

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4165861号
(P4165861)

(45) 発行日 平成20年10月15日(2008.10.15)

(24) 登録日 平成20年8月8日(2008.8.8)

(51) Int.Cl. F I
C09D 11/00 (2006.01) C O 9 D 11/00
B 4 1 J 2/01 (2006.01) B 4 1 J 3/04 I O 1 Y
B 4 1 M 5/00 (2006.01) B 4 1 M 5/00 E

請求項の数 9 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2002-137114 (P2002-137114)	(73) 特許権者	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成14年5月13日(2002.5.13)	(74) 代理人	100116713 弁理士 酒井 正己
(65) 公開番号	特開2003-327880 (P2003-327880A)	(74) 代理人	100094709 弁理士 加々美 紀雄
(43) 公開日	平成15年11月19日(2003.11.19)	(74) 代理人	100078994 弁理士 小松 秀岳
審査請求日	平成16年12月14日(2004.12.14)	(72) 発明者	松山 彰彦 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
		審査官	油科 壮一

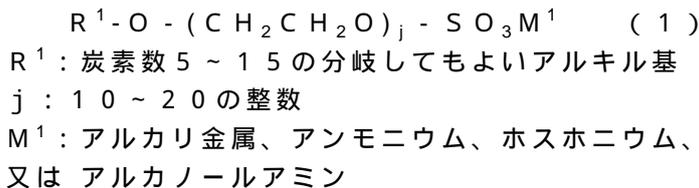
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット用インク組成物及びそれを用いた記録方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも、無機顔料粒子を有機顔料又はカーボンブラックで被覆してなり、体積平均粒子径が、5～100nmである色材粒子、分散剤、水を含むし、前記分散剤が下記一般式(1)で表されるアニオン系界面活性剤であることを特徴とするインクジェット用インク組成物。



【請求項2】

前記アニオン系界面活性剤が、アルカリ金属、アンモニウム、ホスホニウム、又はアルカノールアミンで中和されたポリカルボン酸塩であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット用インク組成物。

【請求項3】

前記無機顔料粒子が、二酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化鉄、水酸化鉄、酸化スズのいずれかからなることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット用インク組成物。

【請求項4】

前記有機顔料が、アニリンブラック顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料

、モノアゾイエロー系顔料、ジスアゾイエロー系顔料、複素環式イエロー系顔料のいずれかからなることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット用インク組成物。

【請求項 5】

表面張力が 35 mN/m 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のインクジェット用インク組成物。

【請求項 6】

インク組成物を付着させて記録媒体に印字を行う記録方法であって、インク組成物として請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のインクジェット用インク組成物を用いるインクジェット記録方法。

【請求項 7】

インクジェット記録方法が、インクに熱エネルギーを作用させてインク吐出を行う請求項 6 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 8】

インクジェット記録方法が、インクに力学的エネルギーを作用させてインク吐出を行う請求項 6 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 9】

請求項 6 ~ 8 のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法によって記録が行われた記録物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、インクジェット用に適した顔料インク、それを用いた記録方法及び記録物に関し、インクの保存安定性に優れ、特に印字時のヘッドの目詰まりがなく吐出安定性に優れ、耐水・耐光性等の画像堅牢性に優れた画像が得られ、専用記録紙だけでなく普通紙においても良好な色調の高品位画像が得られるインクジェット用顔料インク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タは低騒音、低ランニングコストといった利点から目覚しく普及し、普通紙に印字可能なカラープリンタも市場に盛んに投入されるようになった。しかしながら、画像の色再現性、耐久性、耐光性、画像の乾燥性、文字にじみ（フェザリング）、色境界にじみ（カラーブリード）、両面印刷性、吐出安定性などの要求される全ての特性を満足することは非常に難しく、用途に応じて優先される特性から用いるインクが選択されている。

【0003】

インクジェット記録に使用されるインクは水を主成分とし、これに着色剤及び目詰まり防止等の目的でグリセリン等の湿潤剤を含有したものが一般的である。着色剤としては、優れた発色性や安定性から染料が用いられている。しかしながら、染料系インクを用いて得られる画像の耐光性、耐水性等は劣るものである。耐水性については、インク吸収層を有するインクジェット専用記録紙の改善によってある程度向上しているが、普通紙については満足できるものではない。

【0004】

近年、これらの問題点を改善するために、染料の代わりに有機顔料やカーボンブラック等の顔料を界面活性剤や分散剤を用いて微粒子化し、水等の媒体中に分散させることで着色剤として用いる顔料インクが検討されている。特開平 9 - 263720、特開平 9 - 263722 号公報には、有機顔料を特定の分散剤を用いて粒径 50 nm 以下に微粒子化することで、吐出安定性を向上させる方法が提案されている。しかし、どんな分散剤を用いても有機顔料の 1 次粒子よりも細分化することは不可能であり、しかも有機顔料の 1 次粒子径を色調の劣化なく 50 nm 以下にするのは非常に困難であると言わざるを得ない。

【0005】

10

20

30

40

50

インクジェット記録においてはインクジェット記録ヘッドの微細なノズルから安定なインク液滴の吐出が要求されるため、インクジェット記録ヘッドのオリフィスの乾燥によってインクの固化等が発生しないことが必要となる。しかしながら、上記した有機顔料を分散したインクをインクジェット記録に用いた場合には、目詰まりやインクの吐出等が生じる場合がある。とくに、印字を長期に休止した場合にノズル等の目詰まりが起こり易く、また、ノズルキャップ内や吸引用チューブ等の維持機構に増粘したインクが堆積し、維持機構の機能を損なう恐れがあるものであった。また、印字を一時休止した場合、あるいは空白のある文書や画像の印字中に空白に対応するノズルに印字の休止期間ができた場合にも、インク滴の噴射方向が乱れることによる印字不良（間欠吐出不良）等の問題が多発していた。

10

【0006】

他の分散方式として、分散剤を使用することなく安定に分散させることができるいわゆる自己分散型顔料インクがある。黒色系顔料インクでは、カーボンの表面に親水性基を導入することによって、分散剤を使用することなく安定に分散させることができるいわゆる自己分散型カーボンブラックが開発されている。さらに、カラー顔料系インクにおいても、分散剤を使用することなく安定に分散させることのできるカラー顔料が開発されている。しかし、これらの自己分散型顔料インクは、普通紙におけるカラー画像の彩度が低く、また、専用光沢紙上での耐擦過性が劣るものであった。耐擦過性を向上するために樹脂エマルジョンを添加した場合には、インクの分散安定性が低下し、吐出安定性を損なう欠点もあった。

20

【0007】

上記のような問題点を解消する方法として、顔料粒子を樹脂で被覆する、いわゆるマイクロカプセルあるいはエマルジョンタイプの分散体を用いたインクジェットインクが提案されている。樹脂で強固に顔料を覆っているため分散状態は長期にわたって安定であり、吐出の不安定さは改善されたとはいうものの、1次粒子径が50～100nmの顔料を被覆したとしても分散粒子径を100nm以下にすることは困難であり、吐出安定性の面から実用化するにはまだ不安定であると言わざるをえない。

【0008】

近年、無機顔料粒子の周りを有機顔料で覆う複合顔料が提案されている。特開平11-323174、特開平11-338191、特開2000-351914号公報には無機顔料の周りを、ポリシロキサンやオルガノシランで被覆し、さらにその表面にカーボンブラック粒子を付着させた複合顔料を用いた黒色トナーが提案されている。また、特開2001-172526号公報にはポリシロキサンやオルガノシランで被覆した無機顔料の表面に黄色の有機顔料を付着させた黄色顔料が提案され、特開2001-181533、特開2001-226609号公報には青色の有機顔料を付着させた緑色顔料が提案されている。これらに用いられている無機顔料の芯物質は0.1～2.0μmであり、インクジェットに用いるには大きすぎる。インクジェットに用いることができる粒子はノズルに詰まりを発生させないという理由から平均粒径で200nm以下であることが望ましく、実使用上は平均粒径で100nm以下のものが望ましい。この複合顔料の芯物質として5～50nm程度の無機顔料粒子を用いれば、有機顔料を被覆した状態でも100nm未満の着色顔料を得ることは可能であり、戸田工業(株)により10～20nmの複合顔料色材がすでに実用化されている。

30

40

【0009】

また、特開平11-166127、特開2001-192582号公報には金属酸化物の表面に染料を付着させて、さらにイオン性基を有する有機化合物で覆うことで、粒径がナノメートルサイズで、粒径の揃った色材がえられ、それをインクジェットインクに用いることが提案されている。染料を用いたインクにくらべて耐水性は改善されているものの、耐光性は染料インクよりも悪くなってしまい、実使用に耐えるものではない。

【0010】**【発明が解決しようとする課題】**

50

本発明は、このような従来の欠点を解消し、インクジェット用インク組成物と、それを用いた記録方法及び記録物を提供し、特にインクジェット記録方法を用いて普通紙に印字した際にも、吐出安定性や保存安定性に優れ、カラー画像の色再現性に優れ、かつ耐水性や耐光性などの画像の堅牢性を与えることのできるインクジェット用顔料インク組成物と、それを用いた記録方法及び記録物を提供することをその課題とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者は前記の課題を解決するため鋭意検討した結果、本発明に至った。すなわち本発明は、少なくとも、無機顔料粒子を有機顔料又はカーボンブラックで被覆した色材粒子、分散剤、水含有し、前記分散剤がアニオン系界面活性剤であることを特徴とするインクジェット用インク組成物である。

10

【0012】

本発明に用いられる無機顔料粒子を有機顔料又はカーボンブラックで被覆した色材粒子は、無機顔料粒子の存在下で有機顔料を析出する方法や、無機顔料と有機顔料を機械的に混摩砕する方法等により作製することができる。必要に応じて、ポリシロキサン、アルキルシランから生成するオルガノシラン化合物の層を、無機顔料と有機顔料の中間に設けることで両者の接着性を向上させることが可能である。

【0013】

無機顔料としては、二酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化鉄、水酸化鉄、酸化スズ等が挙げられるが、粒子形状はアスペクト比が小さいものが好ましく、球形が最も好ましい。また、無機顔料の色は、カラーの色材を表面に吸着させる場合は、透明あるいは白色であることが好ましいが、黒の色材を表面に吸着させる場合は、黒色の無機顔料を用いても構わない。1次粒子径が100nm以下であることが好ましく、5～50nmであることがより好ましい。

20

【0014】

有機顔料としては、ブラック顔料としてのアニリンブラックが挙げられ、カラー顔料としては、アントラキノン、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ジアゾ、モノアゾ、ピラントロン、ペリレン、複素環式イエロー、キナクリドン及び(チオ)インジゴイドが挙げられる。このなかでも、アニリンブラック、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、モノアゾイエロー系顔料、ジスアゾイエロー系顔料、複素環式イエロー顔料は、発色性の面で優れている。

30

【0015】

フタロシアニン系顔料の代表的な例は、銅フタロシアニンブルー及びその誘導体(ピグメントブルー15)である。キナクリドン系顔料の代表的な例は、ピグメントオレンジ48、ピグメントオレンジ49、ピグメントレッド122、ピグメントレッド192、ピグメントレッド202、ピグメントレッド206、ピグメントレッド207、ピグメントレッド209、ピグメントバイオレット19及びピグメントバイオレット42である。モノアゾイエロー系顔料の代表的な例は、ピグメントイエロー74、ピグメントイエロー109、ピグメントイエロー128、ピグメントイエロー151である。ジスアゾイエロー系顔料の代表的な例は、ピグメントイエロー14、ピグメントイエロー16、ピグメントイエロー17である。複素環式イエロー系顔料の代表的な例は、ピグメントイエロー117及びピグメントイエロー138である。他の適切な着色顔料の例は、The Colour Index、第三版(The Society of Dyers and Colourists, 1982)に記載されている。

40

【0016】

無機顔料粒子と色材である有機顔料又はカーボンブラックの重量比率は、好ましくは3:1～1:3であるが、色材が少ないと発色性や着色力が低下し、色材が多くなると透明性や色調が悪くなるため、より好ましくは3:2～1:2である。

【0017】

本発明に用いる無機顔料粒子を有機顔料又はカーボンブラックで被覆した色材粒子としては、戸田工業(株)製のシリカ/カーボンブラック複合材料、シリカ/フタロシアニンP

50

B 1 5 : 3 複合材料、シリカ/ジスアゾイエロー複合材料、シリカ/キナクリドン P R 1 2 2 複合材料等が 1 次平均粒径が小さく、好適に用いることができる。

【 0 0 1 8 】

例えば、20 nm の 1 次粒子径を持つ無機顔料粒子を等量の有機顔料で被覆した場合、この顔料の 1 次粒子径は 25 nm 程度になる。これに適当な分散剤をもちいて 1 次粒子まで分散できれば、分散粒子径が 25 nm の非常に微細な顔料分散インクを作製することができる。ところが、この複合顔料は表面の有機顔料のみが分散に寄与するだけでなく、厚さ約 2.5 nm の有機顔料の薄層を通して中心にある無機顔料の性質も現れてくるため、両者を同時に分散安定化できる分散剤の選択は非常に困難である。しかし、この点を鋭意検討の末、無機有機複合顔料を安定に分散するためには、アニオン系界面活性剤が適しており、特に下記一般式 (1) で表される化合物、あるいはアルカリ金属、アンモニウム、ホスホニウム、又はアルカノールアミンで中和されたポリカルボン酸塩を用いれば、無機有機複合顔料を 1 次粒子近くまで安定に分散することが可能であることを見出した。



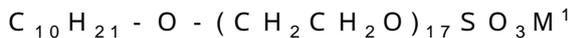
R¹: 炭素数 5 ~ 15 の分岐してもよいアルキル基

j: 10 ~ 20 の整数

M¹: アルカリ金属、アンモニウム、ホスホニウム、又はアルカノールアミン

【 0 0 1 9 】

アニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ラウリル酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート塩、オレイン酸塩、ポリカルボン酸及びその塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、マレイン酸ジアルキルエステルスルホン酸及びその塩などが挙げられる。また、上記一般式 (1) で表される化合物の特に有用な具体例としては、



M¹: NH₄又は Na

が挙げられ、上記ポリカルボン酸塩のなかで特に有用なものとしては、スチレン/マレイン酸共重合物の変性物 (例えば、商品名: フローレン T G - 7 5 0 W 、 共栄社化学 (株)) が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

水系媒体中に上記分散剤を溶解させ、次に上記の無機顔料粒子を有機顔料で包含した色材を加えて十分に湿潤させた後、ホモジナイザーによる高速攪拌、ビーズミルやボールミルのようなボールを用いた混練分散機、ロールミルのような剪断力を用いた混練分散機、超音波分散機等を用いる方法で分散体を作製することができる。ただし、このような混練分散工程の後には粗大粒子が含まれていることが多く、インクジェットノズルや供給経路の目詰まりの原因となるため、フィルターや遠心分離器を用いて粒径 1 μm 以上の粒子を除去する必要がある。

【 0 0 2 1 】

本発明の好ましい態様によれば、顔料色材に対して分散剤は 1 ~ 100 重量% の比率範囲で使用することが好ましく、より好ましくは 10 ~ 50 重量% である。分散剤量が少ないと十分に顔料を微細化することができず、分散剤が多すぎると顔料に吸着していない過剰成分がインク物性に影響を与え、画像滲みや、耐水性、耐擦性の劣化を招くことになる。また、本発明の好ましい色材微粒子の体積平均粒径はインク中において 5 ~ 100 nm が好ましく、より好ましくは 10 ~ 80 nm である。インク中の分散微粒子の含有量は顔料と分散剤を合わせた固形分で 2 ~ 20 重量% 程度が好ましく、より好ましくは 4 ~ 15 重量% である。

【 0 0 2 2 】

さらに、本発明のインクの印字物は、有機顔料やカーボンブラック等の色材が有機顔料やカーボンブラック単独のインクに比べ半分程度しか含有されていないのに、70 ~ 90 % 近い着色力を示すため、インク中の顔料濃度を 11 ~ 43 % 程増やすことで、有機顔料やカーボンブラック単独のインクと遜色のない画像濃度を持つ印字物を得ることができる。

10

20

30

40

50

また、カラー印字物においては、本発明の複合顔料を用いることで色の明るさ（明度）や鮮やかさ（彩度）を増大する効果があり、特にインクジェット用の記録媒体として写真画像の印字に用いられる光沢紙では、その効果が強く得られ、染料インクによる印字物と比較しても遜色のない鮮やかな画像が得られる。

【0023】

本発明のインク組成物は、水を液媒体として使用するものであるが、インクの乾燥を防止するため、また、分散安定性を向上するため等の目的で、下記の湿潤剤及び水溶性有機溶媒を使用してもよい。これら湿潤剤及び水溶性有機溶媒は複数混合して使用してもよい。

【0024】

湿潤剤と水溶性有機溶媒の具体例としては、例えば以下のものが挙げられる。

グリセリン、1,3-ブタンジオール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ヘキシレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-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；

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、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、 ϵ -カプロラクタム、 ϵ -ブチロラクトン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、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、炭酸エチレン等である。

【0025】

これら有機溶媒の中でも、特にジエチレングリコール、チオジエタノール、ポリエチレングリコール200~600、トリエチレングリコール、グリセロール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリオール、ペトリオール、1,5-ペンタンジオール、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンが好ましい。これらは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。

【0026】

その他の湿潤剤としては、糖を含有してなるのが好ましい。糖類の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類及び四糖類を含む）及び多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、マルトース、セロピオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオースなどがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、 α -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。

【0027】

また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ （ここで $n = 2 \sim 5$ の整数を表す。）で表される。）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ酸などがあげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチール、ソルビットなどがあげられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 8 】

特に、本発明においては湿潤剤として、グリセリン、1,3-ブタンジオール、トリエチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、プロピレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、及びトリメチロールエタンを用いることで、保存安定性、及び吐出安定性に優れたインクを作製することが可能である。

【 0 0 2 9 】

顔料と湿潤剤の比は、ヘッドからのインク吐出安定性に非常に影響がある。顔料固形分が高いのに湿潤剤の配合量が少ないとノズルのインクメニスカス付近の水分蒸発が進み吐出不良をもたらす。

10

【 0 0 3 0 】

湿潤剤の配合量は10～50wt%が好ましい。湿潤剤と、分散剤を含めた顔料粒子固形分の比は0.67～12.5が好ましく、より好ましくは1.0～6.0であり、最も好ましくは2.0～4.0の範囲である。この範囲にあるインクは、乾燥性や保存試験や信頼性試験が非常に良好である。

【 0 0 3 1 】

さらに、インクに浸透剤を添加することで、表面張力が低下し、紙等の記録媒体にインク滴が着弾した後の記録媒体中への浸透が速くなるため、フェザリングやカラーブリードを軽減することができる。本発明の適正な表面張力の範囲としては35mN/m以下である。浸透剤としては、一般的にアニオン系界面活性剤又はノニオン系界面活性剤が用いられ、色材の種類や湿潤剤、水溶性有機溶剤の組合せによって、分散安定性を損なわない界面活性剤を選択する。

20

【 0 0 3 2 】

アニオン系界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ラウリル酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートの塩などが挙げられる。

ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオール、グリコールエーテル、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エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、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アルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、アセチレングリコールなどが挙げられる。

30

アセチレングリコール系の界面活性剤としては、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオール、3,5-ジメチル-1-ヘキシシン-3-オールなどのアセチレングリコール系（例えばエアプロダクツ社（米国）のサーフィノール104、82、465、485あるいはTGなど）をもちいることができるが、特にサーフィノール465、104やTGが良好な印字品質を示す。

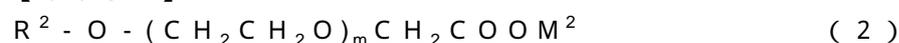
上記界面活性剤は、単独又は二種以上を混合して用いることができる。

【 0 0 3 3 】

特に、本発明においては、浸透剤として炭素数8以上で11以下のポリオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、又は、下記一般式(2)～(7)の界面活性剤を用いることでより良好な印字品質を得ることができる。

40

【 0 0 3 4 】



R² : 炭素数6～14の分岐してもよいアルキル基

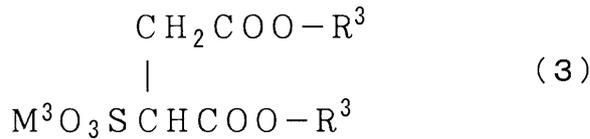
m : 3～12の整数

M² : アルカリ金属、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウム、又はアルカノールアミン

【 0 0 3 5 】

50

【化1】



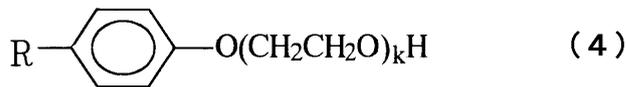
R³ : 炭素数 5 ~ 16 の分岐したアルキル基

M³ : アルカリ金属、第 4 級アンモニウム、第 4 級ホスホニウム、又はアルカノールアミン

【0036】

10

【化2】



R : 分岐しても良い炭素数 6 ~ 14 の炭素鎖

k : 5 ~ 20 の整数

【0037】



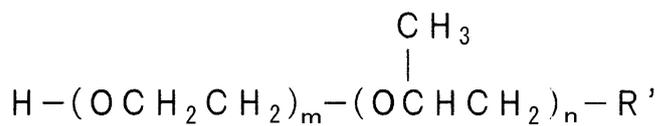
R⁵ : 分岐しても良い炭素数 6 ~ 14 の炭素鎖

l : 5 ~ 20 の整数

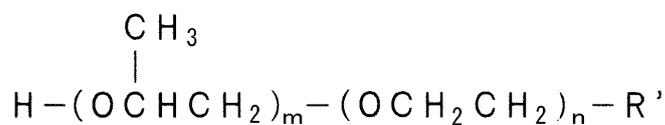
20

【0038】

【化3】



あるいは



(6)

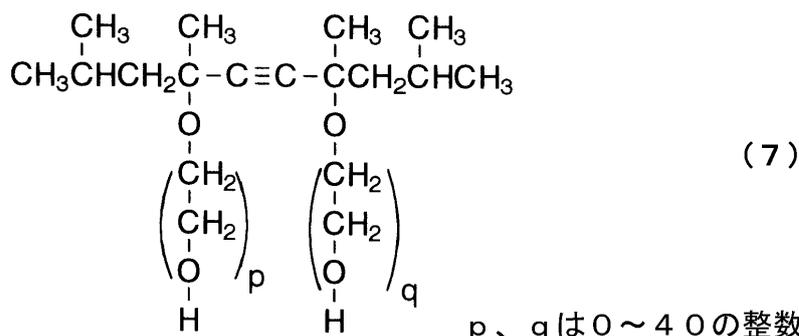
30

R' : 炭素数 6 ~ 14 の炭素鎖

m、n : 0 ~ 20 の整数

【0039】

【化4】



40

【0040】

本発明のインクには上記色材粒子、溶媒、分散剤の他に従来より知られている添加剤を加

50

えることができる。

例えば、防腐防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、2 - ピリジンチオール - 1 - オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム等が本発明に使用できる。

【0041】

pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響をおよぼさずにpHを7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、水酸化カリウム等のアルカリ金属元素の水酸化物、水酸化アンモニウム、第4級アンモニウム水酸化物、第4級ホスホニウム水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩等が挙げられる。

10

【0042】

キレート試薬としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、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。

【0043】

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。

【0044】

その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ができる。

20

【0045】

本発明のインク組成物を収容したインクカートリッジ及びインクカートリッジを具備するインクジェット記録装置について、添付図面を参照して説明するが、以下は構成例のひとつに過ぎず、本発明になんら限定を加えるものではない。

【0046】

図1は本発明のインク組成物を収容した記録液収容部を備えたインクカートリッジを搭載するシリアル型インクジェット記録装置の機構部の概略正面図である。

このインクジェット記録装置の機構部は、両側の側板1、2間に主支持ガイドロッド3及び従支持ガイドロッド4を略水平な位置関係で横架し、これらの主支持ガイドロッド3及び従支持ガイドロッド4でキャリッジユニット5を主走査方向に摺動自在に支持している。キャリッジユニット5には、それぞれイエロー(Y)インク、マゼンタ(M)インク、シアン(C)インク、ブラック(Bk)インクをそれぞれ吐出する4個のヘッド6を、その吐出面(ノズル面)6aを下方に向けて搭載し、またキャリッジユニット5のヘッド6の上側には4個のヘッド6に各々インクを供給するための各色のインク供給体である4個のインクカートリッジ7Y、7M、7C、7Bkを交換可能に搭載している。

30

【0047】

そして、キャリッジユニット5は主走査モータ8で回転される駆動プーリ(駆動タイミングプーリ)9と従動プーリ(アイドルプーリ)10との間に張装したタイミングベルト11に連結して、主走査モータ8を駆動制御することによってキャリッジ5、即ち4個のヘッド6を主走査方向に移動するようにしている。

40

【0048】

また、側板1、2をつなぐ底板12上にサブフレーム13、14を立設し、このサブフレーム13、14間に用紙16を主走査方向と直交する副走査方向に送るための搬送ローラ15を回転自在に保持している。そして、サブフレーム14側方に副走査モータ17を配設し、この副走査モータ17の回転を搬送ローラ15に伝達するために、副走査モータ17の回転軸に固定したギヤ18と搬送ローラ15の軸に固定したギヤ19とを備えている。

【0049】

さらに、側板1とサブフレーム13との間には、ヘッド6の信頼性維持回復機構(以下、

50

「サブシステム」という。) 21を配置している。サブシステム21は、各ヘッド6の吐出面をキャッピングする4個のキャップ手段22をホルダ23で保持し、このホルダ23をリンク部材24で揺動可能に保持して、キャリッジユニット5の主走査方向の移動でホルダ23に設けた係合部25にキャリッジユニット5が当接することで、キャリッジユニット5の移動に従ってホルダ23がリフトアップしてキャップ手段22でインクジェットヘッド6の吐出面6aをキャッピングし、キャリッジユニット5が印写領域側へ移動することで、キャリッジユニット5の移動に従ってホルダ23がリフトダウンしてキャップ手段22がインクジェットヘッド6の吐出面6aから離れるようにしている。

【0050】

なお、キャップ手段22は、それぞれ吸引チューブ26を介して吸引ポンプ27に接続すると共に、大気開放口を形成して、大気開放チューブ及び大気開放バルブを介して大気に連通している。また、吸引ポンプ27は吸引した廃液を、ドレインチューブ等を介して図示しない廃液貯留槽に排出する。

10

【0051】

さらに、ホルダ23の側方には、インクジェットヘッド6の吐出面6aをワイピングする繊維部材、発泡部材或いはゴム等の弾性部材からなるワイピング手段であるワイパブレード28をブレードアーム29に取付け、このブレードアーム29は揺動可能に軸支し、図示しない駆動手段で回動されるカム的回転によって揺動させるようにしている。

【0052】

次に、インクカートリッジ7について図2、図3を参照して説明する。ここで、図2は記録装置に装填する前のインクカートリッジの外観斜視図、図3はインクカートリッジの正断面図である。

20

インクカートリッジ7は、図3に示すように、カートリッジ本体41内に所要の色のインクを吸収させたインク吸収体42を収容してなる。カートリッジ本体41は、上部に広い開口を有するケース43の上部開口に上蓋部材44を接着又は溶着して形成したものであり、例えば樹脂成型品からなる。また、インク吸収体42は、ウレタンフォーム体等の多孔質体からなり、カートリッジ本体41内に圧縮して挿入した後、インクを吸収させている。

【0053】

カートリッジ本体41のケース43底部には記録ヘッド6へインクを供給するためのインク供給口45を形成し、このインク供給口45内周面にはシールリング46を嵌着している。また、上蓋部材44には大気開放口47を形成している。

30

そして、カートリッジ本体41には、装填前の状態で、インク供給口45を塞ぐとともに装填時や輸送時などのカートリッジ取扱い時、或いは真空包装時による幅広側壁に係る圧力でケース43が圧縮変形されて内部のインクが漏洩することを防止するため、キャップ部材50を装着している。

【0054】

また、大気開放口47は、図2に示すように、酸素透過率が $100\text{ml}/\text{m}^2$ 以上のフィルム状シール部材55を上蓋部材44に貼着してシールしている。このシール部材55は大気開放口47と共にその周囲に形成した複数本の溝48をもシールする大きさにしている。このように大気開放口47を酸素透過率が $100\text{ml}/\text{m}^2$ 以上のシール部材55でシールすることで、インクカートリッジ7を透気性のないアルミラミネートフィルム等の包装部材を用いて減圧状態で包装することにより、インク充填時やインク吸収体42とカートリッジ本体41との間に生じる空間A(図3参照)にある大気のためにインク中に気体が溶存したときでも、シール部材55を介してインク中の空気が真空度の高いカートリッジ本体41外の包装部材との間の空間に排出され、インクの脱気度が向上する。

40

【0055】

また、図4には、本発明のインク組成物を収容したインク収容部と、インク滴を吐出させるためのヘッド部を備えたインクカートリッジの構成例を示し、説明する。

【0056】

50

すなわち、記録ユニット30は、シリアルタイプのものであり、インクジェットヘッド6と、このインクジェットヘッド6に供給されるインクを収容するインクタンク41と、このインクタンク41内を密閉する蓋部材とで主要部が構成される。インクジェットヘッド6には、記録液を吐出するための多数のノズル32が形成されている。インクはインクタンク41から、図示しないインク供給管を介して、やはり図示しない共通液室へと導かれ、電極31より入力される記録装置本体からの電気信号に応じて、ノズル32より吐出される。このようなタイプの記録ユニットは、構成上、安価に製造できるタイプのヘッド、いわゆるサーマル方式、バブル方式と呼ばれる、熱エネルギーを駆動の動力源とするヘッドに適した構造である。また、本発明のインク組成物は、熱エネルギーを作用させてインク吐出を行なう記録方法のみならず、力学的エネルギーを作用させてインク吐出を行なう記録方法においても適している。

10

【0057】

ここでは、前述のようなシリアル型インクジェット記録装置を説明したが、本発明のインク組成物は、ノズルを千鳥など任意の配列で、目的とする画像の解像度と同じか数分の1程度の密度に集積し、記録媒体の幅以上に配列させた、いわゆるラインヘッドを有する記録装置に適用することも可能である。

【0058】

また、ここでいう記録装置とは、PCやデジタルカメラ用の出力プリンタのみならず、ファックスやスキャナ、電話などと組み合わせた複合的な機能を有する装置であっても構わない。

20

【0059】

以下、実施例、参考例、比較例によって本発明をさらに具体的に説明する。

参考例1

<ミルベース処方>

シリカ/カーボンブラック複合顔料(戸田工業(株)、1次粒子径18nm)
13重量部

ジアルキルスルホコハク酸エステルNa塩(アニオン系界面活性剤)
(アデカコールEC-4500、旭電化工業(株)) 7重量部

イオン交換水 80重量部

<インク処方>

ミルベース 100重量部

グリセリン 15重量部

ジエチレングリコール 25重量部

2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール 3重量部

下記式で表される界面活性剤 3重量部



プロキセルLV(防腐防黴剤) 0.2重量部

イオン交換水 54重量部

30

【0060】

ジアルキルスルホコハク酸エステルNa塩をイオン交換水に溶解し、上記顔料を混合して十分に湿潤したところで、混練装置としてダイノームルKDLA型(WAB製)に0.5mmジルコニアビーズを充填し、2000rpmで3時間混練を行なってミルベースを得た。

40

次に、グリセリン、ジエチレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、上記式で表される界面活性剤、プロキセルLVをイオン交換水に溶解してビキルを作製し、ミルベースと混合した後、1μmのテフロン(登録商標)製フィルターでろ過することで、インクジェット用ブラックインクを得た。

【0061】

参考例2

<ミルベース処方>

50

シリカ/フタロシアニンPB15:3複合顔料		
(戸田工業(株)、1次粒子径16nm)	13重量部	
アルキルベンゼンスルホン酸Na塩(アニオン系界面活性剤)		
(ネオペレックスNo.25、花王(株))	7重量部	
イオン交換水	80重量部	
<インク処方>		
ミルベース	100重量部	
グリセリン	10重量部	
1,6-ヘキサンジオール	30重量部	
2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	4重量部	10
下記式で表される界面活性剤	2重量部	
$C_{13}H_{27}-(OCH_2CH_2)_8OH$		
プロキセルLV(防腐防黴剤)	0.2重量部	
イオン交換水	54重量部	
上記ミルベース処方を用いて、 <u>参考例1</u> と同様の方法でミルベースを作製し、次に、グリセリン、1,6-ヘキサンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、上記式で表される界面活性剤、プロキセルLVをイオン交換水に溶解してビヒクルを作製し、ミルベースと混合した後、1 μ mのテフロン(登録商標)製フィルターでろ過することで、インクジェット用シアンインクを得た。		
【0062】		20
実施例1		
<ミルベース処方>		
シリカ/ジスアゾイエロー複合顔料(戸田工業(株)、1次粒子径17nm)	13重量部	
下記式で表されるアニオン系界面活性剤	3重量部	
$C_{10}H_{21}-O-(CH_2CH_2O)_{17}SO_3NH_4$		
イオン交換水	80重量部	
<インク処方>		
ミルベース	100重量部	
グリセリン	10重量部	30
1,3-ブタンジオール	30重量部	
2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	4重量部	
上記一般式(7)記載のアセチレン系界面活性剤(p+q=10)		
(サーフィノール465、日信化学(株))	4重量部	
プロキセルLV(防腐防黴剤)	0.2重量部	
イオン交換水	54重量部	
上記ミルベース処方を用いて、 <u>参考例1</u> と同様の方法でミルベースを作製し、次に、グリセリン、1,3-ブタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、上記一般式(7)で表される界面活性剤、プロキセルLVをイオン交換水に溶解してビヒクルを作製し、ミルベースと混合した後、1 μ mのテフロン(登録商標)製フィルターでろ過することで、インクジェット用イエローインクを得た。		40
【0063】		
参考例3		
<ミルベース処方>		
シリカ/キナクリドンPR122複合顔料		
(戸田工業(株)、1次粒子径16nm)	13重量部	
ポリカルボン酸Na塩(スチレン/マレイン酸共重合物の変性物)		
(アニオン系界面活性剤)(フローレントG-750、共栄社化学(株))	7重量部	
イオン交換水	80重量部	50

上記ミルベース処方を用いて、参考例 1と同様の方法でミルベースを作製し、参考例 2と同様のインク処方と方法を用いて、インクジェット用マゼンタインクを得た。

【0064】

比較例 1

<ミルベース処方>

シリカ/キナクリドン P R 1 2 2 複合顔料

(戸田工業(株)、1次粒子径16nm)

13重量部

ノニルフェノールエチレンオキサイド付加物(ノニオン系界面活性剤)

7重量部

イオン交換水

80重量部

10

上記ミルベース処方を用いて、参考例 1と同様の方法でミルベースを作製し、参考例 2と同様のインク処方と方法を用いて、インクジェット用マゼンタインクを得た。

【0065】

比較例 2

<ミルベース処方>

フタロシアニン P B 1 5 : 3

(大日精化工業(株)、ECB-301)

13重量部

アルキルベンゼンスルホン酸Na塩(アニオン系界面活性剤)

(ネオペレックスNo.25、花王(株))

7重量部

イオン交換水

80重量部

20

上記ミルベース処方を用いて、参考例 1と同様の方法でミルベースを作製し、参考例 2と同様のインク処方と方法を用いて、インクジェット用シアンインクを得た。

【0066】

比較例 3

<インク処方>

Acid Red 52(水溶性染料)

3重量部

グリセリン

5重量部

ジエチレングリコール

15重量部

2-エチル-1,3-ヘキサンジオール

1重量部

上記一般式(7)に記載のアセチレン系界面活性剤(p+q=10)

(サーフィノール465、日信化学(株))

2重量部

デヒドロ酢酸ナトリウム

0.2重量部

イオン交換水

74重量部

30

上記インク処方の組成物を攪拌溶解した後、pHが10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0.20μmのテフロン(登録商標)フィルターにて濾過しインクジェット用マゼンタインクを得た。

【0067】

得られた実施例、参考例及び比較例のインクを用い、評価を行なった。評価項目、評価方法を以下に記載し、結果を表1に示す。

(1)径測定

40

実施例、参考例及び比較例における、インクジェット用インクの色材粒子の体積平均粒径を、マイクロトラックUPAを用いて測定した。

【0068】

(2)表面張力測定

実施例、参考例及び比較例における、インクジェット用インクの表面張力を、協和界面科学製CBVP-Z型を用いて測定した。

【0069】

(3)吐出安定性評価

実施例、参考例及び比較例における、インクジェット用インクを、力学的エネルギー作用させてインクの吐出を行なうリコー製インクジェットプリンターIPSiO Jet 3

50

00に充填し、プリンター動作中にキャップ、クリーニング等を行わない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(秒)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をもって、その信頼性を以下の評価基準で判定した。

< 評価基準 >

- : 600秒以上
- : 120秒以上、600秒未満
- : 30秒以上、120秒未満
- x: 30秒未満

【0070】

(4) 明度測定

実施例、参考例及び比較例における、インクジェット用インクを、リコー製インクジェットプリンターIPSiO Jet300に充填し、ワンパスでベタを印字した。印刷試験用紙は下記の普通紙と光沢紙を使用して印字乾燥後、明度を反射型カラー分光測色濃度計(X-Rite社製)で測定した。標準色(Japan color ver.2)の明度の値(イエロー:87.27、マゼンタ:44.69、シアン:51.36)に対して、測定した明度の値の比率を算出し、下の評価基準にしたがって評価した。

< 印刷試験用紙 >

- 普通紙:マイペーパー(株式会社NBSリコー製)
- 光沢紙:MC光沢紙(エプソン)

< 評価基準 >

- : 1.0以上
- : 0.8以上 1.0未満
- : 0.6以上 0.8未満
- x: 0.6未満

【0071】

(5) 耐光性評価

明度測定と同様の方法で作製した画像サンプルを、アトラス製ウェザオメータCi35AWを用いて、70%RH、50%RH、ブラックパネル温度89℃環境にて、屋外太陽光近似のキセノン放射照度0.35W/m²(340nm)で24時間照射し、前後の退色、色変化を以下の評価基準で判定した。

< 評価基準 >

- : ほとんど変化がないもの
- : 変化の少ないもの
- : 変化は認められるが許容できるもの
- x: 退色、色変化の大きいもの

【0072】

【表1】

10

20

30

表 1.

	色材種類	体積平均 粒径(nm)	表面張力 (mN/m)	吐出 安定性	明度 普通紙	明度 光沢紙	耐光性
参考例 1	シカ/カーボン複合	98	31.7	○	—	—	◎
参考例 2	シカ/シア複合	78	30.7	○	○	○	◎
実施例 1	シカ/印複合	19	29.4	◎	◎	◎	○
参考例 3	シカ/ゼンソ複合	28	30.9	◎	◎	◎	◎
比較例 1	シカ/ゼンソ複合	188	31.2	×	○	○	◎
比較例 2	シア有機顔料	131	31.0	△	○	×	◎
比較例 3	ゼンソ染料	—	29.1	◎	◎	○	×

10

【0073】

表 1 の結果から、本発明によるインクジェット用インク組成物の色材粒子の分散粒子径はすべて 100 nm 以下であり、上記一般式 (1) で表されるアニオン系界面活性剤又は特定のポリカルボン酸塩を分散剤として用いることで、さらに 1 次粒子に近い状態まで微分散することが可能となり、吐出安定性も高いことがわかる。さらに、有機顔料インクに

20

【0074】

【発明の効果】

本発明のインク組成物を用いることで分散粒子を極めて微細に安定化することができるため、吐出安定性に優れたインクジェット用インク、それを用いた記録方法及び記録物を提供することが可能となる。

さらに、本発明のインク組成物を用いることで顔料分散インク特有の耐光性に優れた特性を損なうことがなく、染料インクに匹敵する色調に優れたインクジェット用インク、それを用いた記録方法及び記録物を提供することが可能となる。

30

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明を適用したインク組成物を収容するインクカートリッジを搭載するシリアル型インクジェット記録装置の構成例を示す概略正面図である。

【図 2】記録装置に装填する前のインクカートリッジの外観斜視図である。

【図 3】インクカートリッジの正断面図である。

【図 4】記録ヘッドと一体化されたインクカートリッジの外観斜視図である。

【符号の説明】

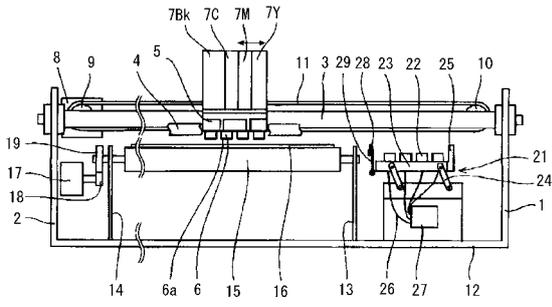
- 1、2 側板
- 3 主支持ガイドロッド
- 4 従支持ガイドロッド
- 5 キャリッジユニット
- 6 インクジェットヘッド
- 6 a 吐出面
- 7、7 Y、7 M、7 C、7 B k インクカートリッジ
- 8 主走査モータ
- 9 駆動プーリ
- 10 従動プーリ
- 11 タイミングベルト
- 12 底板
- 13、14 サブフレーム

40

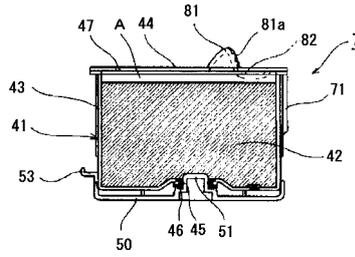
50

1 5	搬送ローラ	
1 6	用紙	
1 7	副走査モータ	
1 8、1 9	ギア	
2 1	サブシステム	
2 2	キャップ手段	
2 3	ホルダ	
2 4	リンク部材	
2 5	係合部	
2 6	吸引チューブ	10
2 7	吸引ポンプ	
2 8	ワイパーブレード	
2 9	ブレードアーム	
3 0	記録ユニット	
3 1	電極	
3 2	ノズル	
4 1	カートリッジ本体（インクタンク）	
4 2	インク吸収体	
4 3	ケース	
4 4	上蓋部材	20
4 5	インク供給口	
4 6	シールリング	
4 7	大気開放口	
4 8	溝	
5 0	キャップ部材	
5 5	フィルム状シール部材	
A	空間	

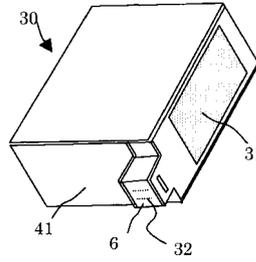
【図1】



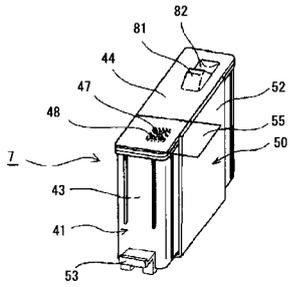
【図3】



【図4】



【図2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-081372(JP,A)
特開平11-181329(JP,A)
特開2003-049097(JP,A)
特開2003-327866(JP,A)
特開2003-055591(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D 11/00-11/14