

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4302940号  
(P4302940)

(45) 発行日 平成21年7月29日(2009.7.29)

(24) 登録日 平成21年5月1日(2009.5.1)

|                   |                  |            |         |
|-------------------|------------------|------------|---------|
| (51) Int.Cl.      |                  | F I        |         |
| <b>C09D 11/00</b> | <b>(2006.01)</b> | C09D 11/00 |         |
| <b>B41J 2/01</b>  | <b>(2006.01)</b> | B41J 3/04  | I O I Y |
| <b>B41M 5/00</b>  | <b>(2006.01)</b> | B41M 5/00  | B       |
| <b>B41M 5/50</b>  | <b>(2006.01)</b> | B41M 5/00  | E       |
| <b>B41M 5/52</b>  | <b>(2006.01)</b> |            |         |

請求項の数 16 (全 37 頁)

|              |                               |           |                     |
|--------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号    | 特願2002-178697 (P2002-178697)  | (73) 特許権者 | 000006747           |
| (22) 出願日     | 平成14年6月19日(2002.6.19)         |           | 株式会社リコー             |
| (65) 公開番号    | 特開2003-113337 (P2003-113337A) |           | 東京都大田区中馬込1丁目3番6号    |
| (43) 公開日     | 平成15年4月18日(2003.4.18)         | (74) 代理人  | 100107515           |
| 審査請求日        | 平成17年6月1日(2005.6.1)           |           | 弁理士 廣田 浩一           |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2001-185111 (P2001-185111)  | (72) 発明者  | 永井 希世文              |
| (32) 優先日     | 平成13年6月19日(2001.6.19)         |           | 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 |
| (33) 優先権主張国  | 日本国(JP)                       |           | 会社リコー内              |
|              |                               | 審査官       | 桜田 政美               |

最終頁に続く

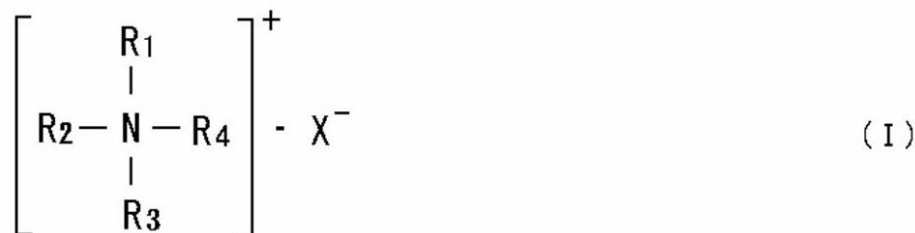
(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インクセット

(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少なくとも2つの異なる色相の水溶性インクA、B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であって、該2つの水溶性インクA、Bのうち1つのインクAがアニオン性基を有するカーボンからなる自己分散型顔料を含む黒インクであり、他のインクBがイエローインク、シアンインク及びマゼンタインクの中から選ばれるカラーインクであり、前記インクBの全てに下記一般式(I)で表される第4級アンモニウム塩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。

【化1】



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は炭素数6以下のアルキル基、炭素数6以下のハロゲン化アルキル基又は炭素数6以下のヒドロキシアルキル基であり、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つはヒドロキシアルキル基であり、 $X^-$ は硝酸イオン及び有機酸イオンのいずれかで

10

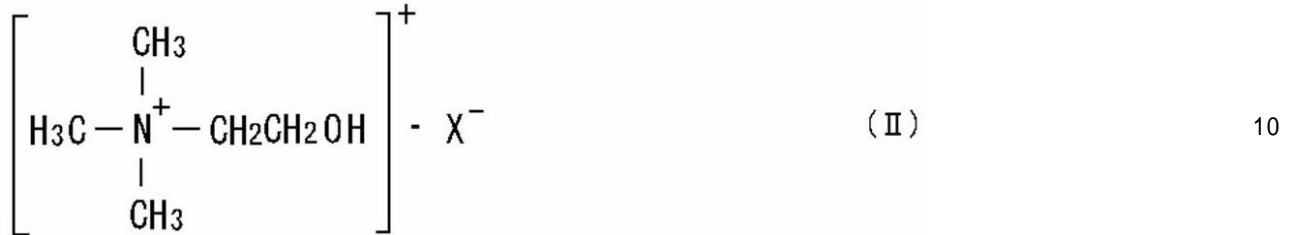
20

ある対イオンを示す)

【請求項2】

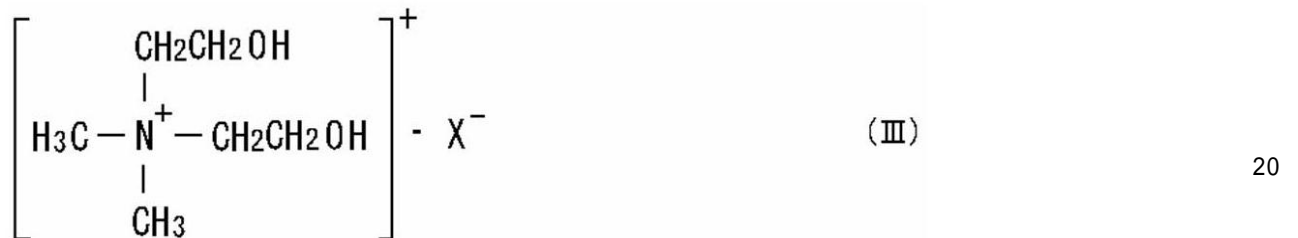
前記第4級アンモニウム塩が、下記一般式(II)、(III)又は(IV)で表される第4級アンモニウム塩であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用インクセット。

【化2】



(式中、X<sup>-</sup>は硝酸イオン及び有機酸イオンのいずれかである対イオンを示す)

【化3】



(式中、X<sup>-</sup>は硝酸イオン及び有機酸イオンのいずれかである対イオンを示す)

【化4】



(式中、X<sup>-</sup>は硝酸イオン及び有機酸イオンのいずれかである対イオンを示す)

【請求項3】

カラー画像を形成するために少なくとも2つの異なる色相の水性インクA、B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であって、該2つの水性インクA、Bのうち1つのインクAがアニオン性基を表面に導入した自己分散型有機顔料を含むイエローインク、マゼンタインク及びシアンインクの中から選ばれるカラーインクであり、他のインクBが下記一般式(I)で表される第4級アンモニウム塩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。

【化5】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は炭素数6以下のアルキル基、炭素数6以下のハロゲン化アルキル基又は炭素数6以下のヒドロキシアルキル基であり、R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>の少なくとも1つはヒドロキシアルキル基であり、X<sup>-</sup>は硝酸イオン及び有機酸イオンのいずれか

ある対イオンを示す)

【請求項 4】

前記第 4 級アンモニウム塩が、下記一般式 (II)、(III) 又は (IV) で表される第 4 級アンモニウム塩であることを特徴とする請求項 3 に記載のインクジェット記録用インクセット。

【化 6】



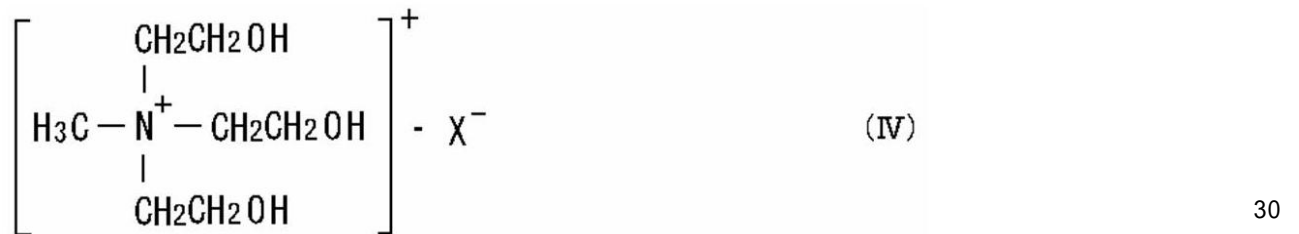
(式中、X<sup>-</sup> は硝酸イオン及び有機酸イオンのいずれかである対イオンを示す)

【化 7】



(式中、X<sup>-</sup> は硝酸イオン及び有機酸イオンのいずれかである対イオンを示す)

【化 8】



(式中、X<sup>-</sup> は硝酸イオン及び有機酸イオンのいずれかである対イオンを示す)

【請求項 5】

前記インク B に含まれる色材 B が水不溶性色材であり、前記インク B 中には高分子系分散剤が含有されていることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項 6】

前記インク B に含まれる色材 B が水不溶性色材であり、前記インク B 中には界面活性剤系分散剤が含有されていることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

40

【請求項 7】

前記インク B に含まれる色材 B が、カルボン酸基及び/又はスルホン酸基を有する染料であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項 8】

前記インク B に含まれる色材 B が染料又は顔料で着色された微粒子からなることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項 9】

前記インク A 及び/又は B が、グリセリン、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、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリブ

50

ロピレングリコール、1, 3 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、テトラエチレングリコール、1, 6 - ヘキサジオール、2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、チオジグリコール、2 - ピロリドン、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - ヒドロキシエチル - 2 - ピロリドン及び1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノンの中から選ばれる少なくとも1種の水溶性有機溶剤を含有することを特徴とする請求項1 ~ 8のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項10】

前記インクA及び/又はBが、アセチレングリコール系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系界面活性剤及びフッ素系界面活性剤の中から選ばれる少なくとも1種の界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1 ~ 9のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

10

【請求項11】

前記インクA及び/又はBが、主鎖に6以上の炭素数を有するアセチレングリコール系界面活性剤と重合度が5 ~ 12のポリオキシエチレンを有するポリオキシエチレンフェニルエーテルを含有することを特徴とする請求項1 ~ 9のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項12】

前記インクA及び/又はBのpHが、6 ~ 11であることを特徴とする請求項1 ~ 11のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

20

【請求項13】

カラー画像を形成するために少なくとも2つの異なる色相の水溶性インクA、Bを含むインクセットを用いて被記録材に少なくとも2つの該水溶性インクA、Bを重ねて画像を形成するインクジェット記録方法であって、該インクセットとして、請求項1 ~ 12のいずれかに記載のインクセットを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項14】

前記被記録材が、3秒以上のステキヒトサイズ度を有することを特徴とする請求項13に記載のインクジェット記録方法。

【請求項15】

インクセットを収容するインク収容部を備えたインクカートリッジにおいて、該インクセットとして、請求項1 ~ 12のいずれかに記載のインクセットを用いることを特徴とするインクジェット記録用インクカートリッジ。

30

【請求項16】

インクセットを収容するインク収容部又はインクカートリッジを備えたインクジェット記録装置において、該インクセットとして、請求項1 ~ 11のいずれかに記載のインクセットを用いることを特徴とするインクジェット記録装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カラー画像を形成するために少なくとも2つの異なる色相の水溶性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と、該インクセットを用いてインクジェット記録を行なうための方法、インクカートリッジ及び装置に関するものである。

40

【0002】

【従来の技術】

近年、インクジェットプリンターは、低騒音、低ランニングコストといった利点から広く普及しており、普通紙印字可能なカラープリンターも市場に投入されている。しかしながら、画像の色再現性、耐水性、耐光性、画像の乾燥性、画像滲み及びノズルからのインク吐出の信頼性のすべてを満足することは難しい。特にカラープリンターの場合、イエロー

50

、マゼンタ又はシアンの単色印字部で画質劣化がなくとも、レッド、グリーン又はブルーの2色重ね部分で画質の劣化が発生しやすい。特に、定着装置を用いないで乾燥を行う場合、紙に対するインクの浸透性を高めることにより乾燥性を向上しているが、(特開昭55-29546号公報)、この場合には、記録画像には著しい滲みが生じる。

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を含むインクを用いる場合には、乾燥性が向上し画質劣化が少ないとされているが、紙質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、アルカリ側ではインク中の活性剤が分解し、保存時に活性剤効果がなくなるといった問題がある。

また、特開昭56-57862号公報等には、強塩基性物質を含むインクが開示されているが、ロジンサイズされた酸性紙では効果があるものの、アルキルケテンダイマーやアルケニルスルホコハク酸をサイズ剤とした紙には効果がない。また、酸性紙でも2色重ね部分では効果がない。

また、特開平1-203483号公報には、多価アルコール誘導体及びペクチンを含むすることを特徴とした記録液が開示されている。これは増粘剤としてペクチンを添加し、滲みを防止するものであるが、ペクチンは水酸基を親水基とする非イオン性であるため、印字休止後の吐出安定性に欠けるといった問題があった。

前記問題に対しては、カラー画像を形成する際に、マルチパス印字を行い、紙に対するインクの浸透量を抑えて画像濃度を向上させることで現状は対応しているが、より高速な印字をするためには、紙に対するインクの浸透性については、2次色での紙の厚み方向への浸透を抑えることが課題となっている。

黒色顔料インクを用いてその紙への浸透性を抑え、画像濃度を高め、黒以外のカラーインクでは染料インクとして紙への浸透性を持たせ、黒、カラー間での色境界滲みを反応により抑えることにより改良したインクが特開平2001-55533号、2001-8138号各公報等が開示されている。しかしながら、これらのインクの場合、高速印字時には十分なブリード防止ができないため、未だ満足し得るものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、カラー画像を形成するために少なくとも2つの異なる色相の水溶性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、高速印字で形成したカラー画像における2つの色の境界に滲みがなく、解像度のよい鮮明なカラー画像を与えるインクジェット記録用インクセットを提供するとともに、該インクセットを用いてインクジェット記録を行うための方法、インクカートリッジ及び装置を提供することをその課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、下記に示すインクジェット記録を行なうためのインクセット、記録方法、インクカートリッジ及び装置が提供される。

【0005】

(1) カラー画像を形成するために少なくとも2つの異なる色相の水溶性インクA、B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であって、該2つの水溶性インクA、Bのうち1つのインクAがアニオン性基を有するカーボンからなる自己分散型顔料を含む黒インクであり、他のインクBがイエローインク、シアンインク及びマゼンタインクの中から選ばれるカラーインクであり、該インクBの全てに下記一般式(I)で表される第4級アンモニウム塩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。

【化1】

10

20

30

40

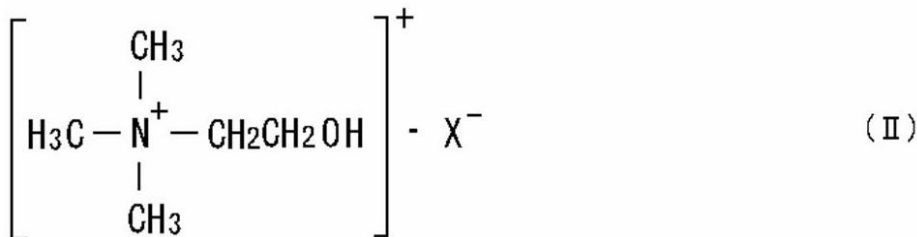


(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は炭素数 6 以下のアルキル基、炭素数 6 以下のハロゲン化アルキル基又は炭素数 6 以下のヒドロキシアルキル基であり、 $R_1 \sim R_4$  の少なくとも 1 つはヒドロキシアルキル基であり、 $X^-$  は硝酸イオン及び有機酸イオンのいずれかである対イオンを示す)

10

(2) 前記第 4 級アンモニウム塩が、下記一般式 (II)、(III) 又は (IV) で表される第 4 級アンモニウム塩であることを特徴とする前記 (1) に記載のインクジェット記録用インクセット。

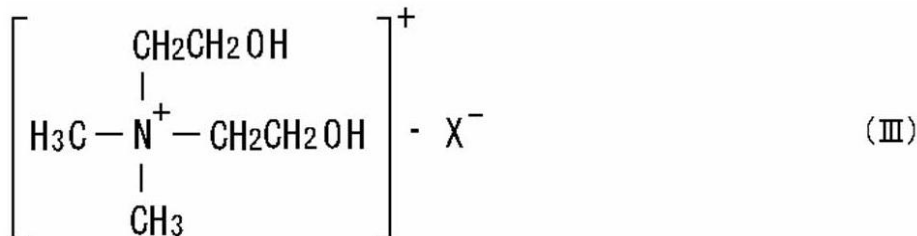
【化 2】



20

(式中、 $X^-$  は硝酸イオン及び有機酸イオンのいずれかである対イオンを示す)

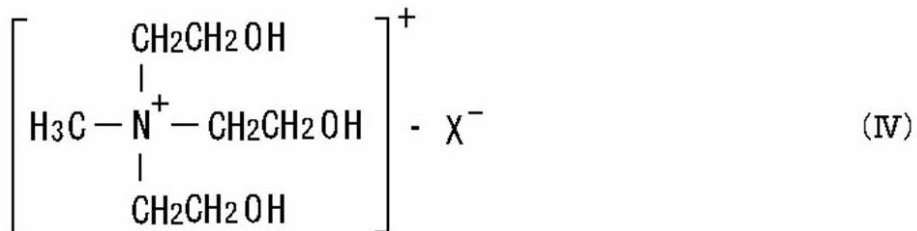
【化 3】



30

(式中、 $X^-$  は硝酸イオン及び有機酸イオンのいずれかである対イオンを示す)

【化 4】



40

(式中、 $X^-$  は硝酸イオン及び有機酸イオンのいずれかである対イオンを示す)

(3) カラー画像を形成するために少なくとも 2 つの異なる色相の水性インク A、B 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であって、該 2 つの水性インク A、B のうち 1 つのインク A がアニオン性基を表面に導入した自己分散型有機顔料を含むイエローインク、マゼンタインク及びシアンインクの中から選ばれるカラーインクであり、他のインク B が下記一般式 (I) で表される第 4 級アンモニウム塩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。

【化 5】

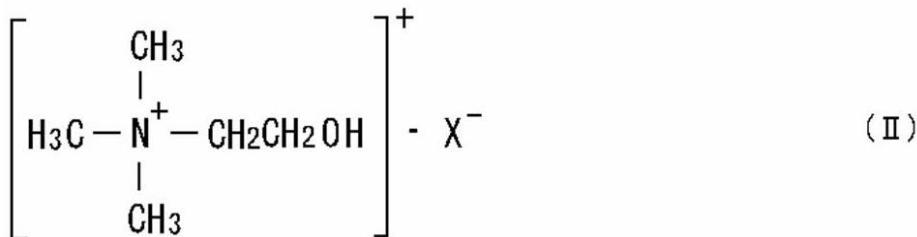


(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  は炭素数 6 以下のアルキル基、炭素数 6 以下のハロゲン化アルキル基又は炭素数 6 以下のヒドロキシアルキル基であり、 $R_1 \sim R_4$  の少なくとも 1 つはヒドロキシアルキル基であり、 $X^-$  は硝酸イオン及び有機酸イオンのいずれかである対イオンを示す)

10

(4) 前記第 4 級アンモニウム塩が、下記一般式 (II)、(III) 又は (IV) で表される第 4 級アンモニウム塩であることを特徴とする前記 (3) に記載のインクジェット記録用インクセット。

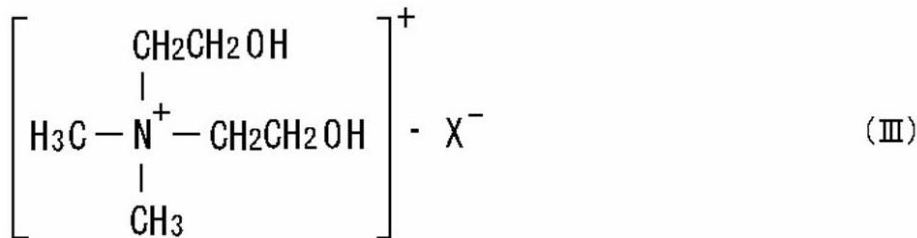
【化 6】



20

(式中、 $X^-$  は硝酸イオン及び有機酸イオンのいずれかである対イオンを示す)

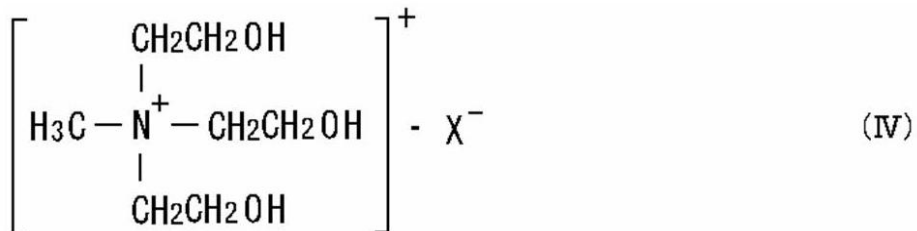
【化 7】



30

(式中、 $X^-$  は硝酸イオン及び有機酸イオンのいずれかである対イオンを示す)

【化 8】



40

(式中、 $X^-$  は硝酸イオン及び有機酸イオンのいずれかである対イオンを示す)

(5) 前記インク B に含まれる色材 B が水不溶性色材であり、前記インク B 中には高分子系分散剤が含有されていることを特徴とする前記 (1) ~ (4) のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

(6) 前記インク B に含まれる色材 B が水不溶性色材であり、前記インク B 中には界面活性剤系分散剤が含有されていることを特徴とする前記 (1) ~ (4) のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

(7) 前記インク B に含まれる色材 B が、カルボン酸基及び / 又はスルホン酸基を有する染料であることを特徴とする前記 (1) ~ (4) のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

50

(8) 前記インク B に含まれる色材 B が染料又は顔料で着色された微粒子からなることを特徴とする前記(1)~(4)のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

(9) 前記インク A 及び/又は B が、グリセリン、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、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、テトラエチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンの中から選ばれる少なくとも1種の水溶性有機溶剤を含有することを特徴とする前記(1)~(8)のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

10

(10) 前記インク A 及び/又は B が、アセチレングリコール系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系界面活性剤及びフッ素系界面活性剤の中から選ばれる少なくとも1種の界面活性剤を含有することを特徴とする前記(1)~(9)のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

(11) 前記インク A 及び/又は B が、主鎖に6以上の炭素数を有するアセチレングリコール系界面活性剤と重合度が5~12のポリオキシエチレンを有するポリオキシエチレンフェニルエーテルを含有することを特徴とする前記(1)~(9)のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

20

(12) 前記インク A 及び/又は B の pH が、6~11であることを特徴とする前記(1)~(11)のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

(13) カラー画像を形成するために少なくとも2つの異なる色相の水溶性インク A、B を含むインクセットを用いて被記録材に少なくとも2つの該水性インク A、B を重ねて画像を形成するインクジェット記録方法であって、該インクセットとして、前記(1)~(12)のいずれかに記載のインクセットを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

(14) 前記被記録材が、3秒以上のステキヒトサイズ度を有することを特徴とする前記(13)に記載のインクジェット記録方法。

30

(15) インクセットを収容するインク収容部を備えたインクカートリッジにおいて、該インクセットとして、前記(1)~(12)のいずれかに記載のインクセットを用いることを特徴とするインクジェット記録用インクカートリッジ。

(16) インクセットを収容するインク収容部又はインクカートリッジを備えたインクジェット記録装置において、該インクセットとして、前記(1)~(11)のいずれかに記載のインクセットを用いることを特徴とするインクジェット記録装置。

#### 【0006】

##### 【発明の実施の形態】

カラー画像を形成するための少なくとも2つの異なる色相の水溶性インクを重ねてカラー画像を形成するインクジェット記録方法は広く行なわれている。この方法において、普通紙等の被記録材に対して高速でカラー画像を形成する場合、紙に対して浸透性の高いインクを用いると、前記したように各種のトラブルを生じたが、本発明では、このようなトラブル克服され、浸透性の高いインクを用いても、画像濃度が高く、画像の鮮明性が高く、裏抜けの少ない画像を得ることが可能となる。

40

#### 【0007】

本明細書で言うインクセットとは、少なくとも2つの異なった色相のインクの組合せを意味する。この場合、各インクは、インクカートリッジに収容されている。インクセットの具体例を示すと、黒インクと、イエローインク、マゼンタインク及びシアンインクの中から選ばれる少なくとも1つのカラーインクとの組合せが挙げられる。全インクの数、2つであることができる他、3つ又は4つあるいはそれ以上であることができる。

50



## 【0008】

本発明のインクジェット記録用インクセット（以下、単にインクセットとも言う）を用いて少なくとも2つの色相からなるカラー画像を形成する場合、紙等の被記録材に対しては、少なくとも2つのインクA、Bを重ねて印字記録してカラー画像を形成する操作を含む。この場合、各色相のインクはその色に対応する色材を含有する。本発明のインクセットの場合、少なくとも2つのインクA、Bを包含し、そのインクAは色材Aを含有し、そのインクBは色材Bを含有する。インクセットが3色のインクA、B、Cからなる場合、各インクA、B、Cは、それぞれ、色材A、B、Cを含有する。インクセットが4色のインクA、B、C、Dからなる場合、各インクA、B、C、Dは、それぞれ、色材A、B、C、Dを含有する。

10

## 【0009】

本発明のインクセットを用いて少なくとも2つのインクA、Bを重ねて記録（印字）してカラー画像を形成する場合、その2つのインクA、Bのうちの1つのインクAにおいては、それに含まれる色材Aが、アニオン性基を有することを特徴とし、他の1つのインクBにおいては、そのインク中に少なくとも1つの水酸基が導入されている炭素数6以下のアルキル基を有する第4級アンモニウム塩を含有することを特徴とする。

## 【0010】

本発明で用いる前記2種のインクA、Bは相互に親和性を有し、これらのインクA、Bを均一混合し、温度25℃に60分間保持したときに、その2つの色材A、Bは凝集を生じる。この色材A、Bの凝集は、遠心分離処理による沈降物の有無及びその上澄み液のスペクトルによる定量により確認することができる。

20

本発明のインクセットにおける少なくとも2つのインクA、Bに見られる前記特性により、インクA、Bを重ねて印字してカラー画像を形成した場合、又はインクA、Bを隣接して印字してカラー画像を形成した場合に、その画像におけるインクの色境界の滲みが抑制され、また、2次色での裏抜けが少なくなり、高解像度の鮮明な画像を得ることができる。

## 【0011】

本発明で用いるインクAにおける色材Aは、アニオン性基を有する。アニオン性基には、カルボン酸基（COOH）、スルホン酸基（SO<sub>3</sub>H）、リン酸基（H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>）、ホスホン酸基（PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>）、フェニルスルホン酸基 - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - SO<sub>3</sub>H、フェニルカルボン酸基 - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH等が含まれる。好ましいアニオン性基は、カルボン酸基やスルホン酸基である。これらのアニオン性基は、遊離酸型であることができるし、中和塩型であることができる。中和塩型の場合、その中和塩は水溶性中和塩（ナトリウム塩、カリウム塩等）であることが好ましい。色材Aは、有機染料であることができるし、水不溶性の有機顔料等であることができる。

30

## 【0012】

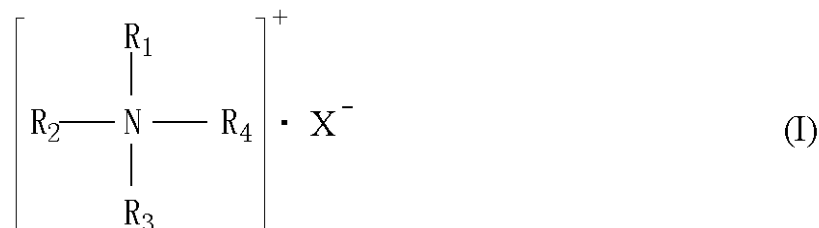
本発明で用いるインクBには、少なくとも1つの水酸基（OH）が導入された炭素数6以下、好ましくは1～3、より好ましくは1～2のアルキル基を有する第4級アンモニウム塩を含有する。インクBに含まれる色材Bは、水溶性の染料であることができるし、水不溶性の顔料あるいは染料や顔料で着色した微粒子等であることができる。

40

## 【0013】

本発明で用いる第4級アンモニウム塩は、下記一般式（I）で表すことができる。

## 【化15】



50

前記式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ は炭素数6以下のアルキル基、炭素数6以下のハロゲン化アルキル基又は炭素数6以下のヒドロキシアルキル基であり、その $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つはヒドロキシアルキル基である。

$X^-$ は対イオンであり、この対イオンには、ハロゲン化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、チオシアン酸イオン、有機酸イオン等が含まれる。

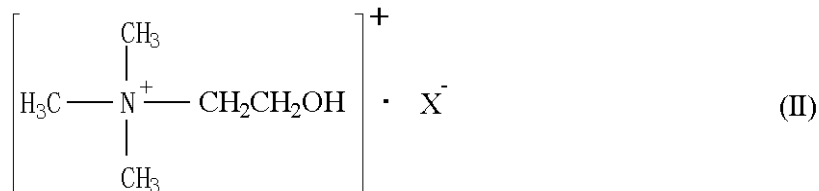
前記 $R_1 \sim R_4$ において、それを構成するアルキル基の炭素数は1~6、好ましくは1~3、より好ましくは1~2である。

【0014】

本発明で用いるより好ましい第4級アンモニウム塩は、下記一般式(II)~(IV)で表されるものである。

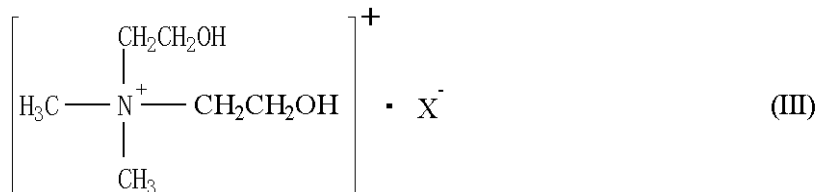
【0015】

【化16】



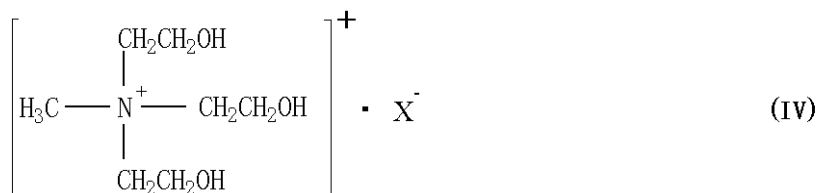
【0016】

【化17】



【0017】

【化18】



前記各式中、 $X^-$ は対イオンを示す。

【0018】

前記対イオン $X^-$ のうち、好ましいものは硝酸イオン及び有機酸イオンである。有機酸イオンには、炭素数1~6、好ましくは2~3の脂肪酸や、炭素数2~6のオキシ酸等から誘導されたものが含まれる。安全性の点等から、酢酸や乳酸等が好ましく使用される。

【0019】

インクBにおいて、それに含まれる第4級アンモニウム塩の割合は、色材Bの種類にもよるが、通常、0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%である。

【0020】

本発明で用いる各インクにおいて、それに含まれる色材の割合は、通常、0.1~20重量%、好ましくは、0.2~8重量%の範囲である。0.1%未満では淡色インクに用いた場合でも着色力がなく、一方20%を超えると粘度が高くなり、ノズルから吐出することが難しくなる。

【0021】

本発明で用いる各インクにおいて、それに含まれる色材は、水溶性の色材及び/又は水不溶性の色材であることができる。水溶性色材としては、水溶性染料が用いられる。この水

10

20

30

40

50

溶性染料は、必要に応じ他の色材と混合して用いることができる。

【 0 0 2 2 】

水不溶性色材には、無機顔料、有機顔料及び表面を染料や顔料で着色した微粒子が包含される。これらの色材の平均粒径は、10～300nm、好ましくは60～120nmである。

【 0 0 2 3 】

水不溶性色材を構成する表面を染料や顔料で着色した微粒子において、該微粒子には、高分子微粒子の他、シリカ微粒子やアルミナ微粒子等の金属酸化物微粒子が包含される。このような微粒子をインク中に含有させることにより、普通紙での定着性の改良、着色性のさらなる改良を行うことができる。光沢性を付与する目的からは、高分子微粒子を用いることが好ましい。特にアクリル系やポリエステル系の微粒子に染顔料が含浸されたもの、即ち、表層もしくは内部、あるいは全体に染顔料が存在する着色高分子微粒子を用いることが好ましい。より具体的には、特開平2000-53898号公報に開示された方法により製造された着色微粒子が挙げられる。

10

【 0 0 2 4 】

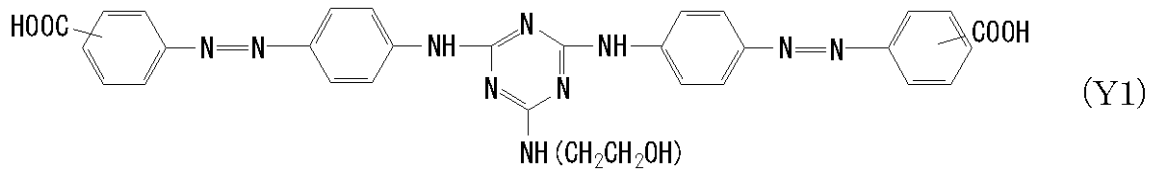
本発明で用いるインクA及び/又はBにおいて、それに含まれる色材A及び/又はBは、アニオン性基を有する水溶性染料であることができる。このような染料には、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食用染料が包含される。

アニオン性基を有する水溶性染料の具体例を、遊離酸型で示すと、以下のものを例示することができる。

20

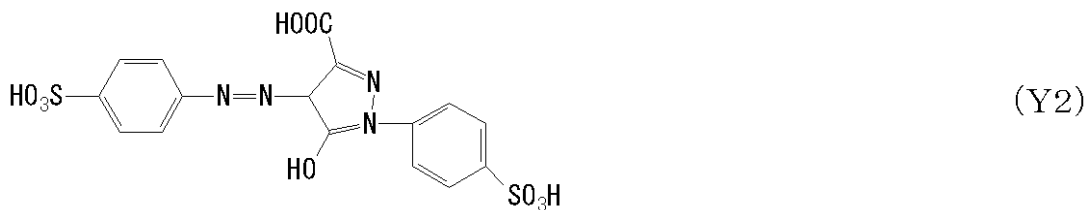
【 0 0 2 5 】

【 化 1 9 】



【 0 0 2 6 】

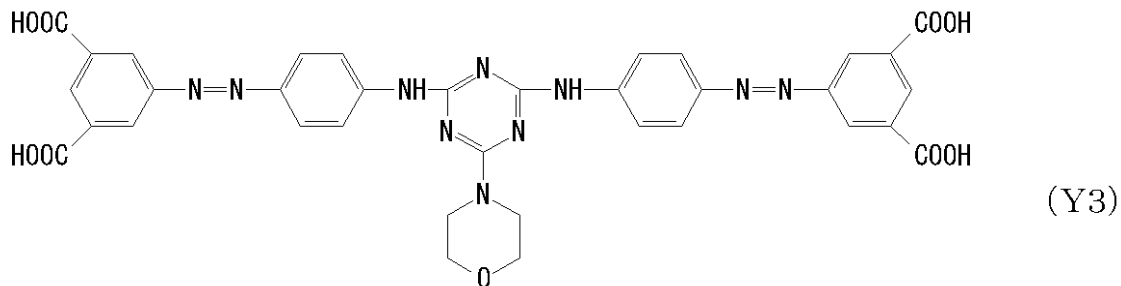
【 化 2 0 】



30

【 0 0 2 7 】

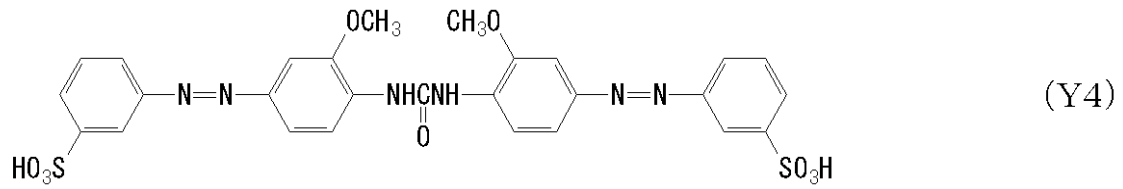
【 化 2 1 】



40

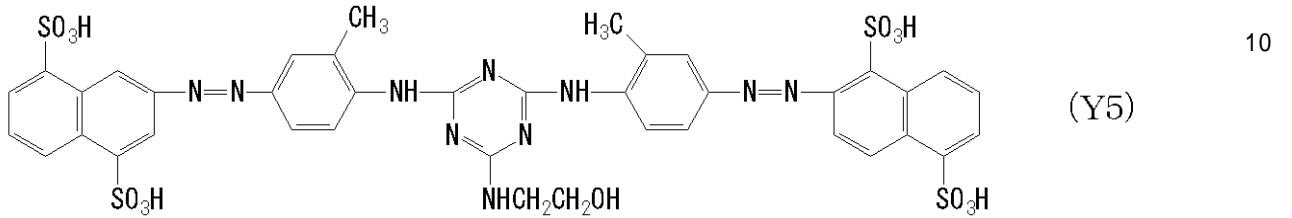
【 0 0 2 8 】

【 化 2 2 】



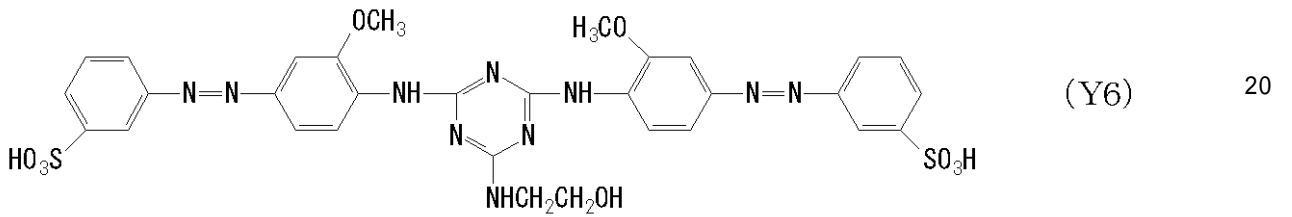
【 0 0 2 9 】

【 化 2 3 】



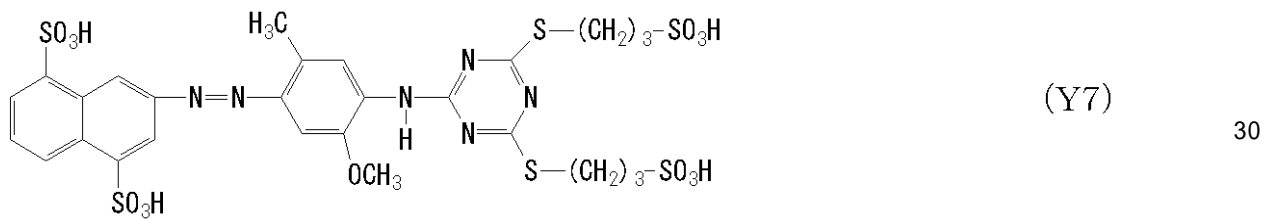
【 0 0 3 0 】

【 化 2 4 】



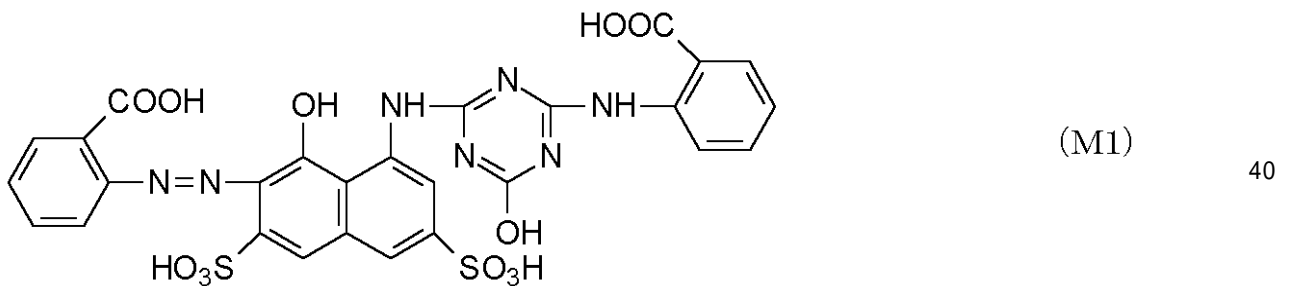
【 0 0 3 1 】

【 化 2 5 】



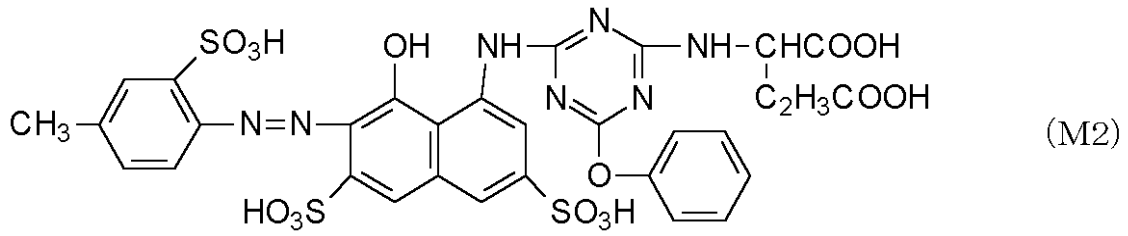
【 0 0 3 2 】

【 化 2 6 】

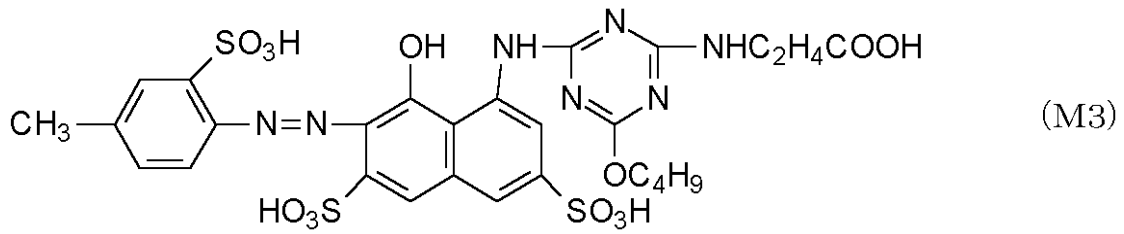


【 0 0 3 3 】

【 化 2 7 】

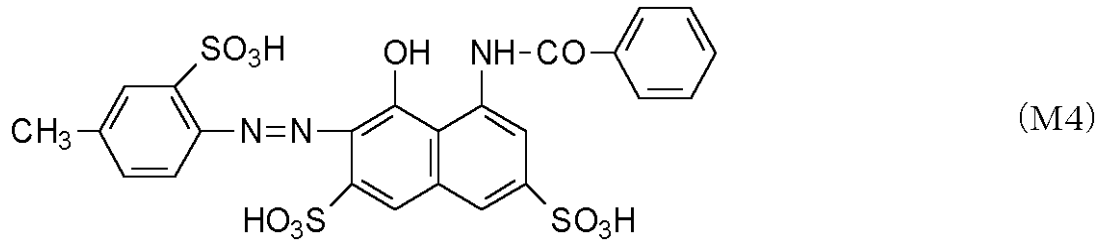


【 0 0 3 4 】  
【 化 2 8 】



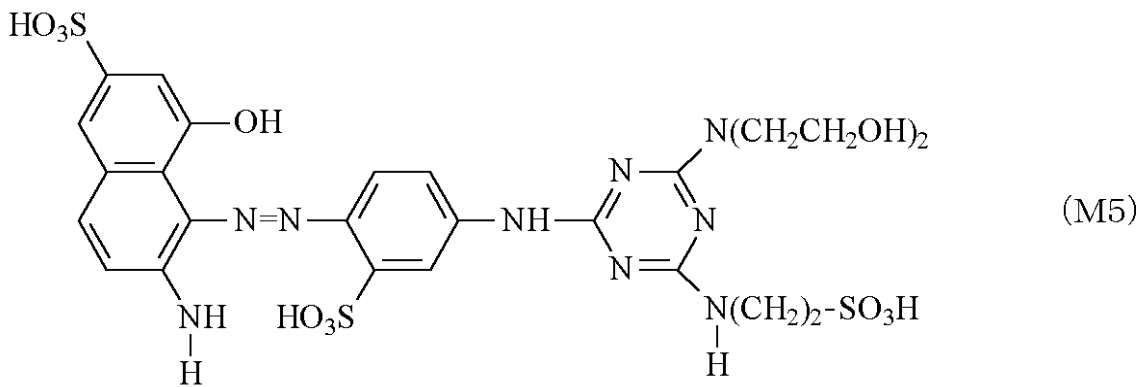
10

【 0 0 3 5 】  
【 化 2 9 】



20

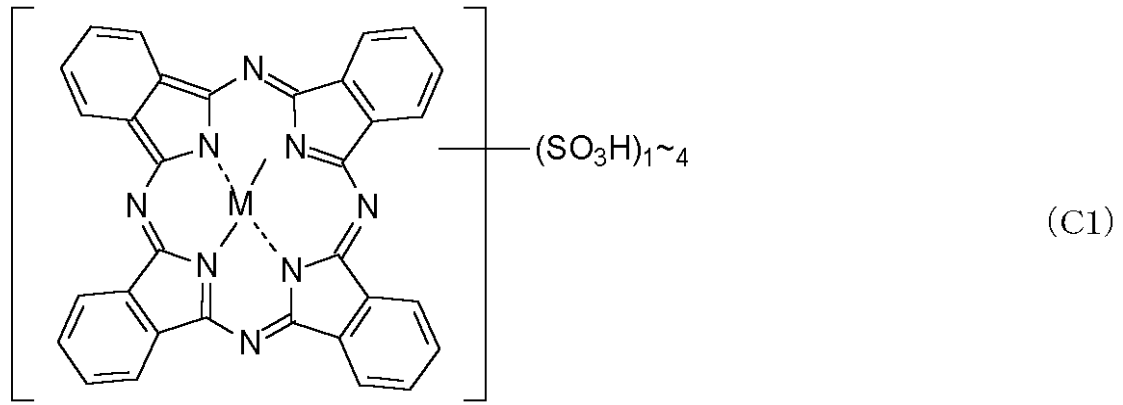
【 0 0 3 6 】  
【 化 3 0 】



30

【 0 0 3 7 】  
【 化 3 1 】

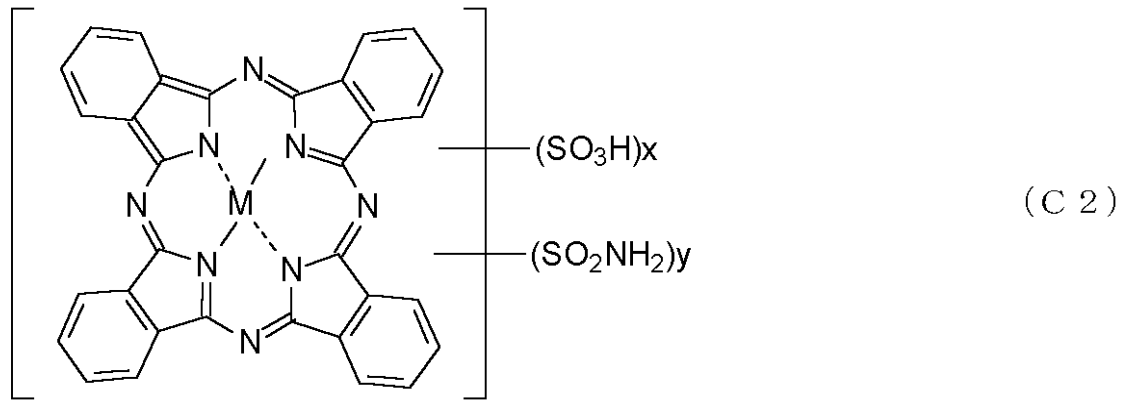
40



10

【 0 0 3 8 】

【 化 3 2 】

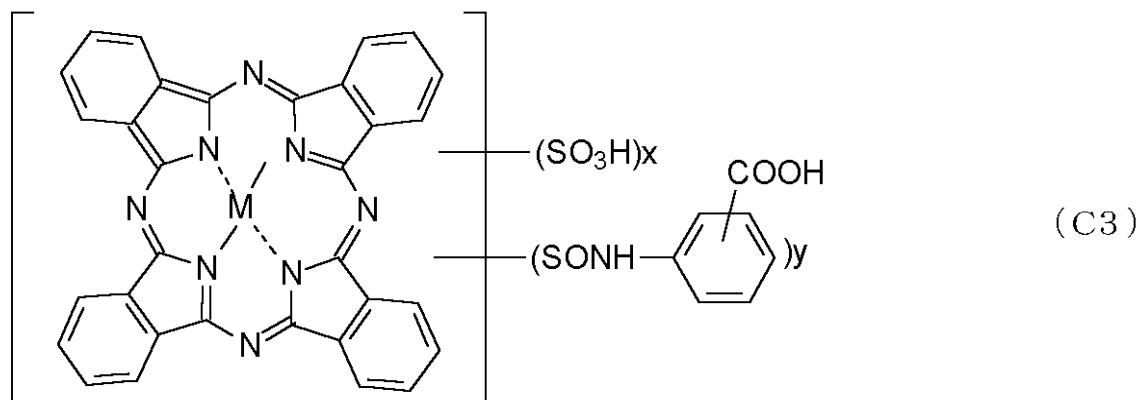


20

$X + Y = 2 \sim 4$

【 0 0 3 9 】

【 化 3 3 】



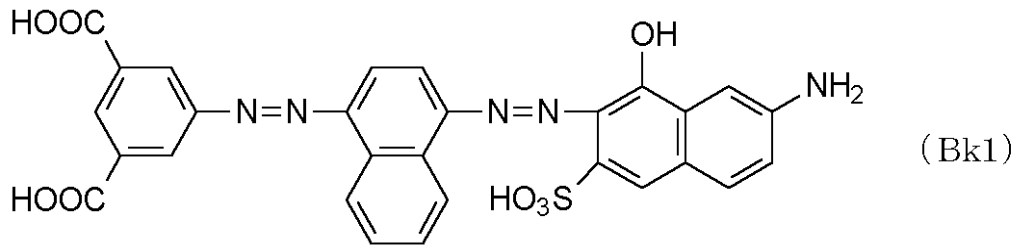
30

40

$X + Y = 2 \sim 4$

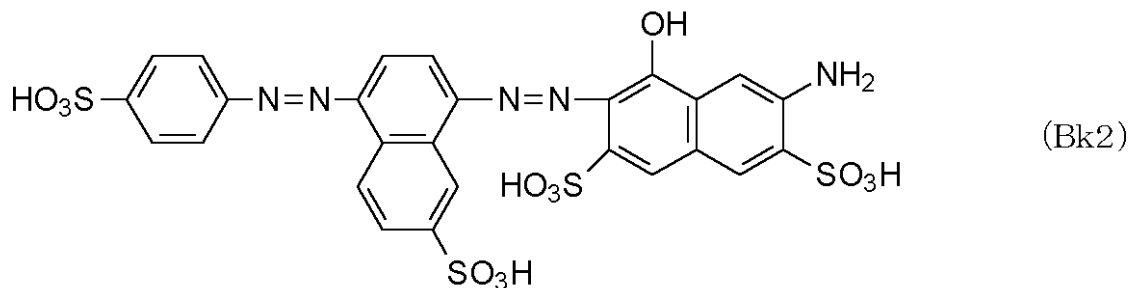
【 0 0 4 0 】

【 化 3 4 】



【 0 0 4 1 】

【 化 3 5 】



10

【 0 0 4 2 】

本発明で用いるインク A において、それに含まれる色材 A は、アニオン性基を有する顔料であることができる。この場合の好ましい顔料には、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、イソジゴ系、チオインジゴ系、ペリレン系、イソインドレノン系、アニリンブラック系、アゾメチン系、ローダミン B レーキ系の有機顔料の他、カーボンブラック系顔料が包含される。

20

【 0 0 4 3 】

本発明で用いるインク B において、それに含まれる色材 B は、水溶性染料であることができる。この場合の水溶性染料には、アニオン性基を有しないものやアニオン性基を有するものが包含され、従来公知の各種のものを用いることができる。

色材 B として用いることのでき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、直接性染料、塩基性染料、反応性染料、食用染料に分類される、染料で耐水、耐光性が優れたものが好ましく用いられる。これら染料を具体的に挙げれば、以下のものが挙げられる。

30

【 0 0 4 4 】

(酸性染料及び食用染料)

C . I . アシッド . イエロー 17 , 23 , 42 , 44 , 79 , 142

C . I . アシッド . レッド 1 , 8 , 13 , 14 , 18 , 26 , 27 , 35 , 37 , 42 , 52 , 82 , 87 , 89 , 92 , 97 , 106 , 111 , 114 , 115 , 134 , 186 , 249 , 254 , 289、

C . I . アシッド . ブルー 9 , 29 , 45 , 92 , 249、

C . I . アシッド . ブラック 1 , 2 , 7 , 24 , 26 , 94、

C . I . フード . イエロー 3 , 4、

C . I . フード . レッド 7 , 9 , 14、

C . I . フード . ブラック 1 , 2 等。

40

【 0 0 4 5 】

(直接性染料)

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 , 8

50

6, 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等。

【0046】

(塩基性染料)

C. I. ベーシック・イエロー 1, 2, 11, 13, 14, 15, 19, 21, 23, 24, 25, 28, 29, 32, 36, 40, 41, 45, 49, 51, 53, 63, 64, 65, 67, 70, 73, 77, 87, 91、

C. I. ベーシック・レッド 2, 12, 13, 14, 15, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 35, 36, 38, 39, 46, 49, 51, 52, 54, 59, 68, 69, 70, 73, 78, 82, 102, 104, 109, 112、

C. I. ベーシック・ブルー 1, 3, 5, 7, 9, 21, 22, 26, 35, 41, 45, 47, 54, 62, 65, 66, 67, 69, 75, 77, 78, 89, 92, 93, 105, 117, 120, 122, 124, 129, 137, 141, 147, 155

、

C. I. ベーシック・ブラック 2, 8等。

【0047】

(反応性染料)

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, 180、

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。

【0048】

本発明では、特に、酸性染料及び直接性染料を好ましく用いることができる。また、インクジェット記録用染料として開発されたアビシア製のプロジェクトシアン2、プロジェクトマゼンタ2、プロジェクトイエロー2等のProject (TM) シリーズ染料も好ましく用いられる。

色材Bとしては、アニオン性基を有する染料を用いることができるが、その具体例としては、前記したものが挙げられる。

【0049】

前記色材Bとして用いることのできる顔料の具体例を示すと、以下のものを挙げることができる。

(黒色)

ファースブラック、ランブブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック(C. I. ピグメントブラック7)類、銅酸化物、鉄酸化物(C. I. ピグメントブラック11)、酸化チタン等の金属類、アニリンブラック(C. I. ピグメントブラック1)等。

【0050】

(イエロー)

C. I. ピグメントイエロー1 (ファストイエローG)、3, 12 (ジスアゾイエローAA)、13, 14, 17, 23, 24, 34, 35, 37, 42 (黄色酸化鉄)、53, 55, 74, 81, 83 (ジスアゾイエローHR)、95, 97, 98, 100, 101, 104, 108, 109, 110, 117, 120, 128, 138, 150, 153等。

【0051】

(マゼンタ)

C. I. ピグメントレッド1, 2, 3, 5, 17, 22 (ブリリアントファーストスカー

10

20

30

40

50



レット)、23、31、38、48:2(パーマネントレッド2B(Ba))、48:2(パーマネントレッド2B(Ca))、48:3(パーマネントレッド2B(Sr))、48:4(パーマネントレッド2B(Mn))、49:1、52:2、53:1、57:1(プリリアントカーミン6B)、60:1、63:1、63:2、64:1、81(ローダミン6Gレーキ)、83、88、92、101(べんがら)、104、105、106、108(カドミウムレッド)、112、114、122(ジメチルキナクリドン)、123、146、149、166、168、170、172、177、178、179、185、190、193、209、219等。

【0052】

(シアン)

C.I.ピグメントブルー1、2、15(銅フタロシアニンブルーR)、15:1、15:2、15:3(フタロシアニンブルーG)、15:4、15:6(フタロシアニンブルーE)、16、17:1、56、60、63;等。

【0053】

また、中間色としてはレッド、グリーン、ブルー用として下記顔料を単独もしくは混合して用いることができる。

C.I.ピグメントレッド177、194、224、

C.I.ピグメントオレンジ43、

C.I.ピグメントレッド177、194、224、C.I.ピグメントオレンジ43、

C.I.ピグメントバイオレット3、19、23、37、C.I.ピグメントグリーン7、36等。

【0054】

カーボンブラックとしては、ファーネス法、チャンネル法で製造されたカーボンブラックで、1次粒子が15nmから40nm、BET吸着法による比表面積が50~300m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量が40~150ml/100g、揮発分が0.5乃至10%を有するものが好ましく使用される。

【0055】

前記顔料は、その水中分散性を高めるために、カプセル化顔料や、ポリマーをグラフト化した顔料等の形態で用いることができる。

【0056】

本発明で用いるアニオン性基を含有する顔料は、前記アニオン性基を有しないカーボンブラックや有機顔料に対して、アニオン性基導入処理を施すことによって得ることができる。このようなアニオン性基導入処理としては、従来公知の各種の方法を用いることができる。例えば、カルボン酸基を導入する為の方法として、ハロゲン基(塩素、臭素等)を有する有機カルボン酸(モノクロル酢酸等)を反応させる方法や、硝酸、次亜塩素酸等で酸化処理する方法等がある。スルホン酸基を導入する方法として、硫酸や発煙硫酸、クロロスルホン酸等のスルホン化剤を反応させる方法がある。リン酸基を導入する方法として、リン酸を反応させる方法がある。さらに、ジアゾニウム化合物を反応させてカルボン酸基やスルホン酸基を導入する方法がある。

【0057】

本発明で用いるアニオン性基を有する好ましいカーボンブラックとしては、次亜塩素酸処理したカルボン酸基を有するカーボンブラックや、スルホン化剤処理したスルホン酸基を有するカーボンブラック、ジアゾニウム化合物で処理したカルボン酸基やスルホン酸基を有するカーボンブラックが挙げられる。アニオン性基を有するカーボンブラックの場合、その遊離酸型のもののpHは、2~6、好ましくは4~6である。

【0058】

なお、本明細書において色材に関して言うpHは、色材1gを水100gに投入し、温度25で60分間保持したときのその水のpHを意味する。

【0059】

本発明で用いるカルボン酸基やスルホン酸基等のアニオン性基を有する有機顔料において

10

20

30

40

50

、イエロー顔料としてはベンチジン骨格を含まないC.I.ピグメントイエロー74、128、138が好ましい。マゼンタ顔料としてはキナクリドン系のC.I.ピグメントレッド122、209が好ましい。シアン顔料としては、フタロシアニン化合物であるC.I.ピグメントブルー15:3やアルミ配位フタロシアニン、無金属フタロシアニンが好ましい。これらのアニオン性基(遊離酸型)を有する有機顔料において、そのpHは2~6、好ましくは4~6である。

#### 【0060】

本発明で用いるアニオン性基を有する顔料は、分散安定性にすぐれ、界面活性剤等の分散剤を用いなくても水中に均一に分散することのできる、いわゆる自己分散型顔料として用いることができる。

#### 【0061】

本発明で用いる顔料において、その平均粒径は10~300nm、好ましくは40~120nm、より好ましくは60~110nmである。

#### 【0062】

本発明で用いる各インクは、色材を水中に溶解又は分散させることによって得ることができる。

本発明で用いる水不溶性色材を含むインク(色材分散液)は、水中に該色材を分散させることによって得ることができる。このインクにおいては、水不溶性色材を水中に均一に分散させる分散剤を含有させることが好ましい。分散剤としては、高分子系分散剤や界面活性剤系分散剤が用いられる。

高分子系分散剤としては、親水性高分子が用いられる。このようなものとしては、例えば、天然系では、アラビアガム、トラガンガム、グーアガム、カラヤガム、ローカストビーングラム、アラビノガラクトン、ペクチン、クイン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、キサントガム、デキストラン等の微生物系高分子、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、 $\beta$ -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側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。

特にアクリル酸、メタクリル酸、スチレンアクリル酸のホモポリマーや他の親水基を有するモノマーの共重合体からなるようなカルボン酸基を導入したものが高分子系分散剤として好ましい。

#### 【0063】

界面活性剤系分散剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩等のアニオン系界面活性剤や、ノニルフェニルエーテル等のノニオン系界面活性剤が用いられる。

インク中に含まれる高分子系分散剤の割合は、0.5~10重量%、好ましくは1~5重量%である。インク中に含まれる界面活性剤系分散剤の割合は、0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%である。

#### 【0064】

本発明で用いる水不溶性色材Aを分散させたインクAの場合、その分散剤としては、高分子系分散剤を用いるのが好ましい。一方、本発明で用いる水不溶性色材Bを分散させたインクBの場合、その分散剤としては、界面活性剤系分散剤を用いるのが好ましい。

10

20

30

40

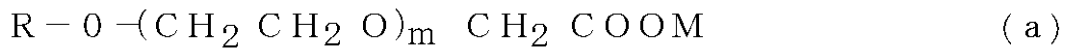
50

## 【 0 0 6 5 】

本発明で用いる各インクには、紙等の被記録材への浸透性を改善するために、界面活性剤を含有させることができる。この場合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酢酸塩、ジアルキルスルホ琥珀酸塩、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アルキルフェニルエーテル、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、アセチレングリコール系界面活性剤が挙げられる。より具体的には、アニオン系界面活性剤としては、下記一般式 ( a ) で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩 ( a ) 及び / 又は下記一般式 ( b ) で表される炭素鎖が 5 ~ 7 の分岐したアルキル鎖を有するジアルキルスルホ琥珀酸 ( b ) を挙げることができる。

## 【 0 0 6 6 】

## 【 化 3 6 】



R : 炭素数 6 ~ 14 の分岐してもよいアルキル基、

m : 3 ~ 12 の数

M : アルカリ金属イオン、第 4 級アンモニウム、第 4 級ホスホニウム、アルカノールアミン等の塩形成性陽イオン

## 【 化 3 7 】



R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub> : 炭素数 5 ~ 7 の分岐したアルキル基

M : アルカリ金属イオン、第 4 級アンモニウム、第 4 級ホスホニウム、アルカノールアミン等の塩形成性陽イオン

## 【 0 0 6 7 】

前記界面活性剤 ( a ) 及び ( b ) において、その対イオンとして、リチウムイオンや第 4 級アンモニウム、第 4 級ホスホニウムを用いるときには、該界面活性剤は優れた溶解安定性を示す。

好ましい非イオン系の界面活性剤としては、下記一般式 ( c ) で表されるポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル ( c )、下記一般式 ( d ) で表されるアセチレングリコール系界面活性剤 ( d ) があげられる。これらを併用することにより、さらに浸透性にすぐれた界面活性剤を得ることができる。

本発明の場合、特に、重合度が 5 ~ 12 のポリオキシエチレン基を有するポリオキシエチレンフェニルエーテル ( c ) と、主鎖に 6 以上、好ましくは 10 ~ 20 の炭素を有するアセチレングリコール系界面活性剤とを併用するのが好ましい。この界面活性剤を用いることにより、色境界滲みが低減され、また文字滲みも少ないインクが得られる。

## 【 0 0 6 8 】

## 【 化 3 8 】



R : 分岐しても良い炭素数 6 ~ 14 のアルキル基

k : 5 ~ 12 の数

## 【 0 0 6 9 】

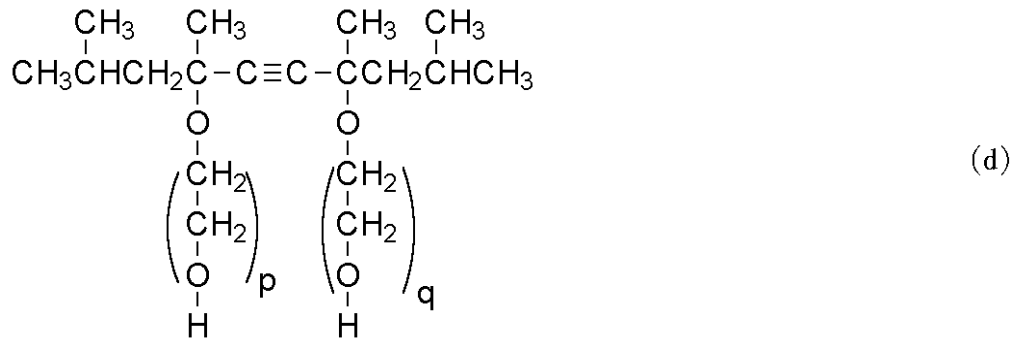
## 【 化 3 9 】

10

20

30

40



10

p、q : 0 ~ 40 の数

【0070】

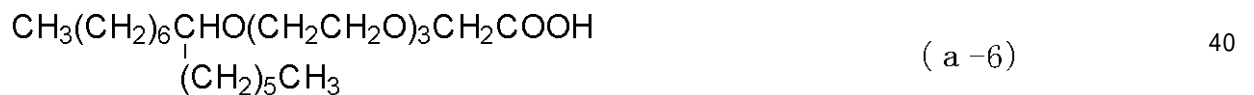
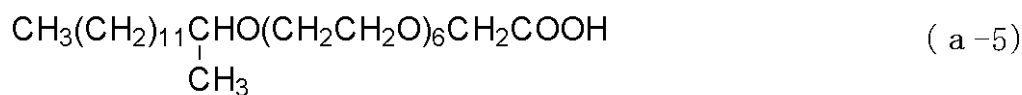
前記界面活性剤 (a)、(b)、(c) 及び (d) のインク中の含有量は、0.05 ~ 10 重量%の間でプリンターシステムにより要求されるインク特性に対し所望の浸透性をあたえることが可能である。ここで0.05%未満ではいずれの場合も2色重ね部の境界での滲みが発生しやすく、10重量%超の場合は界面活性剤自体が低温で析出しやすいため信頼性が悪くなる。

【0071】

前記界面活性剤 (a)、(b) の具体例を遊離酸型で以下に示す。

【化40】

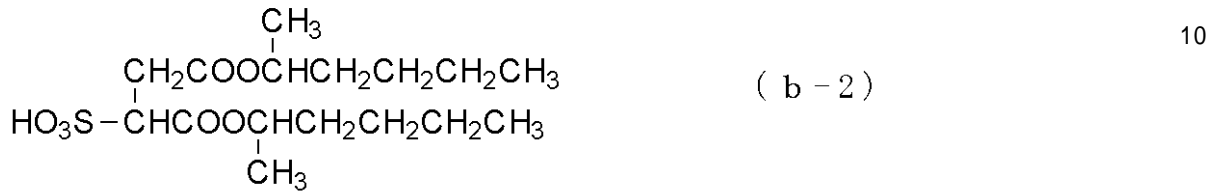
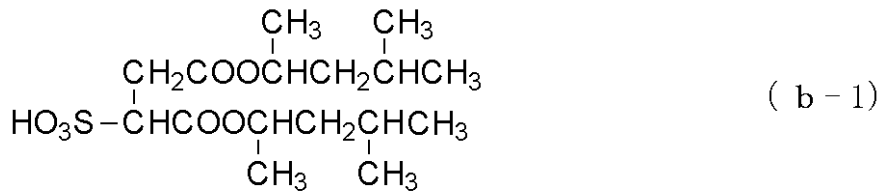
20



40

【0072】

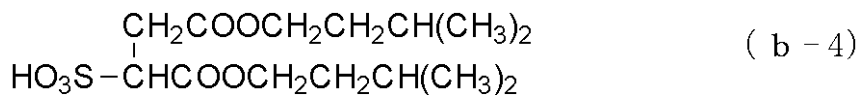
【化41】



10



20



## 【 0 0 7 3 】

本発明で用いる各インクは、水を液媒体として使用するものであるが、インクに所望の物性を付与するため、インクの乾燥を防止するために、また、水溶性成分の溶解安定性を向上するため等の目的で、水溶性有機溶媒を使用することができる。その具体例を下記に例示する。

30

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, 3-プルパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、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、 $\epsilon$ -カプロラクタム等の含窒素複素環化合物；ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、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、 $\epsilon$ -ブチロラクトン等である。これらの溶媒は、水とともに単独もしくは

40

50

は、複数混合して用いられる。

【0074】

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、1,3ブタンジオール、2,3ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、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る噴射特性不良の防止に対して優れた効果が得られる。

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

10

【0075】

また、前記界面活性剤(a)～(d)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、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、トリ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、2-エチル-1,3ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2,2ジメチル1,3プロパンジオール等のジオール類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック共重合体、フッ素系界面活性剤、エタノール、2-プロパノール等の低級アルコール類が挙げられるが、特に好ましいのは多価アルコールアルキルエーテルとしてジエチレングリコールモノブチルエーテル、炭素数6以上のジオールとして2-エチル-1,3ヘキサンジオール及び2,2,4-トリメチル1,3ペンタンジオールである。ジオール類は水不溶性色材の凝集が発生しにくいということで好適である。添加量はその種類や所望の物性にもよるが0.1重量%～20重量%、好ましくは0.5重量%～10重量%で範囲で添加される。下限未満では浸透性が不十分であり上限以上では粒子化特性に悪影響を及ぼす。またこれらの添加によりインクジェットヘッド部材や記録器具への濡れ性も改善され、充填性が向上し気泡による記録不良が発生しにくくなる。

20

【0076】

本発明におけるインクの表面張力等の物性は、そのシステムにより適宜調整可能である。ここでインクの表面張力とは、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測定することがインクの浸透性と対応する。その測定法としては、特開昭63-312372号公報等に記載の従来公知の方法で1秒以下の動的な表面張力を測定できる方法であればいずれも使用できる。表面張力の値は50mN/m以下が好ましく、より好ましくは40mN/m以下とすると優れた乾燥性が得られる。これに対してインクの吐出安定性からは、動的な表面張力が低下しすぎると粒子化が不安定となりやすい。安定に吐出できる動的な表面張力は1m秒において好ましくは40mN/m以上である。

30

インクの粘度の範囲としては、1mPa・sから10mPa・sの間で吐出方式により適宜選定される。

40

インク中の顔料粒子径範囲としては、10nm～300nmのものを用い、その平均粒子径を60nm～120nmの範囲とすることが好ましい。インク中の固形分量は、1～25重量%、水分量は25～93重量%の範囲、より好ましくは50～80重量%の範囲である。

【0077】

本発明においては、顔料インクや着色微粒子インクの粒子表面のゼータ電位(電位)等の関係から、各インクの電導度を分散安定性を損なわない電導度範囲である1mS/cm～6mS/cmの範囲とすると、顔料の凝集等の発生を起さず長期に渡って粒子径の変化の少ない信頼性の高いインクとすることができる。この範囲とするには、通常は電導度調

50

整剤等の添加が行われるが、インク B に含まれる第 4 級アンモニウム塩も解離基を有しており、この含有量を調整することで電導度を所望の範囲に調整することが可能である。さらに、微調整をするために色材の分散を阻害しない電導度調整剤を添加することもできる。好ましい電導度調整剤としては、テトラメチルアンモニウム塩化物等の第 4 級アンモニウム塩、アルカノールアミン塩等が挙げられる。

**【 0 0 7 8 】**

本発明で用いるインクには、従来より用いられている補助添加剤を加えることができる。例えば、防腐防黴剤として、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、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、イソチアゾリン等が使用できる。

10

その他 pH 調整剤として、調合されるインクに悪影響をおよぼさずに pH を所望範囲以上に調整できるものであれば、任意の物質を使用することができる。

その例として、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム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。

**【 0 0 7 9 】**

キレート試薬として、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウム等がある。

20

防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオジグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト等がある。

その他目的に応じて水溶性紫外線吸収剤、水溶性赤外線吸収剤等を添加することもできる。

**【 0 0 8 0 】**

本発明で用いるインクセットは、少なくとも前記したインク A 及び B を包含するものである。インクセットが 2 つのインクからなる場合、その一方がインク A であり、その他方がインク B である。インクセットが 3 つのインクからなる場合、その 1 つがインク A であり、他の 1 つがインク B であり、さらに他の 1 つはインク A と同様のアニオン性基を有する色材を含むインクでもよいし、インク B と同様の第 4 級アンモニウム塩を含むインクでもよく、さらに、インク A、B とは別種のインクでもよい。インクセットが 4 つのインクからなる場合、その 1 つがインク A であり、他の 1 つがインク B であり、そして、他の 2 つのインクにおいて、その 1 つはインク A と同様のアニオン性基を有する色材を含むインクで、他の 1 つはインク B と同様の第 4 級アンモニウム塩を含むインクであることができる。また、この場合、他の 2 つのインクはともにインク A と同様にアニオン性基を含むインクであることができるし、逆に、インク B と同様に第 4 級アンモニウム塩を含むインクであることができる。さらに、インク A 及び B とは別種のインクであることもできる。

30

**【 0 0 8 1 】**

本発明で用いるインクにおいて、インク A は、アニオン性基を有するカーボンからなる自己分散型の色材 A を含有する黒インクであることが好ましい。また、アニオン性基を有する有機顔料からなる自己分散型の色材 A を含有するカラーインクであることが好ましい。本発明で用いるインク B において、その色材 B は、染料や顔料で着色された微粒子であることが好ましい。

40

**【 0 0 8 2 】**

本発明のインクセットは、従来一般的に用いられているインクジェット記録装置におけるインクセットとして使用される。このインクジェット記録装置では、インクセットのインクを熱エネルギーや機械エネルギー等により、印字ノズルから微小液滴として飛翔させ、これを被記録材上に付着させ、カラー画像を形成させる。被記録媒体としては、J I S P - 8 1 2 2 試験法によるステキヒトサイズ度が 3 秒以上、好ましくは 1 0 秒以上のもの

50

の使用が好ましい。なお、そのステキヒトサイズ度の上限値は、通常、100秒程度である。

本発明で用いるインクは、そのpHを調整することにより、その物性をコントロールすることができる。例えば、本発明で用いるインクの場合、そのpHを6以上にすることにより、インクの保存安定性が得られる。また、オフィスで使用されているコピー用紙や用箋等はpHが5~6のものが多く、これらの記録紙に、pH6以上のインクを9~60 $\mu$ mの微細な吐出口(ノズル)より吐出し重量が2ng~50ngの液滴として5~20m/sで飛翔させ、単色での付着量を1.5g/m<sup>2</sup>~30g/m<sup>2</sup>として、JIS P-8122試験法によるステキヒトサイズ度が3秒以上の所謂普通紙に記録することにより、高画質、高解像の記録画像を形成する記録方式を提供することができる。ただし、pHが9以上では保存時に、前記(b)の活性剤では分解による物性変化が起こりやすい。従って、前記(b)の活性剤を用いる場合は、pHを6~9とすることが好ましい。

#### 【0083】

次に、上記した本発明の水性インクを用いて記録を行うのに好適な、インクジェット記録装置の一例を以下に説明する。

先ず、熱エネルギーを利用したインクジェット記録装置の主要部であるヘッド構成の一例を図1に示す。図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、ヘッド13はインクを通す流路(ノズル)14を有するガラス、セラミック、シリコン又はプラスチック板等と発熱素子基板15とを接着して得られる。発熱素子基板15は酸化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコン等で形成される保護層16、アルミニウム、金、アルミニウム-銅合金等で形成される電極17-1及び17-2、HfB<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>、TaAl等の高融点材料から形成される発熱抵抗体層18、熱酸化シリコン、酸化アルミニウム等で形成される蓄熱層19、シリコン、アルミニウム、窒化アルミニウム等の放熱性のよい材料で形成される基板20よりなっている。

上記ヘッド13の電極17-1及び17-2にパルス状の電気信号が印加されると、発熱素子基板15のnで示される領域が急速に発熱し、この表面に接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21がヘッドのノズル14を通して吐出し、吐出オリフィス22よりインク小滴24となり、被記録材25に向かって飛翔する。

#### 【0084】

図2に、このヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。図2において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持固定されており、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッド65による記録領域に隣接した位置に配置され、又、本例の場合、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。

62は記録ヘッド65の突出口面のキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配置され、記録ヘッド65の移動方向と垂直な方向に移動して、インク吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に、63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード61、キャップ62及びインク吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及びインク吸収体63によって吐出口面に水分、塵埃等の除去が行われる。

#### 【0085】

65は、吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモーター68によって駆動されるベルト69と接続している(図示されていない)。

これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。



5 1 は被記録材を挿入するための紙給部、5 2 は不図示のモーターにより駆動される紙送りローラーである。これらの構成により記録ヘッドの6 5 吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラー5 3 を配した排紙部へ排紙される。以上の構成において記録ヘッド6 5 が記録終了してホームポジションへ戻る際、吐出回復部6 4 のキャップ6 2 は記録ヘッド6 5 の移動経路から退避しているが、ブレード6 1 は移動経路中に突出している。その結果、記録ヘッド6 5 の吐出口がワイピングされる。

【0086】

尚、キャップ6 2 が記録ヘッド6 5 の吐出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ6 2 は記録ヘッドの移動経路中に突出するように移動する。記録ヘッド6 5 がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ6 2 及びブレード6 1 は上記したワイピングの時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド6 5 の吐出口面はワイピングされる。上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0087】

図3は、記録ヘッドにインク供給部材、例えば、チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで4 0 は供給用インクを収納したインク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓4 2 が設けられている。この栓4 2 に針（不図示）を挿入することにより、インク袋4 0 中のインクをヘッドに供給可能にする。4 4 は廃インクを受容するインク吸収体である。インク収容部としてはインクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが好ましい。

本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、上述のようにヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、図4に示すようなそれらが一体になったものにも好適に用いられる。図4において、7 0 は記録ユニットであり、この中にはインクを収容したインク収容部、例えば、インク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数オリフィスを有するヘッド部7 1 から液滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としてはポリウレタン、セルロース、ポリビニルアセテート又はポリオレフィン系樹脂を用いることが本発明にとって好ましい。又、インク吸収体を用いず、インク収容部が内部にパネ等を仕込んだインク袋であるような構造でもよい。7 2 はカートリッジ内部を大気に連通させるための大気連通口である。この記録ユニット7 0 は図2に示す記録ヘッド6 5 に換えて用いられるものであって、キャリアッジ6 6 に対して着脱自在になっている。

【0088】

次に、力学的エネルギーを利用したインクジェット記録装置の好ましい一例としては、複数のノズルを有するノズル形成基板と、ノズルに対向して配置される圧電材料と導電材料からなる圧力発生素子と、この圧力発生素子の周囲を満たすインクを備え、印加電圧により圧力発生素子を変位させ、インクの小液滴をノズルから吐出させるオンデマンドインクジェット記録装置を挙げることができる。その記録装置の主要部である記録ヘッドの構成の一例を図5に示す。

ヘッドは、図示されていないインク室に連通したインク流路8 0 と、所望の体積のインク滴を吐出するためのオリフィスプレート8 1 と、インクに直接圧力を作用させる振動板8 2 と、この振動板8 2 に接合され、電気信号により変位する圧電素子8 3 と、オリフィスプレート8 1、振動板8 2等を支持固定するための基板8 4 とから構成されている。

【0089】

図5において、インク流路8 0 は、感光性樹脂等で形成され、オリフィスプレート8 1 は、ステンレス、ニッケル等の金属を電鍍やプレス加工による穴あけ等により吐出口8 5 が形成され、表面にPTFEニッケルの共析メッキ等の撥インク層が設けられている。振動板8 2 はステンレス、ニッケル、チタン等の金属フィルム及び高弾性樹脂フィルム等で形

10

20

30

40

50

成され、圧電素子 83 は、チタン酸バリウム、PZT 等の誘電体材料で形成される。以上のような構成の記録ヘッドは、圧電素子 83 にパルス状の電圧を与え、歪み応力を発生させ、そのエネルギーが圧電素子 83 に接合された振動板を変形させ、インク流路 80 内のインクを垂直に加圧しインク滴（不図示）をオリフィスプレート 81 の吐出口 85 より吐出して記録を行うように動作する。このような記録ヘッドは、図 4 に示したものと同様なインクジェット記録装置に組み込んで使用される。インクジェット記録装置の細部の動作は、先述と同様に行うもので差しつかえない。

#### 【0090】

次に、他の力学的エネルギーを利用したインクジェット記録装置の好ましい一例として静電アクチュエーターを用いたインクジェットを示す。図 6 はインクジェットヘッドの断面図である。これらの図に示すように、インクジェットヘッド 1 は、シリコン基板 2 を挟み、上側に同じくシリコン製のノズルプレート 3、下側にシリコンと熱膨張率が近いホウ珪酸ガラス基板 4 がそれぞれ積層された 3 層構造となっている。中央のシリコン基板 2 には、それぞれ独立した複数のインク室 5、これらに共通に設けられた共通インク室 6 及びこの共通インク室 6 を複数のインク室 5 にそれぞれ接続しているインク供給路 7 としてそれぞれ機能する溝が、その表面（図中、上面）からエッチングを施すことにより形成されている。これらの溝がノズルプレート 3 によって塞がれて、各部分 5、6、7 が区画形成されている。

ノズルプレート 3 には、各インク室 5 の先端側の部分に対応する位置に、インクノズル 11 が形成されており、これらが各インク室 5 に連通している。また、ノズルプレート 3 には共通インク室 6 に連通するインク供給口が形成されている。インクは、外部の図示しないインクタンクから、インク供給口を通して共通インク室 6 に供給される。共通インク室 6 に供給されたインクは、インク供給路 7 を通って、互いに独立したインク室 5 にそれぞれ供給される。

インク室 5 は、その底壁 8 が図 6 の上下方向に弾性変位可能なダイヤフラムとして機能するように薄肉に形成されている。したがって、この底壁 8 の部分を、以後の説明の都合上、ダイヤフラム 8 と称して説明することもある。

#### 【0091】

次に、シリコン基板 2 の下面に接しているガラス基板 4 においては、その上面、即ちシリコン基板 2 との接合面には、シリコン基板 2 の各インク室 5 に対応した位置に、浅くエッチングされた凹部 9 が形成されている。したがって、各インク室 5 の底壁 8 は、非常に僅かの隙間を隔てて、ガラス基板 4 の凹部 9 の表面 92 と対峙している。なお、ガラス基板 4 の凹部 9 はインク室 5 の底壁 8 に対向しているので、振動板対向壁あるいは単に対向壁 91 と称する。

ここで、各インク室 5 の底壁 8 は、それぞれ電荷を蓄えるための電極として機能する。そして、各インク室 5 の底壁 8 に対峙するように、ガラス基板 4 の凹部表面 92 には、セグメント電極 10 が形成されている。各セグメント電極 10 の表面は無機ガラスからなる厚さ G0 の絶縁層により覆われている。このように、セグメント電極 10 と各インク室底壁 8 とは、絶縁層を挟んで互に対向電極（電極間距離を G とする）を形成している。

#### 【0092】

##### 【実施例】

次に、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。なお、実施例中、% はすべて重量 % を表わす。

以下において、インク製造例を示す。

#### 【0093】

製造例 1（次亜塩素酸処理したカーボンブラック分散液 1）

市販の pH 2.5 の酸性カーボンブラック（キャボット社製 商品名モナーク 1300）300g を水 1000 ミリリットルに良く混合した後に次亜塩素酸ソーダ（有効塩素濃度 12%）450g を滴下して、100 乃至 105 で 8 時間攪拌した。この液に更に次亜塩素酸ソーダ（有効塩素濃度 12%）100g を加え、横型分散機で 3 時間分散した。得

10

20

30

40

50

られたスラリーを水で10倍に希釈し、水酸化リチウムにてpHを調整し、電導度0.2 mS/cmまで限外濾過膜にて脱塩濃縮し顔料濃度15%のカーボンブラック分散液とした。遠心処理により粗大粒子を除き、さらに1ミクロンのナイロンフィルターで濾過しカーボンブラック分散液1とした。このカーボンブラックは、その表面にカルボン酸基を有するものである。Fe、Ca、Siの含有量の総計がICPの測定により100ppm以下であった。塩素イオン濃度は10ppm以下であった。マイクロトラックUPAで測定した平均粒子径(D50%)は95nmであった。

【0094】

製造例2(スルホン化剤処理したカーボンブラック分散液2)

市販のカーボンブラック顔料(デグサ社製「プリンテックス#85」)150gをスルホン400ml中に良く混合し、ビーズミルで微分散後、アミド硫酸15gを添加して140乃至150で10時間攪拌した。得られたスラリーをイオン交換水1000ml中に投入し、12000rpmで遠心分離機により表面処理カーボンブラックウエットケーキを得る。このカーボンブラックウエットケーキを2000mlのイオン交換水中に再分散し、水酸化リチウムにてpHを調整し、限外濾過膜により脱塩濃縮し顔料濃度10重量%のカーボンブラック分散液とした。このものを1ミクロンのナイロンフィルターで濾過しカーボンブラック液2とした。このカーボンブラックは、その表面にスルホン酸基を有するものであった。Fe、Ca、Siの含有量の総計はICPの測定により100ppm以下であった。硫酸イオン濃度は100ppm以下であった。平均粒子径は80nmであった。

【0095】

製造例3(ジアゾ化合物処理したカーボンブラック分散液3)

表面積が230m<sup>2</sup>/gでDBP吸油量が70ml/100gのカーボンブラック100gと、p-アミノ-N-安息香酸34gとを水750gに混合分散し、これに硝酸16gを滴下して70で攪拌した。5分後、50gの水に11gの亜硝酸ナトリウムを溶かした溶液を加え、更に1時間攪拌した。得られたスラリーを10倍に希釈し遠心処理し粗大粒子を除き、pHをジエタノールアミンにて調整しpH8-9とし、限外濾過膜にて脱塩濃縮し顔料濃度15%のカーボンブラック分散液とした。このものをポリプロピレンの0.5μmフィルターにてカーボンブラック分散液3とした。このカーボンブラックは、その表面にフェニルカルボン酸基を有するものであった。Fe、Ca、Siの含有量の総計はICPの測定により100ppm以下であった。硝酸イオン濃度は10ppm以下であった。平均粒子径は99nmであった。

【0096】

製造例4(ジアゾ化合物処理したカーボンブラック分散液4)

2リットルの水と43gのスルファニル酸を含む約75の溶液を、攪拌しながら、230m<sup>2</sup>/gの表面積と70ml/100gのDBPAを有する202gのカーボンブラックに添加した。この混合物を攪拌しながら室温まで冷やし、26.2gの濃硝酸を添加した。水中の亜硝酸ナトリウムの20.5gの溶液を添加した。4-スルホベンゼンジアゾニウム水酸化物内部塩を作製し、これをカーボンブラックと反応させた。発生した泡立ちが停止するまで分散系を攪拌した。得られたスラリーを希釈し、水酸化リチウムにてpHを調整しpH8乃至9として粗大粒子を遠心処理にて除き、引き続いて限外濾過膜にて脱塩濃縮し顔料濃度15%のカーボンブラック分散液とした。このものをポリプロピレンの1μmフィルターにて濾過しカーボンブラック分散液4とした。このカーボンブラックは、その表面にフェニルスルホン酸基を有するものであった。Fe、Ca、Siの含有量の総計はICPの測定により100ppm以下であった。硝酸イオン濃度は50ppm以下であった。平均粒子径は95nmであった。

【0097】

製造例5[表面にカルボン酸基を有するカラー顔料分散液(イエロー分散液1、マゼンタ分散液1、シアン分散液1)]

イエロー顔料としてC.I.ピグメントイエロー128を低温プラズマ処理しカルボン酸

10

20

30

40

50

基を導入した顔料を作製した。これをイオン交換水に分散したものを、限外濾過膜にて脱塩濃縮し顔料濃度15%のイエロー顔料分散液1とした。平均粒子径70nm、Fe、Ca、Siの含有量の総計は100ppm以下であった。

同様にマゼンタ顔料としてC.I.ピグメントマゼンタ122を用いて顔料濃度15%のマゼンタ顔料分散液1を作製した。平均粒子60nm、Fe、Ca、Siの含有量の総計は100ppm以下であった。

同様にシアン顔料としてC.I.ピグメントシアン15:3を用いて顔料濃度15%のシアン顔料分散液1を作製した。平均粒子径80nm、Fe、Ca、Siの含有量の総計は100ppm以下であった。

#### 【0098】

製造例6〔分散剤を用いる顔料分散液（界面活性剤分散：イエロー分散液2、マゼンタ分散液2、シアン分散液2、高分子分散：イエロー分散液3、マゼンタ分散液3、シアン分散液3）〕

イエロー顔料：C.I.ピグメントイエロー128、

マゼンタ顔料：C.I.ピグメントレッド122

シアン顔料：C.I.ピグメントブルー15:3

分散剤A：花王社製ノニオン性界面活性剤「エマルゲン913」、HLB15.5

分散剤B：ジョンソンポリマー社製アクリル系樹脂水溶液「ジョンクリル611」（アンモニア中和、固形分20%）、酸価57

#### 【0099】

(1)1.ソルトミリング微細化工程：

ステンレス製1ガロンニーダー（井上製作所社製）に上記の顔料250部、塩化ナトリウム2500部及びジエチレングリコール200部を仕込み、3時間混練した。つぎに、この混合物を2.5リットルの温水に投入し、約80℃に加熱しながらハイスピードミキサーで約1時間攪拌してスラリー状とした後、濾過、水洗を5回くりかえして塩化ナトリウム及び溶剤を除き、顔料の乾燥品を得た。

(2)表面処理工程：

ペイントコンディショナーに、顔料20部と前記A又はBの分散剤5部（固形分換算）と水を加え全量で100部として3時間分散した。得られた水性顔料分散体に1500rpmで6時間の遠心分離を施した。

次に、前記で得られた表面処理顔料20部に30%アンモニア水0.1部、精製水79.9部を加え、ペイントコンディショナーで再分散し、顔料濃縮液を作製した。また、表面処理を行わなかった顔料については、顔料20部に分散剤Bを5部（固形分）及び精製水を加え、全量で100部としてペイントコンディショナーにて分散し、逆浸透膜にて精製しインクジェット用濃縮記録液を作製した。濃縮液は1μmナイロンフィルターにて濾過、続いて0.5μmのポリピロピレンフィルターにて濾過し使用分散液とした。

#### 【0100】

それぞれの分散液中のFe、Ca、Siの含有量はいずれも100ppm以下であった。ここの分散液の平均粒子径は、イエロー分散液2：93nm、イエロー分散液3：80nm、マゼンタ分散液2：60nm、マゼンタ分散液3：56nm、シアン分散液2：90nm、シアン分散液3：87nmであった。

#### 【0101】

本発明で用いるインクBの色材Bとして染料、顔料で着色された微粒子を用いることにより普通紙での定着性の改良、発色性のさらなる改良を行うことができる。着色微粒子としては微粒子が高分子からなるもの、シリカ、アルミナ等の無機微粒子からなるものいずれも用いることができる。光沢性を付与する目的からは高分子微粒子を用いることが好ましい。

特にアクリル系やポリエステル系の微粒子に染顔料が含浸されたもの、即ち、表層もしくは内部、あるいは全体に染顔料が存在する着色高分子微粒子を用いることが好ましい。より具体的には特開平2000-53898号公報に開示された方法により製造された着色

10

20

30

40

50

微粒子が挙げられる。以下にこれに準じたその 1 例を示す。

【 0 1 0 2 】

製造例 7

攪拌翼、冷却管、窒素ガス導入管を取り付けた密閉可能な反応容器に、重合溶媒としてメチルエチルケトン 20 部、重合性不飽和モノマーとして下記の組成の初期仕込みモノマー及び重合連鎖移動剤を仕込み、窒素ガス置換を充分行った。なお、部は重量基準である。

|                                       |        |    |
|---------------------------------------|--------|----|
| メタクリル酸メチル、モノマー                        | 12.8 部 |    |
| メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、モノマー              | 1.2 部  |    |
| メタクリル酸、モノマー                           | 2.9 部  |    |
| シリコーンマクロマー (チッソ (株) 製 FM - 0711)      | 2 部    | 10 |
| スチレンアクリルニトリルマクロマー (東亜合成 (株) 製 AN - 6) | 1 部    |    |
| メルカプトエタノール (重合連鎖移動剤)                  | 0.3 部  |    |

【 0 1 0 3 】

窒素雰囲気下、反応容器内の混合液を攪拌しながら 65 まで昇温させた。これとは別に、下記の滴下モノマー及び重合連鎖移動剤とメチルエチルケトン 60 部と、2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) 0.2 部とを混合し、充分窒素置換して得られた混合液を 3 時間かけて反応容器内に徐々に滴下した。

|                                       |       |    |
|---------------------------------------|-------|----|
| メタクリル酸メチル、モノマー                        | 5.1 部 |    |
| メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、モノマー              | 4.2 部 | 20 |
| メタクリル酸、モノマー                           | 1.1 部 |    |
| シリコーンマクロマー (チッソ (株) 製 FM - 0711)      | 8 部   |    |
| スチレンアクリルニトリルマクロマー (東亜合成 (株) 製 AN - 6) | 4 部   |    |
| メルカプトエタノール (重合連鎖移動剤)                  | 1.2 部 |    |

滴下が終了して 2 時間後、2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) 0.1 部をメチルエチルケトン 5 部に溶解した溶液を加え、更に 65 で 2 時間、70 で 2 時間熟成させることによりビニル系ポリマー溶液を得た。

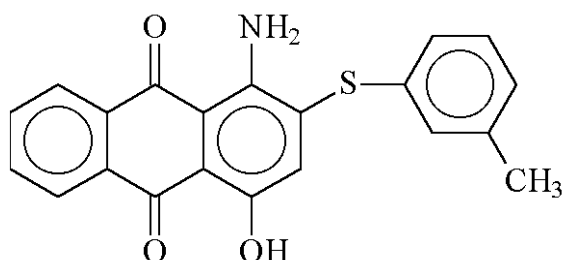
得られたビニル系ポリマー溶液の一部を、減圧下、105 で 2 時間乾燥させ、完全に溶媒を除去することによって単離した。重量平均分子量は約 10,000、Tg 180 であった。

【 0 1 0 4 】

上記で得られたビニル系ポリマー溶液を減圧乾燥させて得られたビニル系ポリマー 5 g に、トルエン 25 g 及び下記構造式 (V) のアントラキノン系染料 (V) 5 g を加えて完全に溶解させ、水酸化ナトリウム水溶液を 2 g 加えてビニル系ポリマーの酸性基を一部中和した。次いで、イオン交換水 300 g を加え、攪拌した後、乳化装置であるナノメーカー TM (ナノマイザー社製) を用いて、30 分間乳化した。

【 0 1 0 5 】

【化 4 2】



(V)

【 0 1 0 6 】

得られた乳化物を減圧下 60 でトルエンを完全に除去し、更に一部の水を除去することにより濃縮し、限外濾過膜にてモノマー等不純物を除去し、精製された分散性染料を含浸

10

20

30

40

50

させたビニル系ポリマー微粒子のマゼンタ分散液 4 (平均粒径; 98 nm、固形分濃度; 10%) を得た。

同様にして染料を C. I. ディスパースイエロー 118 としてイエロー分散液 4 (平均粒径; 98 nm、固形分濃度; 10%)、C. I. ディスパーズブルー 36 としてシアン分散液 4 (平均粒径; 98 nm、固形分濃度; 10%) を得た。

【0107】

実施例 1

<インクセット 1>

(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 0.45 μm のテフロン (ポリテトラフルオロエチレン) フィルターにて濾過し黒インク 1 を作製した。

|                           |       |  |
|---------------------------|-------|--|
| カーボン分散液 1 (インク中固形分として)    | 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 %   |  |
| 前記式 (a - 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    |  |

10

【0108】

(2) 下記組成物を混合溶解し、pH を水酸化ナトリウムで 7.2 にしてイエローインク 1 を作製した。

|                           |       |  |
|---------------------------|-------|--|
| イエロー分散液 2 (インク中固形分として)    | 3 %   |  |
| 前記 (II) の化合物 (X: 硝酸イオン)   | 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 %   |  |
| 前記式 (a - 1) の活性剤          | 1.2 % |  |
| 前記式 (d) の活性剤 (p, q = 10)  | 1.0 % |  |
| 前記式 (b - 1) の活性剤の 25% 水溶液 | 0.8 % |  |
| 尿素                        | 5 %   |  |
| イオン交換水                    | 残量    |  |

20

30

【0109】

(3) 下記組成物を用いる以外は前記 (1) と同様に、pH を水酸化リチウムで 8.5 にしてマゼンタインク 1 を作製した。

|  |       |  |
|--|-------|--|
| マゼンタ分散液 2 (インク中固形分として)                                     | 3 %   |  |
| 構造式 (III) の化合物 (X: 硝酸イオン)                                  | 2 %   |  |
| 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重合体   | 0.5 % |  |
| 前記一般式 (c) の活性剤 (R: C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> , k: 12) | 2 %   |  |
| 前記式 (b - 3) の活性剤の 25% 水溶液                                  | 0.2 % |  |
| デヒドロ酢酸ナトリウム  | 0.2 % |  |
| イオン交換水   | 残量    |  |

40

【0110】

(4) 下記組成物を用いる以外は前記 (1) と同様に、pH を水酸化リチウムで 9.5 にしてシアンインク 1 を作製した。

|                           |       |  |
|---------------------------|-------|--|
| シアン分散液 2                  | 2.0 % |  |
| 前記式 (III) の化合物 (X: 硝酸イオン) | 2.2 % |  |

50

|   |         |    |
|---|---------|----|
| 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ブロック共重合体   | 1 %     |    |
| 前記式 ( a - 1 ) の活性剤  | 0 . 8 % |    |
| 前記式 ( b - 4 ) の活性剤の 2 5 % 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      | 10 |
| 【 0 1 1 1 】   |         |    |
| 実施例 2   |         |    |
| < インクセット 2 >  |         |    |
| ( 1 ) 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 を作製した。      |         |    |
| カーボンブラック分散液 3   | 4 . 2 % |    |
| ファストブラック 2  | 1 . 5 % |    |
| トリエチレングリコール   | 5 %     |    |
| ペトリオール  | 1 0 %   |    |
| N - メチル - 2 - ピロリドン                                       | 5 %     | 20 |
| 前記式 ( a - 5 ) の活性剤  | 2 %     |    |
| 前記式 ( b - 2 ) の活性剤の 2 5 % 水溶液                             | 1 . 5 % |    |
| ヒドロキシエチル尿素  | 5 %     |    |
| 2 - ピリジンチオ - ル - 1 - オキサイドナトリウム                           | 0 . 2 % |    |
| イオン交換水  | 残量      |    |
| 【 0 1 1 2 】   |         |    |
| ( 2 ) 下記組成物を混合溶解して、pH を水酸化リチウムで 8 にしてイエローインク 2 を作製した。     |         |    |
| ダイレクトイエロー 1 3 2   | 1 . 5 % |    |
| イエロー分散液 4 ( インク中固形分として )                                  | 1 . 5 % | 30 |
| 2 - ピロリドン   | 8 %     |    |
| グリセロール  | 7 %     |    |
| 前記式 ( II ) の化合物 ( X : 硝酸イオン )                             | 2 %     |    |
| 前記式 ( d ) の活性剤 ( p、q = 2 0 )                              | 1 %     |    |
| 前記 ( d ) の活性剤 ( p、q = 1 0 )                               | 1 %     |    |
| 前記式 ( a - 6 ) の活性剤の 2 5 % 水溶液                             | 2 %     |    |
| 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      | 40 |
| 【 0 1 1 3 】   |         |    |
| ( 3 ) 下記組成物を混合溶解して、pH を水酸化リチウムで 6 . 8 にしてマゼンタインク 2 を作製した。 |         |    |
| マゼンタ分散液 4   | 2 . 8 % |    |
| アシッドレッド 5 2 ( A R 5 2 )                                   | 0 . 5 % |    |
| 前記式 ( II ) の化合物 ( X : 乳酸イオン )                             | 1 %     |    |
| N - メチル - 2 - ピロリドン                                       | 8 %     |    |
| 1, 5 - ペンタンジオール   | 8 %     |    |
| 前記式 ( a - 5 ) の活性剤  | 2 %     |    |
| 安息香酸ナトリウム   | 0 . 5 % | 50 |

|   |      |    |
|---|------|----|
| 硝酸マグネシウム（多価金属イオン）   | 0.5% |    |
| イオ交換水   | 残量   |    |
| 【0114】  |      |    |
| （4）下記組成物を混合溶解して、pHを水酸化リチウムで9.5にしてシアンインク2を作製した。  |      |    |
| シアン分散液4（固形分として）   | 4.0% |    |
| 前記有機染料（C3）  | 1.2% |    |
| 前記式（III）の化合物（X：乳酸イオン）   | 1%   |    |
| エチレングリコール   | 5%   |    |
| グリセロール  | 2%   | 10 |
| 2-エチル-1,3-ヘキサジオール   | 2%   |    |
| 2-ピロリドン   | 2%   |    |
| ポリオキシエチレンポリオキシエチレンブロック共重合体  | 1%   |    |
| 前記式（a-1）の活性剤  | 0.8% |    |
| 前記式（b-4）の活性剤の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   |    |
| 【0115】  |      |    |
| 比較例1  |      | 20 |
| 実施例1のインクセット1において、イエローインク1の式（II）の化合物を除き、マゼンタインク1の式（III）の化合物を除き、シアンインク1の式（III）の化合物を除いた以外は同様にしてインクセット3を作製した。   |      |    |
| 【0116】  |      |    |
| 比較例2  |      |    |
| 実施例2のインクセット2において、イエローインク2の構造式（II）の化合物、マゼンタインク2の式（II）の化合物、シアンインク2の構造式（III）の化合物をそれぞれ除いた以外は同様にしてインクセット4を作製した。  |      |    |
| 【0117】  |      |    |
| 次に上記実施例1、2のインクセット及び比較例1、2のインクセットを用いて下記の試験を行った。  |      | 30 |
| 【0118】  |      |    |
| （1）画像の鮮明性   |      |    |
| サーマルインクジェット方式の各色ノズル径18 $\mu$ m、600dpiピッチの300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各色ノズル径28 $\mu$ m、200dpiピッチの300ノズルを有するインクジェットプリンター、静電アクチュエーターを液室流路の加圧に使用した各色300ノズルを有するインクジェットプリンターにて印字を行い、2色重ね部境界の滲み、画像滲み、色調、濃度を目視により総合的に判断した。またOHP投影時の発色も評価した。 |      |    |
| 印字用紙は市販の再生紙、上質紙、ポンド紙、水溶性樹脂層の吸収層を持つ光沢フィルム、及びOHPシート。  |      |    |
| <評価ランク>   |      |    |
| 紙種によらず2色重ね部境界のにじみ、画像濃度が高く、鮮明性、色再現性が高いもの：5、上記で画像濃度がやや低いもの：4、色境界滲みは少ないが紙種により2次色のむら等が認められるもの：3、紙種により色境界滲みが発生するもの：2、上記で画像濃度も低く鮮明性に劣るもの：1  |      |    |
| 【0119】  |      |    |
| （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X-Rite938にて測定し、下記式にて耐水性（耐色率%）を求めた。   |      |    |



耐色率 (%) = [ 1 - ( 処理後の画像濃度 / ( 処理前の画像濃度 ) ) ] × 100

< 評価ランク >

いずれの紙でも 10% 以下を 5、20% 以下となったものを 4、30% 未満を 3、30% 以上を 2、50% 以上を 1 とした。

【0120】

(3) 画像の乾燥性

印字後の画像に一定条件で濾紙を押しつけインクが濾紙に転写しなくなるまでの時間を測定した。

< 評価ランク >

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 x とした。

10

【0121】

(4) 保存安定性

各インクをポリエチレン容器に入れ、-20、5、20、70 でそれぞれの条件下で 3 カ月保存し、保存後の表面張力、粘度、及び沈澱物析出、粒子径の変化の有無を調べた。

< 評価ランク >

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。

【0122】

(5) 印字休止時信頼性

ノズル径 30 μm 128 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うでどれだけ印字休止しても復帰できるかを調べ、どれだけの時間で噴射方向がずれるか、あるいは吐出液滴の重量が変化するかでその信頼性を評価した。結果を表に示す。

20

< 評価ランク >

特に問題なし：5、滴重量の変化が小で噴射方向曲がり限度内：4、噴曲がり小：3、滴重量変化大であるが目詰まり発生はないもの：2、顕著な目詰まり発生：1

【0123】

【表 1】

|       | 画像の鮮明性  | 画像の耐水性 | 画像の乾燥性 | インク保存性 | 噴射信頼性 |
|-------|---------|--------|--------|--------|-------|
| 実施例 1 | 5       | 5      | ○      | ○      | 5     |
| 実施例 2 | 5       | 5      | ○      | ○      | 4     |
| 比較例 1 | 2 RGB不良 | 4      | ○      | ○      | 5     |
| 比較例 2 | 3 RGB不良 | 4      | ○      | ○      | 4     |

30

【0124】

【発明の効果】

以上のように、本発明のインクジェット記録用インクセットによれば、色材にアニオン性基が導入されたインク A と共に上記特定の第 4 級アンモニウム塩が含有されたインク B を用いることから、高速でカラー画像を形成しても普通紙における 2 次色の再現に優れたインクセットを得ることができる。

40

【0125】

本発明のインクジェット記録用インクセットによれば、黒顔料として自己分散型のカーボンブラックを使用することにより、黒カラー間の普通紙上での色境界滲みを抑えたインクセットを得ることができる。

【0126】

本発明のインクジェット記録用インクセットによれば、有機自己分散型有機顔料を用いたインク A と共に上記特定の 4 級アンモニウム塩を含んだインク B を用いることにより、普通紙におけるカラー画像の色再現を効果的に行えるように、画素融合の発生を押さえ 2 次

50

色の彩度低下を低減するインクセットが得られる。

【0127】

本発明のインクジェット記録用インクセットによれば、インクセットに好ましい色材の組み合わせを用いていることにより、普通紙でのカラー画像の形成に好ましいインクセットを提供することができる。

【0128】

本発明のインクジェット記録用インクセットによれば、インクの粘度調整及び保湿性が確保させ、さらに色材の凝集等も発生させない水溶性有機溶剤を添加することにより、保存性の良好なインクセットが得られ、長時間保存後でも、普通紙への画像形成を良好に行うことができる。

10

【0129】

本発明のインクジェット記録用インクセットによれば、紙への濡れ性を改善するに好適な、特定の種類の界面活性剤を用いることにより、普通紙への画像形成を良好に行うことができる。

【0130】

本発明のインクジェット記録用インクセットによれば、インクの紙への濡れ性を改善し、浸透性を付与するのに好適な親水性溶剤を添加することにより、普通紙への画像形成をさらに良好に行うことができる。

【0131】

本発明のインクジェット記録用インクセットによれば、インクのpH範囲を特定することにより、記録装置に使用される部材との適切なマッチング特性を得ることができる。

20

【0132】

本発明のインクジェット記録方法によれば、上記インクセットを用いて記録を行うことから、高速印字で2次色の再現に優れた高画質のカラー画像を形成することができる。

【0133】

本発明のインクジェット記録用インクカートリッジ及び装置によれば、高速でカラー画像を形成しても2次色の再現に優れた画像形成が行え、またインクカートリッジに悪影響のないインクセットを収容したインクカートリッジ及び装置が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】記録ヘッドの一例を示す断面図。

30

【図2】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図。

【図3】インクカートリッジの一例を示す断面図。

【図4】インクカートリッジの別の例を示す斜視図。

【図5】記録ヘッドの一例を示す断面図。

【図6】インクジェットの平面図。

【符号の説明】

1 インクジェットヘッド

2 シリコン基板

3 ノズルプレート

4 ホウ珪酸ガラス基板

40

5 インク室

6 共通インク室

7 インク供給路

8 底壁

9 凹部

9 1 対向壁

9 2 表面

1 0 セグメント電極

1 3 ヘッド

1 4 インク流路(ノズル)

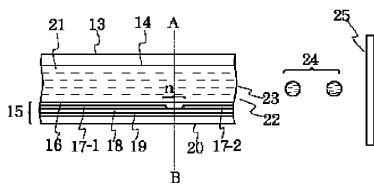
50

- 15 発熱素子基板
- 16 保護層
- 17 - 1、17 - 2 電極
- 18 発熱抵抗体層
- 19 蓄熱層
- 20 基板
- 40 インク收容部
- 42 栓
- 44 廃インクを受容するインク吸収体
- 61 ブレード
- 62 キャップ
- 63 インク吸収体
- 64 吐出回復部
- 65 記録ヘッド
- 66 キャリッジ
- 67 ガイド軸
- 69 ベルト
- 70 記録ユニット
- 71 ヘッド部
- 72 大気連通口
- 80 インク流路
- 81 オリフィスプレート
- 82 振動板
- 83 圧電素子
- 84 基板

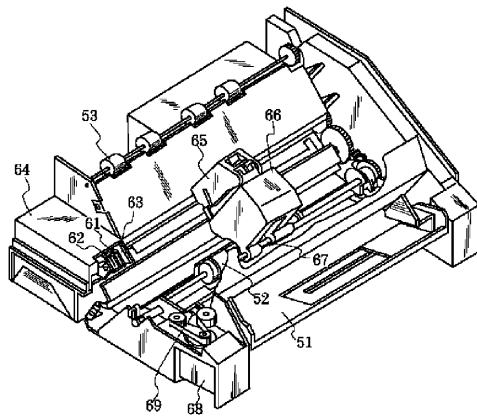
10

20

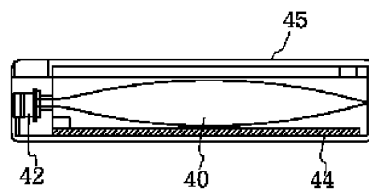
【図1】



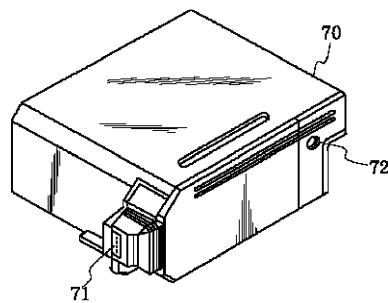
【図2】



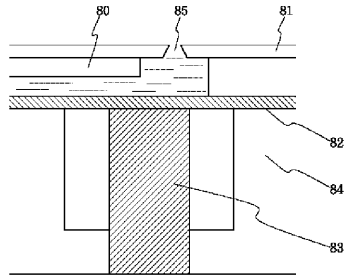
【図3】



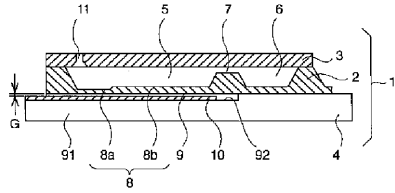
【図4】



【 図 5 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-115069(JP,A)  
特開2001-081379(JP,A)  
特開2000-281950(JP,A)  
特開2000-053898(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09D 11/00