﾝｸｾｯﾄ１	ｲﾝｸｾｯﾄ２
H.Mill	７１	６０
CDCY	６９	５７
UCJT	５５	５３
OJIS	６２	５３
GBND	６７	５６
合計	３２４	２７９

【００８３】

[2] 用紙

Ｈ．Ｍｉｌｌ:ハマーミル(Hammermill)

ＣＤＣＹ：チャンピオンデータコピー(Champion Data Copy)

ＵＣＪＴ：ユニオンカンプジェームスタウン(Union Camp Jamestown)

ＯＪＩＳ：オジスナースＰＰＣ(Oji Sunace PPC)

ＧＢＮＤ：ギルバートボンド(Gilbert Bond)

【００８４】

【表４】

インクセット１					
	H.Mill	CDCY	UCJT	OJIS	BGND
	K to	K to	K to	K to	K to
C	2	2	3	2	1
M	2	2	3	2	1
Y	3	3	3	3	2
R	2	2	2	2	1
G	2	1	2	1	1
B	1	1	1	1	2
合計	12	11	14	11	8

インクセット２					
	H.Mill	CDCY	UCJT	OJIS	BGND
	K to	K to	K to	KR to	K to
C	1	1	1	1	1
M	2	3	1	2	1
Y	3	3	3	3	2
R	1	1	4	2	1
G	1	1	1	1	1
B	1	1	1	1	1
合計	9	10	11	10	7

【００８５】
【表５】

用紙	ｲﾝｸｾｯﾄ１	ｲﾝｸｾｯﾄ２
H.Mill	１２	9
CDCY	１１	１０
UCJT	１４	１１
OJIS	１１	１０
GBND	8	7
合計	５６	４７

【００８６】
退色性(lightfade)評価は、２つの紙上にインクセット１、２のカラーパレットを３回プリントして測定した。カラーパレットは、同じ滴容積のインクジェットペンを使って、シアン、マゼンタ、黄色、赤色、緑色及び青色の約1ｃｍ^{2}の方形を１００％塗りつぶした領

域で構成した。プリントイメージのカラー座標(color coordinates)Ｌ*、ａ*及びｂ*は、市販の比色計と標準のカラー測定手順を使って測定した。製造元のインストラクションによって定められるような市販の退色計と耐候性試験器を使って、プリントの一組は、屋内1年間等価光にさらし、一方、他の組は、屋外数週間等価光にさらした。ΔＥで表される、各インクセットに関する退色性は、以下の式を使って計算し、そのデータは次の表６に記した。

【００８７】

$\Delta E = [(L^{*}後 - L^{*}前)^{2} + (a^{*}後 - a^{*}前)^{2} + (b^{*}後 - b^{*}前)^{2}]^{1/2}$

【００８８】

「後」及び「前」は、プリントサンプルが退色環境に晒された後及び前の測定値を指す。退色値は、最小であるのが望ましい。

【００８９】

【表６】

ｲﾝｸｾｯﾄ	用紙[1]	色域	屋内ΔＥ 全ｶﾗｰの平均[2]	屋内ΔＥ 最悪耐光性[3]	屋内ΔＥ 全ｶﾗｰの平均[2]	屋内ΔＥ 最悪耐光性[3]
1	ﾌﾞﾗｲﾄﾎﾝﾄﾞ	730	21.88	30.53	n/a	n/a
	ﾍﾋﾞｰｺｰﾄ	1120	20.47	22.55	35.41	47.00
2	ﾌﾞﾗｲﾄﾎﾞﾝﾄﾞ	730	16.67	27.64	n/a	n/a
	ﾍﾋﾞｰｺｰﾄ	1060	16.10	23.58	23.81	29.79

【００９０】

[1] ブライトボンド(Bright Bond)＝アゾンブライトワイトオパーク (Azon Bright White Opaque Bond)、部品番号130400
ヘビーコート(Heavy Coated)＝ＨＰヘビーウェイトインクジェットペーパ (HP Heavy Weight Inkjet Paper)、部品番号 51648E

[2] ６色全てに対して退色性を求めた。

[3] 単一色の最も悪い退色性

【００９１】

産業上の応用性

本願発明のプリントシステム並びにプリントカートリッジのセットは、インクジェットプリントにおける商業上の用途を見出すものと期待される。

【００９２】

以上、インクジェットプリントシステム並びにプリントカートリッジのセットを開示した。明らかな特質の種々の変更並びに修正は、発明の精神から逸脱することなく行うことができ、且つ該変更及び修正の全ては、添付の請求の範囲によって規定されている本願発明の範囲内に帰属するものと考えられるということは、当業者には自明のことである。

【００９３】

以上、本発明の実施例について詳述したが、以下、本発明の各実施態様の例を示す。

（実施態様１）水性ベヒクルと少なくとも１つの第１の着色剤と少なくとも１つの第１のアニオン性ポリマーを含有する第１のアニオン性インクを含む第１のインクジェットカートリッジと、水性ベヒクルと少なくとも１つの第２の着色剤と少なくとも１つの第２のアニオン性ポリマーと前記第２のアニオン性インクの少なくとも一つの前記第２のポリマーのｐＫａの値及びそれ以下のｐＫａをもつ酸添加剤とを含有する第２のアニオン性インクを含む第２のインクジェットカートリッジと、水性ベヒクルと少なくとも１つの第３の着色剤と少なくとも１つの第３のカチオン性ポリマーを含有し、さらに、約２～約５の範囲

のpHを有する第３のカチオン性インクを含む第３のインクジェットカートリッジと、水性ベヒクルと少なくとも１つの第４のアニオン性染料と沈殿剤とを含有する第４のアニオン性インクを含む第４のインクジェットカートリッジとから構成されることを特徴とするインクカートリッジセット。

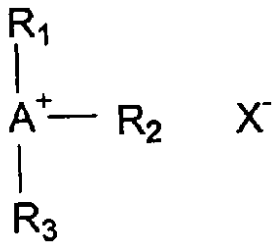
（実施態様２）前記少なくとも１つの第１のアニオン性ポリマーは、少なくとも１つの中和カルボン酸基を有し、前記少なくとも１つの第２のアニオン性ポリマーは、少なくとも１つのスルホン酸塩又はホスホン酸塩の基を有することを特徴とする前項(1)記載のインクカートリッジセット。

（実施態様３）前記第１、第２、及び第３のポリマーは、単独重合体、共重合体、ブロックポリマー、分枝重合体及びグラフト重合体から成る群から別個に選択されることを特徴とする前項(2)記載のインクカートリッジセット。

（実施態様４）前記第１、第２、及び第３の着色剤の少なくとも１つは、別々に選択された顔料であり、前記第１のアニオン性ポリマー、前記第２のアニオン性ポリマー及び前記第３のカチオン性ポリマーの少なくとも１つは、顔料分散剤としても作用することを特徴とする前項(3)記載のインクカートリッジセット。

（実施態様５）前記少なくとも１つの第３カチオン性ポリマーは、以下の構造式であらわされるペンダント型イオン部位を有することを特徴とする前項(4)記載のインクカートリッジセット。

【化４】



ここで、Ａは、Ｎ、Ｐ又はＳから成る群から選択され、Ｒ１、Ｒ２及びＲ３は、Ｈ、１から２０の炭素原子のアルキル又はアルキルエーテル、１から１０の炭素原子を有するアリール又はアルキルアリールから成る群から独立に選択され、ここで、ＡがＳである時にＲ３は存在せず、Ｘは、ハロゲン化物類、有機酸の共役塩基類及び無機酸の共役塩基類から成る群から選択される。

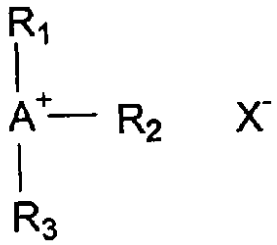
（実施態様６）少なくとも１つの前記カチオン性ポリマーがＡＢブロックポリマーであることを特徴とする前項(5)記載のインクカートリッジセット。

（実施態様７）少なくとも１つの前記カチオン性ＡＢブロックポリマーは、メタクリル酸メチル及びメタクリル酸ブチルの単独重合体類又は共重合体類から調製されたＡブロックと、ジメチルアミノエチルメタクリル酸塩及びジエチルアミノエチルメタクリル酸塩の単独重合体類又は共重合体類から調製されたＢブロックとから成ることを特徴とする前項(6)記載のインクカートリッジセット。

（実施態様８）少なくとも前記第１と前記第２ポリマーは、ＡＢ、ＢＡＢ及びＡＢＣブロックコポリマー類及びＡｘ（ＢＡ）ｙＢｚのグラフトコポリマー（ここで、ｘは、０から約１０，０００、ｙは、約２から約１０，０００0、そしてｚは、０～約１０，０００である）から成る群から選択されることを特徴とする前項(4)記載のインクカートリッジセット。

（実施態様９）酸添加物は、ポリアクリル酸、酢酸、グリコール酸、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、アスコルビン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、ブロモ酢酸、クロロ酢酸、クロロプロピオン酸、フタル酸、スルホン酸、及びオルトリン酸及びそれらの誘導体類から成る群から選択される有機酸であることを特徴とする前項(2)記載のインクカートリッジセット。（実施態様１０）沈殿剤は、Zn^{+2}、Mg^{+2}

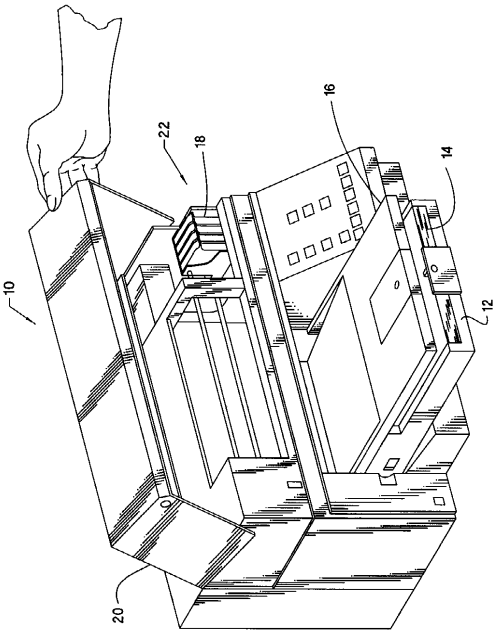
、Ca^{+2}、Cu^{+2}、Co^{+2}、Ni^{+2}、Fe^{+2}、La^{+3}、Nd^{+3}、Y^{+3}及びAl^{+3}から成る群から選択される多価金属カチオン性を包含する多価金属塩であることを特徴とする前項(2)記載のインクカートリッジセット。
(実施態様１１)第４のアニオン性着色剤が、さらに、酸添加物を含むことを特徴とする前項(2)記載のインクカートリッジセット。
（実施態様１２）前項(1)から(12)記載のインクジェットカートリッジセットのインクジェットインクを含むことを特徴とするインクジェットプリントシステム。
（実施態様１３）水性ベヒクルと少なくとも１つの第１の着色剤と少なくとも１つの第１のアニオン性ポリマーを含有する第１のアニオン性インクと、水性ベヒクルと少なくとも１つの第２の着色剤と少なくとも１つの第２のアニオン性ポリマーと前記第２のアニオン性インクの少なくとも一つの前記第２のポリマーのｐＫａの値及びそれ未満のｐＫａをもつ酸添加剤とを含有する第２のアニオン性インクと、水性ベヒクルと少なくとも１つの第３の着色剤と少なくとも１つの第３のカチオン性ポリマーを含有し、さらに、約２～約５の範囲のｐＨを有する第３のカチオン性インクと、水性ベヒクルと少なくとも１つの第４のアニオン性染料と沈殿剤とを含有する第４のアニオン性インクとから成るインクジェットインクセットを含むことを特徴とするインクジェットプリントシステム。
（実施態様１４）前記少なくとも１つの第１のアニオン性ポリマーは、少なくとも１つの中和カルボン酸基を有し、前記少なくとも１つの第２のアニオン性ポリマーは、少なくとも１つのスルホン酸塩又はホスホン酸塩の基を有することを特徴とする前項(13)記載のインクジェットプリントシステム。
（実施態様１５）前記第１、第２、及び第３のポリマーは、単独重合体、共重合体、ブロックポリマー、分枝重合体及びグラフト重合体から成る群から別個に選択されることを特徴とする前項(13)記載のインクジェットプリントシステム。
（実施態様１６）前記第１、第２、及び第３の着色剤の少なくとも１つは、別々に選択された顔料であり、前記第１のアニオン性ポリマー、前記第２のアニオン性ポリマー及び前記第３のカチオン性ポリマーの少なくとも１つは、顔料分散剤としても作用することを特徴とする前項(15)記載のインクジェットプリントシステム。
（実施態様１７）前記少なくとも１つの第３カチオン性ポリマーは、以下の構造式であらされるペンダント型イオン部位を有することを特徴とする前項(16)記載のインクジェットプリントシステム。
【化５】



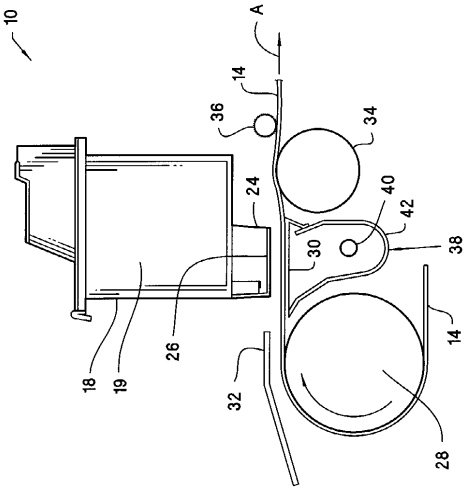
ここで、Ａは、Ｎ、Ｐ又はＳから成る群から選択され、Ｒ１、Ｒ２及びＲ３は、Ｈ、１から２０の炭素原子のアルキル又はアルキルエーテル、１から１０の炭素原子を有するアリール又はアルキルアリールから成る群から独立に選択され、ここで、ＡがＳである時にＲ３は存在せず、Ｘは、ハロゲン化物類、有機酸の共役塩基類及び無機酸の共役塩基類から成る群から選択される。
（実施態様１８）少なくとも１つの前記カチオン性ポリマーがＡＢブロックポリマーであることを特徴とする前項(17)記載のインクジェットプリントシステム。
（実施態様１９）少なくとも１つの前記カチオン性ＡＢブロックポリマーは、メタクリル酸メチル及びメタクリル酸ブチルの単独重合体類又は共重合体類から調製されたＡブロックと、ジメチルアミノエチルメタクリル酸塩及びジエチルアミノエチルメタクリル酸塩の

単独重合体類又は共重合体類から調製されたＢブロックとから成ることを特徴とする前項(18)記載のインクジェットプリントシステム。
（実施態様２０）少なくとも前記第１と前記第２ポリマーは、ＡＢ、ＢＡＢ及びＡＢＣブロックコポリマー類及びＡｘ（ＢＡ）ｙＢｚのグラフトコポリマー（ここで、ｘは、０から約１０，０００、ｙは、約２から約１０，０００、そしてｚは、０～約１０，０００である）から成る群から選択されることを特徴とする前項(16)記載のインクジェットプリントシステム。
（実施態様２１）酸添加物は、ポリアクリル酸、酢酸、グリコール酸、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、アスコルビン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、ブロモ酢酸、クロロ酢酸、クロロプロピオン酸、フタル酸、スルホン酸、及びオルトリン酸及びそれらの誘導体類から成る群から選択される有機酸であることを特徴とする前項(14)記載のインクジェットプリントシステム。
（実施態様２２）沈殿剤は、Zn^{+2}、Mg^{+2}、Ca^{+2}、Cu^{+2}、Co^{+2}、Ni^{+2}、Fe^{+2}、La^{+3}、Nd^{+3}、Y^{+3}及びAl^{+3}から成る群から選択される多価金属カチオン性を包含する多価金属塩であることを特徴とする前項(14)記載のインクカートリッジセット。
(実施態様２３)第４のアニオン性着色剤が、さらに、酸添加物を含むことを特徴とする前項(14)記載のインクジェットプリントシステム。
【図面の簡単な説明】
【図１】発明の一実施例を組み込んだインクジェットプリンタの斜視図。
【図２】サーマルインクジェットプリンタの部分図であって、本発明の一実施例のインクジェットペンの位置関係を示す図。
【図３】本発明の一実施例のインクジェットペンにおけるプリントヘッドの部分断面図。
【符号の説明】
１０：インクジェットプリンタ
１８：インクジェットプリントカートリッジ
１４：プリント媒体
２８：駆動ローラ
３４：出口ローラ
３０：スクリーン
３３：サブストレート
４８：ノズルプレート
５０：ノズル
５２：熱素子
５６：インクリフィルスロット

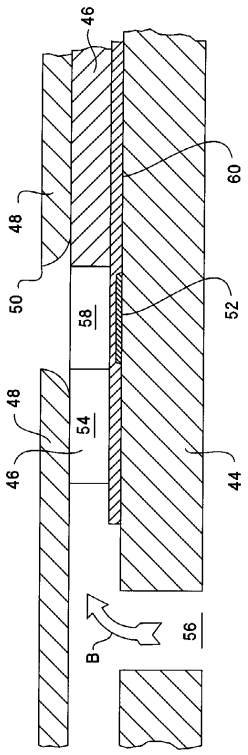
【図１】


10
22
18
16
14
12
20

【図２】


10
A
14
36
34
24
40
42
30
38
14
18
19
26
32
28

【図３】


46
60
48
50
58
52
48
54
46
44
B
56

フロントページの続き

(72)発明者　ケシャバ・エイ・プラサド
アメリカ合衆国カリフォルニア州　サン・マルコス　アベニダ・アラナ１３７７

合議体
審判長　原　健司
審判官　井上　彌一
審判官　岩瀬　眞紀子

(56)参考文献　特開平１０－８８０４４（ＪＰ，Ａ）
特開平７－１４５３３６（ＪＰ，Ａ）
特開平９－１１８８５０（ＪＰ，Ａ）
特開平６－１０６８４１（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－３４３４４０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09D11/00-11/20