

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5031410号
(P5031410)

(45) 発行日 平成24年9月19日(2012.9.19)

(24) 登録日 平成24年7月6日(2012.7.6)

(51) Int.Cl.	F 1
B 4 1 M 5/00	(2006.01) B 4 1 M 5/00 A
B 4 1 J 2/21	(2006.01) B 4 1 J 3/04 1 O 1 A
B 4 1 J 2/01	(2006.01) B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y
C 0 9 D 11/00	(2006.01) B 4 1 M 5/00 E C 0 9 D 11/00

請求項の数 7 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2007-60359 (P2007-60359)
 (22) 出願日 平成19年3月9日 (2007.3.9)
 (65) 公開番号 特開2007-269021 (P2007-269021A)
 (43) 公開日 平成19年10月18日 (2007.10.18)
 審査請求日 平成22年2月24日 (2010.2.24)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-64316 (P2006-64316)
 (32) 優先日 平成18年3月9日 (2006.3.9)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100126240
 弁理士 阿部 琢磨
 (74) 代理人 100124442
 弁理士 黒岩 創吾
 (72) 発明者 宅原 浩幸
 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 富岡 洋
 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】 インクジェット記録方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

顔料及び水性媒体を含むブラックインク1、染料及び水性媒体を含むブラックインク2、及び前記ブラックインク1中の顔料の分散状態を不安定化し、かつ、水性媒体を含む反応性カラーアインクを用いて、記録ヘッドの主走査の往方向及び復方向で画像を形成するインクジェット記録方法であって、

前記ブラックインク1を付与する領域の少なくとも一部の領域において、前記反応性カラーアインク、前記ブラックインク1、前記ブラックインク2の順序でインクを重ねて記録媒体に付与する工程1、及び、前記ブラックインク2、前記ブラックインク1、前記反応性カラーアインクの順序でインクを重ねて記録媒体に付与する工程2、を有し、

前記記録ヘッドの主走査の往方向において、前記工程1及び前記工程2の何れか一方の工程を行い、

前記記録ヘッドの主走査の復方向において、他方の工程を行い、

前記ブラックインク1の表面張力が30mN/m以上50mN/m以下であり、前記ブラックインク2及び前記反応性カラーアインクの表面張力が20mN/m以上40mN/m以下であり、かつ、前記ブラックインク1の表面張力が、前記ブラックインク2及び前記反応性カラーアインクの表面張力よりも大きいことを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 2】

前記ブラックインク1の付与量を100としたときに、前記ブラックインク2及び前記反応性カラーアインクの付与量がそれぞれ1以上30以下である請求項1に記載のインクジ

エット記録方法。**【請求項 3】**

前記ブラックインク 1 の付与量を 100 としたときに、前記ブラックインク 2 と前記反応性カラーアイントの付与量の合計が 2 以上 50 以下である請求項 1 又は 2 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 4】

前記反応性カラーアイントの付与量を 100 としたときに、前記ブラックインク 2 の付与量が 20 以上 500 以下である請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 5】

前記ブラックインク 1 、前記ブラックインク 2 、及び前記反応性カラーアイントにおける、水の含有量（質量%）が、それぞれ 78.0 質量% 以下である請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 6】

前記反応性カラーアイントの色材が染料である請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 7】

前記ブラックインク 1 、前記ブラックインク 2 、及び前記反応性カラーアイントを熱エネルギーを生成する記録素子を用いて記録を行う方式の記録ヘッドから吐出する請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、インクジェット記録方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来、筆記具（万年筆、サインペン、水性ボールペン等）用のインクや、インクジェット記録方法に用いるインクとして、画像濃度が高く、堅牢性等に優れた記録物が得られる色材として顔料を含有するインク（顔料インク）が用いられている。顔料インクについては、例えば、カーボンブラック及び分散剤を含有するブラックインクや、分散剤を用いることなく顔料の分散が可能な自己分散型カーボンブラックを含有するブラックインクに関する提案がある（特許文献 1 ~ 3 参照）。

【0003】

近年では、オフィス、学校、店舗等では、各種の報告資料や掲示資料等は、フルカラーの記録物を用いて行なうことが一般的になっている。このため、ブラックの画像だけでなく、高品位のフルカラーの画像を形成することが求められている。これらのフルカラーの画像を形成する際には、記録媒体として、コピー用紙、レポート用紙、ノート、便箋、ボンド紙、連続伝票用紙等の多種多様な普通紙が用いられる。更には、近年の環境保護や資源保護の観点から、記録媒体として再生材を含む普通紙が広く用いられるようになっている。このため、記録媒体として多種多様な普通紙を用いる場合にも、高品位の画像を形成するために、インクの組成や物性等の多様な面から検討が行われている。

【0004】

インクジェット記録方法では、上記したような顔料インクをブラックインクとして用い、他のカラーインクと組み合わせることにより、フルカラーの画像を形成する。前記したカラーインクの具体例は、例えば、マゼンタインク、シアンインク、イエローインク、レッドインク、グリーンインク及びブルーインクから選ばれる少なくとも 1 つである。このとき、一般的なインクセットにおいては、各インクの特性を以下のように調整することが行われる場合がある。即ち、カラーインクは、インクの定着性や各色のカラーインク間ににおけるにじみの発生を抑制するために、記録媒体への浸透性を比較的大きくすることが行われている。又、ブラックインクは、文字品位を向上するために、カラーインクと比較し

10

20

30

40

50

て、ブラックインクの記録媒体への浸透性を比較的小さく設定することが行われている。前記したようなブラックインク及びカラーインクを有するインクセットを用いて画像を形成する場合、以下のような課題が生じる場合がある。即ち、ブラックインクで形成した画像とカラーインクで形成した画像との境界部分で滲みが発生する現象（ブリーディング）や、ブラックインク及びカラーインクが不均一に混合することにより画像品位が低下する現象が発生する場合がある。このブリーディングの発生を抑制するために、第1のインクと、該第1のインクと反応する第2のインクとを用いて、第1のインクを付与する領域に第2のインクを重ねて付与する記録方法に関する提案がある（特許文献4参照）。

【0005】

又、ブリーディングの発生を抑制するために、カラーインクと顔料を含むブラックインクとを重ねて付与する場合において、カラーインクとブラックインクを付与する順序によつては、得られる画像の画像濃度や色調が異なる、即ち色ムラが発生する場合がある。この色ムラの発生を抑制するために、ブラックインクが顔料及び塩を含有し、カラーインクがブラックインク中の顔料の分散状態を不安定化する成分を含有するインクセットや画像記録方法に関する提案がある（特許文献5及び6参照）。

【特許文献1】特開昭61-283875号公報

【特許文献2】特開昭64-6074号公報

【特許文献3】特開平8-3498号公報

【特許文献4】特開平11-343441号公報

【特許文献5】特開2001-150793号公報

【特許文献6】特開2001-152059号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

近年、インクジェット記録方法においては、画像品位をより優れたものとするために、記録ヘッドを2回以上主走査方向に往復走査することによって、記録ヘッドの長さと同じ幅の画像を記録する方法（以降、多パス記録と呼ぶ）が行われている。しかし、多パス記録を行った場合、ノズル数を多くしても、又は、記録ヘッドの長さを大きくしても、十分に記録時間を短縮することができない場合がある。そこで、前記した記録時間を短縮するために、主走査の往方向及び復方向の双方向で記録する方法（以降、往復記録と呼ぶ）や、1回の主走査で記録ヘッドの長さと同じ幅の画像を記録する方法（以降、1パス記録と呼ぶ）が試みられている。1パス記録と往復記録を組み合わせて記録を行う、即ち、1パス往復記録を行うことにより、記録媒体上において同一の箇所を複数回走査する必要がなくなるため、記録時間を大幅に短縮することができる。しかし本発明者らの検討の結果、1パスの往復記録のように高速で記録を行うと、以下のような課題が発生することがわかつた。即ち、ブリーディングが顕著に発生するという課題を見出した。又更に、ブリーディングの発生を抑制するために特許文献5及び6に記載された発明のように、ブラックインクと該ブラックインクと反応するカラーインクとを重ねて付与すると色ムラが顕著に発生するという課題を見出した。この色ムラは、1パス往復記録を行うことにより、ブラックインクの上にカラーインクを重ねて記録する画像領域と、カラーインクの上にブラックインクを重ねて記録する画像領域とが混在するような画像で特に目立つ。つまり、上記した特許文献5及び6に記載された発明は、記録媒体として多種多様な普通紙を用いる場合にも、近年要求されている高いレベルの高品位な画像を高速に形成する方法としては不十分である。

【0007】

従つて、本発明の目的は、往復記録を行う場合においても、ブリーディングや色ムラの発生を抑制することができ、高い画像品位が得られるインクジェット記録方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

10

20

30

40

50

上記の目的は、下記の本発明によって達成される。即ち、本発明にかかるインクジェット記録方法は、顔料及び水性媒体を含むブラックインク1、染料及び水性媒体を含むブラックインク2、及び前記ブラックインク1中の顔料の分散状態を不安定化し、かつ、水性媒体を含む反応性カラーインクを用いて、記録ヘッドの主走査の往方向及び復方向で画像を形成するインクジェット記録方法であって、前記ブラックインク1を付与する領域の少なくとも一部の領域において、前記反応性カラーインク、前記ブラックインク1、前記ブラックインク2の順序でインクを重ねて記録媒体に付与する工程1、及び、前記ブラックインク2、前記ブラックインク1、前記反応性カラーインクの順序でインクを重ねて記録媒体に付与する工程2、を有し、前記記録ヘッドの主走査の往方向において、前記工程1及び前記工程2の何れか一方の工程を行い、前記記録ヘッドの主走査の復方向において、他方の工程を行い、前記ブラックインク1の表面張力が30mN/m以上50mN/m以下であり、前記ブラックインク2及び前記反応性カラーインクの表面張力が20mN/m以上40mN/m以下であり、かつ、前記ブラックインク1の表面張力が、前記ブラックインク2及び前記反応性カラーインクの表面張力よりも大きいことを特徴とする。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、ブリーディングや色ムラの発生を抑制することができ、高い画像品位が得られるインクジェット記録方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下に、本発明の好ましい実施の形態を挙げて、詳細に説明する。

【0014】

尚、本発明においては、色材が塩である場合は、インク中では塩はイオンに解離して存在しているが、便宜上、「塩を含有する」と表現する。

【0015】

<画像形成方法>

本発明にかかる画像形成方法は、顔料を含むブラックインク1、染料を含むブラックインク2、及び前記ブラックインク1中の顔料の分散状態を不安定化する反応性カラーインクを用いる画像形成方法であって、前記ブラックインク1を付与する領域の少なくとも一部の領域において、前記反応性カラーインク、前記ブラックインク1、前記ブラックインク2、の順序でインクを重ねて記録媒体に付与する工程、又は、前記ブラックインク2、前記ブラックインク1、前記反応性カラーインクの順序でインクを重ねて記録媒体に付与する工程、の何れか一方の工程を有することを特徴とする。

【0016】

本発明にかかる画像形成方法においては特に、前記ブラックインク1を付与する領域の少なくとも一部の領域において、前記反応性カラーインク、前記ブラックインク1、前記ブラックインク2の順序でインクを重ねて記録媒体に付与する工程1及び、前記ブラックインク2、前記ブラックインク1、前記反応性カラーインクの順序でインクを重ねて記録媒体に付与する工程2、を有し、往記録が、前記工程1及び前記工程2の何れか一方の工程を有し、復記録が、他方の工程を有することが好ましい。

【0017】

尚、本発明においては、以下、反応性カラーインクが含有する、顔料の分散状態を不安定化する成分のことを「反応性成分」と呼ぶ。又、ブラックインク1中の顔料の分散状態を不安定化する成分、即ち、反応性成分を含有しないカラーインクを「非反応性カラーインク」と呼ぶ。

【0018】

本発明において、各インクを記録媒体に付与する工程は、具体的には以下の通りである。ブラックインク1を付与する領域の少なくとも一部の領域において、先ず、反応性カラーインク又はブラックインク2の何れか一方を付与する。次に、反応性カラーインク又はブラックインク2の何れか一方を付与した領域の少なくとも一部に、ブラックインク1を

10

20

30

40

50

付与する。次いで、反応性カラーインク又はブラックインク2を付与して更にブラックインク1を付与した領域の少なくとも一部に、ブラックインク2又は反応性カラーインクの他方を付与する。

【0019】

このとき、各インクの付与量は、ブラックインク2や反応性カラーインクの付与量がそれぞれ、ブラックインク1の付与量の1/100以上30/100以下であることが好ましい。即ち、ブラックインク1の付与量を100としたときに、ブラックインク2や反応性カラーインクの付与量をそれぞれ1以上30以下とすることが好ましい。又、ブラックインク2と反応性カラーインクの付与量の合計が、ブラックインク1の付与量の2/100以上50/100以下であることが好ましい。即ち、ブラックインク1の付与量を100としたときに、ブラックインク2と反応性カラーインクの付与量の合計を2以上50以下とすることが好ましい。各インクの付与量を上記した範囲とすることの理由は以下の通りである。ブラックインク1の付与量に対して、ブラックインク2や反応性カラーインクの付与量が少なすぎる場合には、本発明の効果が十分に得られない場合があるためである。又、ブラックインク1の付与量に対して、ブラックインク2や反応性カラーインクの付与量が多すぎる場合には、新たにブリーディングが発生して画像品位が低下することがあるためである。

【0020】

又、ブラックインク2の付与量と反応性カラーインクの付与量は、どちらかが多すぎたり少なすぎたりしても、本発明の効果が十分に得られない場合がある。このため、ブラックインク2の付与量と反応性カラーインクの付与量の比率(ブラックインク2:反応性カラーインク)は、1:5乃至5:1であることが好ましい。即ち、反応性カラーインクの付与量を100としたときに、ブラックインクの付与量を20以上500以下とすることが好ましい。

【0021】

本発明においては、上記した構成の画像形成方法を用いることにより、1パスの往復記録のように高速で記録を行う場合においても、ブリーディングや色ムラの発生を抑制することができる。即ち、ブリーディングの発生を抑制するために、反応性カラーインクと顔料を含むブラックインク1とを重ねて付与する場合に、反応性カラーインクとブラックインク1を付与する順序の違いによって生じる色ムラを低減することができる。このような効果が得られる理由は明確には明らかではないが、本発明者らが検討を行った結果、以下に述べるようなメカニズムによるものであると考えられる。

【0022】

〔従来の画像形成方法における画像形成のメカニズム〕

本発明の効果が得られる理由を推測するにあたって、先ず、ブラックインク2を用いない場合、つまり、反応性カラーインクとブラックインク1のみを重ねて付与することにより画像を形成する従来の画像形成方法について説明する。ここでは一例として、1パスの往復記録において、反応性カラーインクとブラックインク1を付与する順序が往記録と復記録で異なる場合について、図1及び図2を用いて考察する。

【0023】

尚、以下の考察においては、各インクは、以下に示すような一般的な構成を想定している。カラーインク及びブラックインク2は、インクの定着性や各色のカラーインク間におけるにじみの発生を抑制するために、記録媒体への浸透性を比較的大きくすることを想定している。又、ブラックインク1は、文字品位を向上するために、カラーインク及びブラックインク2と比較して、ブラックインクの記録媒体への浸透性を比較的小さくすることを想定している。つまり、カラーインク及びブラックインク2の記録媒体への浸透性が、ブラックインク2よりも大きく設定されていることを想定している。

【0024】

(1) 往記録で、ブラックインク1、反応性カラーインクの順序で付与する工程

図1はブラックインク1、反応性カラーインクの順序でインクを付与する場合の概念図

10

20

30

40

50

である。先ず、ブラックインク1を記録媒体(1000)に付与すると、図1(a)に示すように、ブラックインク1(1100)が記録媒体(1000)を覆う。尚、ブラックインク1は記録媒体への浸透が比較的遅い特性を有する。その後、図1(b)に示すように、ブラックインク1(1100)中の顔料(1101)が、記録媒体(1000)の表面上で凝集しはじめ、ブラックインク1(1100)中の水性媒体(1102)は記録媒体中へ浸透し始める。ここで、染料(1201)及び反応性成分(1202)を含有する反応性カラーインク(1200)をブラックインク1に重ねて付与する。このとき、記録媒体へ比較的浸透しやすい特性を有する反応性カラーインクは記録媒体(1000)の表面上のブラックインク1(1100)の層に素早く且つ均一に拡散する。そして、図1(c)に示すように、記録媒体(1000)表面の顔料と反応性カラーインク中の反応性成分(1202)の作用により、記録媒体(1000)上の顔料の凝集が急激且つ均一に進み、顔料は記録媒体の表面近傍に均一に分布して存在する。この結果、均一な画像が得られる。

【0025】

(2) 復記録で、反応性カラーインク、ブラックインク1の順序で付与する工程

図2は反応性カラーインク、ブラックインク1の順序でインクを付与する場合の概念図である。先ず、反応性カラーインクを記録媒体(1000)付与すると、図2(d)に示すように、記録媒体へ比較的浸透しやすい特性を有する反応性カラーインクは記録媒体(1000)中へ浸透する(1203)。その後、顔料(1101)を含有するブラックインク1(1100)を反応性カラーインクに重ねて付与する。このとき、図2(e)に示すように、記録媒体への浸透が比較的遅い特性を有するブラックインク1(1100)が記録媒体(1000)を覆う。ここで、ブラックインク1は記録媒体へ比較的浸透しにくいため、先に記録媒体に付与した反応性カラーインク(1203)の層への拡散が遅く且つ不均一に進む。同時にブラックインク1(1100)中の顔料(1101)は反応性カラーインク(1203)中の反応性成分(1202)の作用により、急激に凝集が起こる。しかし、ブラックインク1(1100)が不均一に拡散しているため、顔料(1101)の凝集も不均一に起こり、顔料は記録媒体(1000)上に不均一に分布して存在することになる。この顔料の不均一な分布のうち、特に顔料の層が薄い部分は白っぽく抜けた感じの画像となる。この結果、白っぽく抜けた感じの、不均一な画像が得られる。

【0026】

反応性カラーインクとブラックインク1のみを重ねて付与することにより画像を形成する従来の画像形成方法では、上記した(1)と(2)の工程が繰り返され、均一な画像及び不均一な画像が繰り返し形成されるため、色ムラが発生する。

【0027】

〔本発明の画像形成方法の場合における画像形成のメカニズム〕

次に、本発明の画像形成方法について、例を挙げて説明する。ここでは一例として、1パスの往復記録において、ブラックインク1、反応性カラーインク、及びとブラックインク2を重ねて付与することにより画像を形成する本発明の画像形成方法について説明する。先ず、(3)として、往記録において、反応性カラーインク、ブラックインク1、及びブラックインク2の順序で付与する場合について図3を用いて考察する。又、(4)として、復記録において、ブラックインク2、ブラックインク1、及び反応性カラーインクの順序で付与する場合について図4を用いて考察する。

【0028】

(3) 往記録で、反応性カラーインク、ブラックインク1、ブラックインク2の順序で付与する工程

図3は反応性カラーインク、ブラックインク1、ブラックインク2の順序でインクを付与する場合の概念図である。先ず、反応性カラーインクを記録媒体(1000)に付与すると、図3(g)に示すように、記録媒体へ比較的浸透しやすい特性を有する反応性カラーインクは記録媒体(1000)中へ浸透する(1203)。その後、ブラックインク1(1100)を反応性カラーインクに重ねて付与すると、図3(h)に示すように、記録

10

20

30

40

50

媒体への浸透が比較的遅い特性を有するブラックインク1(1100)が記録媒体(1000)を覆う。ここで、ブラックインク1は記録媒体へ比較的浸透しにくいため、先に記録媒体に付与した反応性カラーインク(1203)の層への拡散が遅く且つ不均一に進もうとする。同時にブラックインク1(1100)中の顔料(1101)は反応性カラーインク(1203)中の反応性成分(1202)の作用により、急激に不均一な凝集を起こそうとする。ここで、ブラックインク2(1300)をブラックインク1に重ねて付与すると、記録媒体へ比較的浸透しやすい特性を有するブラックインク2は記録媒体(1000)上のブラックインク1の層に素早く且つ均一に拡散する。これにより、ブラックインク1の反応性カラーインクの層への拡散が促進されて、均一に拡散するようになり、顔料(1101)は記録媒体(1000)上に均一に分布して存在しやすくなる。更に、顔料の不均一な凝集により白っぽく抜けた感じになりかけていた部分にも、ブラックインク2が均一に拡散するため、白っぽく抜けた感じの部分にブラックインク2中の染料(1301)が補充(染色)され、均一感が得られる。このようにして、図3(i)に示すような均一な画像が得られる。
10

【0029】

(4) 復記録で、ブラックインク2、ブラックインク1、反応性カラーインクの順序で付与する場合

図4はブラックインク2、ブラックインク1、反応性カラーインクの順序でインクを付与する場合の概念図である。先ず、ブラックインク2を記録媒体(1000)に付与すると、図4(j)に示すように、記録媒体へ比較的浸透しやすい特性を有するブラックインク2は記録媒体(1000)中へ浸透する(1302)。その後、ブラックインク1(1100)をブラックインク2に重ねて付与すると、図4(k)に示すように、記録媒体への浸透が比較的遅い特性を有するブラックインク1(1100)が記録媒体(1000)を覆う。ここで、ブラックインク1は記録媒体へ比較的浸透しにくいため、先に記録媒体に付与したブラックインク2(1302)の層への拡散が遅く且つ不均一に進もうとする。同時にブラックインク1(1100)中の顔料(1101)は徐々に不均一な凝集を起こそうとする。ここで、反応性カラーインク(1200)をブラックインク1に重ねて付与すると、記録媒体へ比較的浸透しやすい特性を有する反応性カラーインクは記録媒体(1000)上のブラックインク1の層に素早く且つ均一に拡散する。これにより、ブラックインク1のブラックインク2の層への拡散が促進されて、均一に拡散するようになる。更に、反応性カラーインク中の反応性成分(1202)により、ブラックインク1中の顔料の凝集が急激且つ均一に起こり、顔料は記録媒体(1000)の表面に均一に分布して存在しやすくなる。このようにして、図4(l)に示すような均一な画像が得られる。
20
30

【0030】

ブラックインク1、反応性カラーインク、及びとブラックインク2を重ねて付与することにより画像を形成する本発明の画像形成方法では、(3)と(4)の工程が繰り返され、何れの工程でも均一な画像が得られるため、色ムラの発生が抑制される。

【0031】

[本発明の構成を満たさない画像形成方法の場合における画像形成のメカニズム]

又、本発明において、反応性カラーインクのかわりに、顔料の分散状態を不安定化する成分を含まない、即ち、反応性成分を含まない非反応性カラーインクを用いる場合について図5を用いて考察する。ここでは、ブラックインク2、ブラックインク1、非反応性カラーインクの順序で付与する場合について説明する。
40

【0032】

図5はブラックインク2、ブラックインク1、非反応性カラーインクの順序でインクを付与する場合の概念図である。先ず、ブラックインク2を記録媒体(1000)に付与すると、図5(m)に示すように、記録媒体へ比較的浸透しやすい特性を有するブラックインク2は記録媒体(1000)中へ浸透する(1302)。その後、ブラックインク1(1100)をブラックインク2に重ねて付与すると、図5(n)に示すように、記録媒体への浸透が比較的遅い特性を有するブラックインク1(1100)が記録媒体を覆う。こ
50

ここで、染料(1401)を含有するブラックインク1は記録媒体へ比較的浸透しにくいため、先に記録媒体に付与したブラックインク2(1302)の層への拡散が遅く且つ不均一に進もうとする。同時にブラックインク1(1100)中の顔料(1101)は徐々に不均一な凝集を起こそうとする。ここで、非反応性カラーインク(1400)をブラックインク1に重ねて付与すると、非反応性インクは反応性成分を含まないため、顔料の凝集は促進されない。その結果、顔料の記録媒体への不均一な拡散が起こることにより、不均一な画像が形成される。このようにして、色ムラが発生する。

【0033】

更に、本発明において、ブラックインク2のかわりに、非反応性カラーインクとしてイエローインクやマゼンタインクを用いる場合について図6を用いて考察する。ここでは、反応性カラーインク、ブラックインク1、非反応性イエローインクの順序で付与する場合について説明する。勿論、本発明においては、カラーインクの色相はこれに限られるものではない。

【0034】

図6は、反応性カラーインク、ブラックインク1、非反応性イエローインクの順序でインクを付与する場合の概念図である。先ず、反応性カラーインクを記録媒体(1000)に付与すると、図6(p)に示すように、記録媒体へ比較的浸透しやすい特性を有する反応性カラーインクは記録媒体(1000)中へ浸透する(1203)。その後、ブラックインク1(1100)を反応性カラーインクに重ねて付与すると、図6(q)に示すように、記録媒体への浸透が比較的遅い特性を有するブラックインク1(1100)が記録媒体を覆う。ここで、ブラックインク1は記録媒体へ比較的浸透しにくいため、先に記録媒体に付与した反応性カラーインク(1203)の層への拡散が遅く且つ不均一に進もうとする。同時に反応性カラーインク中の反応性成分(1202)の作用により、ブラックインク1(1100)中の顔料(1101)は急激且つ不均一な凝集を起こし、白っぽく抜けた感じの部分ができるはじめる。ここで、非反応性イエローインク(1500)をブラックインク1に重ねて付与する。すると、記録媒体へ比較的浸透しやすい特性を有する非反応性イエローインクは記録媒体上のブラックインク1の層に素早く且つ均一に拡散する。しかし、顔料の不均一な凝集により白っぽく抜けた感じになりかけていた部分に、非反応性イエローインクが均一に拡散しても、白っぽく抜けた感じの部分を十分に補充(染色)することができないため、均一な画像を形成することができない。このようにして、色ムラが発生する。

【0035】

<インク>

以下、本発明にかかる画像形成方法に用いる各インクについて、インクを構成する特徴的な成分、各インクで共通に用いることができる成分、の順序で説明する。

【0036】

[ブラックインク1]

(色材)

ブラックインク1の色材は顔料であることが必須である。ブラックインク1中における、顔料の分散の形態は、自己分散型、樹脂等を分散剤として用いた樹脂分散型、等の何れの形態であってもよい。これらの顔料は単独では勿論のこと、2種類以上を混合して用いてもよい。又、調色等の目的のために、顔料に加えて染料を用いることもできる。

【0037】

ブラックインク1中の顔料の含有量(質量%)は、ブラックインク1全質量を基準として、0.1質量%以上15.0質量%以下、更には1.0質量%以上10.0質量%以下であることが好ましい。

【0038】

[自己分散型顔料]

本発明においては、少なくとも1つの親水性基が顔料粒子の表面に直接又は他の原子団(-R-)を介して結合している自己分散型顔料を用いることが好ましい。このような自

10

20

30

40

50

己分散型顔料を用いることにより、顔料をインク中に分散するための分散剤の添加が不要となる、又は分散剤の添加量を少量とすることができます。

【0039】

顔料粒子の表面に結合している親水性基は、具体的には、例えば、 $-COO(M_1)$ 、 $-SO_3(M_1)$ 、 $-PO_3H(M_1)$ 、 $-PO_3(M_1)_2$ 、 $-(COO(M_1))_n$ 等が挙げられる。尚、式中「 M_1 」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であり、 n は2以上の整数である。又、前記他の原子団($-R-$)は、炭素原子数1乃至12のアルキレン基、置換若しくは未置換のフェニレン基又は置換若しくは未置換のナフチレン基が挙げられる。勿論、本発明はこれに限られるものではない。尚、インク中の親水性基の形態は、その一部が解離した状態、若しくは完全に解離した状態の何れの形態であってもよい。10

【0040】

本発明においてはとりわけ、ジアゾカップリング法により得られる、上記した $-R-(COOM_1)_n$ 基という構造を一部分に有する化合物を表面に結合している顔料を好適に用いることができる。勿論、本発明はこれに限られるものではない。

【0041】

これらの中でも特に、顔料粒子の表面に $-R-(COOM_1)_n$ 基が結合している自己分散型顔料を用いることで、優れた画像品位及び耐ブリーディング性が得られるため、特に好ましい。この理由は、インク中における、自己分散型顔料と水溶性有機溶剤との相互作用が大きく関与していると推測される。即ち、顔料粒子の表面に $-R-(COOM_1)_n$ 基が結合している場合、特に、顔料粒子の表面に前記 $-R-(COOM_1)_n$ 基がより高密度に結合している場合、以下のような現象が起こると考えられる。20

【0042】

インク中において、顔料粒子の表面に結合している $-R-(COOM_1)_n$ 基が存在することで立体障害等が起こりやすくなる。このため、 $-R-(COOM_1)_n$ が結合した顔料粒子とその近傍に存在する水溶性有機溶剤は、従来の自己分散型顔料とその近傍に存在する水溶性有機溶剤と比較して溶媒和しにくくなる。その結果、インクが記録媒体に付与された際に、インク中の水性媒体と、顔料を含む固形分との分離(固液分離)が極めて速やかに引き起こされると考えられる。又、インクに含有される水溶性有機溶剤が顔料に対して溶媒和しにくい場合、インク中における溶媒和による顔料の分散状態を安定化する効果が小さくなるため、記録媒体における顔料同士の凝集がより顕著に起こると考えられる。30

【0043】

尚、本発明における溶媒和とは、顔料と水溶性有機溶剤の親和性を意味するものであり、顔料が水溶性有機溶剤に対する親和性のある部位をどの程度有するかに依存する。水溶性有機溶剤に対する親和性のある部位は、例えば、顔料粒子の表面において、親水性基が結合していない部位が挙げられる。例えば、イオン性を有する基が高密度で顔料粒子の表面に結合している場合、顔料粒子の表面において、水溶性有機溶剤に対する親和性のある部位が露出している面積は小さい。又、親水性基がより高密度に顔料粒子の表面を覆っている場合は以下のようになる。即ち、親水性基による立体障害の影響と、顔料の水溶性有機溶剤に対する親和性を有する部位の減少の影響、の相乗効果により、水溶性有機溶剤は顔料に対して溶媒和しにくくなる。40

【0044】

又、前記顔料粒子の表面に結合している $-R-$ において、 $- (COOM_1)$ が結合している炭素原子に隣接する炭素原子が、 $- (COOM_1)$ を結合していることが好ましい。又、前記 n が2であることや、前記 R が C_6H_3 であることが好ましい。これは、前記した構成とすることで、画像品位及び耐ブリーディング性について優れた効果が得られるためである。尚、前記顔料粒子の表面に結合している $-R-$ において、 $- (COOM_1)$ が結合している炭素原子に隣接する炭素原子が、 $- (COOM_1)$ を結合していることとは、 R 中の隣り合う2つ以上の炭素原子が共に $- (COOM_1)$ 基を有することである。こ50

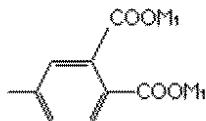
これは、具体的には、下記式(1)のような構造を有することである。本発明においては、顔料粒子の表面に、下記式(1)で表される基が結合した自己分散型顔料を用いることが好ましい。勿論、本発明はこれに限られるものではない。

【0045】

式(1)

【0046】

【化1】



10

【0047】

又、ブラックインク1においては、前記-R-(COOM₁)_n基がより高密度に顔料粒子の表面に結合していることが好ましい。具体的には、例えば、顔料粒子の表面における親水性基密度が、2.00 μmol/m²以上であることが好ましい。これは、前記で述べた溶媒和の程度に起因する固液分離がより促進され、上記した効果がより顕著に得られるためである。尚、本発明においては、顔料粒子における親水性基密度は、顔料の比表面積や、顔料粒子の表面に結合している官能基の構造等により大きく影響を受けるため、この範囲に限られるものではない。

20

【0048】

更に、ブラックインク1においては、前記M₁がアンモニウムである場合、より優れた耐水性が得られるため、特に好ましい。これは、かかるインクが記録媒体に付与されると、このアンモニウムが分解し、アンモニアが蒸発して顔料粒子の表面に結合している親水性基がH型(酸型)となり、親水性が低下することによるものと考えられる。ここで、M₁がアンモニウムである自己分散型顔料は、以下の方法で得ることができる。例えば、M₁がアルカリ金属である自己分散型顔料について、イオン交換法を行うことでM₁をアンモニウムに置換する方法や、酸を加えてH型とした後に水酸化アンモニウムを添加してM₁をアンモニウムにする方法等が挙げられる。

【0049】

30

〔樹脂分散型顔料〕

ブラックインク1は、顔料をインク中に分散するための分散剤(樹脂)を用いることができる。分散剤は、水溶性を有するものであれば何れのものも用いることができる。本発明においては特に、親水性基を有し、その作用により顔料を水性媒体に安定に分散することができるものが好ましい。分散剤は、重量平均分子量が、1,000乃至30,000、更には3,000乃至15,000のものを用いることが好ましい。ブラックインク1中の分散剤の含有量(質量%)は、ブラックインク1全質量を基準として、0.1質量%以上10.0質量%以下であることが好ましい。又、ブラックインク1中の顔料の含有量及び分散剤の含有量の比率(P/B比)は、0.02以上150以下であることが好ましい。

40

【0050】

分散剤は、具体的には、例えば、以下のものを用いることができる。

スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体。スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体。スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体。スチレン-マレイン酸ハーフエステル共重合体。ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸-マレイン酸ハーフエステル共重合体。又はこれらの共重合体の塩等。

【0051】

〔カーボンブラック〕

50

ブラックインクに用いる顔料はカーボンブラックが挙げられる。カーボンブラックは、例えば、ファーネスブラック、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を用いることができる。具体的には、例えば、以下の市販品等を用いることができる。勿論、本発明はこれらに限られるものではない。

レイヴァン：7000、5750、5250、5000ULTRA、3500、2000、1500、1250、1200、1190 ULTRA-II、1170、1255(以上コロンビア製)。ブラックパールズL、リーガル：400R、330R、660R、モウグルL、モナク：700、800、880、900、1000、1100、1300、1400、ヴァルカンXC-72R(以上キャボット製)。カラーブラック：FW1、FW2、FW2V、FW18、FW200、S150、S160、S170、プリンテックス：35、U、V、140U、140V、スペシャルブラック：6、5、4A、4(以上デグッサ製)。No.25、No.33、No.40、No.47、No.52、No.900、No.2300、MCF-88、MA600、MA7、MA8、MA100(以上三菱化学製)。

【0052】

又、本発明のために別途新たに調製されたカーボンブラックを用いることもできる。又、カーボンブラックに限定されず、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用いてもよい。

【0053】

(塩)

20

ブラックインク1は、塩を含有することが好ましい。これにより、記録媒体の種類によって画像品位が大きく変化する事なく、又、画像濃度が高く、優れた画像品位を安定して得ることができるブラックインク1とすることができる。

【0054】

ブラックインク1中における塩の形態は、その一部が解離した状態、又は完全に解離した状態の何れの形態であってもよい。

【0055】

ブラックインク1に用いることができる塩の具体例は、例えば、 $(M_2)NO_3$ 、 $C_3COO(M_2)$ 、 $C_6H_5COO(M_2)$ 、 $C_2H_4(COO(M_2))_2$ 、 $C_6H_4(COO(M_2))_2$ 、 $(M_2)_2SO_4$ 等が挙げられる。尚、式中、式中「 M_2 」は、アルカリ金属、アンモニウム、又は有機アンモニウムである。勿論、本発明はこれらに限られるものではない。

30

【0056】

ブラックインク1における、塩の含有量は、本発明の効果が十分得られる範囲で含有されていれば良い。具体的には、塩の含有量(質量%)が、ブラックインク1全質量を基準として0.05質量%以上10.0質量%以下であることが好ましい。

【0057】

又、前記 M_2 がアンモニウムである場合、より優れた耐水性が得られるために、より好ましい。中でも特に、 NH_4NO_3 、 $C_2H_4(COONH_4)_2$ 、 $C_6H_4(COONH_4)_2$ 、 $(NH_4)_2SO_4$ 等は比較的短い時間で耐水性が発現するため、特に好ましい。又、塩が、 $C_2H_4(COO(M_2))_2$ 、 $C_6H_4(COO(M_2))_2$ 、 $(M_2)_2SO_4$ である場合、保存時等に、インク中の水分が蒸発した際にも顔料の分散安定性がとりわけ優れているため、より好ましい。又、顔料粒子の表面に $-R-(COOM_1)_n$ 基が結合している自己分散型顔料において、例えば、 n が2の場合には、前記自己分散型顔料と組み合わせて用いる塩として2価の塩を用いることが好ましい。これは、即ち、顔料粒子表面の官能基の価数及び塩の価数が同じである場合、本発明の効果がより顕著に得られるため、特に好ましい。具体的には、顔料粒子表面に $-R-(COOM_1)_2$ 基が結合している自己分散型顔料と、 $C_2H_4(COO(M_2))_2$ 、 $C_6H_4(COO(M_2))_2$ 、 $(M_2)_2SO_4$ という塩の組み合わせ等が挙げられる。勿論、本発明はこれに限られるものではない。

40

50

【0058】

[反応性カラーインク]

反応性カラーインクは、ブラックインク1中の顔料の分散状態を不安定化することを特徴とする。本発明において、ブラックインク1中の顔料の分散状態を不安定化することは、以下の(1)又は(2)を満たす場合と定義する。先ず、反応性カラーインクとブラックインク1とを等しい体積で混合して、混合インクを調製する。このとき、(1)混合インクに顔料の沈殿物や凝集物が生成する態様、(2)反応性カラーインクの粘度A、ブラックインク1の粘度B、混合インクの粘度Cが、 $C > ((A + B) / 2) \times 1.2$ 、の関係を満たす態様、等が挙げられる。尚、粘度は常温(25)で測定した値とし、単位はmN/mである。前記した(1)又は(2)の態様は、具体的には、例えば以下の(I)、(II)、又は(III)とすることができます。

【0059】

(I) ブラックインク1中の顔料がアニオン性基を有し、反応性カラーインクが反応性成分としてカチオン性成分を有する態様。この場合、ブラックインク1と反応性カラーインクとを混合すると、反応性カラーインク中のカチオン性成分がブラックインク1中の顔料のアニオン性基と反応して、顔料の分散状態が不安定化し、顔料の分散破壊、凝集が起こり、又、混合インクが増粘する。前記カチオン性成分には、例えば多価金属塩を用いることができる。尚、多価金属塩は、インク中では多価金属イオンとアニオンに解離して存在するが、この場合も、インクが多価金属塩を含有する、と表現する。インクが多価金属を含有するための具体的な手段は、例えば、インクが多価金属塩を含有することが挙げられる。前記多価金属イオンは、具体的には、例えば、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 La^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Y^{3+} 、 Al^{3+} であることが好ましい。又、前記アニオンは、具体的には、例えば、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- であることが好ましい。本発明においては、反応性インクの保存安定性や、反応性インクと接触する部材(インクジェット記録装置を構成するインク流路等)を溶解しない等の観点から、上記した多価金属イオンの中でも特に、 Mg^{2+} を用いることが好ましい。又、溶解度の観点から、上記したアニオンの中でも、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- を用いることが好ましく、水への溶解度が優れているため、 NO_3^- を用いることが特に好ましい。反応性カラーインク中の多価金属の含有量(質量%)は、反応性カラーインク全質量を基準として、0.01質量%以上10質量%以下であることが好ましく、多価金属塩の形態では0.1質量%以上15.0質量%以下であることが好ましい。

【0060】

(II) ブラックインク1中の顔料がカチオン性基を有し、反応性カラーインクが反応性成分としてアニオン性成分を有する態様。この場合、ブラックインク1と反応性カラーインクとを混合すると、反応性カラーインク中のアニオン性成分がブラックインク1中の顔料のカチオン性基と反応して、顔料の分散状態が不安定化し、顔料の分散破壊、凝集が起こり、又、混合インクが増粘する。

【0061】

(III) ブラックインク1中の顔料がpH_Aで安定に分散するものであり、且つ、反応性カラーインクがpH_Bであり、ブラックインク1と反応性カラーインクとを混合した混合インクがpH_Cとなるように各インクのpHを調整する態様。この場合、ブラックインク1と反応性カラーインクとを混合すると、ブラックインク1のpHが変化する。その結果、ブラックインク1中の顔料の分散状態が不安定化し、顔料の分散破壊、凝集が起こり、又、混合インクが増粘する。ここで、pH_Aは顔料の分散が安定なpHの領域であり、pH_Cは顔料の分散が不安定なpHの領域である。

【0062】

(色材)

反応性カラーインクの色材は、公知のものであっても、新規に合成されたものであっても、適宜選択して用いることができる。反応性カラーインク中の色材の含有量(質量%)は、反応性カラーインク全質量を基準として、0.05質量%以上15.0質量%以下で

あることが好ましい。

【0063】

又、本発明においては、反応性カラーインクを、水を用いて質量基準で2000倍に希釈した液体について測定した、CIELab色空間における彩度が40以上であることが好ましい。このように明度を設定することで、記録媒体として種々の普通紙を用いる場合においても、記録媒体の種類によって画像品位が大きく変化することがなく、ブリーディングや色ムラの発生を抑制するという本発明の効果を特に顕著に得ることができるためである。

下記に、反応性カラーインクに用いることができる色材を色調別に挙げる。勿論、本発明はこれらに限られるものではない。

10

【0064】

〔イエロー色材〕

- ・ C.I.ダイレクトイエロー：8、11、12、27、28、33、39、44、50、58、85、86、87、88、89、98、100、110、132等。
- ・ C.I.アシッドイエロー：1、3、7、11、17、23、25、29、36、38、40、42、44、76、98、99等。
- ・ C.I.リアクティブイエロー：2、3、17、25、37、4等。
- ・ C.I.フードイエロー：3等。
- ・ 下記一般式(I)で表される化合物

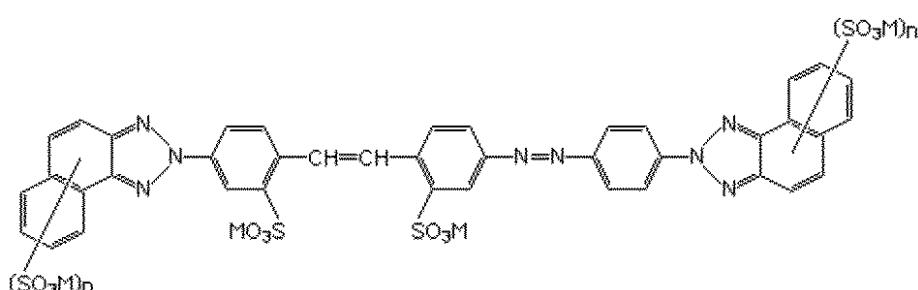
【0065】

20

一般式(I)

【0066】

【化2】



30

【0067】

(一般式(I)中、Mはそれぞれ独立に、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、有機アミンのカチオン、又はアンモニウムイオンであり、nはそれぞれ独立に1又は2である。)

前記一般式(I)において、Mはそれぞれ独立に水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、有機アミンのカチオン、又はアンモニウムイオンである。アルカリ金属の具体例は、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等が挙げられる。アルカリ土類金属の具体例は、例えば、カルシウム、マグネシウム等が挙げられる。有機アミンの具体例は、例えば、メチルアミン、エチルアミン、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、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン等が挙げられる。本発明においては、Mが、水素原子、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属、アンモニウムイオン、モノエタノールアミンイオン、ジエタノールアミンイオン、トリエタノールアミンイオン等のアルカノールアミンイオン等であることが好ましい。

40

【0068】

前記一般式(I)で表される化合物の具体例は、下記表1の構造である化合物が挙げられる。勿論、本発明はこれに限られるものではない。尚、表1においては、便宜上、下記一般式(II)に示すようにA環、B環として、スルホン基の置換位置を示す。スルホン基の置換位置は下記一般式(II)で定義した通りである。

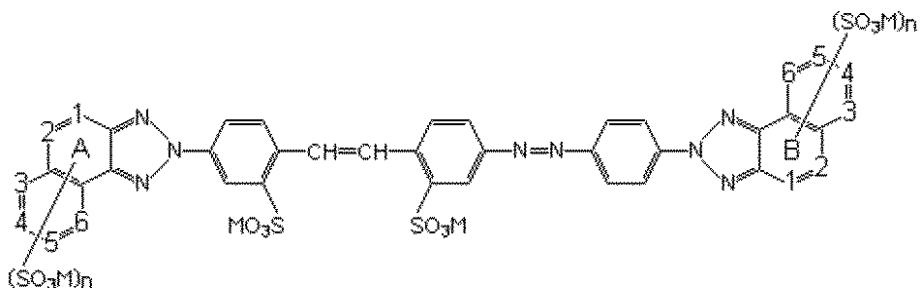
50

【0069】

一般式(II)

【0070】

【化3】



10

【0071】

【表1】

表1

		置換基の位置	
		A環	B環
例示化合物	Y1	2	4
	Y2	4	4
	Y3	2	4, 6
	Y4	4, 6	4

20

【0072】

前記一般式(I)で表される化合物の好ましい具体例は、下記例示化合物Y1が挙げられる。勿論、本発明はこれに限られるものではない。

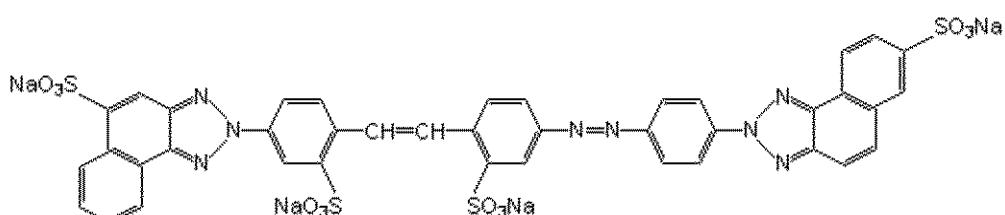
【0073】

例示化合物Y1

【0074】

【化4】

30



【0075】

〔マゼンタ色材〕

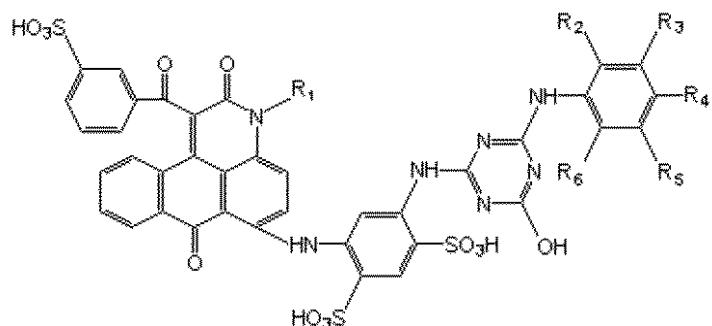
40

- ・C.I.ダイレクトレッド：2、4、9、11、20、23、24、31、39、46、62、75、79、80、83、89、95、197、201、218、220、224、225、226、227、228、229、230等。
- ・C.I.アシッドレッド：6、8、9、13、14、18、26、27、32、35、42、51、52、80、83、87、89、92、106、114、115、133、134、145、158、198、249、265、289等。
- ・C.I.フードレッド：87、92、94等。
- ・C.I.ダイレクトバイオレット107等。
- ・下記一般式(III)で表される化合物又はその塩

【0076】

50

一般式(III)
【0077】
【化5】



10

【0078】

(前記一般式(III)中、R₁は、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、シクロヘキシル基、モノ若しくはジアルキルアミノアルキル基、又はシアノアルキル基であり、R₂、R₃、R₄、R₅、及びR₆はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、又はカルボキシル基(但し、R₂、R₃、R₄、R₅及びR₆すべてが水素原子である場合を除く。)である。)

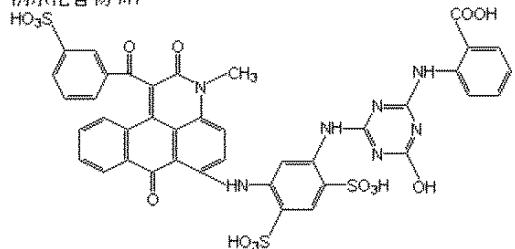
20

下記の例示化合物M1～M7は、前記一般式(III)で表される化合物又はその塩の好ましい例示化合物である。勿論、本発明はこれらに限られるものではない。尚、下記例示化合物M1～M7において可溶化基は全てH型で記載してあるが、塩を形成していても良い。

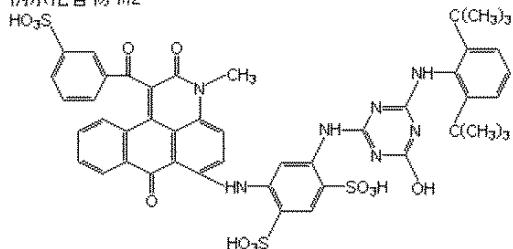
【0079】

【化6】

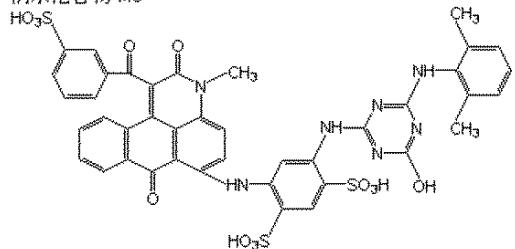
例示化合物 M1



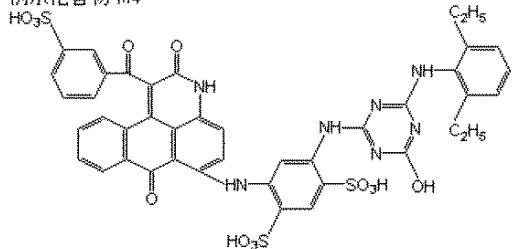
例示化合物 M2



例示化合物 M3

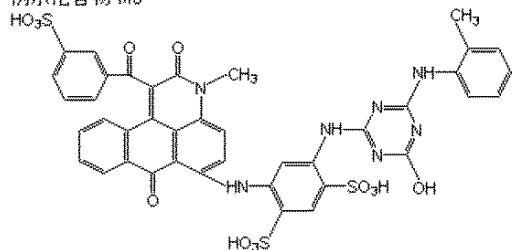


例示化合物 M4

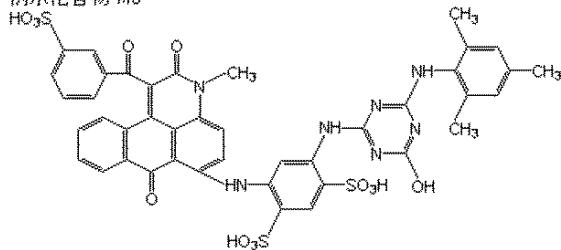


10

例示化合物 M5

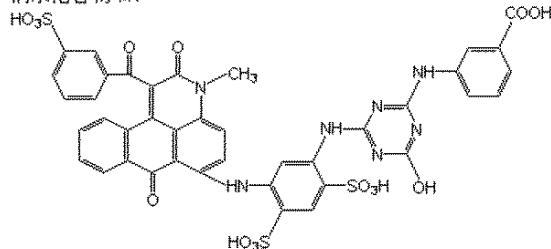


例示化合物 M6



20

例示化合物 M7



30

【0080】

前記一般式(IIIA)で表される化合物又はその塩の好ましい具体例は、例示化合物M1のナトリウム塩である、下記例示化合物M1(ナトリウム塩)が挙げられる。勿論、本発明はこれに限られるものではない。

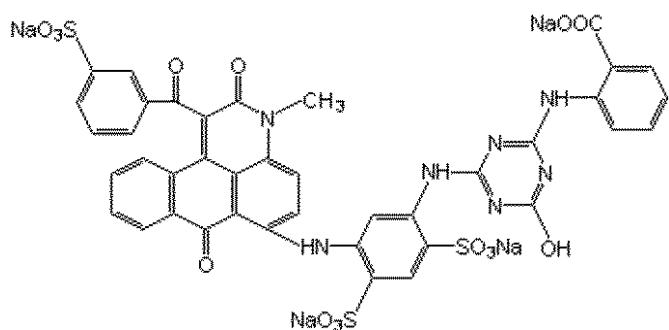
【0081】

例示化合物M1(ナトリウム塩)

【0082】

40

【化7】



10

【0083】

〔シアン色材〕

・C.I.ダイレクトブルー：1、15、22、25、41、76、77、80、86、90、98、106、108、120、158、163、168、199、226、307等。

・C.I.アシッドブルー：1、7、9、15、22、23、25、29、40、43、59、62、74、78、80、90、100、102、104、112、117、127、138、158、161、203、204、221、244等。

・下記一般式(IV)で表される化合物

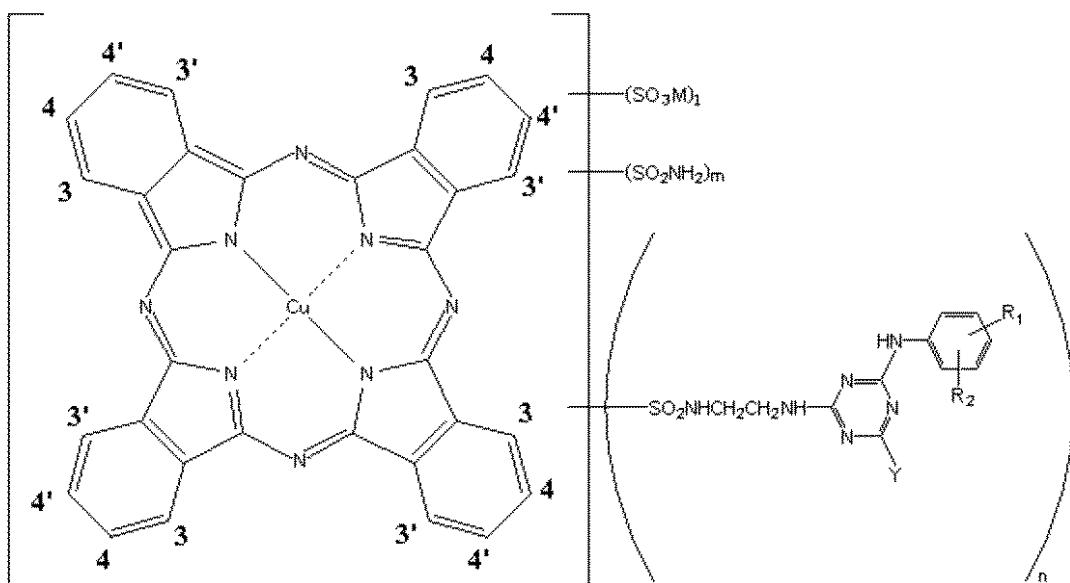
20

【0084】

一般式(IV)

【0085】

【化8】



30

40

【0086】

(一般式(IV)中、Mは、アルカリ金属又はアンモニウムであり、R₁及びR₂はそれぞれ独立に、水素原子、スルホン酸基、カルボキシリ基(但し、R₁及びR₂が同時に水素原子となる場合を除く。)であり、Yは、塩素原子、ヒドロキシリ基、アミノ基、又はモノ若しくはジアルキルアミノ基であり、l、m、nはそれぞれ、l=0乃至2、m=1乃至3、n=1乃至3(但し、l+m+n=3乃至4)であり、置換基の置換位置は4位又は4'位である。)

前記一般式(IV)において、Mはアルカリ金属又はアンモニウムである。アルカリ金属の具体例は、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等が挙げられる。

50

【0087】

上記色材は、一般式(IV)における4位及び4'位のみに、無置換スルファモイル基(-SO₂NH₂)又は置換スルファモイル基(一般式(V)で表される基)を選択的に導入したフタロシアニン誘導体である。尚、一般式(IV)で表される化合物の合成には、4-スルホフタル酸誘導体、又は、4-スルホフタル酸誘導体及び(無水)フタル酸誘導体を、金属化合物の存在下で反応することで得られるフタロシアニン化合物を原料に用いる。更に、前記フタロシアニン化合物におけるスルホン酸基をクロロスルホン酸基に変換した後、有機アミンの存在下でアミノ化剤を反応して得られる。

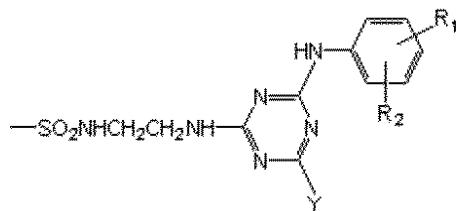
【0088】

一般式(V)

10

【0089】

【化9】



【0090】

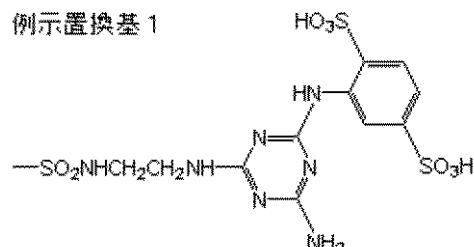
20

一般式(V)で表される置換スルファモイル基の好ましい具体例を以下に示す。勿論、本発明はこれらに限られるものではない。尚、一般式(IV)で表される置換スルファモイル基は、遊離酸の形で示す。

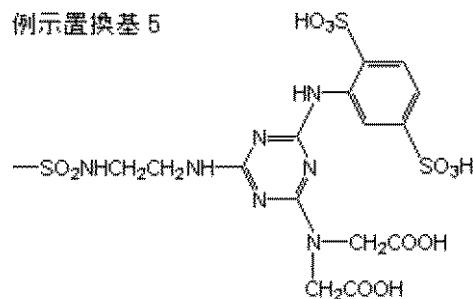
【0091】

【化 1 0】

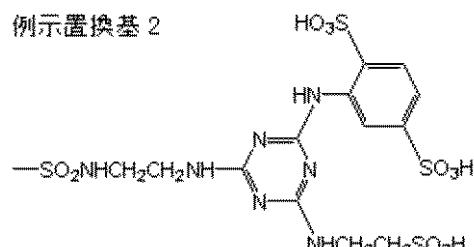
例示置換基 1



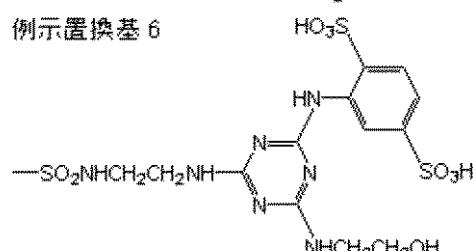
例示置換基 5



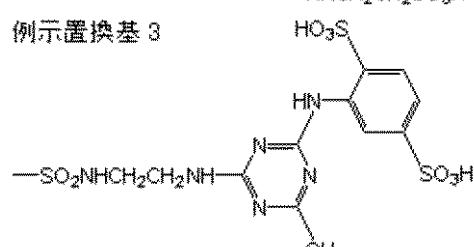
例示置換基 2



例示置換基 6



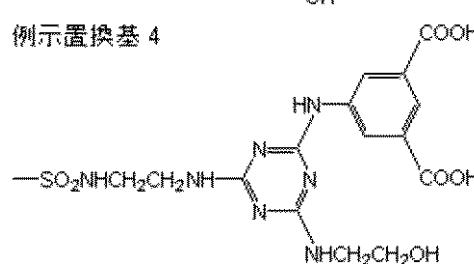
例示置換基 3



例示置換基 7



例示置換基 4



【0092】

10

前記一般式 (V) で表される化合物の好ましい具体例は、その発色性と耐環境ガス性のバランスから、上記例示置換基 1 が置換した化合物、即ち、下記例示化合物 C 1 が挙げられる。勿論、本発明はこれに限られるものではない。

【0093】

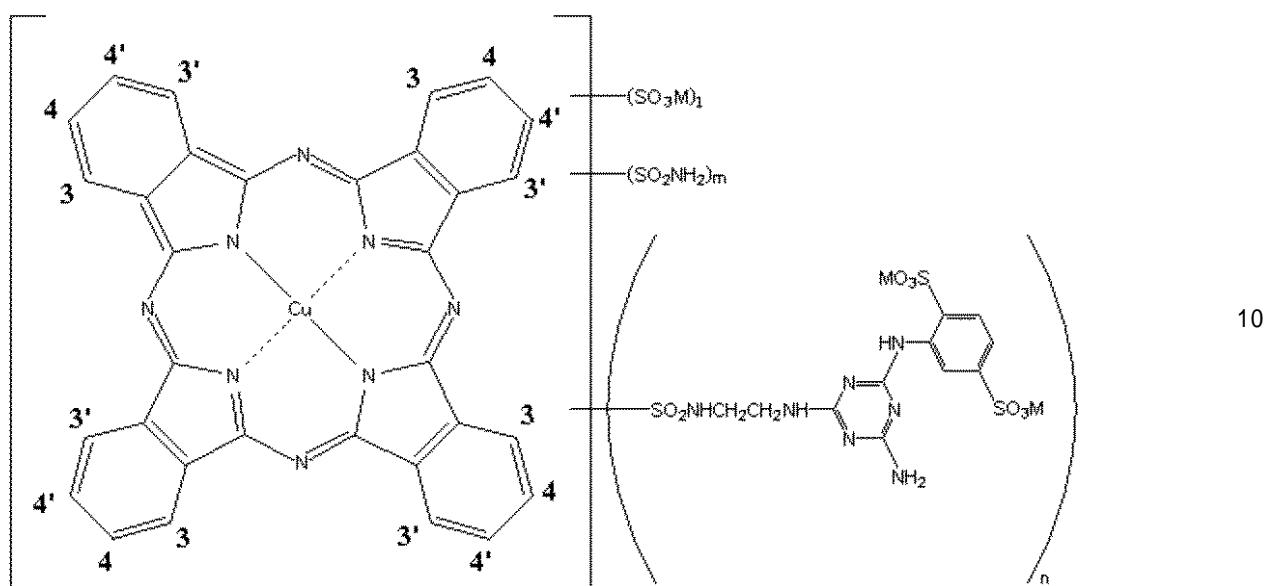
例示化合物 C 1

【0094】

20

30

【化11】



【0095】

[その他の色材]

本発明においては、上記したインクの他にも必要に応じて、レッド、グリーン、ブルー等の所謂特色インクを共に用いることができる。以下にこれらのインクに用いることができる色材の具体例を挙げる。勿論、本発明はこれらに限られるものではない。

・C.I.アシッドオレンジ：7、8、10、12、24、33、56、67、74、88、94、116、142等。

・C.I.アシッドレッド：111、114、266、374等。

・C.I.ダイレクトオレンジ：26、29、34、39、57、102、118等。

・C.I.フードオレンジ：3等。

・C.I.リアクティブオレンジ：1、4、5、7、12、13、14、15、16、20、29、30、84、107等。

・C.I.ディスパースオレンジ：1、3、11、13、20、25、29、30、31、32、47、55、56等。

・C.I.アシッドグリーン：1、3、5、6、9、12、15、16、19、21、25、28、81、84等。

・C.I.ダイレクトグリーン：26、59、67等。

・C.I.フードグリーン：3等。

・C.I.リアクティブグリーン：5、6、12、19、21等。

・C.I.ディスパスグリーン：6、9等。

・C.I.アシッドブルー：62、80、83、90、104、112、113、142、203、204、221、244等。

・C.I.リアクティブブルー：49等。

・C.I.アシッドバイオレット：17、19、48、49、54、129等。

・C.I.ダイレクトバイオレット：9、35、47、51、66、93、95、99等。

・C.I.リアクティブバイオレット：1、2、4、5、6、8、9、22、34、36等。

・C.I.ディスパスバイオレット：1、4、8、23、26、28、31、33、35、38、48、56等。

【0096】

[ブラックインク2]

(色材)

20

30

40

50

ブラックインク2の色材は染料であることが必須である。染料は、公知のものであっても、新規に合成されたものであっても、適宜選択して用いることができる。ブラックインク2中の色材の含有量(質量%)は、ブラックインク2全質量を基準として、0.05質量%以上15.0質量%以下であることが好ましい。

【0097】

又、本発明においては、ブラックインク2を、水を用いて質量基準で2000倍に希釈した液体について測定した、CIELab色空間における明度Lが55以下であることが好ましい。このように明度を設定することで、記録媒体として種々の普通紙を用いる場合においても、記録媒体の種類によって画像品位が大きく変化することなく、ブリーディングや色ムラの発生を抑制する本発明の効果を特に顕著に得ることができるためである。

10

【0098】

下記に、ブラックインク2に用いることができる色材を挙げる。勿論、本発明はこれらに限られるものではない。

- ・ C.I.ダイレクトブラック：17、19、22、31、32、51、62、71、74、112、113、154、168、195等。
- ・ C.I.アシッドブラック：2、48、51、52、110、115、156等。
- ・ C.I.フードブラック：1、2等。
- ・ 下記一般式(VI)で表される化合物又はその塩

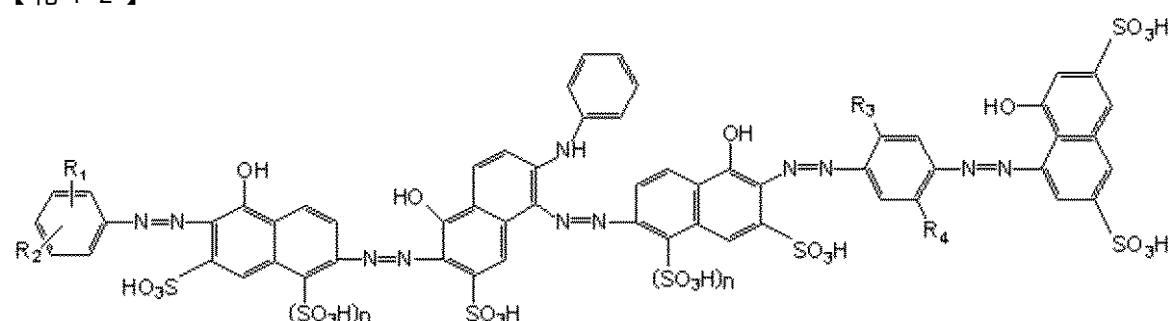
【0099】

一般式(VI)

20

【0100】

【化12】



30

【0101】

(一般式(VI)中、R₁及びR₂はそれぞれ独立に、水素原子；ヒドロキシル基；アミノ基；カルボキシル基；スルホン酸基；炭素数1乃至4のアルキル基；又は炭素数1乃至4のアルコキシ基であり、R₃及びR₄はそれぞれ独立に、水素原子；炭素数1乃至4のアルキル基；炭素数1乃至4のアルコキシ基；ヒドロキシル基；ヒドロキシル基若しくは炭素数1乃至4のアルコキシ基で置換されていても良い炭素数1乃至4のアルキル基；ヒドロキシル基、炭素数1乃至4のアルコキシ基、スルホン酸基若しくはカルボキシル基で置換されていてもよい炭素数1乃至4のアルコキシ基；又は、アルキル基若しくはアシル基によって置換されているアミノ基であり、nは0又は1である。)尚、一般式(VI)におけるn=0とは、SO₃Hの位置がHであることを示す。

40

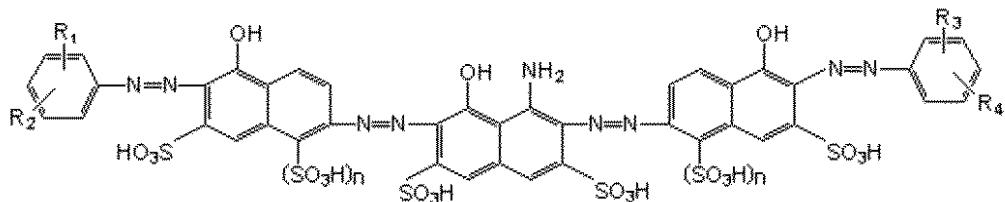
- ・ 下記一般式(VII)で表される化合物又はその塩

【0102】

一般式(VII)

【0103】

【化13】



【0104】

(一般式(VIII)中、R₁、R₂、R₃、及びR₄はそれぞれ独立に、水素原子；ヒドロキシル基；アミノ基；カルボキシル基；スルホン酸基；炭素数1乃至4のアルキル基；炭素数1乃至4のアルコキシ基；ヒドロキシル基；炭素数1乃至4のアルコキシ基、スルホン酸基若しくはカルボキシル基で置換されているアルコキシ基；カルボキシル基若しくはスルホン酸基で更に置換されてもよい炭素数1乃至4のアルコキシ基；又は、フェニル基、アルキル基若しくはアシル基によって置換されているアミノ基であり、nは0又は1である。)尚、一般式(VIII)におけるn=0とは、SO₃Hの位置がHであることを示す。

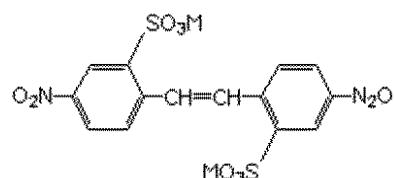
・下記一般式(VIII)で表される4,4'-ジニトロスチルベン-2,2'-ジスルホン酸及び下記一般式(IX)で表される化合物の縮合染料、又は、前記縮合染料の還元によって得られる染料(縮合後又は還元後の染料の対イオンは、水素イオン、アルカリ金属イオン、有機アミンのカチオン、又はアンモニウムイオンである)、又はその塩

【0105】

一般式(VIII)

【0106】

【化14】



30

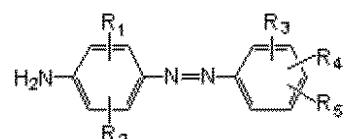
(一般式(VIII)中、Mは水素原子又はアルカリ金属原子である。)

【0107】

一般式(IX)

【0108】

【化15】



40

【0109】

(一般式(IX)中、R₁、R₂、R₃、R₄、及びR₅はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、スルホン酸基、カルボキシル基、炭素数1乃至4のアルキル基、又は炭素数1乃至4のアルコキシ基である。)

【0110】

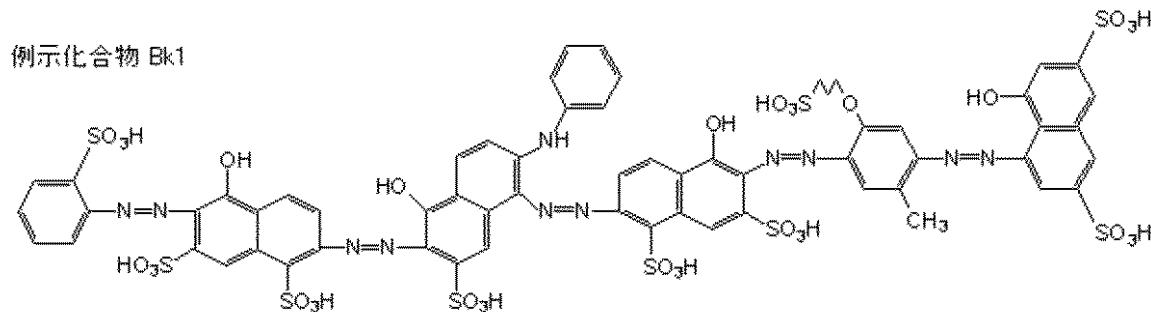
以下に、一般式(VI)で表される化合物又はその塩の具体例として例示化合物Bk1～Bk3、又、一般式(VII)で表される化合物又はその塩の具体例として例示化合物Bk4～Bk6を示す。尚、例示化合物Bk1～Bk6は遊離酸の形で示す。本発明にお

50

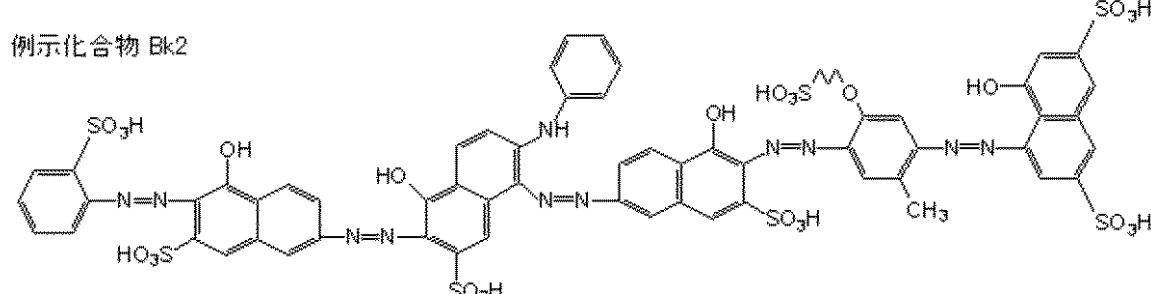
いては、一般式(IV)で表される化合物又はその塩が例示化合物3であり、又、一般式(VII)で表される化合物又はその塩が例示化合物4であることが特に好ましい。又、色材は同時に2種類以上を用いてもよく、本発明では、例示化合物Bk3及び例示化合物Bk4を組み合わせて用いることが特に好ましい。更には、一般式(VIII)及び一般式(IX)の縮合染料が、C.I.ダイレクトオレンジ39であることが特に好ましい。勿論、本発明はこれらに限られるものではない。

【0111】

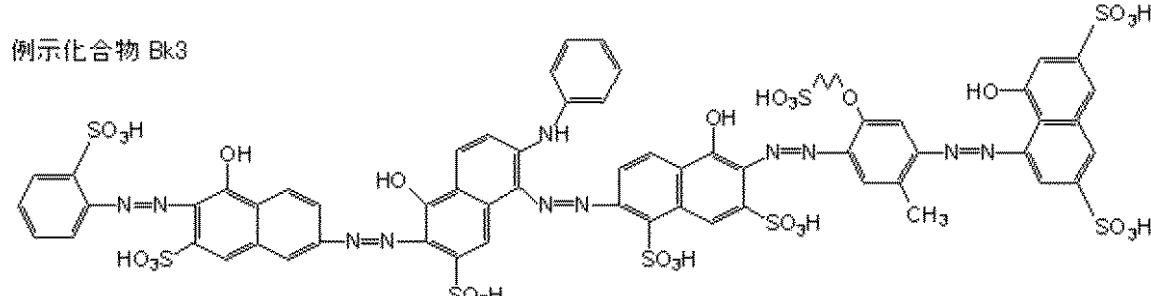
【化16】



10



20

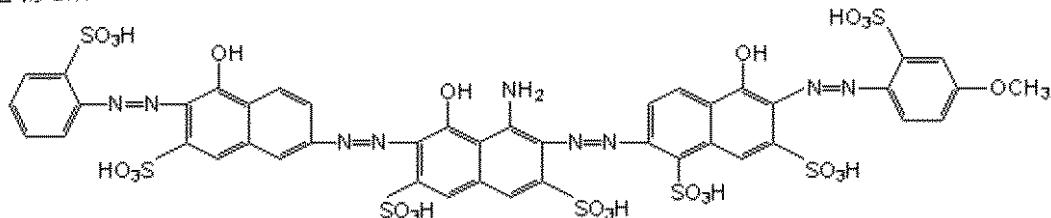


30

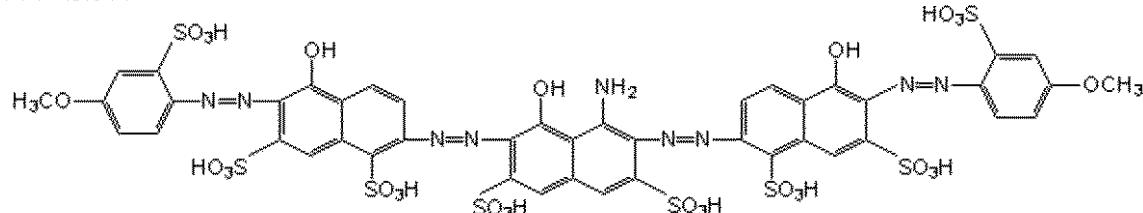
【0112】

【化17】

例示化合物 Bk4

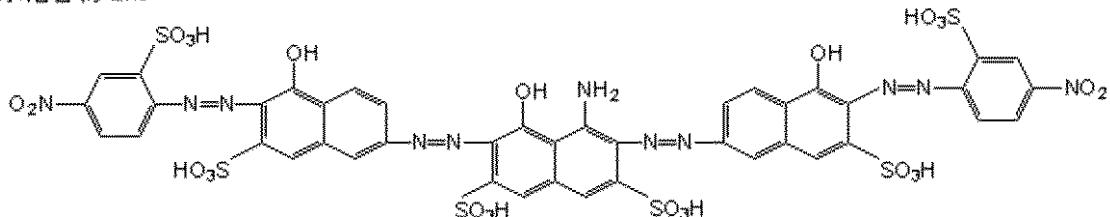


例示化合物 Bk5



10

例示化合物 Bk6



20

【0113】

[非反応性カラーインク]

本発明においては、上記した反応性カラーインクやブラックインクの他に、その他のインクを組み合わせて用いることができる。本発明におけるその他のインクとは、例えば、多価金属等を含有しない、即ち、顔料インクと反応しないインク（非反応性カラーインク）を含む。非反応性カラーインクの色材は、公知のものであっても、新規に合成されたものであっても、適宜選択して用いることができる。具体的には、上記した反応性カラーインクの色材として用いることができるもの等を用いることができる。勿論、本発明はこれらに限られるものではない。非反応性カラーインク中の色材の含有量（質量%）は、インク全質量を基準として、0.05質量%以上15.0質量%以下であることが好ましい。

30

【0114】

[各インクの水性媒体]

上記したブラックインク1、反応性カラーインク、ブラックインク2、非反応性カラーインクには、水、又は水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒である水性媒体を用いることが好ましい。水は、種々のイオンを含有する一般的の水ではなく、脱イオン水を用いることが好ましい。

【0115】

水溶性有機溶剤は、具体的には、例えば、以下のものを用いることができる。下記の水溶性有機溶剤は、単独でも又は混合物としても用いることができる。

40

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-ブチルアルコール等の炭素数1乃至6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。ポリエチレンギリコール、ポリプロピレンギリコール等のポリアルキレンギリコール類。エチレンギリコール、プロピレンギリコール、ブチレンギリコール、トリエチレンギリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレンギリコール、ジエチレンギリコール等のアルキレン基の炭素数が2乃至6のアルキレンギリコール類。ポリエチレンギリコールモノメチルエーテルアセテート等のアルキルエーテルアセテート。グリセリン。エチレンギリコールモノメ

50

チル(又はエチル)エーテル、ジエチレングリコールメチル(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)エーテル等の多価アルコールのアルキルエーテル類。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。

【0116】

各インク中の水溶性有機溶剤の含有量(質量%)は、インク全質量を基準として、1.0質量%以上50.0質量%以下、更には3.0質量%以上40.0質量%以下であることが好ましい。又、各インク中の水の含有量の上限は、インク全質量を基準として78.0質量%以下であることが好ましい。これは、水の含有量の上限が78.0質量%を上回ると、記録媒体にインクを付与した後に、記録媒体にしわが寄ったようになる所謂コックリングが発生してしまう場合があるためである。この場合、各インクを付与する位置が所望の位置からずれることがあり、にじみが発生することがある等、本発明の効果が十分に得られない場合がある。又、各インク中の水の含有量の下限は、インク全質量を基準として50.0質量%以上とすることが好ましい。

【0117】

[その他の成分]

各インクは、保湿性維持のために前記した成分の他に、尿素、尿素誘導体、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン等の保湿性化合物を用いてもよい。インク中の保湿性化合物の含有量(質量%)は、インク全質量を基準として、0.1質量%以上20.0質量%以下、更には、3.0質量%以上10.0質量%以下であることが好ましい。

【0118】

更に、各インクは、所望の物性値を持つインクとするために前記した成分以外にも必要に応じて種々の化合物を含有してもよい。具体的には、例えば、界面活性剤、pH調整剤、防錆剤、防腐剤、防カビ剤、酸化防止剤、還元防止剤、蒸発促進剤、キレート化剤、水溶性ポリマー等の種々の添加剤を含有してもよい。

【0119】

例えば、界面活性剤は、以下のアニオン性界面活性剤又はノニオン性界面活性剤等の、1種又は2種以上を適宜選択して用いることができる。アニオン性界面活性剤は、脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、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が挙げられる。又、ノニオン性界面活性剤は、ポリオキシエチレン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が挙げられる。上記した中でも、アセチレンアルコール類やアセチレングリコール類は、普通紙への浸透性に優れた効果を発揮するため、特に好ましい。

【0120】

又、ブラックインク1は、鮮鋭な文字品位や高い画像濃度を得るために、記録媒体への浸透性が比較的小さい、所謂上乗せ系インクとすることが好ましい。具体的には、ブラックインクの表面張力が、30mN/m以上50mN/m以下であることが好ましい。反応性カラーインクやブラックインク2は、ブリーディングを抑制するために、記録媒体への浸透性が比較的大きい、所謂浸透系インクとすることが好ましい。具体的には、反応性カラーアインクやブラックインク2の表面張力が、20mN/m以上40mN/m以下であることが好ましい。更に、本発明の効果を得るために、ブラックインク1の表面張力が、反応性カラーアインク及びブラックインク2の表面張力よりも大きくなるように調整することが特に好ましい。

【0121】

(画像形成装置)

本発明にかかる画像形成装置又はインクジェット記録装置は、顔料を含むブラックインク1、染料を含むブラックインク2、及び前記ブラックインク1中の顔料の分散状態を不安定化する反応性カラーインクを用いる画像形成装置であって、前記ブラックインク1を付与する領域の少なくとも一部の領域において、前記反応性カラーインク、前記ブラック

10

20

30

40

50

インク1、前記ブラックインク2、の順序でインクを重ねて記録媒体に付与する手段、又は、前記ブラックインク2、前記ブラックインク1、前記反応性カラーインクの順序でインクを重ねて記録媒体に付与する手段、の何れか一方の手段を有することを特徴とする。

【0122】

本発明にかかる画像形成装置又はインクジェット記録装置においては特に、往復記録で画像を形成する手段を有し、且つ、顔料を含むブラックインク1、染料を含むブラックインク2、及びブラックインク1の顔料の分散状態を不安定化する反応性カラーインクを用いるインクジェット記録装置であって、前記ブラックインク1を付与する領域の少なくとも一部の領域において、前記反応性カラーインク、前記ブラックインク1、前記ブラックインク2の順序でインクを重ねて記録媒体に付与する手段1、及び、前記ブラックインク2、前記ブラックインク1、前記反応性カラーインクの順序でインクを重ねて記録媒体に付与する手段2、を少なくとも有し、往記録が、前記手段1及び前記手段2の何れか一方の手段を有し、復記録が、他方の手段を有することが好ましい。10

【0123】

上記で説明したブラックインク1、ブラックインク2、反応性カラーインクを用いて記録を行うのに好適な画像形成装置として、往復記録が可能なインクジェット記録装置について、図7及び図8を用いて説明する。

【0124】

図7はインクジェット記録装置の一例を示す概略説明図である。シャーシ10は、所定の剛性を有する複数の板状金属部材で構成され、インクジェット記録装置の骨格をなす。20 シャーシ10には、記録媒体を給送する給送部11、記録媒体を所定の記録位置へ導くと共に排出部12へ導く搬送部13、記録媒体に所定の記録を行う記録部、記録部の回復動作を行うヘッド回復部14とが組み込まれている。記録部は、キャリッジ軸15に沿って走査可能に支持されたキャリッジ16、キャリッジ16にヘッドセットレバー17を介して着脱可能に搭載されるヘッドカートリッジ、ヘッドカートリッジを所定の装着位置に位置決めするキャリッジカバー20を有する。ヘッドカートリッジに対するキャリッジ16の別の係合部には、コンタクトフレキシブルプリントケーブル（以下、コンタクトFPCと略す）22の一端部が連結されている。このコンタクトFPC22の一端部に形成された図示しないコンタクト部と、ヘッドカートリッジに設けられた外部信号入力端子であるコンタクト部301とが電気的に接触して各種の情報の授受やヘッドカートリッジへの電力の供給等を行うようになっている。30

【0125】

図8はヘッドカートリッジの一例を示す概略説明図である。ここでは、インクセットの一例として、非反応性イエローインク、非反応性マゼンタインク、反応性シアンインク、ブラックインク1、及びブラックインク2を用いる場合を例にとって説明する。図8中において、101、102、103、104、及び105はそれぞれ、反応性シアンインク用、非反応性マゼンタインク用、非反応性イエローインク用、ブラックインク1用、及びブラックインク2用の記録ヘッドである。図8に示した記録ヘッドにおいては、電気的接点301を通して記録信号等の電気信号のやりとりが行なわれる。

【0126】

尚、ここでは記録ヘッドの一形態として、電気信号に応じて膜沸騰をインクに対して生じさせるための熱エネルギーを生成する電気熱変換体（記録素子）を用いて記録を行うバルジェット（登録商標）方式の記録ヘッドについて一例を挙げて述べた。この代表的な構成や原理については、例えば、米国特許第4,723,129号明細書、同第4,740,796号明細書に開示されている基本的な原理を用いて行うものが好ましい。この方式は、所謂オンデマンド型、コンティニュアス型の何れにも適用可能である。オンデマンド型の場合には、記録情報に対応して核沸騰を超える急速な温度上昇を与える少なくとも一つの駆動信号を電気熱変換体に印加することによって熱エネルギーを発生させる。これにより、記録ヘッドの熱作用面に膜沸騰を生じさせて、結果的にこの駆動信号に一対一で対応した液体（インク）内の気泡を形成できるので有効である。この気泡の成長、収縮に4050

より吐出口を介してインクを吐出して、インク滴を形成する。この駆動信号をパルス形状とすると、即時適切に気泡の成長、収縮が行われるので、特に応答性に優れたインクの吐出が達成でき、より好ましい。

【0127】

又、第二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形態は、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てなる。この形態においては、印加電圧により圧力発生素子を変位させ、インク滴を吐出する。

【0128】

又、インクジェット記録装置は、記録ヘッドとインクカートリッジとが別体となったものであっても、それらが分離不能に一体になったものであっても用いることができる。又、インクカートリッジは記録ヘッドに対して分離可能又は分離不能に一体化されてキャリッジに搭載されるもの、又はインクジェット記録装置の固定部位に設けられて、チューブ等のインク供給部材を介して記録ヘッドにインクを供給する形態のものでもよい。更に、記録ヘッドに対して好ましい負圧を作用するための構成をインクカートリッジに設ける場合には、以下の構成とすることができます。即ち、インクカートリッジのインク収納部に吸収体を配置した形態、又は可撓性のインク収容袋とこれに対してその内容積を拡張する方向の付勢力を作用するばね部とを有した形態等を採用することができる。又、インクジェット記録装置は、上述のようにシリアル記録方式を探るもののほか、記録媒体の全幅に対応した範囲にわたって記録素子を整列してなるラインプリンタの形態をとるものであってもよい。

【実施例】

【0129】

以下、実施例及び比較例を用いて更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、これらに限定されるものではない。尚、以下の記載で「%」とあるものは、特に断りのない限り質量基準である。

【0130】

(顔料分散液Aの調製)

5.5 g の水に 5 g の濃塩酸を溶かした溶液に、5 ℃に冷却した状態で 4 - アミノ - 1 , 2 - ベンゼンジカルボン酸 1.5 g を加えた。次に、この溶液の入った容器をアイスバスに入れて液を攪拌することにより溶液を常に 10 ℃以下に保った状態とし、これに 5 の水 9 g に亜硝酸ナトリウム 1.8 g を溶かした溶液を加えた。この溶液を更に 15 分間攪拌後、比表面積が 220 m² / g で DBP 吸油量が 105 mL / 100 g であるカーボンブラック 6 g を攪拌下で加えた。その後、更に 15 分間攪拌した。得られたスラリーをろ紙（商品名：標準用濾紙 No. 2；アドバンテック製）でろ過した後、粒子を十分に水洗し、110 ℃のオーブンで乾燥して、自己分散型カーボンブラック A を調製した。更に、上記で得られた自己分散型カーボンブラック A に水を加えて顔料濃度が 10 質量 % となるように分散して、分散液を調製した。前記の方法により、カーボンブラック粒子表面に - C₆H₃ - (COONa)₂ 基が導入されてなる自己分散型カーボンブラック A が水中に分散された状態の顔料分散液 A を得た。

【0131】

尚、上記で調製した自己分散型カーボンブラック A のイオン性基密度を測定したところ、3.1 μmol / m² であった。この際に用いたイオン性基密度の測定方法は、上記で調製した顔料分散体 A 中のナトリウムイオン濃度をイオンメーター（東亜 DKK 製）を用いて測定し、その値から自己分散型カーボンブラック A のイオン性基密度に換算した。

【0132】

(顔料分散液Bの調製)

上記で得られた顔料分散液 A に対して、イオン交換法によりナトリウムイオンをアンモニウムイオンに置換して、自己分散型カーボンブラック B を調製した。更に、前記で得られた自己分散型カーボンブラック B に水を加えて顔料濃度が 10 質量 % となるように分散

10

20

30

40

50

して、分散液を調製した。上記の方法により、カーボンブラック粒子表面に - C₆H₃ - (COONH₄)₂ 基が導入されてなる自己分散型カーボンブラック B が水中に分散された状態の顔料分散液 B を得た。

尚、上記で調製した自己分散型カーボンブラック B のイオン性基密度は、3.1 μm o l / m² であった。

【0133】

(例示化合物 M 1 の合成)

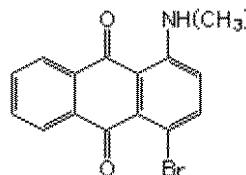
キシレン中で、下記化合物(1)、炭酸ナトリウム、ベンゾイル酢酸エチルエステルとを反応して、反応物をろ過、洗浄した。これを N,N-ジメチルホルムアミド中で、メタアミノアセトアニリド、酢酸銅、炭酸ナトリウムを順次添加して反応を行い、反応物をろ過、洗浄した。更に、これを、発煙硫酸中でスルホン化を行った後、ろ過、洗浄して、これを、水酸化ナトリウムの存在下で、シアヌルクロライドと縮合反応を行った。この反応液中に、アンスラニル酸を添加して、水酸化ナトリウムの存在下で縮合反応を行った。これをろ過、洗浄を行うことにより、下記の例示化合物 M 1 を得た。

【0134】

化合物(1)

【0135】

【化18】



10

20

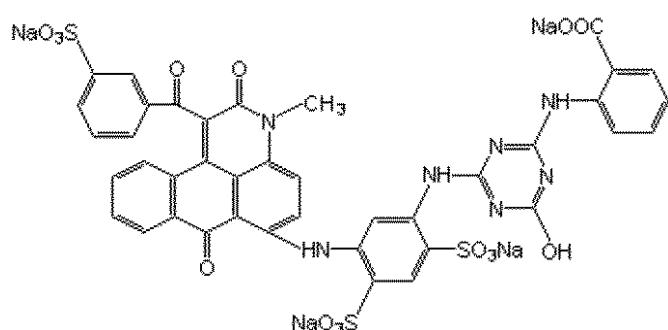
【0136】

例示化合物 M 1

【0137】

【化19】

30



40

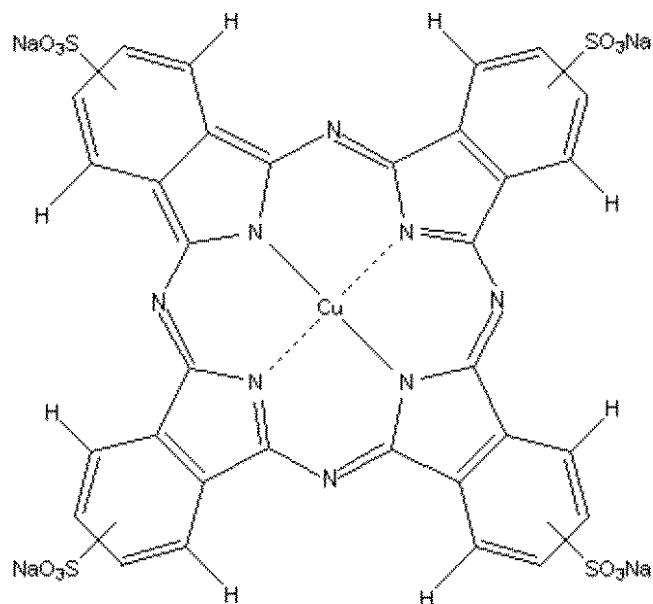
【0138】

(例示化合物 C 1 の合成)

(1) 銅フタロシアニンテトラスルホン酸テトラナトリウム塩（化合物(2)）の合成
化合物(2)

【0139】

【化20】



10

【0140】

スルホラン、4-スルホフタル酸モノナトリウム塩、塩化アンモニウム、尿素、モリブデン酸アンモニウム、塩化銅（II）を混合して、攪拌した後、メタノールで洗浄を行った。その後、水を加え、水酸化ナトリウム水溶液を用いて、溶液のpHを11に調整した。得られた溶液に攪拌下で塩酸水溶液を加え、更に塩化ナトリウムを徐々に加え、結晶を析出させた。得られた結晶を濾別したものを、20%塩化ナトリウム水溶液で洗浄して、続いてメタノールを加えた。析出した結晶を濾別して、70%メタノール水溶液で洗浄した後に乾燥して、化合物（2）の銅フタロシアニンテトラスルホン酸テトラナトリウム塩を青色結晶として得た。

20

【0141】

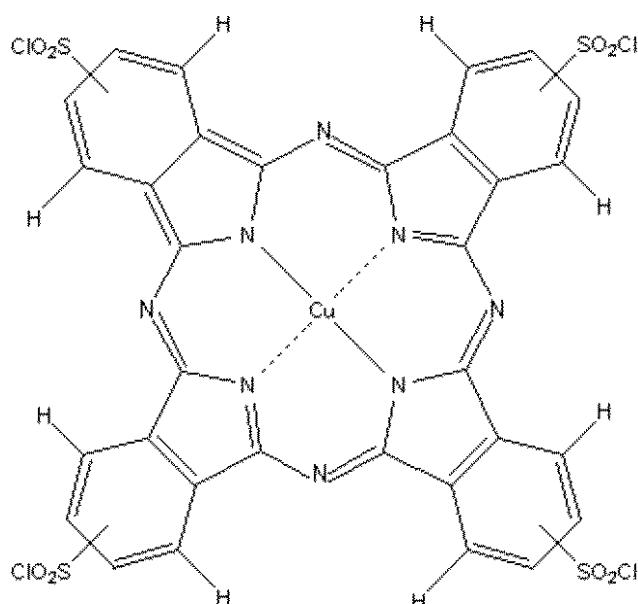
（2）銅フタロシアニンテトラスルホン酸クロライド（化合物（3））の合成

化合物（3）

30

【0142】

【化21】



40

【0143】

50

クロロスルホン酸中に、上記で得られた銅フタロシアニンテトラスルホン酸テトラナトリウム塩（化合物（2））を徐々に加え、更に、塩化チオニルを滴下して、反応を行った。その後、反応液を冷却して、析出した結晶をろ過して、銅フタロシアニンテトラスルホン酸クロライドのウェットケーキを得た。

【0144】

（3）下記化合物（4）の合成

化合物（4）は、一般式（V）において、Yがアミノ基、R₁及びR₂が2位及び5位に置換したスルホン酸基である化合物である。

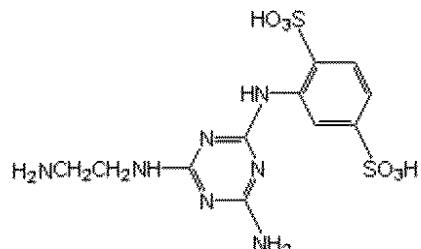
【0145】

化合物（4）

10

【0146】

【化22】



20

【0147】

氷水中に、リパールOH、塩化シアヌル、アニリン-2,5-ジスルホン酸モノナトリウム塩を加え、水酸化ナトリウム水溶液を添加しながら反応を行った。次に、反応液に、水酸化ナトリウム水溶液を添加して、反応液のpHを10に調整した。この反応液に、28%アンモニア水、エチレンジアミンを加えて、反応を行った。得られた反応液に、塩化ナトリウム、濃塩酸を滴下して、結晶を析出させた。析出した結晶をろ過分取して、20%塩化ナトリウム水溶液で洗浄して、ウェットケーキを得た。得られたウェットケーキに、メタノール及び水を加え、更にろ過して、メタノールで洗浄を行った後、乾燥して、化合物（4）を得た。

【0148】

30

（4）例示化合物C1の合成

氷水中に、（2）で得られた銅フタロシアニンテトラスルホン酸クロライド（化合物（3））のウェットケーキを加え、攪拌を行って懸濁して、更に、アンモニア水、（3）で得られた化合物（4）を添加して、反応を行った。これに、水、塩化ナトリウムを加えて、結晶を析出させた。得られた結晶をろ過して、塩化ナトリウム水溶液で洗浄して、再度ろ過を行った後、洗浄、乾燥することにより、青色結晶として例示化合物C1を得た。上記反応から、この化合物は例示化合物C1であり、一般式（IV）における置換基数の平均がl=0、m=1.0~2.0、n=2.0~3.0の範囲で表される色材であると推定される。

【0149】

40

（例示化合物Bk3の合成）

下記化合物（5）を、炭酸ナトリウムを添加した水に加えて溶解して、更に塩酸、亜硝酸ナトリウムを添加して、ジアゾ化を行った。このジアゾ混濁液に、6-フェニルアミノ-1-ヒドロキシナフタレン-3-スルホン酸水溶液を添加して、炭酸ナトリウムの存在下で溶解して、溶液Aを得た。次に、2-アミノスルホン酸を、水酸化ナトリウムの存在下で溶解して、塩酸、亜硝酸ナトリウムを添加して、ジアゾ化を行った。次に、6-アミノ-1-ヒドロキシナフタレン-3-スルホン酸を、水酸化ナトリウムの存在下で溶解して、無水酢酸を添加して、アセチル化を行った。ここに上記で得られたジアゾ混濁液を、炭酸ナトリウムの存在下で滴下して、カップリング反応を行い、反応液Cを得た。この反応液Cに、水酸化ナトリウム、次いで塩化ナトリウムを添加して塩析を行い、化合物を得

50

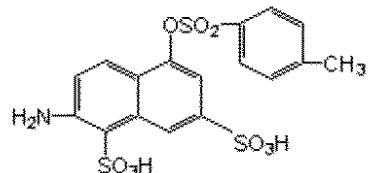
た。この化合物を水酸化ナトリウムの存在下で、水に溶解して、塩酸、亜硝酸ナトリウムを添加して、ジアゾ化を行った。このジアゾ混濁液に、炭酸ナトリウムの存在下で、溶液Aを滴下して、カップリング反応を完結して、反応液を得た。この反応液を塩化ナトリウムで塩析した後、ろ過を行うことにより化合物Dを得た。N,N-ジメチルホルムアミドに、2-ニトロ-4-クレゾール、トルエン、水酸化カリウムを添加して、トルエンとの共沸により水を留去して、プロパンスルトンを滴下した。その後、水酸化ナトリウムを添加して、これを濃縮後、オートクレーブにて、パラジウムカーボンを添加して、水素ガスを封入して溶液を得た。これを、塩酸、亜硝酸ナトリウムを添加することでジアゾ化を行い、上記で得られた反応液Cを滴下して、水酸化ナトリウムの存在下でカップリング反応を完結して、反応液を得た。この反応液に塩酸、亜硝酸ナトリウムを添加することによりジアゾ化を行い、このジアゾ混濁液を前記化合物Dを溶解した水溶液に添加して、カップリング反応を完結した。これを塩化ナトリウムにより塩析した後、ろ過、洗浄を行うことにより、例示化合物B k 3を得た。

【0150】

化合物(5)

【0151】

【化23】



10

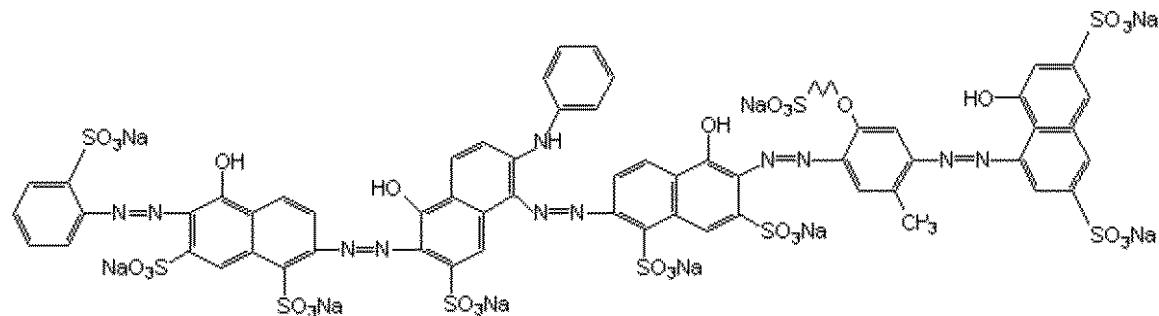
20

【0152】

例示化合物B k 3

【0153】

【化24】



30

【0154】

(例示化合物B k 4の合成)

下記化合物(6)を、水酸化ナトリウムを添加した水に加えて溶解して、更に亜硝酸ナトリウム水溶液を添加して、ジアゾ化を行った。このジアゾ混濁液を、6-アミノ-1-ヒドロキシナフタレン-3,5-ジスルホン酸のアルカリ水溶液に滴下してカップリング反応を行い、塩化ナトリウムで塩析した後、ろ過、洗浄を行った。次いで、前記化合物を、水酸化ナトリウムを添加した水に加えて溶解して、塩酸、亜硝酸ナトリウムを添加してジアゾ化を行った。このジアゾ混濁液に、8-アミノ-1-ヒドロキシナフタレン-3,6-ジスルホン酸、炭酸ナトリウムを添加して、終夜攪拌して反応液Bを得た。次に、1-アミノ-2-ベンゼンスルホン酸を、水酸化ナトリウムを添加した水に加えて溶解して、更に亜硝酸ナトリウム水溶液を添加して、ジアゾ化を行った。このジアゾ混濁液を、6-アミノ-1-ヒドロキシナフタレン-3-スルホン酸のアルカリ水溶液に滴下してカップリング反応を行い、塩化ナトリウムで塩析した後、ろ過、洗浄を行った。次いで、前記

40

50

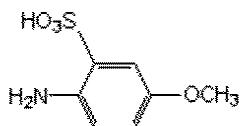
化合物を、水酸化ナトリウムを添加した水に加えて溶解して、塩酸、亜硝酸ナトリウムを添加してジアゾ化を行った。このジアゾ混濁液を、前記反応液Bに添加してカップリング反応を行い、塩化ナトリウムで塩析した後、ろ過、洗浄を行うことにより、下記の例示化合物B k 4を得た。

【0155】

化合物(6)

【0156】

【化25】



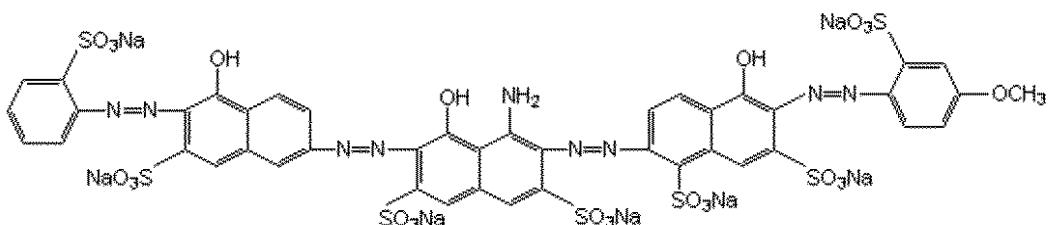
10

【0157】

例示化合物B k 4

【0158】

【化26】



20

【0159】

(インクの調製)

下記表2～5に示す成分を混合し、十分に攪拌して溶解又は分散した後、ブラックインク1はポアサイズ0.3μm、それ以外のインクはポアサイズ0.2μm、のミクロフィルター（富士フィルム製）にて加圧ろ過を行い、インクを調製した。

30

【0160】

又、反応性カラーインクを、純水を用いて質量基準で2000倍に希釈した液体について、CIELab色空間における彩度を測定した。又、ブラックインク2を、純水を用いて質量基準で2000倍に希釈した液体について、CIELab色空間における明度を測定した。尚、明度及び彩度の測定には、紫外可視分光光度計L-4200（日立製作所製）を用いた。反応性カラーインクの彩度の値は表3に、又、ブラックインク2の明度の値は表5にそれぞれ示した。

【0161】

【表2】

表2

	ブラックインク1	
	BK1-1	BK1-2
顔料分散液B	35.00	35.00
グリセリン	8.00	7.00
ジエチレングリコール	4.00	3.00
2-ピロリドン	5.00	3.00
トリメチロールプロパン	4.00	3.00
アセチレノールE100 (*1)	0.15	0.15
硫酸アンモニウム	0.33	0.33
純水	43.52	48.52
水の含有量[質量%]	75.02	80.02
インクの表面張力[mN/m]	40.00	40.00

(*1) アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物
(界面活性剤; 川研ファインケミカル製)

【0162】

表3

表3

	反応性カラーアイント											
	シアン					マゼンタ			イエロー			
	C1-1	C1-2	C1-3	C1-4	C1-5	M1-1	M1-2	M1-3	Y1-1	Y1-2	Y1-3	
例示化合物C1	5.5	5.5										
C1ダイレクトブルー199			5.5									
C1アッシュブルー9				4.0	4.0							
例示化合物M1							6.0					
C1アッシュレッド289						3.0		3.0				
C1アッシュイエロー23									3.0	3.0	3.0	
グリセリン			10.0	8.0	7.0	8.0		7.0	100	8.0	8.0	
2-ピロリドン			5.0	3.0	3.0	4.0		3.0	5.0	5.0	3.0	
エチレン尿素	10.0	10.0	5.0	4.2	3.0	5.0	10.0	3.0	5.0	5.0	3.0	
1,6-ヘキサンジオール	7.0	7.0					7.0					
ポリエチレングリコール (*1)	3.0	3.0					3.0					
トリメチロールプロパン	3.0	3.0					3.0					
1,2,6-ヘキサントリオール	3.0	3.0					3.0					
2-ブロバノール	2.0	2.0					2.0					
アセチレノールE100 (*2)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	1.2	0.6	0.6	0.6	0.6	
硝酸マグネシウム	2.5		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5			
硝酸カルシウム		3.0								3.0	3.0	
純水	63.4	62.9	71.4	77.7	79.9	76.9	62.3	80.9	73.9	75.4	79.4	
水の含有量[質量%]	63.4	62.9	71.4	77.7	79.9	76.9	62.3	80.9	73.9	75.4	79.4	
インクの表面張力[mN/m]	36.0	36.0	33.0	34.0	34.0	35.0	35.0	35.0	34.0	33.0	33.0	
インクの彩度 (*3)	48	48	58	58	58	68	59	68	70	70	70	

(*1) 平均分子量200

(*2) アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物(界面活性剤; 川研ファインケミカル製)

(*3) インクを水で2000倍(質量基準)に希釈した液体の彩度

【0163】

10

20

30

40

【表4】

表4

	非反応性カラーアイント		
	シアン	マゼンタ	イエロー
	C2-1	M2-1	Y2-1
例示化合物C1	5.5		
C.I.アシッドレッド289		3.0	
C.I.アシッドイエロー-23			3.0
グリセリン		10.0	100
2-ヒロリドン		5.0	5.0
エチレン尿素	10.0	5.0	5.0
1,6-ヘキサンジオール	7.0		
ポリエチレングリコール(*1)	3.0		
トリメチロールプロパン	3.0		
1,2,6-ヘキサントリオール	3.0		
2-ブロバノール	2.0		
アセチレノールE100(*2)	0.6	0.6	0.6
純水	65.9	76.4	76.4
水の含有量[質量%]	65.9	76.4	76.4
インクの表面張力[mN/m]	36.0	35.0	34.0

(*1) 平均分子量200

(*2) アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物
(界面活性剤; 川研ファインケミカル製)

【0164】

【表5】

表5

	ブラックインク2		
	BK2-1	BK2-2	BK2-3
ブラック染料BK3	2.4		
ブラック染料BK4	1.2		
C.I.ダイレクトオレンジ39	1.4		
C.I.フードブラック2		5.0	5.0
グリセリン	8.0	8.0	8.0
2-ヒロリドン		3.9	3.0
エチレン尿素	9.0	5.0	3.0
エチレングリコール	9.0		
1,5-ペンタンジオール	3.0		
アセチレノールE100(*1)	0.6	0.6	0.6
純水	65.4	77.5	80.4
水の含有量[質量%]	65.4	77.5	80.4
インクの表面張力[mN/m]	33.0	33.0	33.0
インクの明度(*2)	43	48	48

(*1) アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物

(界面活性剤; 川研ファインケミカル製)

(*2) インクを水で2000倍(質量基準)に希釈した液体の明度

【0165】

[評価]

(カラーインクとブラックインク1との混合インクの反応性)

ブラックインク1を20g、及び、下記表6に示すカラーインク20gを混合して、十分に攪拌して混合インクを調製した後、混合インクを約24時間静置した。その後、混合インク中における、沈殿物や凝集物の有無を目視で確認して反応性の評価を行った。評価結果を表6に示す。

10

20

30

40

50

【0166】

【表6】

表6

		カラーインク	ブラック インク1	沈殿物や凝集物 の有無
混合インク	1	反応性 カラー インク	C1-1 BK1-1	有り
	2		C1-2 BK1-1	有り
	3		C1-3 BK1-1	有り
	4		C1-4 BK1-1	有り
	5		M1-1 BK1-1	有り
	6		M1-2 BK1-1	有り
	7		Y1-1 BK1-1	有り
	8		Y1-2 BK1-1	有り
	9		C1-5 BK1-2	有り
	10		M1-3 BK1-2	有り
	11		Y1-3 BK1-2	有り
	12	非反応性 カラー インク	C2-1 BK1-1	無し
	13		M2-1 BK1-1	無し
	14		Y2-1 BK1-1	無し

【0167】

表6より、C1-1、C1-2、C1-3、C1-4、C1-5、M1-1、M1-2、M1-3、Y1-1、Y1-2、Y1-3、の各反応性インクは、ブラックインク1の顔料の分散状態を不安定化するインクであることがわかる。 20

【0168】

(色ムラ)

下記表7に示すように各インクを組み合わせて、ブラックインク1を付与する領域に、他のインクを重ねて付与する画像形成方法により、ブラックのベタ画像を形成した。画像形成装置は、往復記録ができるインクジェット記録装置BJF850(キヤノン製)を改造したものを用いた。記録媒体は、Canon Extra、Canon Office Multi-Function Applications、EN100、高発色普通紙スーパーホワイトペーパーSW101(以上、キヤノン製)の4種の普通紙を用いた。尚、各インクは、下記表7に記載した、先打ちインク、ブラックインク1、後打ちインク、の順序で記録媒体に重ねて付与した。又、画像の形成は、1パスの往復記録で行った。この際のインクの付与量は、1/600インチ平方あたりに、ブラックインク1を約28ng、その他のインクを約2ngとした。 30

【0169】

4種類の記録媒体を用いて得られたそれぞれの画像について、往記録で形成した画像と復記録で形成した画像とを目視で確認して評価を行い、それらの平均値を該実施例又は比較例の色ムラの評価結果とした。更に、実施例1~12及び比較例1~4の色ムラは、A、B、C、D、Eの5段階で相対的に評価を行った。即ち、最も色ムラの状態が良好であるものをA、最も色ムラの状態が劣るものをE、として評価を行った。尚、A、B、C、D、Eの5段階のうち、A及びBが現在求められている色ムラの許容レベルであると判定した。評価結果を表7に示す。 40

【0170】

(ブリーディング)

上記した色ムラの評価で形成したのと同様のブラックのベタ画像と、カラーインクで形成したベタ画像が隣接する画像を形成した。この際、カラーインクには、非反応性カラーインクであるイエローインクY2-1と、マゼンタインクM2-1を用いた。画像形成装置は、往復記録ができるインクジェット記録装置BJF850(キヤノン製)を改造したものを用いた。記録媒体は、Canon Extra、Canon Office Multi-Function Applications、EN100、高発色普通紙スー 50

パー ホワイトペーパー SW101（以上、キヤノン製）の4種の普通紙を用いた。

【0171】

尚、各インクは、下記表7に記載した、先打ちインク、ブラックインク1、後打ちインク、の順序で記録媒体に重ねて付与した。又、画像の形成は、1パスの往復記録で行った。この際のインクの付与量は、1/600インチ平方あたりに、ブラックインク1を約28ng、カラーインクを約14ngとした。

【0172】

4種類の記録媒体を用いて得られたそれぞれの画像について、ブラックとカラーの画像の境界部におけるにじみを目視で確認して評価を行い、それらの平均値を該実施例又は比較例のブリーディングの評価結果とした。更に、実施例1～12及び比較例1～4のブリーディングは、A、B、Cの3段階で相対的に評価を行った。即ち、最もブリーディングの状態が良好であるものをA、最もブリーディングの状態が劣るものをC、として評価を行った。尚、A、B、Cの3段階のうち、A及びBが現在求められているブリーディングの許容レベルであると判定した。評価結果を表7に示す。

【0173】

【表7】

表7

		先打ち インク	ブラック インク1	後打ち インク	色ムラ	耐ブリーディング性	
実施例	1	往記録	C1-1	BK1-1	BK2-1	A	A
		復記録	BK2-1	BK1-1	C1-1		
	2	往記録	C1-2	BK1-1	BK2-1	A	A
		復記録	BK2-1	BK1-1	C1-2		
	3	往記録	C1-3	BK1-1	BK2-1	A	A
		復記録	BK2-1	BK1-1	C1-3		
	4	往記録	C1-4	BK1-1	BK2-1	A	A
		復記録	BK2-1	BK1-1	C1-4		
	5	往記録	M1-1	BK1-1	BK2-1	A	A
		復記録	BK2-1	BK1-1	M1-1		
	6	往記録	M1-2	BK1-1	BK2-1	A	A
		復記録	BK2-1	BK1-1	M1-2		
	7	往記録	Y1-1	BK1-1	BK2-1	A	A
		復記録	BK2-1	BK1-1	Y1-1		
	8	往記録	Y1-2	BK1-1	BK2-1	A	A
		復記録	BK2-1	BK1-1	Y1-2		
	9	往記録	C1-1	BK1-1	BK2-2	A	A
		復記録	BK2-2	BK1-1	C1-1		
	10	往記録	C1-5	BK1-2	BK2-3	A	B
		復記録	BK2-3	BK1-2	C1-5		
	11	往記録	M1-3	BK1-2	BK2-3	A	B
		復記録	BK2-3	BK1-2	M1-3		
	12	往記録	Y1-3	BK1-2	BK2-3	A	B
		復記録	BK2-3	BK1-2	Y1-3		
比較例	1	往記録	C2-1	BK1-1	BK2-1	E	O
		復記録	BK2-1	BK1-1	C2-1		
	2	往記録	C1-1	BK1-1	M2-1	O	A
		復記録	M2-1	BK1-1	C1-1		
	3	往記録	C1-1	BK1-1	Y2-1	O	A
		復記録	Y2-1	BK1-1	C1-1		
	4	往記録	C1-1	BK1-1	なし	D	A
		復記録	なし	BK1-1	C1-1		

【図面の簡単な説明】

【0174】

【図1】ブラックインク1、反応性カラーインクの順序でインクを付与する場合の概念図

10

20

30

40

50

である。

【図2】反応性カラーインク、ブラックインク1の順序でインクを付与する場合の概念図である。

【図3】反応性カラーインク、ブラックインク1、ブラックインク2の順序でインクを付与する場合の概念図である。

【図4】ブラックインク2、ブラックインク1、反応性カラーインクの順序でインクを付与する場合の概念図である。

【図5】ブラックインク2、ブラックインク1、非反応性カラーインクの順序でインクを付与する場合の概念図である。

【図6】反応性カラーインク、ブラックインク1、非反応性イエローインクの順序でインクを付与する場合の概念図である。 10

【図7】インクジェット記録装置の一例を示す概略図である。

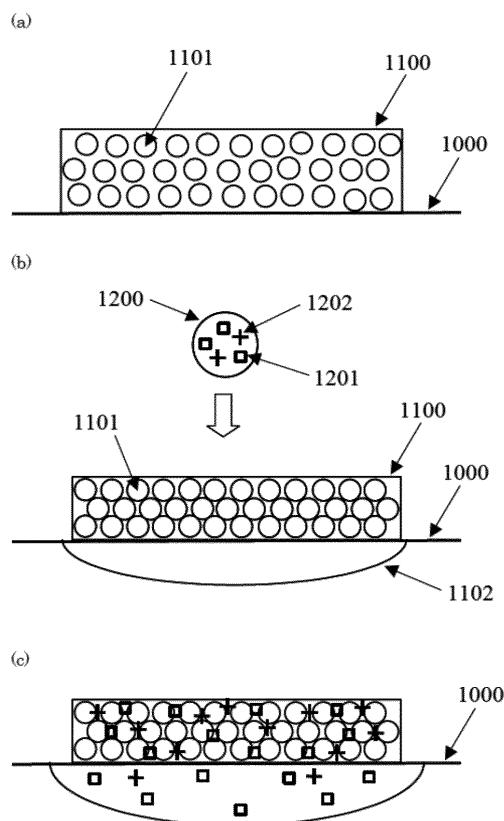
【図8】記録ヘッドカートリッジの一例を示す概略図である。

【符号の説明】

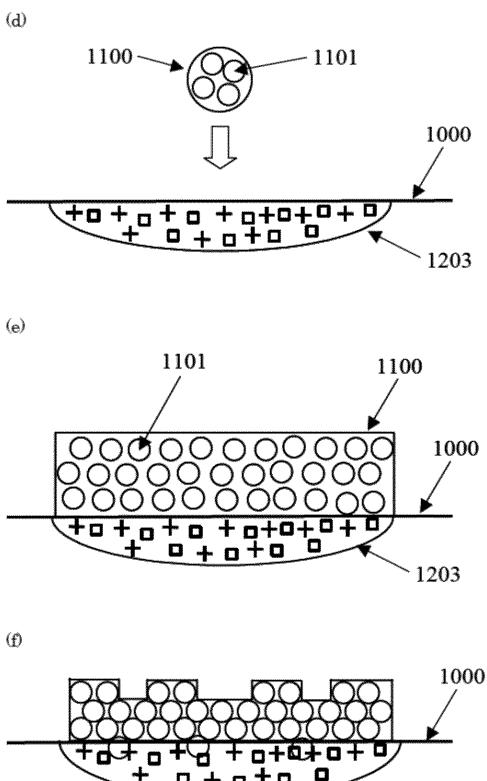
【0175】

1 0	シャーシ	
1 1	給送部	
1 2	排出部	
1 3	搬送部	
1 4	ヘッド回復部	20
1 5	キャリッジ軸	
1 6	キャリッジ	
1 7	ヘッドセットレバー	
2 0	キャリッジカバー	
2 2	コンタクトフレキシブルプリントケーブル(コンタクトFPC)	
1 0 1	シアンインク用記録ヘッド	
1 0 2	マゼンタインク用記録ヘッド	
1 0 3	イエローインク用記録ヘッド	
1 0 4	ブラックインク1用記録ヘッド	
1 0 5	ブラックインク2用記録ヘッド	30
2 0 1	シアンインクの吐出口列	
2 0 5	ブラックインク2の吐出口列	
3 0 1	電気的接点	
1 0 0 0	記録媒体	
1 1 0 0	ブラックインク1	
1 1 0 1	ブラックインク1中の顔料	
1 1 0 2	記録媒体に浸透したブラックインク1中の水性媒体	
1 2 0 0	反応性カラーインク	
1 2 0 1	反応性カラーインク中の染料	
1 2 0 2	反応性カラーインク中の反応性成分	40
1 2 0 3	記録媒体に浸透した反応性カラーインク	
1 3 0 0	ブラックインク2	
1 3 0 1	ブラックインク2中の染料	
1 3 0 2	記録媒体に浸透したブラックインク2	
1 4 0 0	非反応性カラーインク	
1 4 0 1	非反応性カラーインク中の染料	
1 5 0 0	非反応性イエローインク	
1 5 0 1	非反応性イエローインク中の染料	

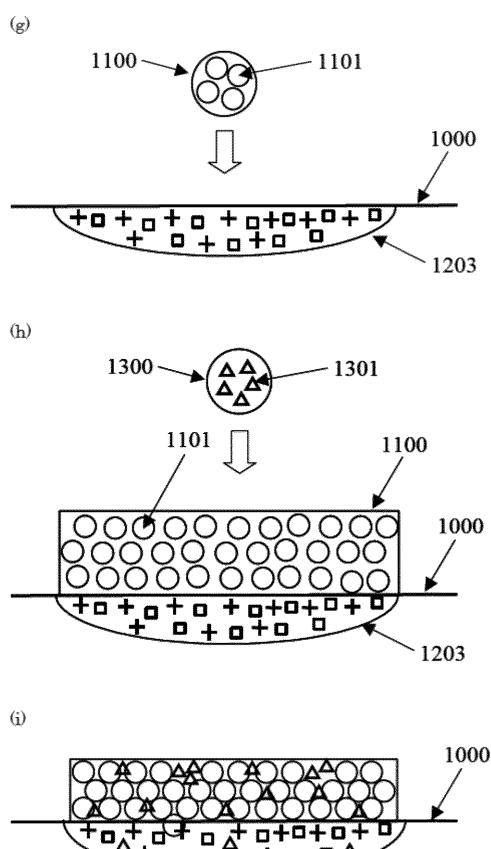
【図1】



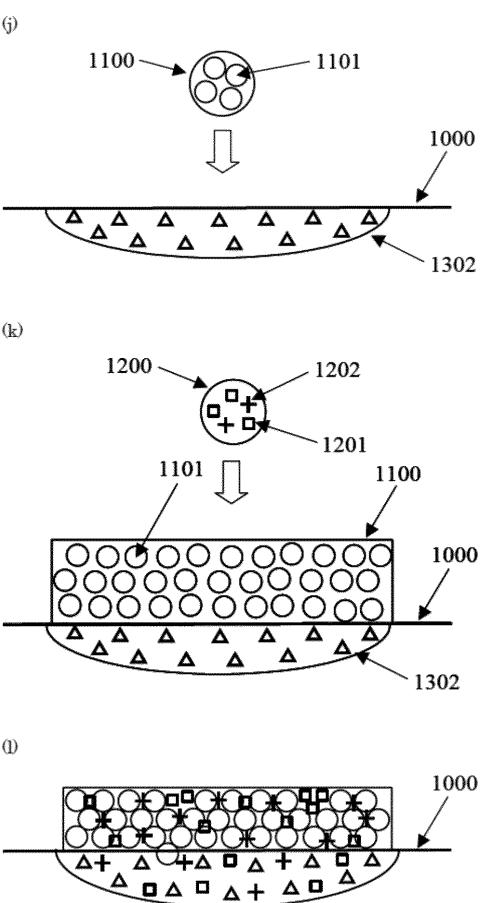
【図2】



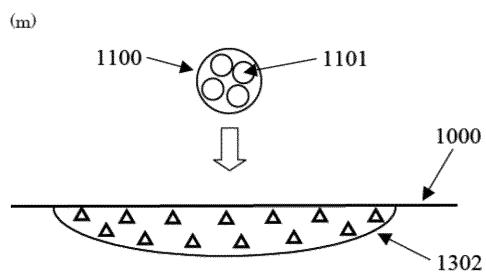
【図3】



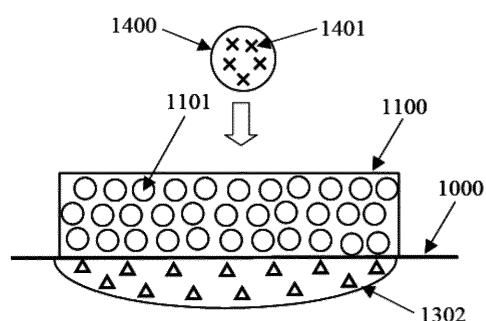
【図4】



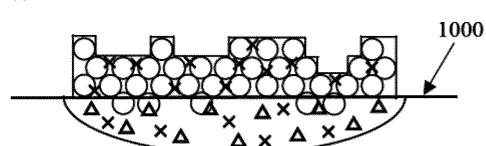
【図5】



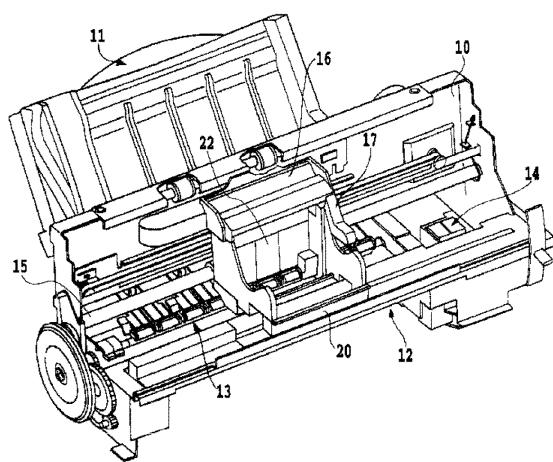
(n)



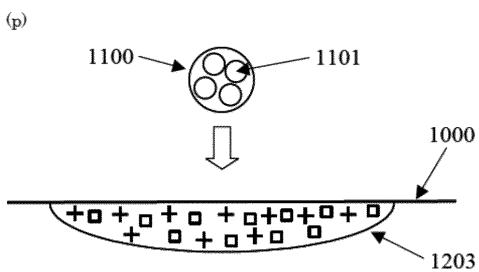
(2)



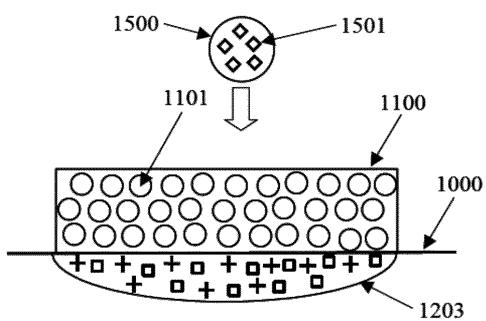
【図7】



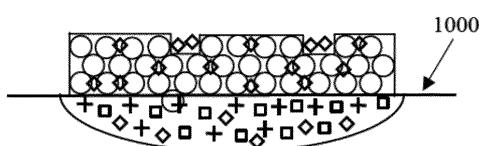
【 四 6 】



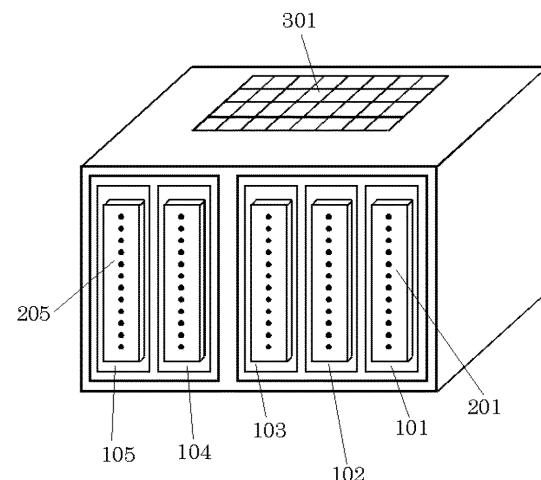
(g)



(r)



【 四 8 】



フロントページの続き

(72)発明者 河部 美奈子
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 柳町 聰美
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 西野 勇輝
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 川口 真隆

(56)参考文献 特開平11-245395(JP,A)
特開2002-309140(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 41 M 5 / 00
B 41 J 2 / 01
B 41 J 2 / 21
C 09 D 11 / 00