

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4717986号  
(P4717986)

(45) 発行日 平成23年7月6日(2011.7.6)

(24) 登録日 平成23年4月8日(2011.4.8)

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

請求項の数 1 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2000-240919 (P2000-240919)	(73) 特許権者	590000846
(22) 出願日	平成12年8月9日(2000.8.9)		イーストマン コダック カンパニー
(65) 公開番号	特開2001-98200 (P2001-98200A)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ロチェ
(43) 公開日	平成13年4月10日(2001.4.10)		スター ステート ストリート 343
審査請求日	平成19年7月3日(2007.7.3)	(74) 代理人	100077517
(31) 優先権主張番号	09/371657		弁理士 石田 敬
(32) 優先日	平成11年8月10日(1999.8.10)	(74) 代理人	100092624
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 鶴田 準一
		(74) 代理人	100105706
			弁理士 竹内 浩二
		(74) 代理人	100106046
			弁理士 杉山 弘子
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットインク組成物

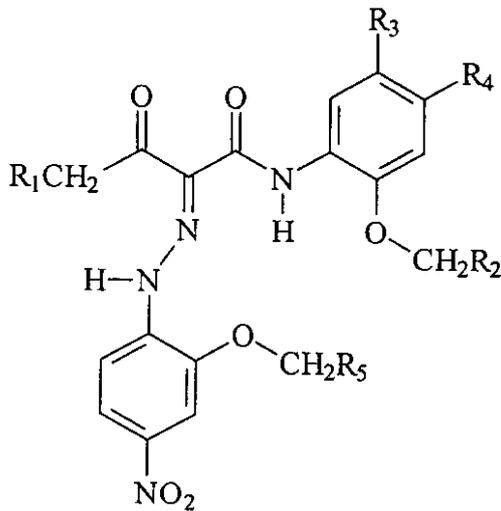
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

保湿剤を当該組成物の70重量%以下、並びに

Pigment Yellow 74と以下の構造：

## 【化 1】



10

(式中、

$R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_5$  は、各々独立して H；置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基；置換もしくは非置換の炭素数 6 ~ 10 のアリール基；又は置換もしくは非置換の炭素数 5 ~ 10 のヘテアリール基を表し；

20

$R_3$  及び  $R_4$  は、各々独立して  $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_5$  について先に列挙した基；置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基；置換もしくは非置換の炭素数 6 ~ 10 のアリールオキシ基；置換もしくは非置換のアルコキシカルボニル基；アルキル-、ジアルキル-、アリール-、ジアリール- もしくはアリールアルキル-カルバモイル基；アルキル-、ジアルキル-、アリール-、ジアリール- もしくはアリールアルキル-スルファモイル基；アシルアミノ基；スルホニルアミド基；アルキル-、ジアルキル-、アリール-、ジアリール- もしくはアリールアルキル-アミノ基；又はウレイド基を表し；

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  及び  $R_5$  の 1 個のみが H ではない)

30

を有する顔料の共 - 粉碎混合物を 0.5 ~ 30 重量%、  
含んでなる水性インクジェットインク組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェットプリントインク中の親顔料の粒径成長傾向を低下させるための共 - 粉碎顔料の使用に関する。

インクジェットプリントは、デジタル信号に応じてインク液滴を基材（紙、透明フィルム、繊維等）上に付着させることにより画像を形成するための非 - 衝撃方法である。インクジェットプリンターは、工業的ラベリングからデスクトップドキュメントへの短時間プリント及びピクトリアル画像形成までの市場に広範な用途がある。インクジェットプリンターに使用されるインクは、一般に色素ベースまたは顔料ベースのいずれかに分類される。

40

## 【0002】

顔料ベースインクでは、着色剤は個別の粒子として存在する。これらの顔料粒子は、通常、顔料粒子が凝集したり、又はキャリアーから沈降することがないようにするための分散体又は安定剤で処理する。水ベース顔料を含むインクは、顔料を粉碎及び分散工程により連続水相に取り込むことにより調製する。顔料は、それらの特性のために、一般に不溶性種と考えられている。しかしながら、いくつかの顔料は、インク中で熟成することにより粒子成長を示すことがある。

## 【0003】

50

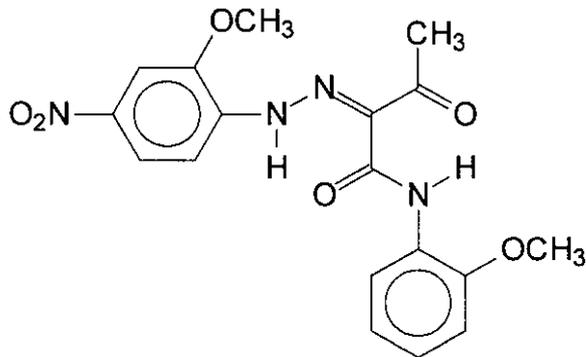
## 【従来の技術】

米国特許第 5,750,323 号は、第一化合物と構造が類似する第二化合物を使用することによる、固体粒子分散体の調製方法に関する。第二化合物を第一化合物を共 - 粉碎すると、得られた分散体は粒子熟成に対する抵抗性を示す。

米国特許第 5,738,716 号は、Pigment Yellow 74 をインクジェットインクに使用することに関し、このインクは所望の色相及び色濃度を有する。この顔料は、以下の構造を有する：

【0004】

【化2】



10

20

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

インクジェットインクに前記顔料を使用する米国特許第 5,738,716 号では、典型的な水性ベース顔料インク配合物において顔料が容易に熟成するという課題がある。このため、粒径が許容できない程度まで成長するにつれ、ジェット性、プリントヘッドからのインク射出性、色範囲、ある種の色相シフト及び濃度低下に関する課題が発生するのでその利用が制限される。

30

【0006】

Pigment Yellow 74 を用いるが、インク中での粒子熟成により引き起こされる課題が発生しない、インクジェットインクを提供することが、本発明の目的である。

【0007】

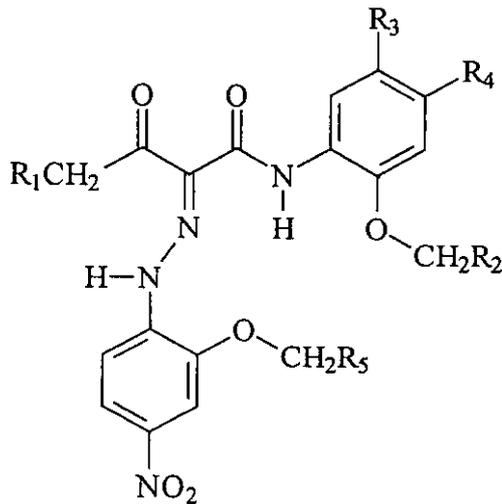
【課題を解決するための手段】

これらの及び他の目的は、保湿剤を当該組成物の 70 重量%以下、並びに Pigment Yellow 74 と以下の構造：

【0008】

【化3】

40



10

## 【0009】

(式中、

$R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_5$  は、各々独立して H；置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基；置換もしくは非置換の炭素数 6 ~ 10 のアリール基；又は置換もしくは非置換の炭素数 5 ~ 10 のヘテアリール基を表し；

20

$R_3$  及び  $R_4$  は、各々独立して  $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_5$  について先に列挙した基；置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基；置換もしくは非置換の炭素数 6 ~ 10 のアリールオキシ基；置換もしくは非置換のアルコキシカルボニル基；アルキル-、ジアルキル-、アリール-、ジアリール-もしくはアリールアルキル-カルバモイル基；アルキル-、ジアルキル-、アリール-、ジアリール-もしくはアリールアルキル-スルファモイル基；アシルアミノ基；スルホニルアミド基；アルキル-、ジアルキル-、アリール-、ジアリール-もしくはアリールアルキル-アミノ基；又はウレイド基を表し；

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  及び  $R_5$  の 1 個のみが H ではない)

30

を有する顔料の共-粉碎混合物を 0.5 ~ 30 重量%、

含んでなる水性インクジェットインク組成物に関連する本発明により達成される。

## 【0010】

本発明を使用することにより、粉碎の際の P Y 7 4 の粒子成長は、実質的にゼロまで低減された。

## 【0011】

## 【発明の実施の形態】

本発明の別の態様は、

a) Pigment Yellow 74、前記式を有する顔料及び水の混合物を用意し；

40

b) 前記の顔料混合物を硬質粉碎媒体と混合し；

c) 工程 b) で得られた混合物を高スピードミルに導入し；

d) 工程 c) で得られた混合物を、所望の粒径分布が得られるまで共-粉碎し；

e) 粉碎媒体を、工程 d) で得られた共-粉碎混合物から分離し；次いで

f) 工程 e) で得られた混合物を、水及び保湿剤で希釈してインクジェットインクを得る、

ことを含む水性インクジェットインクの調製方法に関する。

## 【0012】

前記式中、置換もしくは非置換のアルキル基の例としては、メチル、エチル、イソプロピル、ヒドロキシエチル、3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル、2-エトキシエトキ

50

シメチル及びベンジルが挙げられる。置換もしくは非置換のアリール基の例としては、フェニル、ナフチル及び4-クロロフェニルが挙げられる。置換もしくは非置換のヘテアリール基の例としては、ピリジル、2-フェニルイミダゾリル及びキノリルが挙げられる。アルコキシカルボニル基の例としては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル及び3-ヒドロキシプロポキシカルボニルが挙げられる。アリールオキシカルボニル基の例としては、フェノキシカルボニル及び4-クロロフェノキシカルボニルが挙げられる。アルキル-、アラルキル、アリール-、ジアリール-もしくはジアルキル-カルバモイル基の例としては、N-メチルカルバモイル、N-メチル-N-フェニル-カルバモイル、N-p-(トリメチルアンモニウム)フェニルカルバモイル及びN,N-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)カルバモイルが挙げられる。アルキル-、アラルキル、アリール-、ジアリール-もしくはジアルキル-スルファモイル基の例としては、N-メチルスルファモイル、N-メチル-N-フェニルスルファモイル、N-p-(トリメチルアンモニウム)フェニルスルファモイル及び、N,N-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルファモイルが挙げられる。アシルアミノ基の例としては、アセトアミド、メトキシエチルアセトアミド及びベンゾアミドが挙げられる。ウレイド基の例としては、N-メチルウレイド、ウレイド及びN,N'-ジメチルウレイドが挙げられる。スルホニルアミド基の例としては、メタンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド及び2-(トリメチルアンモニウム)エタンスルホンアミドが挙げられる。アルキル、アラルキル、アリール-、ジアリール-もしくはジアルキルアミノ基の例としては、メチルアミノ、N,N-ジメチルアミノ、メトキシエチルアミノ及びアニリノが挙げられる。

10

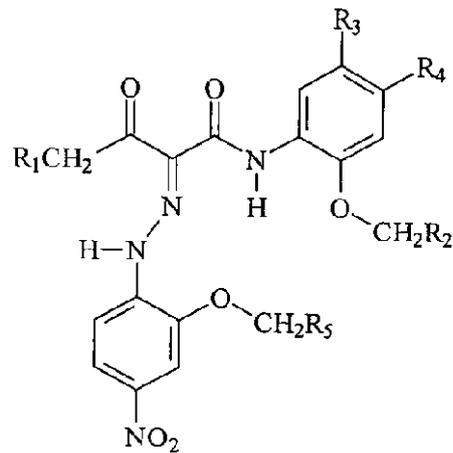
20

【0013】

本発明において有用な共-粉砕顔料としては、以下が挙げられる：

【0014】

【化4】



10

顔料	$\text{R}_1$	$\text{R}_2$	$\text{R}_3$	$\text{R}_4$	$\text{R}_5$
1	H	H	H	H	$\text{C}_6\text{H}_5$
2	H	H	H	H	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
3	H	H	H	H	$\text{C}_6\text{H}_{13}$
4	H	H	H	H	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$
5	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	H	H	H
6	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	H	H	H
7	H	H	$\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}^+$	H	H
8	H	H	H	$\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_{13}$	H
9	$\text{C}_6\text{H}_{13}$	H	H	H	H
10	H	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	H	H	H

20

30

## 【0015】

本発明の好ましい態様において、 $\text{R}_1$  は  $\text{C}_6\text{H}_5$  又は  $\text{C}_6\text{H}_{13}$  であり、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  及び  $\text{R}_5$  は H である。本発明の別の好ましい態様において、 $\text{R}_2$  は  $\text{C}_6\text{H}_5$  又は  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  であり、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  及び  $\text{R}_5$  は H である。本発明のさらに別の好ましい態様において、 $\text{R}_3$  は  $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}^+$  であり、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_4$  及び  $\text{R}_5$  は H である。本発明のさらに別の態様において、 $\text{R}_4$  は  $\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_{13}$  であり、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_5$  は H である。本発明のさらに別の態様において、 $\text{R}_5$  は、フェニル、ベンジル又はヘキシルであり、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  は H である。本発明のさらに別の態様において、 $\text{R}_5$  は、 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$  であり、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  は H である。

40

## 【0016】

本発明の好ましい態様において、使用顔料は 10 ナノメートル ~ 1000 ナノメートルの粒径を有する。

前記したように、本発明のインクジェットインク組成物は、共 - 粉砕顔料混合物を 0.5 ~ 30 重量% 含む。本発明の好ましい態様において、インク組成物は、顔料混合物を 1 ~ 5 重量% 含む。

## 【0017】

本発明のインク組成物に用いるキャリアーは、水又は水と少なくとも 1 種類の水溶性補助溶剤の混合物であることができる。適切な混合物の選択は、特定用途、例えば、所望の表

50

面張力及び粘性、選択された顔料、顔料含有インクジェットインクの乾燥時間、並びにそのインクをプリントする紙のタイプ等の要件に依存する。選択できる水溶性補助溶剤の代表例は、(1) アルコール、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n - ブチルアルコール、sec - ブチルアルコール、t - ブチルアルコール、iso - ブチルアルコール、フルフリルアルコール及びテトラヒドロフルフリルアルコール；(2) ケトン又はケトアルコール、例えば、アセトン、メチルエチルケトン及びジアセトンアルコール；(3) エーテル、例えば、テトラヒドロフラン及びジオキサン；(4) エステル、例えば、エチルアセテート、エチルラクテート、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネート；(5) 多価アルコール、例えば、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、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロール、2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール、1, 2, 6 - ヘキサントリオールおよびチオグリコール；(6) アルキレングリコールから誘導される低級アルキルモノ - 又はジ - エーテル、例えば、エチレングリコールモノ - メチル (又は - エチル) エーテル、ジエチレングリコールモノ - メチル (又は - エチル) エーテル、プロピレングリコールモノ - メチル (又は - エチル) エーテル、トリエチレングリコールモノ - メチル (又は - エチル) エーテル及びジエチレングリコールジ - メチル (又は - エチル) エーテル；(7) 窒素含有環状化合物、例えば、ピロリドン、N - メチル - 2 - ピロリドン、及び1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン；並びに(8) イオウ含有化合物、例えば、ジメチルスルホキシド及びテトラメチレンスルホンが挙げられる。

#### 【0018】

プリントヘッドのオリフィス中でインクが乾燥したり又は砕けたりしないように、保湿剤もまた本発明のインクジェットインク組成物に使用する。使用可能な保湿剤の例としては、多価アルコール、例えば、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、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロール、2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール、1, 2, 6 - ヘキサントリオール及びチオグリコール；アルキレングリコールから誘導される低級アルキルモノ - もしくはジ - エーテル、例えば、エチレングリコールモノ - メチルもしくはモノ - エチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - メチルもしくはモノ - エチルエーテル、プロピレングリコールモノ - メチルもしくはモノ - エチルエーテル、トリエチレングリコールモノ - メチルもしくはモノ - エチルエーテル、ジエチレングリコールジ - メチルもしくはジ - エチルエーテル、及びジエチレングリコールモノブチルエーテル；窒素含有環状化合物、例えば、ピロリドン、N - メチル - 2 - ピロリドン及び1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン；並びに硫黄 - 含有化合物、例えば、ジメチルスルホキシド及びテトラメチレンスルホンが挙げられる。本発明組成物にとって好ましい保湿剤は、ジエチレングリコール、グリセロール又はジエチレングリコールモノブチルエーテルである。保湿剤は意図する目的にとって有用な任意量存在することができる。一般に、良好な結果は、保湿剤がインクジェットインク組成物の70重量%までの量、好ましくは5 ~ 50重量%の量存在する際に得られる。

#### インク調製

本発明インクの好ましい調製方法は、米国特許第5, 679, 138号に開示されている(その開示は引用することにより本明細書に包含する)。一般に、濃縮ミル粉碎物の形態の顔料含有インクジェットインクを調製して、その後インクジェットプリント方式に使用するのに適切な濃度に希釈することが望ましい。この技法は、より大量の顔料含有インクをその装置から調製することを可能にする。

#### 【0019】

本発明インクに用いられる水性キャリアーの量は、インクの総重量に基づいて略70 ~ 99.8重量%、好ましくは、略90 ~ 99.8重量%の範囲内である。水と多価アルコール、例えば、ジエチレングリコールの混合物が水性キャリアー媒体として好ましい。水とジエチレングリコールの混合物の場合は、水性キャリアー媒体は通常30%の水 / 70%

のジエチレングリコール～95%の水/5%のジエチレングリコールを含有する。好ましい比率は、略60%の水/40%のジエチレングリコール～95%の水/5%のジエチレングリコールである。この%は水性キャリア媒体の総重量に基づくものである。

【0020】

ジェット速度、液滴の分離長、液滴のサイズ及びジェット流の安定性は、インクの表面張力及び粘性に大きく影響される。インクジェットプリント方式に用いるのに適切な顔料含有インクジェットインクは、5～9の範囲のpHを有するべきである。米国特許第5,324,349号、米国特許第4,156,616号及び米国特許第5,279,654号に開示されているようにアニオン及びカチオン界面活性剤、並びにインクジェットインク技術分野において知られている多くの他の界面活性剤を本発明に使用することができる。市販の界面活性剤としてはAir Products社製のSurfynols(登録商標)；及びDuPont社製のZonyls(登録商標)及び3M社製のFluorads(登録商標)が挙げられる。

10

【0021】

許容可能な粘性は、通常室温で20センチポアズ以下、好ましくは1.0～10.0、最も好ましくは1.0～5.0センチポアズの範囲内である。

インクは広範囲の射出条件、すなわち、感熱インクジェットプリント装置用の駆動電圧及びパルス幅、ドロップオン-ダイヤモンド装置又は連続装置のいずれかのための圧電素子の駆動周波数、並びにノズルの形状及びサイズと適合可能な物性を有する。

【0022】

通常、他の成分もまたインクジェットインクに添加する。特に基材が高度にサイジングされた場合、インクが受容基材に浸透するのを助けるために、浸透剤(0～10重量%)を添加してもよい。本発明インクにとって好ましい浸透剤は、最終濃度が1～6重量%のn-プロパノールである。殺生剤(0.01～1.0重量%)を添加して、時間経過によりインク中に発生することがある望ましくない微生物の成長を防止してもよい。本発明インクにとって好ましい殺生剤は、最終濃度が0.05～0.5重量%のProxel(登録商標)GXL(Zeneca Colours社製)である。インクジェットインク中に場合により存在してもよい更に別の添加物は、増粘剤、導電性高揚剤、コゲーション防止剤(anti-kogation agent)、乾燥剤及び消泡剤が挙げられる。

20

【0023】

本発明により得られるインクジェットインクは、インクジェットプリンターのプリントヘッドの複数個のノズル又はオリフィスからインク液滴を射出することにより、液状インク液滴を制御しながらインク受容層基材に施すインクジェットプリントに用いる。

インクジェットプリントに有用なインク受容基材は、当業者によく知られている。このような基材の代表例は、米国特許第5,605,750号；米国特許第5,723,211号；及び米国特許第5,789,070号；並びにヨーロッパ特許出願公開第813978号に開示されている。

30

【0024】

市販のインクジェットプリンターは、インク液滴の付着を制御するために幾つかの異なる方法を使用する。このような方法には一般に2つのタイプがある：連続流及びドロップオン-ダイヤモンド。

ドロップオン-ダイヤモンド方式では、例えば、圧電装置、音響装置又はデジタルデータ信号に応じて制御される感熱方式により発生する圧力により、オリフィスから直接インク受容層上の所定位置にインク液滴を射出する。インク液滴を必要としない場合は、プリントヘッドのオリフィスを通してインク液滴が発生し射出されることはない。インクジェットプリント法及び関連するプリンターは市販されており、詳述する必要はないであろう。

40

【0025】

以下の例は本発明の有用性を具体的に示すものである。

【0026】

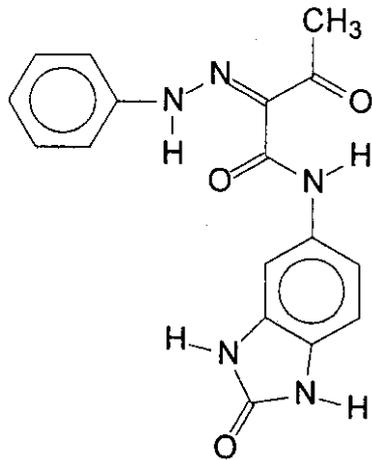
【実施例】

50

以下は、本実施例に使用した対照顔料であり、本発明に用いた顔料とその構造が類似する。

【0027】

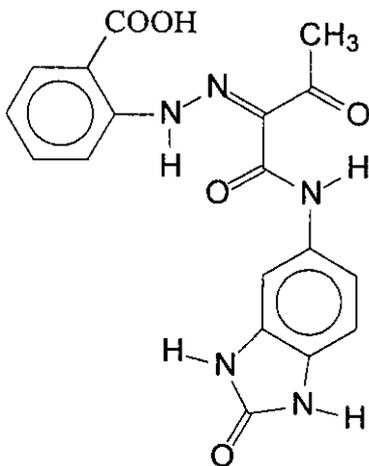
【化5】



対照 1

10

20



対照 2

30

【0028】

対照 1、対照 2 及び顔料 1（前述）を、PY74と、90：10の重量：重量比率で、分散剤であるナトリウムオレオメチルタウリン（NaOMT）（総顔料重量の25重量%を用いた顔料 1 以外は、総顔料重量の12.5重量%）と共に水中でマイクロ媒体ミルを用いて共 - 粉碎して、ミル粉碎物を調製した。粉碎時間は、典型的に4時間であった。NaOMTのレベルが高い程、熟成率がより悪化するので、顔料 1 粉碎物について高レベルを用いても、得られた結果の信頼性を損なうものではないことが判明している。

40

【0029】

これらのミル粉碎物を以下の組成のインク中に配合した：インク中2.5重量%の総顔料濃度となるような十分なミル粉碎物、ジエチレングリコール（16重量%）、Strodex PK90（登録商標）（0.6重量%）、トリエタノールアミン（0.25重量%）、及び100重量%とするのに十分な水。これらのインクの粒径を、調製直後、及び5

50

0 で表 1 に示した時間インキュベートした後に、UPA (Ultra Particle Analyzer, Honeywell) 測定を用いて測定した。以下のデータは、粒径の第 100 分位数、第 500 分位数、及び第 900 分位数である。

【0030】

【表 1】

表 1

Pigment PY74と 共一粉砕した顔料	粒径		
	初期及び (2 週間インキュベーション後)		
	第十 100分位数	第五十 100分位数	第九十 100分位数
なし	12.4 (39.4)	16.7 (79.1)	63.5 (237)
PY 151 (対照 1)	13.7 (44.8)	22.4 (92.5)	107 (246)
PY 175 (対照 2)	14.1 (36.9)	23.8 (76.3)	89.9 (219)
1	8.3 (8.5)	10.3 (10.5)	16.3 (19.5)

10

20

【0031】

前記データは、顔料 1 を含有する分散体では、顔料を添加していない対照の分散体、又は他の類似顔料を添加した 2 種類の対照分散体と比較して、PY 74 の粒子熟成が抑制されることを示している。

【0032】

【発明の効果】

本発明を用いると、粉砕工程の際の PY 74 の粒子成長が実質的にゼロまで低減した。

## フロントページの続き

- (74)代理人 100081330  
弁理士 樋口 外治
- (72)発明者 レイモンド ピー・スキヤリンジ  
アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 6 1 2 , ロチェスター, ムアーランド ロード 2 6
- (72)発明者 スティーブン エバンス  
アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 6 1 7 , ロチェスター, サガモア ドライブ 5 7 0
- (72)発明者 リチャード シー・パンハネム  
アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 6 1 6 , ロチェスター, エバーワイルド レーン 1 7 8

審査官 桜田 政美

- (56)参考文献 特開平11-49974(JP, A)  
国際公開第96/23032(WO, A1)  
特開平06-200205(JP, A)  
特開昭58-84873(JP, A)  
特開平09-122477(JP, A)  
特開平10-204364(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00  
B41J 2/01  
B41M 5/00  
CA/REGISTRY(STN)  
Colour Index