

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4996018号
(P4996018)

(45) 発行日 平成24年8月8日 (2012. 8. 8)

(24) 登録日 平成24年5月18日 (2012. 5. 18)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 D 11/00 (2006. 01)

C O 9 D 11/00

B 4 1 J 2/01 (2006. 01)

B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y

B 4 1 M 5/00 (2006. 01)

B 4 1 M 5/00 E

C O 9 C 1/56 (2006. 01)

C O 9 C 1/56

C O 9 C 3/06 (2006. 01)

C O 9 C 3/06

請求項の数 12 (全 23 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|--------------|------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2001-188703 (P2001-188703) | (73) 特許権者 | 000001007 |
| (22) 出願日 | 平成13年6月21日 (2001. 6. 21) | | キヤノン株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2002-88289 (P2002-88289A) | | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 |
| (43) 公開日 | 平成14年3月27日 (2002. 3. 27) | (74) 代理人 | 100123788 |
| 審査請求日 | 平成20年6月20日 (2008. 6. 20) | | 弁理士 宮崎 昭夫 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2000-187018 (P2000-187018) | (74) 代理人 | 100127454 |
| (32) 優先日 | 平成12年6月21日 (2000. 6. 21) | | 弁理士 緒方 雅昭 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国 (JP) | (74) 代理人 | 100106297 |
| | | | 弁理士 伊藤 克博 |
| | | (74) 代理人 | 100106138 |
| | | | 弁理士 石橋 政幸 |
| | | (72) 発明者 | 毛利 明広 |
| | | | 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ |
| | | | ヤノン株式会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク、インクジェット記録方法、インクカートリッジ、記録ユニット及びインクジェット記録装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

色材として第 1 の顔料及び第 2 の顔料を水性媒体中に分散状態で含むインクであって、
該第 1 の顔料が少なくとも 1 つのアニオン性の基が直接もしくは他の原子団を介して該
第 1 の顔料の表面に結合されている自己分散型の顔料もしくは少なくとも 1 つのカチオン
性の基が直接もしくは他の原子団を介して該第 1 の顔料の表面に結合されている自己分散
型の顔料であり、

該第 2 の顔料が高分子分散剤によって該水性媒体に分散させることのできる顔料であり、

該インクは更に該第 1 の顔料の表面に結合されている基と同極性の高分子分散剤及びノ
ニオン性の高分子分散剤の少なくとも一方を含み、

該インク粒径 x の分布関数において極値を一つ有し、且つ極値でのインク粒径が 5 0 ~
3 0 0 n m であり、

前記第 1 の顔料を前記第 2 の顔料よりも多く含み、
該インクが更に該第 1 の顔料の表面に結合されている基と同極性の染料を含んでいるこ
とを特徴とするインク。

【請求項 2】

前記顔料の表面に結合しているアニオン性基が、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-PO_3HM$
及び $-PO_3M_2$ からなる群から選択される少なくとも 1 つのアニオン性基であり、式中の
M は水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わす請求項 1 に記

載のインク。

【請求項 3】

前記他の原子団は、炭素数 1 ~ 12 の置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換のフェニレン基、または置換もしくは未置換のナフチレン基である請求項 1 または 2 に記載のインク。

【請求項 4】

前記第 1 の顔料の 80 % 以上が、50 ~ 300 nm の粒径である請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のインク。

【請求項 5】

前記第 1 の顔料の 80 % 以上が、100 ~ 250 nm の粒径である請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のインク。

【請求項 6】

前記第 2 の顔料がその表面に高分子分散剤を吸着することにより分散されている請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のインク。

【請求項 7】

前記第 1 及び第 2 の顔料の少なくとも一方は、カーボンブラックであることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載のインク。

【請求項 8】

該インクがインクジェット用である請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載のインク。

【請求項 9】

請求項 8 に記載のインクを収容しているインク収容部を具備していることを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項 10】

請求項 8 に記載のインクを収容しているインク収容部、及び該インクを吐出するインクジェットヘッドを具備していることを特徴とする記録ユニット。

【請求項 11】

請求項 8 に記載のインクを収容しているインク収容部と、該インクを吐出する記録ヘッドとを備えていることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項 12】

請求項 8 に記載のインクをインクジェット法で吐出させる工程を有することを特徴とするインクジェット記録方法。

【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、特にインクジェット方式のプリントで用いられるインクに関するものである。本発明は、紙や布、革、不織布、OHP 用紙等の各種の記録媒体に記録し得る機器の全て、例えば、インクジェット記録方式を適用した、プリンタ、複写機、ファクシミリ等の事務機器等に適用可能である。また本発明は、インクカートリッジ、記録ユニット、インクジェット記録装置並びにインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェットプリント方式は、低騒音で低ランニングコストであり、高速プリントが可能で装置の小型化が容易であり、更にカラー化が容易である等の種々の利点を有し、プリンタや複写機等において広く利用されている方式である。このようなプリンタ等では、一般に、吐出特性、定着性等のプリント特性やプリント画像のにじみや光学反射濃度、発色性等のプリント品位などの観点から用いるインクが選択される。

【0003】

インクジェットに適宜使用されるインクは、その含有する色材により、染料インクまたは顔料インクの二種類に大別されることは広く知られたところである。このうち顔料インクは、染料インクに比べて耐水性、耐光性に優れ、また鮮明な文字品位を可能とする等の利

10

20

30

40

50

点を有している。

【 0 0 0 4 】

顔料インクに含まれる顔料は、通常高分子分散剤等の分散剤を用いてインク中に安定に分散させられている。具体的な作用としては、高分子分散剤に顔料粒子を吸着させ、主に高分子分散剤の電氣的反発力等を利用し、顔料粒子の凝集をもたらす顔料粒子間に作用する分子間力に打ち勝たせて、インク中に安定に分散させているものである。従って、インク中には顔料の量に応じて高分子分散剤を添加する必要がある。

【 0 0 0 5 】

このようなインクを普通紙上にインクジェット記録法を用いて印字を行うと、水分等のインク溶媒の紙への浸透、及び空気中への蒸発により顔料同士が凝集する。この際、紙上での挙動としては高分子分散剤の量が多い程凝集力が強くなる。その為、プリント媒体上に形成されるインクドットの径は通常用いられているインクジェット用染料インクに比べ小さく、また紙に衝突した際の歪んだ形状に近いままのドット形状となる。よって画像を形成するのに十分な記録濃度を有し、かつ白すじ等の発生がないような記録に必要なドット径のインクドットを得る為には、インクジェットヘッドからのインクの吐出体積を大き目に調整する必要がある。しかし、これは高分子分散剤が吸着した顔料粒子の凝集力が強いことによる紙中への浸透性の低下と相まって、インクのプリント媒体への定着の遅延を招き、或いは記録画像の耐擦過性を低下させることがあった。

【 0 0 0 6 】

ドット径の拡大、定着性の向上を図る為にインクのプリント媒体への浸透性の向上を目的としてインクに浸透剤を含有させることも考えられている。しかし、この方法はドット形状の劣化（いわゆるフェザリング等のドット周囲形状の劣化）、紙の裏面へのインクの浸透（いわゆる裏抜け）等を高品位な記録画像を目指すうえでは好ましくない現象を併発する場合がある。また、色材がプリント媒体内部に浸透してしまう為、ドット径は比較的大きくなってもインクドットの光学濃度はあまり高くない場合が多い。

【 0 0 0 7 】

更に自己分散型顔料を用いたインクが提案されており、このインクは、前記した分散剤によって分散させられた顔料を含むインクに比べて紙上での顔料の凝集力が弱い為か、ドット径の拡大を図ることができるが、未だ十分とはいえない。

【 0 0 0 8 】

この様に記録画像の品位を左右する様々な要素、例えばインクの定着性、インクドット径の拡大、インクドット内での濃度の均一性、インクドット自体の高い光学濃度等を高いレベルで満たし、なおかつインクとしての安定性、特にインクジェット用インクとして安定に吐出させられるような特性をも満足するようなインクそしてプリント方法は、より一層の向上を目指して未だ研究の途上にある。

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

そして本発明者らは、より一層のインクジェット記録画像の高品質化を目指した研究の過程において、自己分散型顔料と高分子分散剤によって分散させることのできる顔料と高分子分散剤とを混合してなるインクが、画像の高画質化に求められる様々な要素を非常に高いレベルで満足し、且つインクの安定性にも優れていることを見出した。

【 0 0 1 0 】

即ち、記録ヘッドから吐出される迄の形態におけるインクとしては、自己分散型顔料（第1の顔料）が、高分子分散剤によって水性媒体に分散させることのできる顔料（第2の顔料）の分散剤として働く為か、インク全体としての高分子分散剤が少なくなってもインク中の顔料の分散状態を安定して維持することができた。一方、このインクを用いて紙に印字した場合、そのドット径は、第2の顔料及びそれを分散させる高分子分散剤を含むインクや、第1の顔料のみを含むインクによるドット径と比較して大きく、しかも均一に紙面に拡散し、光学濃度（O.D.）も高く、定着性も比較的速くなった。

【 0 0 1 1 】

このような現象が観察される理由は明らかでないが、以下のようなメカニズムによるものと推測される。即ち、高分子分散剤が吸着した第2の顔料と第1の顔料とはインク中においては電氣的に反発し、少なくとも高分子分散型顔料のみのインクに比べて顔料の凝集力が弱くなっている。このようなインクが紙面に印字されると、第2の顔料には高分子分散剤が吸着しているため、インク中の色材は紙の厚み方向には浸透し難い。一方、紙面（横）方向に対しては、第2の顔料と高分子分散剤とを含むインクの場合はインクの溶媒の紙への浸透、蒸発による水分の減少と共に急激に高分子同士が絡み合って、或いは、高分子が顔料間に架橋することによって、顔料が強く凝集してしまうのに対し、本態様のインクは、第1の顔料が混在していることによって上記高分子の絡み合い、又は架橋を防止或いは抑制し、また第1の顔料と高分子分散剤との反発によってインク中の顔料同士の強力な分子間力が緩和され、その結果としてインクが紙面の横方向に拡散し易くなっており、しかもその拡散は緩和されているものの顔料同士の凝集力の影響を受けているために無秩序な拡散とはなっていないものと考えられる。これが少ない吐出量での大きなドット径及びドットの真円性の確保及び複数のドットが連なった場合のなじみ性、即ち良好なスミージング性となって現れると考えられる。そしてこの紙面上での現象は、該インクのブリストウ法における $K a$ 値が $1 \text{ ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ 未満、即ちプリント媒体に対して比較的浸透性を低く設計した場合には特に顕著となり、高画質化には有利に働く。

【0012】

本態様のインクは、上述したようにインクタンク中における分散安定性という点で良好であり、また印字特性としてもやはり上述したようにドット径が大きく、O.D.が高く、耐擦過性が良好で、ドットの真円性が良好である等の大きな効果を持つ。

【0013】

本発明者らは、この態様のインクの優れた能力に着目して、更なる検討を重ね、その結果として、インクジェット吐出性の安定性を改善し、また記録画像の高画質化を図ることのできるインク組成を見出すに至った。

【0014】

そこで、本発明の目的は、エリアファクターが大きく、画像濃度の高い画像を安定して記録することのできるインクを提供することにある。

【0015】

また、本発明は、高品位な画像を安定して形成することのできるインクジェット記録方法を提供することにある。

【0016】

更に、本発明は、高品位な画像の安定した記録を可能とするインクジェット記録装置と、それに用いることのできるインクカートリッジ及び記録ユニットを提供することを他の目的とする。

【0017】

【課題を解決する為の手段】

上記した目的を達成することのできる、本発明の一実施態様にかかるインクは、色材として第1の顔料及び第2の顔料を水性媒体中に分散状態で含むインクであって、

該第1の顔料が少なくとも1つのアニオン性の基が直接もしくは他の原子団を介して該第1の顔料の表面に結合されている自己分散型の顔料もしくは少なくとも1つのカチオン性の基が直接もしくは他の原子団を介して該第1の顔料の表面に結合されている自己分散型の顔料であり、

該第2の顔料が高分子分散剤によって該水性媒体に分散させることのできる顔料であり、

該インクは更に該第1の顔料の表面に結合されている基と同極性の高分子分散剤及びアニオン性の高分子分散剤の少なくとも一方を含み、

該インク粒径 x の分布関数において極値を一つ有し、且つ極値でのインク粒径が $50 \sim 300 \text{ nm}$ であり、

前記第1の顔料を前記第2の顔料よりも多く含み、

該インクが更に該第 1 の顔料の表面に結合されている基と同極性の染料を含んでいることを特徴とするものである。

【 0 0 1 8 】

即ち、本発明者らの検討の結果、上記のごとく、インクジェットにおける記録特性を考慮した場合には自己分散型顔料（第 1 の顔料）と、高分子分散剤によって水性媒体に分散させることができる顔料（第 2 の顔料）とが混合された顔料インクの粒径分布を規定することによって、前記した 2 種の顔料を含むインクのインクジェット記録用途への更なる最適化を図ることができた。

【 0 0 1 9 】

上記のような顔料インクの粒径分布は、第 1 の顔料と、第 2 の顔料とがそれぞれに有している粒径分布が単純に重なりあったものではない。異なる性質を有する顔料インクを混合した場合、若干ではあるがその粒径分布がそれぞれのインクの粒径分布の単純和とは異なり、例えば、異なる顔料粒径分布を有している 2 種の顔料の粒径分布のピークが近接にあれば、混合された顔料インクの粒径分布のピークは一つとなり得る。

【 0 0 2 0 】

そして本発明にかかるインクが、上記した種々の効果を奏する理由は明らかでないが、第 1 の顔料の粒径と第 2 の顔料の粒径とが比較的近接することになり、それによって、前述した第 1 の顔料と第 2 の顔料との相互作用がより効率的に生じるのではないかと考えられる。また、インク粒径の極値を $50 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲内とすることで、光学濃度を低下させる原因となる微小な顔料粒子や、吐出安定性を低下させることがある大きな顔料粒子をインク中から実質的に排除できるものと考えられる。

【 0 0 2 1 】

また、本態様のインクは上述したようにインクタンク中における分散安定性という点で良好であり、また印字特性としてもやはり上述したようにドット径が大きく、画像の光学濃度が高く、耐擦過性が良好で、ドットの真円性が良好である等の大きな効果を持つ。

【 0 0 2 2 】

【発明の実施の形態】

次に本発明について、本発明の目的を達成することのできる実施態様の一つとしてのインクに基づき詳細に説明する。

【 0 0 2 3 】

本発明に用いることのできるインクの例としては、例えば色材として第 1 の顔料及び第 2 の顔料を水性媒体中に分散状態で含むインクであって、該第 1 の顔料が少なくとも 1 つのアニオン性の基が直接もしくは他の原子団を介して該第 1 の顔料の表面に結合されている自己分散型の顔料もしくは少なくとも 1 つのカチオン性の基が直接もしくは他の原子団を介して該第 1 の顔料の表面に結合されている自己分散型の顔料であり、該第 2 の顔料が高分子分散剤もしくはノニオン性の高分子分散剤によって該水性媒体に分散させることのできる顔料であり、該インクは更に該第 1 の顔料の表面に結合されている基と同極性の高分子分散剤及びノニオン性の高分子分散剤の少なくとも一方を含み、該インク粒径 x の分布関数において極値を一つ有し、且つインク粒径極値が $50 \sim 300 \text{ nm}$ であることを特徴とするインクが含まれる。

【 0 0 2 4 】

以下このインクについて順次説明する。

（第 1 の顔料）

自己分散型の顔料とは、水溶性高分子化合物等の分散剤を用いることなしに水、水溶性有機溶剤あるいはこれらを混合した液体に対して安定して分散状態を維持し、インクジェット記録技術を用いたオリフィスからの正常なインク吐出に支障を来すような、顔料同志の凝集体を該液体中で生じることのないような顔料を指す。

【 0 0 2 5 】

（アニオン性自己分散 C B ）

このような顔料としては、例えば少なくとも 1 つのアニオン性基が直接もしくは他の原子

10

20

30

40

50

団を介して顔料表面に結合させたものが好適に用いられ、具体的な例は、少なくとも1つのアニオン性基が直接あるいは他の原子団を介して表面に結合しているカーボンブラックを含むものである。

【0026】

このようなカーボンブラックに結合されているアニオン性基の例としては、例えば、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-PO_3HM$ 、 $-PO_3M_2$ 、等（但し、式中のMは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、または、有機アンモニウムを表わす）を挙げることができる。

【0027】

上記「M」のアルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、また「M」の有機アンモニウムとしては、モノ乃至トリメチルアンモニウム、モノ乃至トリエチルアンモニウム、モノ乃至トリメタノールアンモニウム等が挙げられる。これらのアニオン性基の中で、特に $-COOM$ や $-SO_3M$ はカーボンブラックの分散状態を安定化させる効果が大きい為好ましい。

10

【0028】

ところで上記した種々のアニオン性基は他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合したものをを用いることが好ましい。他の原子団としては、例えば、炭素原子1～12の直鎖状もしくは未置換のアルキレン基、置換基もしくは未置換のフェニレン基又は置換基もしくは未置換のナフチレン基が挙げられる。ここでフェニレン基やナフチレン基に結合していてもよい置換基の例としては、炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基等が挙げられる。

20

【0029】

他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合させるアニオン性基の具体例としては、例えば、 $-C_2H_4COOM$ 、 $-PhSO_3M$ 、 $-PhCOOM$ 等（但し、Mは上記と同様に定義され、Phはフェニル基を表わす）が挙げられるが、勿論、これらに限定されることはない。

【0030】

上記した様な、アニオン性基を直接もしくは他の原子団を介して表面に結合させたカーボンブラックは、例えば以下の方法によって製造することができる。即ち、カーボンブラック表面に $-COONa$ を導入する方法として、例えば、市販のカーボンブラックを次亜塩素酸ソーダで酸化処理する方法が挙げられる。また例えば、カーボンブラック表面に $-Ar-COONa$ 基（但し、Arはアリール基を表す。）を結合させる方法として、 NH_2 - $Ar-COONa$ 基に亜硝酸を作用させたジアゾニウム塩とし、カーボンブラック表面に結合させる方法が挙げられるが、勿論、本発明はこれに限定されるわけではない。

30

【0031】

（カチオン性自己分散CB）

（カチオン性帯電CB）

カチオン性に帯電したカーボンブラックとしては、カーボンブラックの表面に例えば下記に示す第4級アンモニウム基から選ばれる少なくとも1つを結合させたものが挙げられる。

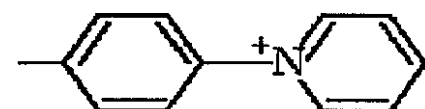
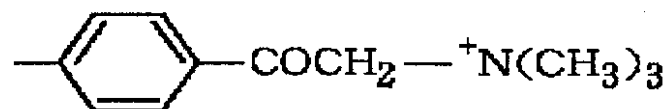
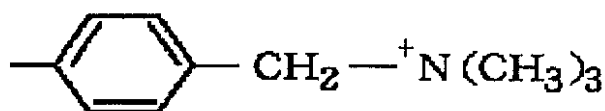
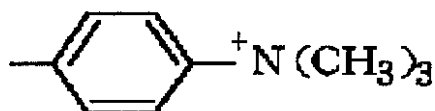
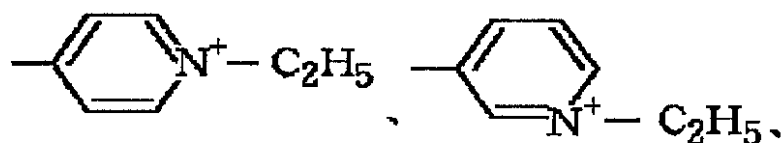
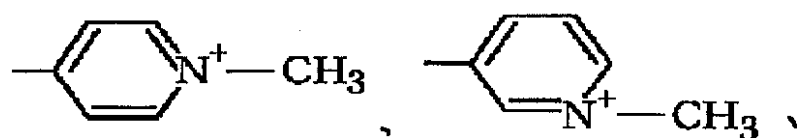
【0032】

$-N^+H_3$ 、 $-N^+R_3$ 、 $-SO_2NH_2$ 、 $-SO_2NHCOR$ 、

40

【0033】

【化1】

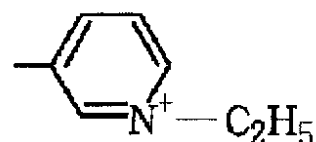


【 0 0 3 4 】

上記式中、Rは例えば炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、置換もしくは未置換のフェニル基又は置換もしくは未置換のナフチル基を示す。ここでフェニル基やナフチル基の置換基としては例えば炭素数1～6の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基等が挙げられる。ここでRが置換基を有するフェニル基又は置換基を有するナフチル基である場合の置換基としては、例えばC₁～C₆の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基等が挙げられる。上記したような親水性基が結合されてカチオン性に帯電している自己分散型カーボンブラックを製造する方法としては、例えば、下記に示す構造のN-エチルピリジル基：

【 0 0 3 5 】

【 化 2 】



【 0 0 3 6 】

を結合させる方法を例にとって説明すると、カーボンブラックを3-アミノ-N-エチルピリ

10

20

30

40

50

ジウムブロマイドで処理する方法が挙げられる。この様にカーボンブラック表面への親水性基の導入によってアニオン性若しくはカチオン性に帯電させたカーボンブラックは、イオンの反発によって優れた水分散性を有する為、水性インク中に含有させた場合にも分散剤等を添加しなくても安定した分散状態を維持する。

【0037】

ところで、上記した様な種々の親水性基は、カーボンブラックの表面に直接結合させてもよい。或いは他の原子団をカーボンブラック表面と該親水性基との間に介在させ、該親水性基をカーボンブラック表面に間接的に結合させても良い。ここで他の原子団の具体例としては例えば炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、置換もしくは未置換のフェニレン基、置換若しくは未置換のナフチレン基が挙げられる。ここでフェニレン基及びナフチレン基の置換基としては例えば炭素数1～6の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。また、他の原子団と親水性基の組合せの具体例としては、例えば C_2H_4COOM 、 $-Ph-SO_3M$ 、 $-Ph-COOM$ 等(但し、 Ph はフェニル基を表わし、 M は先に定義したとおりである。)が挙げられる。

【0038】

ところで、本実施形態に係るインクに含有させる自己分散型の顔料はその80%以上が50～300nm、特に100～250nmの粒径のものであるものとすることが好ましい。具体的な方法については後述する。

【0039】

(第2の顔料)

本実施形態のインクに用いることのできる第2の顔料は、インクの分散媒、具体的には例えば水性媒体に対して高分子分散剤の作用によって分散させることができる顔料が挙げられる。即ち、顔料粒子の表面に高分子分散剤が吸着した結果として初めて水性媒体に対して安定に分散させ得るような顔料が好適に用いられる。そしてそのような顔料としては、例えば黒色顔料としては、例えばファーンズブラック、ランプブラック、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顔料が挙げられる。このようなカーボンブラック顔料の具体例としては、例えば下記のことを単独で、あるいは適宜組合わせて用いることができる。

・レイヴァン(Raven)7000、レイヴァン5750、レイヴァン550、レイヴァン5000ULTRA、レイヴァン3500、レイヴァン2000、レイヴァン1500、レイヴァン1250、レイヴァン1200、レイヴァン1190ULTRA-II、レイヴァン1170、レイヴァン1255(以上コロムビア社製)、ブラックパールズ(Black Pearls)L、リーガル(Regal)400R、リーガル330R、リーガル660R、モウグル(Mogul)L、モナク(Monarch)700、モナク800、モナク880、モナク900、モナク1000、モナク1100、モナク1300、モナク1400、ヴァルカン(Vulcan)XC-72R(以上キヤボット社製) カラーブラック(Color Black)FW1、カラーブラックFW2、カラーブラックFW2V、カラーブラック18、カラーブラックFW200、カラーブラックS150、カラーブラックS160、カラーブラックS170、プリンテックス(Printex)35、プリンテックスU、プリンテックスV、プリンテックス140U、プリンテックス140V、スペシャルブラック(Special Black)6、スペシャルブラック5、スペシャルブラック4A、スペシャルブラック4(以上デグッサ社製)・No.25、No.33、No.40、No.47、No.52、No.900、No.2300、MCF-88、MA600、MA7、MA8、MA100(以上三菱化学社製)他の黒色顔料としてはマグネタイト、フェライト等の磁性体微粒子やチタンブラック等を挙げることができる。

【0040】

また以上で述べた黒色顔料以外に青色顔料、赤色顔料等も用いることができる。

【0041】

該第1及び第2の顔料を合わせた色材の量は、インク全量に対し、0.1～15重量%、より好ましくは、1～10重量%である。第1の顔料と第2の顔料の比率は、5/95～97/3、より好ましくは10/90～95/5の範囲が好ましい。さらに好ましくは、

10

20

30

40

50

第1の顔料/第2の顔料 = 9 / 1 ~ 4 / 6 である。さらに好しい別の範囲は第1の顔料が多い範囲である。このような第1の顔料が多い場合においては、インクとしての分散安定性はもちろん、ヘッドの吐出安定性、特に吐出効率や吐出口面の濡れが少ないことによる信頼性を含めた安定性が発揮される。

【0042】

また紙上でのインクの挙動として、高分子分散剤の吸着した第2の顔料が少ないインクで効果的に紙の表面にインクが拡がるため、高分子分散剤による均一な薄膜が表面に形成されると推定され、その効果により画像の耐擦過性も向上する。

【0043】

(高分子分散剤)

上記第2の顔料を水性媒体に分散させる為の高分子分散剤は、例えば該第2の顔料の表面に吸着して該第2の顔料を水性媒体に安定して分散させる機能を有するものが好適に用いられる。このような高分子分散剤の例としてはアニオン性高分子分散剤、カチオン性高分子分散剤及びノニオン性高分子分散剤が挙げられる。

【0044】

(アニオン性高分子分散剤)

親水性基としてのモノマーと疎水性基としてのモノマーの重合体及びその塩等が挙げられる。親水性基としてのモノマーの具体例としては、例えば、スチレンスルホン酸、
- エチレン性不飽和カルボン酸、
- エチレン性不飽和カルボン酸誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸及びフマル酸誘導体等が挙げられる。

【0045】

また疎水性成分としてのモノマーの具体例としては、例えばスチレン、スチレン誘導体、ビニルトルエン、ビニルトルエン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、ブタジエン、ブタジエン誘導体、イソプレン、イソプレン誘導体、エチレン、エチレン誘導体、プロピレン、プロピレン誘導体、アクリル酸のアルキルエステル、メタクリル酸のアルキルエステル等が挙げられる。

【0046】

なおここで塩とは具体的には水素、アルカリ金属、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、スルホニウムイオン、オキシニウムイオン、スチボニウムイオン、スタンニウム、ヨードニウム等のオニウム化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また上記重合体やその塩に、ポリオキシエチレン基、水酸基、アクリルアミド、アクリルアミド誘導体、ジメチルアミノエチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、エトキシトリエチレンメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルアルコール及びアルキルエーテル等を適宜付加してもよい。

【0047】

(カチオン性高分子分散剤)

カチオン性分散剤としては、三級アミンモノマー、及びこれらを4級化したものと疎水性モノマーとの共重合体等が用いられる。三級アミンモノマーとしては、例えばN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド等が用いられる。疎水性モノマーとしては、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン等が用いられる。また、3級アミンの場合において、塩を形成するための化合物としては、硫酸、酢酸、硝酸等が用いられる。また、塩化メチル、ジメチル硫酸等で4級化したものも用いることができる。

【0048】

(ノニオン性高分子分散剤)

ノニオン性高分子分散剤の例は、ポリビニルピロリドン、ポリプロピレングリコール、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体等を含む。

【0049】

上記した第1の顔料、第2の顔料及び高分子分散剤は、適宜その組合わせを選択し、水性媒体に分散、溶解せしめることによって本態様のインクを得ることができるが、第1の顔料として、少なくとも1つのアニオン性の基が直接もしくは他の原子団を介して顔料の表面に結合されている自己分散型の顔料を用いる場合には、高分子分散剤としてアニオン性の高分子分散剤及びノニオン性の高分子分散剤から選ばれる少なくとも一方を組合わせることは、インクの安定性の観点から好ましく、同じ理由により第1の顔料として少なくとも1つのカチオン性の基が直接もしくは他の原子団を介して顔料の表面に結合されている自己分散型の顔料を用いる場合には、高分子分散剤としてカチオン性の高分子分散剤及びノニオン性の高分子分散剤から選ばれる少なくとも一方を該第1の顔料と組合わせることが好ましい。

10

【0050】

(水性媒体)

第1及び2の顔料の分散媒となる水性媒体としては、水単独、あるいは水と水溶性有機溶剤を含むものが用いられる。この水溶性有機溶剤としては、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、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ペンタノール等の炭素数1~5のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラ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、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のオキシエチレン又はオキシプロピレン共重合体；エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；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、トリエチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル等の低級アルキルエーテル類；トリエチレングリコールジメチル(又はエチル)エーテル、テトラエチレングリコールジメチル(又はエチル)エーテル等の多価アルコールの低級ジアルキルエーテル類；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等のアルカノールアミン類；スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。上記のごとき水溶性有機溶剤は、単独でも或いは混合物としても使用することができる。

20

30

【0051】

水溶性有機溶剤のインク中での量は、例えばインク全量に対して0.1~60重量%、好ましくは1~30重量%とすることができる。

【0052】

本発明において、顔料微粒子の粒径を、ある範囲内で制御することによって画質向上のためのインク特性を得ることができる。具体的には、前記した第1の顔料及び第2の顔料の少なくとも一方を、例えば限外ろ過によってろ過し、粗大粒子と微小粒子とを除去する方法を挙げることができる。限外ろ過とは、ポリエーテルスルホン、ポリフッ化ビニリデンなどの材質からなる膜を使用し、その膜の分画分子量より大きい粒子を膜表面に保持し、小さいものを膜の外側に透過させることによって顔料粒子を分級する方法である。限外ろ過膜としては市販のものを使用することができるが、具体的には例えばボール社、ゲルマンサイエンス社などにより市販されているフィルترونシリーズの各種分画分子量を有する限外ろ過膜を挙げることができる。このようにして第1の顔料粒子並びに第2の顔料粒子の大半(例えば80%以上)が、50~500nm、特には50~300nm、更には100~250nmの範囲内とし、このような顔料を色材として用いることによって、本発明にかかるインクを調製することができる。

40

【0053】

以上説明してきた各種成分を含んでいる本実施態様のインクは、プリント媒体に対する浸

50

透性に着目して、例えば Ka 値を $1 \text{ (ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2})$ 未満に調整した場合、極めて均一な濃度の画像ドットを得ることができる。以下にインクのプリント媒体に対する浸透性について説明する。

【0054】

インクの浸透性を 1 m^2 当たりのインク量 V で表すと、インク滴を吐出してから時間 t におけるインク浸透量 V (単位はミリリットル / $\text{m}^2 = \mu\text{m}$) は、次に示すようなプリストウ方式により表されることが知られている。

$$V = V_r + Ka (t - t_w)^{1/2}$$

(ただし、 $t > t_w$)

インク滴がプリント媒体表面に滴下した直後は、インク滴は表面の凹凸部分 (プリント媒体の表面の粗さの部分) において吸収されるのが殆どで、プリント媒体内部へは殆ど浸透していない。その間の時間が t_w (ウェットタイム)、その間の凹凸部への吸収量が V_r である。インク滴の滴下後の経過時間が t_w を超えると、超えた時間 ($t - t_w$) の2分の1乗に比例した分だけ浸透量 V が増加する。 Ka はこの増加分の比例係数であり、浸透速度に応じた値を示す。

Ka 値は、プリストウ法による液体の動的浸透性試験装置 S (東洋精機製作所製) を用いて測定した。本実験では、本出願人であるキヤノン株式会社の PB 用紙をプリント媒体 (記録紙) として用いた。この PB 用紙は、電子写真方式を用いた複写機や LB と、インクジェット記録方式を用いたプリントの双方に使える記録紙である。

【0055】

また、キヤノン株式会社の電子写真用紙である PPC 用紙に対しても、同様の結果を得ることができた。

【0056】

Ka 値は界面活性剤の種類、添加量などによって決まってくる。例えば、エチレンオキサイド - 2, 4, 7, 9 - テトラメチル - 5 - デシン - 4, 7 - ジオール (ethylene oxide-2,4,7,9-tetramethyl-5-decyen-4,7-diol (以下、商品名「アセチレノール」; 川研ファインケミカル社製) という非イオン性界面活性剤を添加することにより、浸透性は高くなる。

【0057】

また、アセチレノールが混合されていない (含有割合が 0 %) インクの場合は浸透性が低く、後に規定する上乘せ系インクとしての性質を持つ。また、アセチレノールが 1 % の含有割合で混合されている場合は短時間で記録紙内部に浸透する性質を持ち、後に規定する高浸透性インクとしての性質を持つ。そして、アセチレノールが 0.35 % の含有割合で混合されているインクは、両者の中間の半浸透性インクとしての性質を持つ。

【0058】

【表1】

表1

| | Ka 値 $\text{ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ | アセチレノール含有量 (%) | 表面張力 (mN/m) |
|---------|--|----------------|---------------------------|
| 難浸透性インク | 1 未満 | 0 以上 0.2 未満 | 40 以上 |
| 半浸透性インク | 1 以上 5 未満 | 0.2 以上 0.7 未満 | 35 以上 40 未満 |
| 高浸透性インク | 5 以上 | 0.7 以上 | 35 未満 |

【0059】

上記の表1は、「難浸透性インク」、「半浸透性インク」、「高浸透性インク」のそれぞれについて、 Ka 値、アセチレノール含有量 (%)、表面張力 (mN/m) を示している。プリント媒体である記録紙に対する各インクの浸透性は、 Ka 値が大きいものほど高く

なる。つまり、表面張力が小さいものほど高くなる。

【0060】

表1におけるKa値は、前述の如くブリストウ法による液体の動的浸透性試験装置S（東洋精機製作所製）を用いて測定したものである。実験には、前述のキヤノン株式会社のPB用紙を記録用紙として用いた。また、前述のキヤノン株式会社のPPC用紙に対しても、同様の結果を得ることができた。

【0061】

ここで、「高浸透性インク」として規定される系のインクはアセチレノール含有割合が0.7%以上であり、浸透性に関して良好な結果が得られた範囲のものである。そして本実施態様のインクに担持させる浸透性の基準としては、「難浸透性」のKa値、即ち $1.0 \text{ (ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2})$ 未満とすることが好ましく、特には $0.4 \text{ (ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2})$ 以下が好ましい。

【0062】

（染料の添加）

上記した態様のインクに染料を更に添加してもよい。即ち第1の顔料、第2の顔料及び第2の顔料を水性媒体に分散させるための分散剤を含むインクに対して更に染料を添加したインクは、記録媒体として表面にコート層として樹脂層を備えたプリント媒体上の顔料の凝集物の固まりの間に「ひび割れ」のない、高品位な画像を形成することができる。染料を更に添加したインクによる樹脂層を備えたプリント媒体上の画像の「ひび割れ」が有効に防止できる理由は明らかでないが、染料を更に添加したインクを用いてプリント媒体上に画像を形成した場合に、プリント媒体上に形成される顔料の凝集物は細かい粒子となって存在し、その周囲を染料が取り囲み、また凝集物が存在しない部分を染料が埋めた状態となる。また第2の顔料の凝集力が第1の顔料の存在によって緩和されることは先に述べた通りであるが、染料の添加によって第2の顔料の凝集力がもう1段緩和され、インクの吸収性が普通紙等と比較して悪い記録媒体において生じ易い「ひび割れ」等のプリント画像の不均一を有効に抑えることができるものと考えられる。ここで用いることのできる染料としては例えばアニオン染料やカチオン染料が挙げられ、好ましくは第1の顔料の表面に結合している基の極性と同極性の染料を採用することが好ましい。

【0063】

（アニオン、カチオン染料）

上記した様な本実施形態で利用できる水性媒体に対して可溶なアニオン染料としては、公知の酸性染料、直接性染料、反応性染料等が好適に使用される。また、カチオン染料としては公知の塩基性染料が好適に使用される。また、特に好ましくは、両者の染料とも骨格構造として、ジスアゾ、または、トリスアゾ構造を有する染料を用いることが良い。またさらに、骨格構造の異なる2種以上の染料をもちいることも好ましい。使用する染料として、黒色の染料以外で、色調が大きく異ならない範囲で、シアン、マゼンタ、イエロー等の染料を用いてもかまわない。

【0064】

（染料の添加量）

また染料の添加量としては、色材全体の5重量%～60重量%でよいが、第1及び第2の顔料を混合したことの効果を有効に活用することを考慮すると、50重量%未満とすることが好ましい。更に普通紙上での印字特性を重視したインクとする場合には5重量%～30重量%とすることが好ましい。

【0065】

本発明の記録液は、上記の成分のほかに必要に応じて所望の物性値を持つ記録液とするために、界面活性剤、消泡材、防腐剤等を添加することができ、さらに、市販の水溶性染料などを添加することもできる。

【0066】

界面活性剤としては脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレン

10

20

30

40

50

アルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、アセチレンアルコール、アセチレングリコール等の非イオン性界面活性剤があり、これらの１種または、２種以上を適宜選択して使用できる。その使用量は分散剤により異なるが記録液全量に対して０．０１から５重量％が望ましい。

【００６７】

（記録方法）

本実施態様にかかるインクは、プリント媒体に対して公知のインク付与手段を用いて付与して画像を形成する。

【００６８】

本発明の好ましい実施形態におけるインク付与方式は、公知のインクジェットプリント方式である。すなわち、プリントヘッドからプリント媒体にインクを吐出してプリントを行う形態に、本発明のインクが好適に用いられる。プリントヘッドにおける吐出方式は、ピエゾ方式等の公知の方式を採用できるが、好ましい実施形態としては、インクに熱エネルギーを作用させ、これによってインク中に気泡を生じさせこの気泡の圧力によりインクを吐出する方式である。

【００６９】

なお、プリントヘッドから吐出されるインクがプリント媒体において打ち込まれる量は、単位面積当たり０．０１４ピコリットル（ pl ）以下であることが好しい。より具体的には、 360dpi で 70pl 以下、 600dpi で 25pl 以下であることが好ましい。これは、色材として１種類の顔料のみのインクを用いた場合、特に普通紙ではエリアファクターが不足し光学濃度を低下させる場合があるが、本実施形態のインクによれば先に述べた様にエリアファクターを大きくできるため、それ程の打ち込み量を必要としないためである。

【００７０】

また上述した本実施態様にかかるインクを収容しているインク収納部を備えているインクカートリッジや、当該インクを収容しているインク収納部とそのインクを吐出させる手段とが一体化され、インクジェットプリンタに着脱可能に構成された記録ヘッドなどのインク収納容器も本発明の一実施態様に含まれる。

【００７１】

本態様にかかるインクを用いて記録を行うのに好適な装置の一例としては、インク収容部に保持されているインクに記録信号に対応した熱エネルギーを与え、該熱エネルギーにより液滴を発生させる装置が挙げられる。この装置について以下に説明する。

【００７２】

その装置の主要部であるヘッド構成例を図４、図５及び図６に示す。

【００７３】

ヘッド１３はインクを通す溝１４を有するガラス、セラミック又はプラスチック板等と、感熱記録に用いられる発熱ヘッド１５（図ではヘッドが示されているが、これに限定されるものではない）とを接着して得られる。発熱ヘッド１５は酸化シリコン等で形成される保護膜１６、アルミニウム電極１７－１、１７－２、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層１８、蓄熱層１９、アルミナ等の放熱性のよい基板２０よりなっている。

【００７４】

インク２１は吐出オリフィス（微細孔）２２まで来ており、圧力 P によりメニスカス２３を形成している。

【００７５】

今、電極１７－１、１７－２に電気信号が加わると、発熱ヘッド１５の n で示される領域が急激に発熱し、ここ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が吐出し、オリフィス２２より記録小滴２４となり、本発明に使用する布帛２５に向かって飛翔する。図６には図４に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝２６を有するガラス板２７と、図４に説明したものと同様な発熱ヘッド２８を密着して製作されている。尚、図４は、インク流路に

沿ったヘッド 13 の断面図であり、図 5 は図 4 の A - B 線での切断面である。

【0076】

図 7 に、かかる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 7 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されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード 61 は記録ヘッドによる記録領域に隣接した位置に配設され、又、本例の場合、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。62 はキャップであり、ブレード 61 に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出口面と当接し、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吸収体であり、ブレード 61 と同様、記録ヘッド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、吸収体 63 によって吐出回復部 64 が構成され、ブレード 61 及び吸収体 63 によってインク吐出口面に水分、塵埃等の除去が行われる。

10

【0077】

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布帛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 の移動を行う為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 68 によって駆動されるベルト 69 と接続（不図示）している。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。

20

【0078】

51 は布帛を挿入する為の給布部、52 は不図示のモータにより駆動される布送りローラである。これらの構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ布帛が給布され、記録が進行するにつれて排布ローラ 53 を配した排布部へ排布される。上記構成において記録ヘッド 65 が記録終了等でホームポジションに戻る際、ヘッド回復部 64 のキャップ 62 は記録ヘッド 65 の移動経路から退避しているが、ブレード 61 は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド 65 の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ 62 が記録ヘッド 65 の吐出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ 62 は記録ヘッドの移動経路中に突出する様に移動する。

【0079】

記録ヘッド 65 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 62 及びブレード 61 は上述したワイピング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 65 の吐出口面はワイピングされる。

30

【0080】

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為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。図 8 は、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 45 の一例を示す図である。ここで 40 は供給用インクを収容したインク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓 42 が設けられている。この栓 42 に針（不図示）を挿入することにより、インク袋 40 中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44 は廃インクを受容する吸収体である。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本発明にとって好ましい。本発明で使用するインクジェット記録装置としては、上記の如き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 9 に示す如きそれらが一体になったものにも好適に用いられる。

40

【0081】

図 9 において、70 は記録ユニットであって、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のオリフィスを有するヘッド部 71 からインク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、ポリウレタンを用いることが本発明にとって好ましい。72 は記録

50

ユニット内部を大気に連通させる為の大気連通口である。この記録ユニット70は、図7で示す記録ヘッドに代えて用いられるものであって、キャリッジ66に対し着脱自在になっている。

【0082】

(プリント媒体)

本実施形態に使用するプリント媒体としては、特に限定されず、例えば紙、不織布、OHP用紙、革等を用いることができる。そしてコート層として樹脂層が形成されたプリント媒体に本発明の態様の1つのインクをインクジェット法を用いて付与した場合、前述のコート層上に形成される画像の「ひび割れ」を極めて有効に防止することができることは先に述べた通りである。

【0083】

コート層として樹脂層を備えたプリント媒体の例としては、例えば紙またはポリエステル等のプラスチックフィルム上に樹脂層を設けたものが知られている。コート層を構成する材料としては、水溶性樹脂、水分散樹脂等を主成分としたもので、この他カチオン性の化合物、界面活性剤、充填剤等を適宜使用してもよい。

【0084】

水溶性樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、及びアニオン変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、アセタール変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコールの変性物；水系ポリウレタン；ポリビニルピロリドン、及びビニルピロリドンと酢酸ビニル共重合体、ビニルピロリドンとジメチルアミノエチル・メタクリル酸の共重合体、4級化したビニルピロリドンとジメチルアミノエチル・メタクリル酸の共重合体、ビニルピロリドンとメタクリルアミドプロピル塩化トリメチルアンモニウム共重合体等のポリビニルピロリドンの変性物；カルボキシメチルセルロース、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等のセルロース系水溶性樹脂、及びカチオン化ヒドロキシエチルセルロース等のセルロースの変性物；ポリエステル、ポリアクリル酸(エステル)、メラミン樹脂、或いはこれらの変性物、少なくともポリエステルとポリウレタンとを含むグラフト共重合体等の合成樹脂、又、アルブミン、ゼラチン、カゼイン、でんぷん、カチオン化でんぷん、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ等の天然樹脂を挙げることができる。

又、水分散性樹脂としては、例えば、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル系重合体、酢酸ビニル-(メタ)アクリル酸(エステル)共重合体、ポリ(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミド系共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、ポリビニルエーテル、シリコン-アクリル系共重合体等、多数列挙することができるが、勿論これらに限定されるものではない。

【0085】

また、以上の他、プリント媒体のコート層の材料として、カチオン性化合物も好適に使用される。このカチオン性化合物は、分子内にカチオン性部分を含むものであれば特に限定されるものではなく、例えば、モノアルキルアンモニウムクロライド、ジアルキルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、トリメチルフェニルアンモニウムクロライド、エチレンオキサイド付加アンモニウムクロライド、などの4級アンモニウム塩型のカチオン性界面活性剤、あるいは、アミン塩型のカチオン性界面活性剤、さらには、カチオン性部分を含むアルキルベタイン、イミダゾリウムベタイン、アラニン系などの両性界面活性剤でもよい。また、ポリマーあるいはオリゴマーとしては、ポリアクリルアミドのカチオン変性物、あるいは、アクリルアミドとカチオン性モノマーの共重合体、ポリアリルアミン、ポリアミンスルホン、ポリビニルアミン、ポリエチレンイミン、ポリアミド-エピクロルヒドリン樹脂、ポリビニルピリジニウムハライドなどが挙げられる。

【0086】

さらに、ビニルオキサゾリドン系モノマーの単独、あるいは、他の一般的なモノマーとの共重合体、ビニルイミダゾール系モノマーの単独、あるいは、他のモノマーとの共重合体などが挙げられる。

【0087】

上記の他のモノマーとしては、メタクリレート、アクリレート、アクリロニトリル、ビニルエーテル、酢酸ビニル、エチレン、スチレンなどが挙げられる。また、カチオン変性したセルロースなどでも良い。

【0088】

以上のようなカチオン変性化合物が好適に用いられるが、もちろん、カチオン性化合物はこれらに限定されるものではない。また、コート層の厚みに関しては、乾燥重量で $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 100 \text{ g/m}^2$ の範囲で塗工されたものが好ましく、また、コート層を1層で構成したものの他、2層、3層構成等の多層構成で形成されたものでもよい。

【0089】

以上のようなコート層が形成されたプリント媒体は、本実施形態のインクを用いることにより、特に「ひび割れ」を防止する点で有効であることは上述の通りであるが、このような効果に加え、顔料自体、コート層に対する濡れ性が良く、これにより、コート層に対する濡れ性が劣る染料の欠点を補なうことができるという効果を得ることもできる。すなわち、本実施形態の顔料および染料の混合インクを用いることにより、色材として染料のみが含まれるインクを用いる場合に生ずるビーディングの発生を抑制することもできる。

【0090】

【実施例】

以下、上記実施形態の具体的実施例について以下に説明する。

(参考例1) 図1は第1実施例に係るフルラインタイプのプリント装置の概略構成を示す側面図である。

【0091】

このプリント装置1は、プリント媒体としての記録媒体の搬送方向(同図中矢印A方向)に沿って所定位置に配置された複数のフルラインタイプのプリントヘッドよりインクを吐出してプリントを行うインクジェットプリント方式を採用するものであり、不図示の制御回路に制御されて動作する。

【0092】

ヘッド群101gの各プリントヘッド101Bk、101C、101Mおよび101Yのそれぞれは、図中A方向に搬送される記録紙の幅方向(図の紙面に垂直な方向)に約7200個のインク吐出口を配列し、最大A3サイズの記録紙に対しプリントを行うことができる。

【0093】

記録紙103は、搬送用モータにより駆動される一对のレジストローラ114の回転によってA方向に搬送され、一对のガイド板115により案内されてその先端レジ合わせが行われた後、搬送ベルト111上に搬送される。エンドレスベルトである搬送ベルト111は2個のローラ112、113により保持されている。ローラ113が回転駆動されることで、記録紙103が搬送される。なお、搬送ベルト111に対する記録紙113の吸着は静電吸着によって行われる。ローラ113は不図示のモータ等の駆動源により記録紙103を矢印A方向に搬送する方向に回転駆動される。搬送ベルト111上を搬送されこの間に記録ヘッド群101gによって記録が行われた記録紙103は、ストッカ116上へ排出される。

【0094】

記録ヘッド群101gの各プリントヘッドは、本発明の実施形態について上記で説明した第1の顔料としてブラックの顔料(自己分散型カーボンブラック)、高分子分散剤によって水性媒体中に分散させられる第2の顔料及び該高分子分散剤を含有したインクを収容したヘッド101Bk、カラーインクを各々収容した各ヘッド(シアンヘッド101C、マゼンタヘッド101M、イエローヘッド101Y)が、記録紙103の搬送方向Aに沿っ

て図示の通りに配置されている。そして、各プリントヘッドにより各色のインクを吐出することでブラックの文字やカラー画像のプリントが可能になる。

【0095】

本実施形態では、各プリントヘッドのインク吐出口は例えば600dpiの密度で配列され、また、記録紙の搬送方向において600dpiのドット密度でプリントを行う。これにより、本実施例でプリントされる画像等のドット密度はロー方向およびカラム方向のいずれも600dpiとなる。また、各ヘッドの吐出周波数は4kHzであり、また、各プリントヘッドの吐出量は、1吐出当り15plである。

【0096】

なお、本実施例のインクジェットプリント装置にあっては、ブラックのヘッド101Bkとシアンヘッド101Cとの間の距離Diを比較的大きくとり、これにより、プリント媒体においてBkインクがプリントされる領域とカラーインクがプリントされる領域の境界でのにじみによる混色を抑制することができる。しかしながら、コート層が形成されたプリント媒体を専用用いる場合は、にじみ自体を抑制できるため、上記距離Diをより短かくでき、装置のサイズをより小型化されたものとするのが可能となる。

【0097】

本実施例で用いるBkインクの組成は次の通りである。なお、以下で示す各成分の量は重量部を表わし、各成分の合計は100重量部となる。

顔料分散液1：25部

顔料分散液4：25部

グリセリン：6部

ジエチレングリコール：5部

アセチレノールEH：0.1部

(川研ファインケミカル製)

水：残部

尚、上記顔料分散液1は次のようにして調製したものである。酸性カーボンブラック(商品名：MA-77(pH3.0、三菱化成社製))300gを水1000mlによく混合した後、これに次亜塩素酸ソーダ(有効塩素濃度12%)450gを滴下して、100～105で10時間攪拌した。得られたスラリーを東洋濾紙No.2(アドバンティス社製)で濾過し、顔料粒子を十分に水洗した。この顔料ウェットケーキを水3000mlに再分散し、電導度0.2μsまで逆浸透膜で脱塩した。更に、この顔料分散液(pH=8～10)を顔料濃度10重量%に濃縮した。この後、限外ろ過法を用いて以下の方法により所定範囲の粒度分布を有する分散液を得た。即ち、大小2種類の限外ろ過膜を使用し、所望の粒径より小さい粒径の顔料粒子と、所望の粒径よりも大きい粒径の顔料微粒子とを除去した。具体的には、先ず最初に顔料分散液を、分画分子量50nmの限外ろ過膜で処理することにより、50nm以下の微小粒子を除去した。次いで、分画分子量0.5μmの限外ろ過膜で同様に処理し500nm以上の粗大粒子を除去した。この方法によって、実質50nm～500nmの粒径分布を有する顔料分散液を得た。

【0098】

以上の方法により、表面に、親水性の-COO基が直接結合したアニオン性に帯電した自己分散型カーボンブラックが分散された顔料分散液1を得た。

【0099】

以下本発明で、顔料分散液および顔料インク中の顔料粒径分布測定は、DLS-7000(大塚電子)を用いて行った。

【0100】

顔料分散液1から得られた粒径分布は図2(a)であり、このときの粒径極値での粒径は、130nmであった。

【0101】

また上記した顔料分散液4は次のようにして調整したものである。分散剤としてスチレン-アクリル酸-アクリル酸エチル共重合体(酸価180、平均分子量12000)14部

10

20

30

40

50

と、モノエタノールアミン 4 部と水 7 2 部を混合し、ウォーターバスで 7 0 に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この際溶解させる樹脂の濃度が低いと完全に溶解しないことがあるため、樹脂を溶解する際は、高濃度溶液をあらかじめ作成しておき、希釈して希望の樹脂溶液を調整してもよい。この溶液に、分散剤の作用によって初めて水性媒体に分散可能なカーボンブラック（商品名：M C F - 8 8、p H 8 . 0、三菱化学製）1 0 部を加え、以下の条件にて 3 0 分間ブレミキシングを行った。次いで以下の操作を行ない、カーボンブラック（M C F - 8 8）が分散剤によって水性媒体に分散された顔料分散体 4 を得た。

分散機：サイドグラインダー（五十嵐機械製）

粉碎メディア：ジルコニアビーズ 1 m m 径

粉碎メディアの充填率：5 0 %（体積）

粉碎時間：3 時間

遠心分離処理（1 2 0 0 0 R P M、2 0 分間）

更に得られた分散液を、顔料分散液 1 と同様に限外ろ過して、所定範囲の粒度分布を有する顔料分散液 4 を得た。この顔料分散液 4 から得られた粒径分布は、図 2（b）であり、このときの粒径極値での粒径は、1 7 0 n m であった。

【0 1 0 2】

得られた顔料分散液 1 と顔料分散液 4 から得られた顔料インクから得られる粒径分布は、図 2（c）でありこのときの極値は 1 つであった。このときの粒径極値での粒径は、1 4 5 n m であった。

【0 1 0 3】

上記インクを前述したインクジェットプリント装置のインクタンクに充填し、画像記録を行った。作成された画像でのドット径は大きく、画像の光学濃度も均一で高く、耐擦過性が良好で、ドットの真円性が良好であり、白すじがない良好な画像を得た。また画像品位は、記録過程を通して初期画像とほぼ同等であった。

【0 1 0 4】

（実施例 2）

B k インクの他の実施例として、以下の成分のものをを用いることもできる。

顔料分散液 3：18 部

顔料分散液 4：1 部

C . I . ダイレクトブルー 1 9 9：1 部

グリセリン：6 部

ジエチレングリコール：5 部

水：残部

上記顔料分散液 3 は、次のようにして調製した。

【0 1 0 5】

水 5 . 3 g に濃塩酸 5 g を溶かした溶液に、5 においてアントラニル酸 1 . 5 8 g を加えた。この溶液を、アイスバスで攪拌することにより常に 1 0 以下に保ち、5 の水 8 . 7 g に亜硝酸ナトリウム 1 . 7 8 g を加えた溶液を加えた。更に、1 5 分攪拌した後、表面積が 3 2 0 m² / g で D B P 吸油量が 1 2 0 m l / 1 0 0 g のカーボンブラック 2 0 g を混合した状態のまま加えた。その後、更に 1 5 分攪拌した。得られたスラリーを東洋濾紙 N o . 2（アドバンティス社製）で濾過し、顔料分子を十分に水洗し、1 1 0 のオーブンで乾燥させた後、この顔料に水を足して顔料濃度 1 0 重量%の顔料水溶液を作製した。さらに、得られた分散液を、実施例 1 と同様の限外ろ過方法をもちいて所定範囲の粒度分布を有する分散液を得た。以上の方法により、下記式で表したように、表面に、フェニル基を介して親水性基が結合したアニオン性に帯電した自己分散型カーボンブラックが分散した顔料分散液 3 を得た。また顔料分散液 4 は実施例 1 と同様にして調製したものである。

【0 1 0 6】

【化 3】

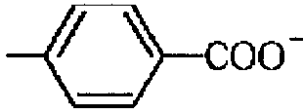
10

20

30

40

50



【 0 1 0 7 】

顔料分散液 3 から得られた粒径分布は図3 (d) であり、このときの粒径極値での粒径は、1 2 0 n m であった。顔料分散液 4 から得られた粒径分布は図3 (e) であり、このときの粒径極値での粒径は、1 7 0 n m であった。

10

【 0 1 0 8 】

上記顔料分散液 3 及び 4 から得られた顔料インクから求められる粒径分布は、図 3 (f) であり、極値は 1 つであった。このときの粒径極値での粒径は、1 3 5 n m であった。

【 0 1 0 9 】

上記、インクを前述したインクジェットプリント装置のインクタンクに充填し、複数枚の画像記録を行った。インク吐出安定性も良好で初期と連続印字時後において作成された画像でのドット径は大きく、画像の光学濃度も均一で高く、耐擦過性が良好で、ドットの真円性が良好であり、また白すじがない良好な画像を得た。また、画像品位は、記録過程を通して初期画像とほぼ同等であった。

20

【 0 1 1 0 】

(比較例 1)

以上示した実施例 1 ~ 2 に対する比較例として、実施例 1 と同様にして調製した顔料分散体 4 のみを用いて以下の成分のインクを作製した。

顔料分散体 4 : 5 0 部

エチレングリコール : 8 部

グリセリン : 5 部

イソプロピルアルコール : 3 3 部

上記、インクを前述したインクジェットプリント装置のインクタンクに充填し、複数枚の画像記録を行った。その結果、ドットの広がりが上記実施例のものと比較すると不十分であり、また周囲形状は、上記実施例によって得られたものと比較すると、線画像のエッジ部分の直線性が失われていた。また画像の光学濃度についても、実施例の画像と比較すると劣っていた。

30

【 0 1 1 1 】

【 発明の効果 】

以上の説明から明らかなように、本発明の一態様によれば自己分散性の顔料 (第 1 の顔料) と分散剤の作用によって初めて水性媒体に分散させることができる顔料 (第 2 の顔料) 及び該分散剤を含有したインクは、該第 1 の顔料自体が該第 2 の顔料の分散剤として機能するためか、分散剤の含有量が少なくても該第 2 の顔料はインク中で安定に分散しており、保存性の優れたインクを得られる。一方このインクを例えばプリントに用いた場合、記録媒体上で生じる第 2 の顔料と分散剤との相互作用によって生じる顔料の凝集が第 1 の顔料によって緩和されるためか、顔料の凝集物は細かい粒子状になってインクドット内に均一に分散し、適切な広がりを持つドット径を有し、且つドット内の画像濃度分布が均一で、またフェザリング等が殆どない、周囲や外形形状の優れたインクドットを得ることができる。更に、本態様によれば、第 1 の顔料と第 2 の顔料との相互作用に基づいていると考えられる上記の効果が、より効率的に達成される。これは、第 1 の顔料のサイズと第 2 の顔料のサイズとが近似した結果によるものと考えられる。

40

【 0 1 1 2 】

更に本発明の別の態様にかかる、第 1 の顔料、第 2 の顔料、分散剤及び染料を含むインクは、染料によって顔料の凝集力がより緩和されるためか、記録媒体上では顔料の凝集物は

50

細かい粒子状となる。一方、染料はこの粒子状の顔料の回りを取込み、全体としてプリント画像は凝集による不均一が抑制されたものとなる。そしてその効果は、このインクをインク吸収性の悪いプリント媒体に対してインクジェット記録した場合にもインクドットへの「ひび割れ」の発生を極めて有効に抑制でき、或いは防止することができる点において最も顕著に観察することができる。

【 0 1 1 3 】

なお、本明細書中、「部」または「%」とある場合は、特に断りのない限り重量基準である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施形態に係るインクジェットプリント装置の概略構成を示す側面図である。 10

【図 2】本発明のさらに実施例 1 に係る顔料分散体およびインクの粒径分布を表す図である。

【図 3】本発明のさらに実施例 2 に係る顔料分散体およびインクの粒径分布を表す図である。

【図 4】インクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図である。

【図 5】インクジェット記録装置のヘッド部の横断面図である。

【図 6】図 4 に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

【図 7】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【図 8】インクカートリッジの縦断面図である。 20

【図 9】記録ユニットの斜視図である。

【符号の説明】

1 0 1 g ヘッド群

1 0 1 B k、1 0 1 C、1 0 1 M、1 0 1 Y プリントヘッド

1 0 3 記録紙

1 1 1 搬送ベルト

1 1 2 ローラ

1 1 3 ローラ

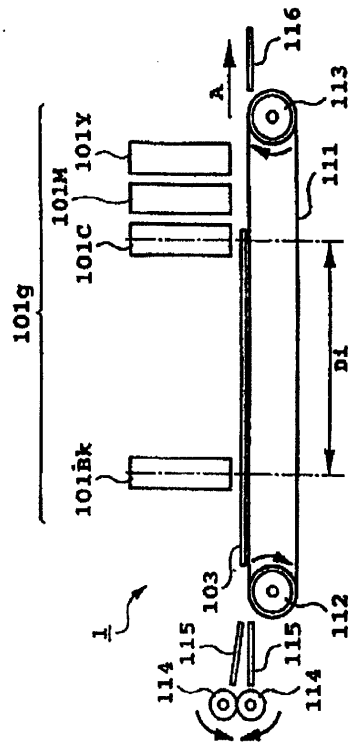
1 1 4 レジストローラ

1 1 5 ガイド板

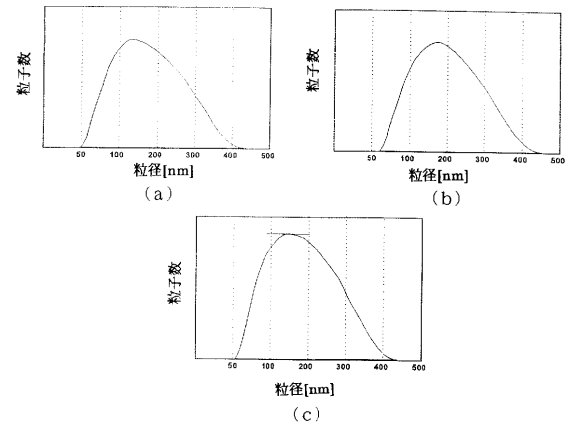
1 1 6 ストッカ

30

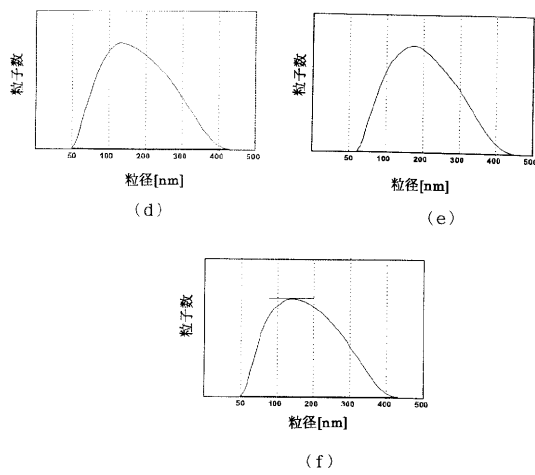
【図 1】



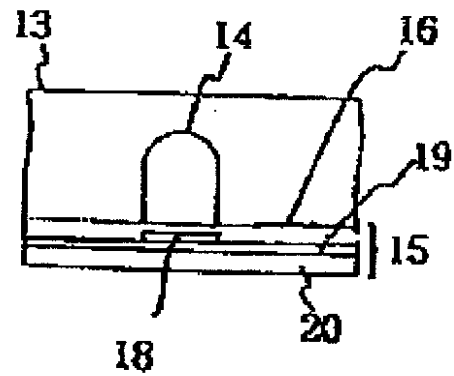
【図 2】



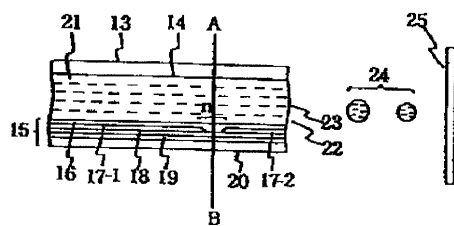
【図 3】



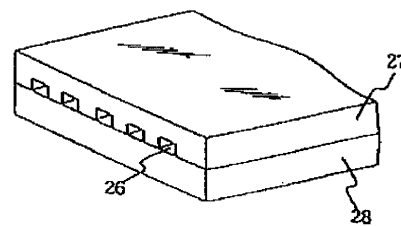
【図 5】



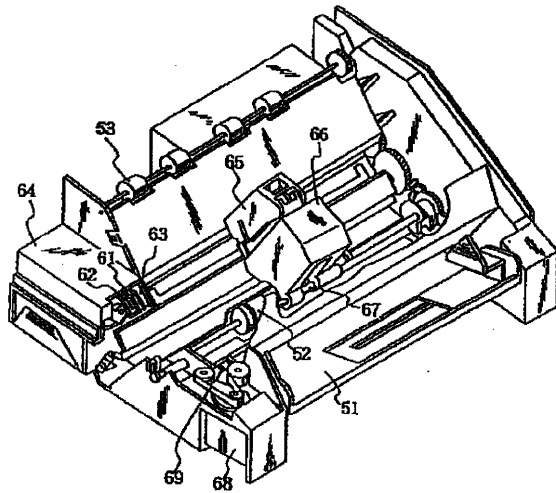
【図 4】



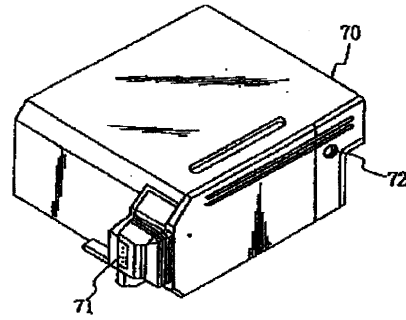
【図 6】



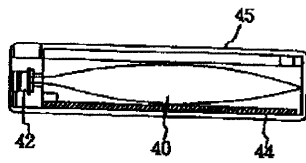
【図 7】



【図 9】



【図 8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 C 3/10 (2006.01) C 0 9 C 3/10

- (72)発明者 城田 勝浩
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(72)発明者 小坂橋 規文
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(72)発明者 柏崎 昭夫
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 仁科 努

- (56)参考文献 特開2002-201428(JP,A)
特開2001-254039(JP,A)
特表2004-530732(JP,A)
特表2003-535949(JP,A)
特開平10-036741(JP,A)
特開2000-239589(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00
C09C 1/56
C09C 3/06
C09C 3/10