(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4018241号
(P4018241)
(45)発行日　平成19年12月5日(2007.12.5)　(24)登録日　平成19年9月28日(2007.9.28)

(51)Int.Cl.		F I		
C09D 11/00	(2006.01)	C09D	11/00	
B41J 2/01	(2006.01)	B41J	3/04	101Y
B41J 2/175	(2006.01)	B41J	3/04	102Z
B41M 5/00	(2006.01)	B41M	5/00	E
C09C 3/08	(2006.01)	C09C	3/08	

請求項の数 16　(全 42 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平10-153690
(22)出願日　平成10年5月20日(1998.5.20)
(65)公開番号　特開2000-7964(P2000-7964A)
(43)公開日　平成12年1月11日(2000.1.11)
審査請求日　平成14年12月4日(2002.12.4)
(31)優先権主張番号　特願平9-147081
(32)優先日　平成9年5月22日(1997.5.22)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平10-129666
(32)優先日　平成10年4月24日(1998.4.24)
(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　100069017
弁理士　渡辺　徳廣
(72)発明者　滝沢　吉久
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　高田　陽一
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　寺岡　恒
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】記録方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

少なくとも２種類のブラックインクを被記録材上で互いに接触させてブラックの画像を形成する記録方法であって、前記２種類のブラックインクの各々は、色材を含み、前記２種類のブラックインクの一方は、該色材がアニオン性を有し、他方は、該色材がカチオン性を有し、前記２種類のブラックインクが含有する色材の少なくとも一方は顔料であり、前記２種類のブラックインクを被記録材上で接触させたときにアニオンとカチオンとの間の結合により該色材が凝集するものであり、前記２種類のブラックインクは異なる表面張力を有し、相対的に高い表面張力を有するブラックインクを相対的に低い表面張力を有するブラックインクよりも先に被記録媒体に付与することを特徴とする記録方法。

【請求項２】

前記２種類のブラックインクの双方が、色材として顔料を含んでいる請求項１記載の記録方法。

【請求項３】

前記２種類のブラックインクのうちの一方が、色材としてカチオン性ポリマーまたはカチオン性界面活性剤で分散された顔料を含んでいるインク、若しくはカチオン性基が直接または他の原子団を介して顔料表面に結合された自己分散型の顔料を含んでいるインクであり、他方が、色材としてアニオン性ポリマーまたはアニオン性界面活性剤で分散された顔料を含んでいるインク、若しくはアニオン性を付与する親水性基が直接または他の原子団を介して顔料表面に結合された自己分散型の顔料を含んでいるインクである請求項１ま

たは２に記載の記録方法。
【請求項４】
前記２種類のブラックインクのうちの一方が、色材としてカチオン性基が直接または他の原子団を介してカーボンブラックに結合した自己分散型の顔料を含み、他方が、色材としてアニオン性を付与する親水性基が直接または他の原子団を介してカーボンブラックに結合した自己分散型の顔料を含んでいる請求項３に記載の記録方法。
【請求項５】
前記カチオン性基が第４級アンモニウム基である請求項３又は４に記載の記録方法。
【請求項６】
前記アニオン性を付与する親水基が、スルホン基またはカルボキシル基である請求項３乃至５のいずれかに記載の記録方法。
【請求項７】
前記２種類のブラックインクのうちの一方が色材として顔料を含み、他方が染料を含んでいる請求項１記載の記録方法。
【請求項８】
前記２種類のブラックインクのうちの一方が、色材としてカチオン性ポリマーまたはカチオン性界面活性剤で分散されている顔料を含んでいるインク、若しくはカチオン性基が直接もしくは他の原子団を介して顔料表面に結合された自己分散型の顔料を含んでいるインクであり、他方が、色材としてアニオン性染料を含んでいるインクである請求項７記載の記録方法。
【請求項９】
前記２種類のブラックインクのうちの一方が、色材としてカチオン性基が直接または他の原子団を介してカーボンブラックに結合した自己分散型のカチオン顔料を含んでいるインクであり、他方が、色材としてアニオン性染料を含んでいるインクである請求項８に記載の記録方法。
【請求項１０】
前記顔料を含んでいるインクがカチオン性ポリマーを更に含んでいる請求項８または９に記載の記録方法。
【請求項１１】
前記染料を含んでいるインクが、アニオン性ポリマーを更に含んでいる請求項８乃至１０のいずれかに記載の記録方法。
【請求項１２】
前記２種類のブラックインクのうちの一方が、色材としてアニオン性ポリマーまたはアニオン性界面活性剤で分散されている顔料インク、若しくはアニオン性を付与する親水性基を直接もしくは他の原子団を介して顔料表面に結合された自己分散型の顔料を含んでいるインクであり、他方が、色材としてカチオン性染料を含んでいるインクである請求項９記載の記録方法。
【請求項１３】
前記２種類のブラックインクのうちの一方が、色材としてアニオン性を付与する親水性基を直接もしくは他の原子団を介して顔料表面に結合された自己分散型の顔料を含んでいるインクであり、他方が、色材としてカチオン性染料を含んでいるインクである請求項１２に記載の記録方法。
【請求項１４】
前記顔料を含んでいるインクがアニオン性ポリマーを更に含んでいる請求項１２または１３に記載の記録方法。
【請求項１５】
前記染料を含んでいるインクがカチオン性ポリマーを更に含んでいる請求項１２乃至１４のいずれかに記載の記録方法。
【請求項１６】
前記２種類のブラックインクのどちらか一方の表面張力が４０ｄｙｎ／ｃｍ以上であり

、他方のブラックインクの表面張力が４０ｄｙｎ／ｃｍ未満である請求項１乃至１５のいずれかに記載の記録方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ブラックインクとして、極性の異なる複数のインクを用い、このインクを組み合わせて被記録材にブラック画像を記録する場合に使用される記録方法に関し、とりわけ、普通紙の種類によらず十分な画像濃度を有し、鮮明で高品位な画像が得られ、さらに印字物の耐水性、耐光性に優れる記録方法に関する。

【０００２】

また、本発明は、２色以上のインクを用いて、被記録材にインク滴を吐出させてカラー画像記録を行う記録方法に関し、とりわけ、普通紙におけるブラックインクとカラーインクの境界にじみ（以下「ブリーディング」という）を防止し、かつ、カラーインクとの境界部の黒色画像領域内に発生する白い不均一な画像乱れ（以下「白もや」という）を防止し鮮明なカラー画像がえられる記録方法に関する。

【０００３】

【従来の技術】

インクジェット記録システムの普及に伴い、印字物の品位向上、堅牢性の向上が進められている。印字物の堅牢性、例えば耐水性については、特開平４－２２６１７５号公報、米国特許第５０５３４９５号明細書等に新規な耐水性良好な黒色染料およびインクが開示されている。

【０００４】

また、普通紙に対する印字品位、耐水性、耐光性等の堅牢性に優れた黒色画像を形成するため、顔料を用いたブラックインクが報告されている。

【０００５】

例えば、特開平５－１７９１８３号公報では、ＡＢ、ＢＡＢ（Ａ：アクリル系モノマーの疎水性ホモポリマーまたはコポリマー，Ｂ：親水性ポリマーまたはその塩）タイプのブロックポリマーによって安定化した顔料インクが開示されている。特開平６－１３６３１１号公報では、塩基性アミン官能基を有する疎水性ポリマーと非イオン性および酸性官能基を有する親水性ポリマーとのブロックポリマーを有し、印字品位と分散安定性に優れる顔料インクが開示されている。特開平７－５３８４１号公報にはＡＢＣ（Ａ：親水性ポリマー，Ｂ：粒子固体と結合するポリマー，Ｃ：親水性または疎水性ポリマーでＡブロックとは異なるもの）タイプのトリブロックポリマーに、分散安定性が良好で、印字品位に優れるインクジェット用顔料インクの提案がなされている。

【０００６】

一方、インクジェット記録システムの普及に伴い、普通紙に対するカラー画像品位の向上がなされている。

【０００７】

カラー画像の品位の向上する上において、特に普通紙に記録した時の黒文字品位が高濃度で、かつシャープなにじみのないことが要求されている。また、複数の色の記録インクが接触することによって生ずる異色境界の部分のにじみ（ブリード（現象））やカラーインクと黒インクの境界部の黒画像領城内に発生する白い不均一な画像乱れ（白もや（現象））を軽減した報告がなされている。

【０００８】

例えば、特開平８－１９３１７６号公報では、浸透剤と０．０２～０．５ｗｔ％のアルギン酸塩を含むインクが開示されている。特開平６－０５７１９２号公報では、ブラックインクがアニオン染料を含み、イエローインクにカチオン染料と多価沈殿剤を含むインクが提案されている。特開平９－１１８８５０号公報では、第一のインクが顔料分散体で、第二のインクが有機酸の塩、鉱酸の塩を含むインクが提案されている。また、特開平７－３１４８８８号公報では、特定のフッ素化合物を含有するインクが提案されている。

【０００９】
【発明が解決しようとする課題】
上記特開平４－２２６１７５号公報、米国特許第５０５３４９５号に記載されているような弱酸であるカルボン酸を染料分子内に１個あるいは２個以上導入することによって、染料の溶解性のｐＨ依存性を利用して印字物の耐水性を発現するものである。しかしながら、普通紙の種類によって、紙表面のｐＨが異なるため、特に中性紙では、耐水性が十分ではない。
【００１０】
また、特開平５－１７９１８３号公報、特開平６－１３６３１１号公報、特開平７－５３８４１号公報に記載されている顔料インクは、耐水性、耐光性等の堅牢性に優れ、普通紙における印字品位もある程度優れるものの、普通紙の種類によっては、印字濃度が十分でなく、また印字濃度が十分得られる普通紙では定着性が劣る等の問題があった。
【００１１】
一方、上記特開平８－１９３１７６号公報に記載されている浸透剤と０．０２～０．５ｗｔ％のアルギン酸塩と固体湿潤剤を含むインクでは、ブリードと白もや現象はある程度抑えられるものの、浸透剤と固体湿潤剤による紙へのぬれ性が上がり、エッジ部ににじみが生じ、満足のできる文字品位は得られない。
【００１２】
また、特開平６－０５７１９２号公報、特開平９－１１８８５０号公報に記載されているインクでは、色境界部で染科または顔料の凝集が起こり、ブリードはある程度抑えられ、かつ黒文字品位もある程度良いが、黒色領域の境界のみ凝集が起こるので、黒領域内に起こる白もや現象はおさえられない。また、特開平７－３１４８８８号公報では、特定のフッ素化合物を含有し、第一のインクの表面エネルギーを第二のインクの表面エネルギーの１５ｄｙｎ／ｃｍ以内にするインクが開示されている。該方法によりある程度の白もや現象の低減は見られるものの、異なる色が短時間で次々と重なる高速記録等の場合や普通紙の種類によっては、前記白もや現象の抑制は不十分であった。
【００１３】
したがって、本発明の第一の目的は、ブラックインクの画像として、普通紙の種類にかかわらず、高い画像濃度が得られ、かつ定着性が良好である記録方法を提供することにある。
【００１４】
本発明の第二の目的は、ブラックインクの画像として、普通紙の種類にかかわらず、高い画像濃度が得られ、かつ定着性が良好で、かつ耐水性、耐光性等の堅牢性に優れる記録方法を提供することにある。
【００１５】
本発明の第三の目的は普通紙の種類によらず、高い黒文字品位がえられ、ブラックインクとカラーインクの境界にじみ（ブリーディング）を防止し、かつ、カラーインクとの境界部の黒色画像領域内に発生する白い不均一な画像乱れ（白もや）を防止し、鮮明なカラー画像がえられる記録方法を提供することにある。
【００１６】
【課題を解決するための手段】
上記の目的は以下の本発明によって達成される。
すなわち、本発明は、少なくとも２種類のブラックインクを被記録材上で互いに接触させてブラックの画像を形成する記録方法であって、前記２種類のブラックインクの各々は、色材を含み、前記２種類のブラックインクの一方は、該色材がアニオン性を有し、他方は、該色材がカチオン性を有し、前記２種類のブラックインクが含有する色材の少なくとも一方は顔料であり、前記２種類のブラックインクを被記録材上で接触させたときにアニオンとカチオンとの間の結合により該色材が凝集するものであり、前記２種類のブラックインクは異なる表面張力を有し、相対的に高い表面張力を有するブラックインクを相対的に低い表面張力を有するブラックインクよりも先に被記録媒体に付与することを特徴とす

る記録方法である。
本発明には、下記のインクセットが用いられる。
【００１７】
本発明の第一の発明のインクセットは、下記の３つの実施態様を含むインクセットである。
▲１▼少なくとも極性が異なる２種類のブラックインクの一方が顔料インクで、他方も顔料インクであるインクセット。
▲２▼少なくとも極性が異なる２種類のブラックインクの一方が顔料インクで、他方が染料インクであるインクセット。
▲３▼ブラックインクとして、上記の▲１▼と▲２▼の少なくとも極性が異なる２種類のインクと、さらにカラーインクを有するインクセット。
【００１８】
まず、▲１▼の実施態様のインクセットについて説明する。
本発明は、少なくとも極性が異なる２種類のブラックインクを有するインクセットにおいて、一方が顔料インクで、他方も顔料インクであることを特徴とするインクセットである。
ブラックインクとして、少なくとも色材の極性が異なる２種類のブラックインクを有するインクセットにおいて、一方が顔料インクで、他方も顔料インクであることを特徴とする。
【００１９】
さらに詳しくは、ブラックインクの色材として顔料を使用し、少なくとも２種類のブラックインクを有するインクセットにおいて、１つのブラックインクのイオン性がカチオン性を有し、それとは別のブラックインクがアニオン性を有するインクで構成されることを特徴とするインクセットである。
【００２０】
前記カチオン性を有するインクが、顔料がカチオン性ポリマーまたはカチオン性界面活性剤で分散された顔料インクか、若しくはカチオン性基を有する原子団を介して顔料表面に結合された自己分散型の顔料インクであることが好ましい。
【００２１】
また、前記アニオン性を有するインクが、顔料がアニオン性ポリマーまたはアニオン性界面活性剤で分散された顔料インクか、若しくはアニオン性基を有する原子団を介して顔料表面に結合された自己分散型の顔料インクであることが好ましい。
【００２２】
また、前記ブラックインクの色材として顔料を使用し、少なくとも２種類のブラックインクを有するインクセットにおいて、１つのブラックインクがカチオン性基を有する親水基が直接カーボンブラックに結合した自己分散型のカチオン顔料インクであり、それとは別のブラックインクがアニオン性を有する親水基が直接カーボンブラックに結合した自己分散型のアニオン顔料インクであるインクセットが好ましい。
【００２３】
また、前記カチオン性顔料インクの親水基が、少なくとも１つの芳香族又は複素環基と、少なくとも１つのカチオン性基とからなるのが好ましい。
前記カチオン性基が第４級アンモニウム基で、前記アニオン性基がスルホン基またはカルボキシル基であるのが好ましい。
また、インクセットの前記２種類のブラックインクの内、１つのブラックインクの表面張力が４０ｄｙｎ／ｃｍ以上であり、もう一方のブラックインクの表面張力が４０ｄｙｎ／ｃｍ未満であるのが好ましい。
【００２４】
次に、▲２▼の実施態様のインクセットについて説明する。
本発明は、少なくとも極性が異なる２種類のブラックインクを有するインクセットにおいて、一方が顔料インクで、他方が染料インクであることを特徴とするインクセットである

。
ブラックインクとして、少なくとも色材の極性が異なる２種類のブラックインクを有するインクセットにおいて、一方が顔料インクで、他方が染料インクであることを特徴とする。
【００２５】
さらに詳しくは、少なくとも２種類のブラックインクの色材として、一方に顔料、他方に染料を使用するインクセットにおいて、１つのブラックインクのイオン性がカチオン性を有し、それとは別のブラックインクがアニオン性を有するインクで構成されているインクセットである。
【００２６】
前記カチオン性を有するインクが、顔料がカチオン性ポリマーまたはカチオン性界面活性剤で分散された顔料インクか、若しくはカチオン性基を有する原子団を介して顔料表面に結合された自己分散型の顔料インクであることが好ましい。
【００２７】
前記カチオン性を有するインクが、カチオン性染料インクであることことが好ましい。
また、前記アニオン性を有するインクが、顔料がアニオン性ポリマーまたはアニオン性界面活性剤で分散された顔料インクか、若しくはアニオン性基を有する原子団を介して顔料表面に結合された自己分散型の顔料インクであることが好ましい。
前記アニオン性を有するインクが、アニオン性染料インクであることが好ましい。
【００２８】
また、少なくとも２種類のブラックインクの色材として、一方に顔料、他方に染料を使用するインクセットにおいて、１つのブラックインクがカチオン性基を有する親水基が直接カーボンブラックに結合した自己分散型のカチオン顔料インクであり、それとは別のブラックインクがアニオン性染料インクから構成されることが好ましい。
【００２９】
前記カチオン性顔料インクの親水基が、少なくとも１つの芳香族又は複素環基と、少なくとも１つのカチオン性基とからなることが好ましい。
前記カチオン性基が、第４級アンモニウム基であることが好ましい。
前記カチオン性インクがカチオン性ポリマーを含有することが好ましい。
前記アニオン性染料インクがアニオン性ポリマーを含有することが好ましい。
【００３０】
また、少なくとも２種類のブラックインクの着色剤として、一方に顔料、他方に染料を使用するインクセットにおいて、１つのブラックインクがカチオン性染料インクであり、それとは別のブラックインクがアニオン性を有する親水基が直接カーボンブラックに結合した自己分散型の顔料インクから構成されることが好ましい。
【００３１】
前記アニオン性基がスルホン基またはカルボキシル基であることが好ましい。前記アニオン性顔料インクがアニオン性ポリマーを含有することが好ましい。前記カチオン性染料インクがカチオン性ポリマーを含有することが好ましい。前記２種類のブラックインクの内、１つのブラックインクの表面張力が４０ｄｙｎ／ｃｍ以上であり、もう一方のブラックインクの表面張力が４０ｄｙｎ／ｃｍ未満であることが好ましい。
【００３２】
次に、▲３▼の実施態様のインクセットについて説明する。
本発明は、ブラックインクとして、少なくとも極性が異なる２種類のインクと、さらにカラーインクを有することを特徴とするインクセットである。
【００３３】
上記の少なくとも極性が異なる２種類のブラックインクの一方が顔料インクで、他方も顔料インクであることが好ましい。また、ブラックインクとして、少なくとも色材の極性が異なる２種類のブラックインクの一方が顔料インクで、他方も顔料インクであることが好ましい。この場合の極性が異なる２種類のブラックインクの一方が顔料インクで、他方も

顔料インクの具体的な態様には、上記の▲１▼の実施態様のインクセットの実施態様と同一である。

【００３４】

また、上記の少なくとも極性が異なる２種類のブラックインクの一方が顔料インクで、他方は染料インクであることが好ましい。また、ブラックインクとして、少なくとも色材の極性が異なる２種類のブラックインクの一方が顔料インクで、他方は染料インクであることが好ましい。この場合の極性が異なる２種類のブラックインクの一方が顔料インクで、他方は染料インクの具体的な態様には、上記の▲２▼の実施態様のインクセットの実施態様と同一である。

【００３５】

前記カラーインクとして、色材が染料であることを特徴とする。

前記カラーインクが少なくともイエロー、マゼンタ、シアンであることが好ましい。

カラーインクの表面張力が４０ｄｙｎ／ｃｍ未満であることが好ましい。

【００３６】

本発明は、これらのインクセットを用いたインクジェット記録方法である。

即ち、本発明は、インク滴を記録信号に応じて、オリフィスから吐出させて、被記録材に記録をおこなうインクジェット記録方法において、ブラックインクとして少なくとも極性が異なる２種類のインクを用いて記録を行なうことを特徴とする記録方法である。

【００３７】

また、インク滴を記録信号に応じて、オリフィスから吐出させて、被記録材にブラック記録をおこなうインクジェット記録方法において、ブラックインクとして少なくとも極性が異なる２種類のインクを用いてブラック記録を行なうことを特徴とする。

前記ブラックインクが、上記の▲１▼および▲２▼の実施態様のインクセットであることが好ましい。

【００３８】

また、インク滴を記録信号に応じて、オリフィスから吐出させて、被記録材に２色以上の記録をおこなうインクジェット記録方法において、ブラックインクとして、少なくとも極性が異なる２種類のインクと、さらにカラーインクを用いて記録を行なうことを特徴とする。

前記ブラックインクとカラーインクが▲３▼の実施態様のインクセットに記載のインクセットであることが好ましい。

インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出することが好ましい。

【００４３】

以下、本発明を説明する。

▲１▼の実施態様のインクセットの場合

本発明者らは、普通紙の種類によらずブラックの画像濃度、印字品位に優れるブラックインクに関し、鋭意検討した結果、ブラックインクとして、極性の異なる２種類のブラックインクをセットで使用することにより、前記目的に叶う性能が得られることを見出した。

【００４４】

本発明において、極性とは、インクの有するイオン性を言い、極性の異なるとは少なくとも２種類のインクのイオン性が異なることを言い、例えばアニオン性とカチオン性の組み合わせが挙げられる。

【００４５】

すなわち、ブラックインクとして、アニオン性を示すブラックインクとカチオン性を示すブラックインクの２種類のブラックインクを使用して、ブラックの画像を形成する。ここで、インクのイオン性を変える方法として、色材、添加剤等で変えることが可能であるが、好ましくは、色材のイオン性を変えることが好ましい、更には、より好ましくは、色材として、顔料を用いることが好ましい。

【００４６】

ブラックインクとして、アニオン性を有するブラックインクとカチオン性を有するブラッ

クインクの両者を用いて、ブラック記録をおこなうと、両者のインクが被記録材上でお互いに接触し、アニオンとカチオン間の結合により色材自体が凝集する。これに伴い、色材が被記録材表面に残り、液媒体のみが被記録材内に浸透していくので高い画像濃度がえられる。ここで、色材として顔料を用いた場合には、さらにその効果は大きく、堅牢性も良好となる。また、色材自体の凝集は、普通紙のサイズ剤、表面ｐＨに依存せず、起こるので、普通紙の種類によらず良好な画像濃度、品位が得られる。また、２種のブラックインクの内、一方のインクの浸透性を大きくしておけば、定着性も向上する。

【００４７】

▲２▼の実施態様のインクセットの場合

本発明者らは、普通紙の種類によらずブラックの画像濃度、印字品位に優れ、かつ耐水性、耐光性等の堅牢性がよいブラックインクに関し、鋭意検討した結果、ブラックインクとして、少なくとも極性の異なる２種類のブラックインクを有するインクセットにおいて、一方が顔料インクで、他方が染料インクとしたインクセットを使用することにより、前記目的に叶う性能が得られることを見出した。すなわち、２種類のブラックインクの色材として一方に顔料、他方に染料を使用するインクセットにおいて、１つのブラックインクのイオン性がアニオン性を有し、それとは別のブラックインクがカチオン性を有するインクセットを使用して、ブラックの画像を形成する。ここで、インクのイオン性を変える方法として、色材、添加剤等で変えることが可能であるが、好ましくは、色材のイオン性を変えることが好ましい。

【００４８】

ブラックインクとして、アニオン性を有するブラックインクとカチオン性を有するブラックインクの両者を用いて、ブラック記録をおこなうと、両者のインクが被記録材上でお互いに接触し、色材自体が凝集する。これに伴い、色材が被記録材表面に残り、液媒体のみが被記録材内に浸透していくので高い画像濃度がえられる。ここで、色材として一方に顔料、他方に染料を用いた場合には、さらにその効果は大きく、堅牢性も良好となる。また、色材自体の凝集は、普通紙のサイズ剤、表面ｐＨに依存せず起こるので、普通紙の種類によらず良好な画像濃度、品位が得られる。

【００４９】

また、２種のブラックインクの内、インクの浸透性を大きくしておけば、定着性も向上する。

【００５０】

▲３▼の実施態様のインクセットの場合

本発明者らは、普通紙の種類によらず高い黒文字品位に優れ、ブラックインクとカラーインクのブリード、白もや現象を防止すべ、鋭意検討した結果、カラー画像記録を行うインクジェット記録用インクセットにおいて、ブラックインクとして、少なくとも極性が異なる２種類のインクを使用することにより、前記目的に叶う性能がえられることを見出した。

【００５１】

すなわち、ブラックインクとして、アニオン性を示すブラックインクとカチオン性を示すブラックインクの２種類のブラックインクを使用して、ブラックの画像を形成する。ここで、インクのイオン性を変える方法として、色材、添加剤等で変えることが可能であるが、好ましくは、色材のイオン性を変えることが好ましい。更には、より好ましくは、色材として、顔料を用いることが好ましい。

【００５２】

ブラックインクとして、アニオン性を有するブラックインクとカチオン性を有するブラックインクの両者を用いて、２色以上のカラー記録を行うと、前記ブラックインクが被記録材上でお互いに接触し、アニオンとカチオン間の結合により色材自体が凝集し、被記録材表面に固定化される。これに伴い、液媒体のみが被記録材内に浸透していくので、高い画像品位の黒文字がえられる。また、カラーインクとの色境界部では、ブラックインクの色材が全ての領域にわたり固定化されているので、実質的に、ブリードも白もや現象も完全

に防止できる。また、この効果は、普通紙の種類（例えば、サイズ剤、表面ｐＨ）に依存しないので、いずれの普通紙にでも同様の効果が発揮される。また、カラーインクの表面張力を４０ｄｙｎ／ｃｍ未満にすることにより一層効果が発揮される。また、ブラックインクのうち、一方のインクの浸透性を大きくしておけば、定着性も向上する。

【００５３】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい実施の態様をあげて本発明を詳細に説明する。

本発明のインクセットは、ブラックインクとして、少なくとも極性、即ちイオン性の異なる２種類のインクを有するが、インクのイオン性は、色材のイオン性を変えることにより行う。

【００５４】

色材としては、公知の染料、顔料が使用できるが、カチオン性とアニオン性とを組み合わせて使用することが必要である。

【００５５】

▲１▼の実施態様のインクセットでは、色材として顔料を使用し、カチオン性を有する顔料分散インクとアニオン性を有する顔料分散インクのインクセットがもっとも好適な態様である。

【００５６】

▲２▼の実施態様のインクセットでは、一方を染料、他方を顔料とし、カチオン性とアニオン性とを組み合わせて使用することが必要である。なお好ましくは、色材としてカチオン性を有する顔料分散インクとアニオン性を有する水溶性染料インクのインクセットか、若しくはカチオン性を有する水性染料インクとアニオン性を有する顔料分散インクのインクセットがもっとも好適な態様である。

【００５７】

▲３▼の実施態様のインクセットでは、ブラックインクとして、上記の▲１▼と▲２▼の実施態様のインクセットの少なくとも極性が異なる２種類のインクと、さらにカラーインクを使用する。カラーインクとしては、色材として染料を使用するが、市販、公知の酸性染料、直接性染料、塩基性染料、分散染料等が好適に使用される。特に好ましくは、アニオン基を有する酸性染科、直接性染料が好ましく使用される。また、カラーインクとしては、表面張力が４０ｄｙｎ／ｃｍ未満が好ましい。

【００５８】

以下、本発明のインクセットの各インクの構成材料について説明する。

まず、本発明に使用する色材としては、カーボンブラック及び、水溶性のブラック染料が好適に使用される。

【００５９】

カチオン性のカーボンブラック分散体は、▲１▼カチオン性界面活性剤、カチオン性ポリマー等の分散剤を使用してカーボンブラック分散体を作成してもよいが、好ましくは、▲２▼カーボンブラックの表面に少なくとも一種の親水基が直接若しくは他の原子団を介して結合されている自己分散型カーボンブラック分散体が好適に使用される。

【００６０】

▲１▼のカチオン性カーボンブラック分散体においては、カーボンブラックが分散されるカチオン性界面活性剤、カチオン性ポリマーには、例えばラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルベンジルジメチルアンモニウムクロライド等の界面活性剤、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチルメタクリレート酢酸塩とアクリル酸エステルの共重合体、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドとスチレンの共重合体のポリマーが用いられる。

【００６１】

▲２▼の自己分散型カーボンブラック分散体において、カーボンブラック表面に直接若しくは他の原子団を介して結合されている親水基は、例えば、フェニル基、ベンジル基、フェナシル基、ナフチル基等の少なくとも１つの芳香族基、又はピリジル基等の複素環基と

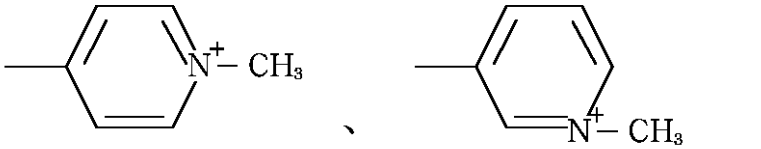
、少なくとも１つのカチオン性基とからなっていることが好ましい。又、更に好ましくは、カーボンブラックの表面に結合されているカチオン性基が、第４級アンモニウム基であることが好ましい。又、第４級アンモニウム基の代わりに第４級ホスホニウム基を有するものも用いられる。

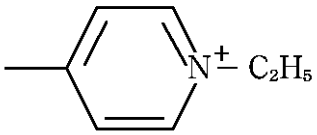
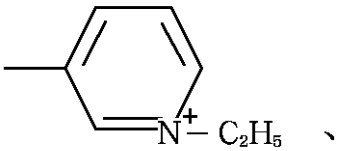
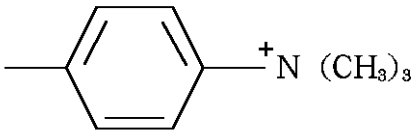
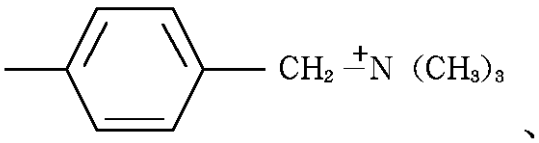
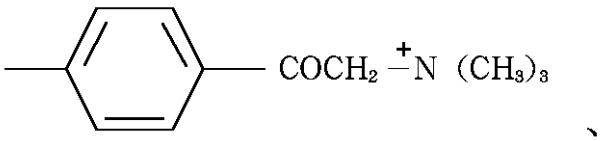
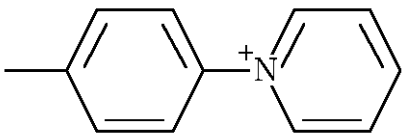
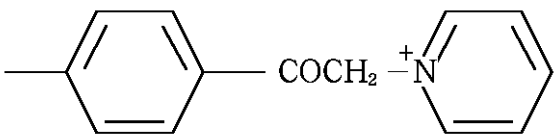
【００６２】

本発明において好ましく使用されるカーボンブラックの表面に結合される親水性基としては、具体的には、下記に挙げる構造を有するものが挙げられる。しかし、本発明は、これらに限定されるものではない。

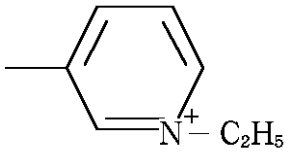
【００６３】

【化１】


、

、

、

、

、

、

、

、


【００６４】
上記した様な親水基が結合されたカチオン性の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、カーボンブラックに下記に示す構造のＮ－エチルピリジル基を結合させる方法としては、カーボンブラックを３－アミノ－Ｎ－エチルピリジウムプロマイドで処理する方法が挙げられるが、勿論、本発明はこれに限定されない。
【００６５】
【化２】



【００６６】
また、アニオン性のカーボンブラック分散体は、▲３▼アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー等の分散剤を使用して分散体を作成してもよいが、好ましくは、▲４▼前記カチオン性分散体と同様に、自己分散型のカーボンブラック分散体が好適に使用される。
【００６７】
▲３▼のアニオン性カーボンブラック分散体においては、カーボンブラックが分散されるアニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマーには、例えば高級脂肪酸塩、高級アルキルスルホン酸塩等の界面活性剤や、スチレン－アクリル酸共重合体、スチレン－マレイン酸共重合体等のポリマーが用いられる。
【００６８】
▲４▼の自己分散型カーボンブラック分散体において、カーボンブラック表面に直接若しくは他の原子団を介して結合してアニオン性を付与する親水性基としては、例えば、－ＣＯＯＭ、－SO_3 Ｍ、－SO_2 ＮＨＣＯＲ（但し、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し、Ｒは炭素原子数１～１２のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基を表わす。）等が挙げられる。本発明においては、これらの中で、特に、－ＣＯＯＭ、－SO_3 Ｍがカーボンブラック表面に結合されたものを用いることが好ましい。
【００６９】
又、上記親水性基中の「Ｍ」は、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、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が挙げられる。アニオン性に帯電したカーボンブラックを得る方法としては、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、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が、勿論、本発明はこれらに限定されるわけではない。
【００７０】
次に、水溶性のブラック染料としては、カラーインデックスに記載されている水溶性の酸性染料、直接染料、反応性染料等のアニオン性基を有する水溶性染料であれば特に限定はない。
【００７１】
また、カラーインデックスに記載のないものでも、アニオン性の水性染料としては、例えば、スルホン基、及び、カルボキシル基等のアニオン性基、カチオン性の水性染料としては、アミノ基等のカチオン性基を有するものであれば特に制限はない。
ここでいう水溶性染料の中には、溶解度のｐＨ依存性があるものも当然含まれる。
【００７２】
前記カーボンブラック、及び水溶性のブラック染料のインク中の含有量は、特に限定されないが、インク全重量の０．５～１０．０％の範囲とするのが好ましく、特には、１．０～８．０％の範囲とするのが好ましい。即ち、この範囲とすることで、例えば、印字濃度やインクの吐出安定性等のインクジェット用インクとして信頼性をよりー層向上させることができる。
【００７３】
また２つのブラックインクの色材濃度を異なるようにし、使用する記録媒体の種類や記録画像等によって適宜使用するインクを選択したり、使用比率を変更したりしてもよい。例

えば２つのブラックインクとして顔料インク、染料インクを用いて、光沢紙やコート紙等の記録媒体上に記録する場合は、染料インクの色材濃度を高くすることが好ましい。

【００７４】

また、本発明のインクセットに使用される水溶性のポリマーは、カチオン性のインクにはカチオン性の水溶性ポリマー、アニオン性のインクには、アニオン性の水溶性ポリマーが好ましい。インク中に水溶性ポリマーを添加することで、ブラック記録を行なった際、染料と顔料の凝集物に対し、水溶性ポリマーがバインダーとして働き、耐擦過性が向上する。

【００７５】

本発明に用いられる水溶性ポリマーとして以下のようなものが挙げられる。

アニオン性ポリマーとしては、ポリアクリル酸またはそのアルカリ塩類、ポリメタクリル酸またはそのアルカリ塩類、スチレン－アクリル酸共重合体またはそのアルカリ塩類、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またはそのアルカリ塩類、スチレン－マレイン酸共重合体またはそのアルカリ塩類、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またはそのアルカリ塩類、スチレン－メタクリル酸共重合体またはそのアルカリ塩類、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またはそのアルカリ塩類、スチレン－マレイン酸ハーフエステル共重合体またはそのアルカリ塩類、ビニルナフタレン－マレイン酸共重合体またはそのアルカリ塩類、アルギン酸またはそのアルカリ塩類、カルボキシメチルセルロース等の多糖類またはそのアルカリ塩類、硫酸ポリビニルまたはそのアルカリ塩等が挙げられる。なお、前記アルカリ塩類とは、ナトリウム、リチウム、カリウムなどのアルカリ金属塩の他、アンモニュウム塩、アルキルアミン塩、アルカノールアミン塩等が挙げられ、これらを単独ないしは数種類を適宜組み合わせて使用できる。

【００７６】

カチオン性ポリマーとしては、ポリエチレンイミン、ポリイソプロピレンイミン等を含むポリアルキレンイミン類、ポリアルキレンポリアミン、ポリアミドポリアミンエピクロールヒドリンを含むポリアミン類、水溶性アニリン樹脂及びその塩類、ポリチオ尿素およびその塩類、水溶性カチオン化アミノ樹脂、ポリビニルピリジン及びその塩類、ポリアクリルアミドカチオン変性物等が挙げられ、これらを単独ないしは数種類を適宜組み合わせて使用できる。

【００７７】

これらの水溶性ポリマーのインク中の含有量としては、一般にはインクの全重量に対して、０．０１～１０重量％が好ましく、より好ましくは０．１～５．０重量％の範囲とする。

【００７８】

本発明のインクセットに使用される水性液媒体としては、水と水溶性有機溶剤との混合媒体からなるが、具体的な水溶性有機溶剤の例としては、例えば、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；アセトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、１，２，６－ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコ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）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；Ｎ－メチル－２－ピロリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルサルフォオキサイド、２－ピロリドン、ε－カプロラクタム等の環状アミド化合物及びスクシンイミド等のイミド化合物等が挙げられる。

【００７９】

これらの水溶性有機溶剤のインク中の含有量としては、一般にはインクの全重量に対して

１～８０重量％が好ましく、より好ましくは３～５０重量％の範囲とする。
【００８０】
また、水には純水またはイオン交換水が用いられ、この水のインク中の含有量としては、一般にはインクの全重量に対して２０～９５重量％が好ましく、より好ましくは３０～９０重量％の範囲である。
【００８１】
本発明のインクセットには、このほか界面活性剤、防腐剤、酸化防止剤、ｐＨ調整剤、水溶性ポリマー等の添加剤を適宜配合してもよい。
【００８２】
また、カラーインクの色材としては、通常の染料、顔料が好適に使用される。好ましくは酸性染料、直接性染料、反応性性染料等その殆ど全てが使用できる。該色剤の含有量は特に制限はないが、インク全量に対して０．１～２０重量％の範囲が好ましい。
【００８３】
また、使用される水溶液媒体としては、ブラックインクと同様に、水と水溶性有機溶剤との混合物からなる。この水溶性有機溶剤のインク中の含有量としては、インク全重量に対して１～８０重量％の範囲が好ましい。
【００８４】
また、水には純水またはイオン交換水が用いられ、この水のインク中の含有量としては、一般にはインクの全重量に対して２０～９５重量％が好ましい。
この他、界面活性剤、防腐剤、酸化防止剤、ｐＨ調製剤、水溶性ポリマー等を適宜配合してもよい。
【００８５】
また、カラーインクとしては、イエロー、マゼンタ、シアン等の色が用いられる。また、カラーインクの表面張力は、４０ｄｙｎ／ｃｍ未満が好ましく用いられる。
【００８６】
次に、本発明のインクセットを用いる記録方法について説明する。
本発明ではブラックインクとしてイオン性の異なる２種類のインクを用いるが、記録媒体上で前記２種のインクが共存できる方法であればよく、いずれのインクを先に記録媒体上に付与してもよい。ただし、定着性をより向上させる目的で、一方のブラックインクの表面張力を４０ｄｙｎｅ／ｃｍ以上、好ましくは４０～６０ｄｙｎｅ／ｃｍの範囲で、もう一方のブラックインクの表面張力を４０ｄｙｎｅ／ｃｍ未満、好ましくは２５～３９ｄｙｎｅ／ｃｍの範囲で使用する場合には、表面張力の高いインクを先に記録することが好ましい。
【００８７】
また、カラーインクは、ブラックインクの前または後にインクが被記録媒体上に付与することが好ましい。２種類のブラックインクの間でカラーインクを付与することは好ましくない。
【００８８】
以下により具体的に説明する。
前記▲１▼及び▲２▼の実施態様のインクセットでは、ブラックインクの記録ヘッドとして２種類用意し、前記▲３▼の実施態様のインクセットでは、ブラックインクの記録ヘッドとして２種類、カラーインクのヘッドをイエロー、マゼンタ、シアン用の３種類を用意する。
【００８９】
ブラックインクの記録ヘッドのうち、一方の記録ヘッドをカチオン性ブラックインク用、もう一方の記録ヘッドをアニオン性ブラックインク用として使用する。ブラックの画像を形成する領域に対し、たとえば、前記両者のインクを５０％づつ使用し画像を形成する。両者のインクの使用比率につき特に制限はないが、好ましくはインクＡ：インクＢ＝１：９～９：１、好ましくは２：８～８：２の範囲で使用してブラック画像を形成することが望ましい。上記範囲外であると、両者の色材の凝集効果が不十分で所望の効果が得られな

い。また、両者のブラックインクを記録媒体上で共存させる方法として、記録媒体上の記録ドットの同一個所に両者のインクを付着させることでも良いし、隣接ドットに交互に両者のインクを付与しても良い。ただし、両者のインクが記録媒体上で接触する必要がある。

【００９０】

また、一方のブラックインクを記録媒体に付与してから、もう一方のインクを付着させるまでの時間について特に制限はないが、本発明をより一層効果的に実施するためには、数秒以内、特に好ましくは３秒以内であることが好ましい。

【００９１】

次に、本発明で用いられる記録装置について説明する。本発明のインクを用いて記録を行なうのに好適な方法及び装置としては、記録ヘッドの室内の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インクジェット記録方法及びインクジェット記録装置が挙げられる。

【００９２】

その装置の主要部である記録ヘッドの構成例を図１、図２及び図３に示す。

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抵抗体を有する発熱ヘッド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及び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良い基板２０より成っている。

【００９３】

インク２１は吐出オリフィス（微細孔）２２迄来ており、不図示の圧力によりメニスカス２３を形成している。

【００９４】

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、吐出オリフィス２２より記録液滴２４となり、被記録材２５に向かって飛翔する。

【００９５】

図３には図１に示したノズル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１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る。

尚、図１は、インク流路に沿ったヘッド１３の断面図であり、図２は図１のＡ－Ｂ線での切断面である。

【００９６】

図４に、上記のヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の１例を示す。

図４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る。

【００９７】

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は記録ヘッド６５の吐出口面のキャップであり、ブレード６１に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッド６５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具備する。更に６３はブレード６１に隣接して配設されるインク吸収体であり、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、インク吸収体６３によって吐出回復部６４が構成され、ブレード６１及びインク吸収体６３によってインク吐出口面の水分、塵埃等の除去が行われる。

【００９８】

６５は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッドであり、６６はこの記録ヘッド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に沿って移動が可能となり、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。

【００９９】

５１は被記録材を挿入する為の給紙部であり、５２は不図示のモータにより駆動される紙送りローラである。これらの構成によって記録ヘッド６５の吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラ５３を配した排紙部へ排紙される。

【０１００】

上記の構成において、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、吐出回復部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の吐出口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。

【０１０１】

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、上記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。

【０１０２】

上記の記録ヘッド６５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６５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。

【０１０３】

図５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インク吸収体である。インク収容部としては、インクとの接液面がポリオレフフィン、特にポリエチレンで形成されているのが本発明にとって好ましい。

【０１０４】

本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、上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６に示す如きそれらが一体となったものにも好適に用いられる。

【０１０５】

図６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、セルロース又はポリビニルアセテートを用いることが本発明にとって好ましい。

【０１０６】

７２は、記録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４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。

【０１０７】

尚、本発明に使用するインクジェット記録装置において、上記ではインクに熱エネルギーを作用させてインク液滴を吐出するインクジェット記録装置を例に挙げたが、本発明は、

そのほかに圧電素子を使用するピエゾ方式などその他のインクジェット記録装置でも同様に利用できる。

【０１０８】

また、本発明の記録方法を実施する場合には、▲１▼及び▲２▼の実施態様のインクセットでは、たとえば、前記３図の記録ヘッドを２つキャリッジ上にならべた記録装置を使用する。図７はその一例である。８１、８２はイオン性の異なるブラックインクを吐出するためのブラックインク用記録ヘッドである。該記録ヘッドは、前記した記録装置に配置され、記録信号に応じて、吐出される。ここでは、記録ヘッドを２つ使用した例を示したが、これに限定されるものではない。

【０１０９】

また、▲３▼の実施態様のインクセットでは、たとえば、前記３図の記録ヘッドを５つキャリッジ上にならべた記録装置を使用する。図９はその一例である。８１、８２はイオン性の異なるブラックインクを吐出するためのブラックインク用記録ヘッド、８３、８４、８５はイエロー、マゼンタ、シアンの各カラーインク用記録ヘッドである。該記録ヘッドは、前記した記録装置に配置され、記録信号に応じて、吐出される。

【０１１０】

【実施例】

次に実施例、比較例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。なお、以下の記載で部、および％とあるものは、特に断りのない限り重量基準である。

まず、実施例および比較例に使用するカーボンブラック、顔料分散体の作成方法を説明する。

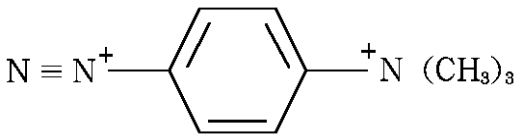
【０１１１】

カーボンブラック１

３０ｇの水に$H_3N^+C_6H_4N^+(CH_3)_3Cl^-\cdot I^-$を３．０８ｇ溶解した溶液中に、硝酸銀１．６９ｇを撹拌しながら加える。発生した沈殿物をろ過により除去し、該ろ液を、水７０ｇに、比表面積が２３０m^2／ｇでＤＢＰＡ（Ｄｉ－Ｂｕｔｙｌ　ｐｈｔｈａｌａｔｅ　Ａｄｓｏｒｐｔｉｏｎ：ジブチルフタレートを用いた吸油量測定）が７０ｍｌ／１００ｇのカーボンブラック１０ｇが分散している懸濁液に撹拌しながら加える。次に、２．２５ｇの濃塩酸を加えた後、水１０ｇに０．８３ｇの亜硝ナトリウムを溶解した溶液を加える。すると、下記に示す構造を有する$NN^+C_6H_4N^+(CH_3)_3$基を有するジアゾニウム塩がカーボンブラックと反応して、窒素ガスが発生する。窒素ガスの泡が止まったら、その分散液を１２０℃のオーブンで乾燥する。この結果、カーボンブラックの表面に$C_6H_4N^+(CH_3)_3$基が付いた生成物が得られた。

【０１１２】

【化３】



【０１１３】

カーボンブラック２

２．１２ｇの４－アセトアミノフェナシルクロライド、０．８３ｇのピリジン、６．４ｇのジメチルスルホキシドの溶液を一晩撹拌する。追加の０．８ｇのピリジン、１ｇのジメチルスルホキシドを添加した後、溶液を更に５時間撹拌する。５０ｍｌのエーテルを加え、アセトアミドフェナシルピリジニウムクロライドをろ過により採取する。得られたアセトアミドフェナシルピリジニウムクロライドを水に溶かし、その溶液をろ過した後、１．

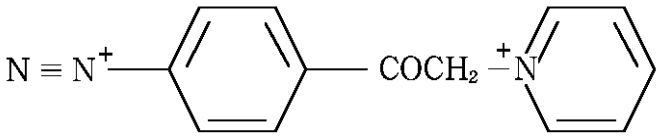
７ｇの濃塩酸を加える。この溶液を１時間煮沸した後、冷却してアセトンを加え、４－アミノフェナシルピリジニウムクロライドヒドロクロライドをろ過して得る。

【０１１４】

得られた４－アミノフェナシルピリジニウムクロライドヒドロクロライド２ｇを１５ｇの水に溶かし、４．５ｇの塩基性イオン交換樹脂（ＡｍｂｅｒｌｉｔｅＩＲＡ４００－ＯＨ）を加える。撹拌後、ろ過してイオン交換樹脂を除去して４－アミノフェナシルピリジニウムクロライドの水溶液を得る。２５ｇの水に１．３ｇの４－アミノフェナシルピリジニウムクロライドが含有されている水溶液を、１ｇの硝酸銀で９０分間還流する。発生した沈殿物をろ過して除去する。比表面積が２００m^2／ｇ、ＤＢＰＡが１２２ｍ１／１００ｇのカーボンブラック５ｇを加え、混合物を約８０℃に熱する。０．５２ｇの濃塩酸を加えた後、少量の水に亜硝酸ナトリウムが溶解されている溶液を加えて分散液を更に１．５時間撹拌する。その結果、下記に示す構造を有する$NN^+C_6H_4COCH_2(N^+C_5H_5)$基を有するジアゾニウム塩ができ、カーボンブラックと反応する。この結果、カーボンブラックの表面に$C_6H_4COCH_2(N^+C_5H_5)$基が付いた生成物が得られる。

【０１１５】

【化４】



【０１１６】

顔料分散液１

スチレン－アクリル酸－アクリル酸エチル共重合体（酸価１７４、重量平均分子量１８，０００）１５部と、モノエタノールアミン４．５部と、エチレングリコール５部と、水５７部を混合し、ウォーターバスで７０℃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予め作成しておき、希釈して所望の樹脂溶液を調整してもよい。この溶液に、カーボンブラック（ＭＣＦ－８８、ｐＨ８．０、三菱化成社製）１０部と、エタノール５部を加え、３０分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

【０１１７】

分散機：サンドグラインダー（五十嵐機械製）
紛砕メディア：ジルコニウムビーズｌｍｍ径
粉砕メディアの充填率：５０％（体積）
粉砕時間：３時間

更に、遠心分離処理（１２，０００ＲＰＭ、２０分間）を行い、粗大粒子を除去して顔料分散液１とした。これはアニオン性の樹脂分散型カーボンブラックである。

【０１１８】

顔料分散液２

酸性カーボンブラックＭＡ－８（三菱化成製）３００ｇを水１，０００ｍｌによく混合した後、次亜塩素酸ソーダ（有効塩素濃度１２％）４５０ｇを滴下して、１００～１０５℃で８時間撹拌して酸化した。得られたスラリーを東洋濾紙Ｎｏ．２でろ過した後、よく水洗して副生塩を除去した。得られたウェットケーキを水３，０００ｍｌに再分散し、逆浸透膜を用いて精製及び濃縮して、顔料濃度１０重量％の顔料分散液２を得た。この結果、カーボンブラックの表面に－ＣＯＯＮａ基が結合されたアニオン性の自己分散型カーボンブラックが得られ、顔料分散液２中には該カーボンブラックが良好な状態で分散していた

。

【０１１９】

顔料分散液３

ポリ－Ｎ，Ｎ′－ジメチル－３，５－メチレンピペリジニウム塩（Ｍｗ＝３７００）を２部、ジエチレングリコール５部、イオン交換水７８部を混合し、ウォーターバスで７０℃に加温し、樹脂分を完全に溶解する。この溶液に比表面積が１８０m^2／ｇ、ＤＢＰＡが１２２ｍ１／１００ｇのカーボンブラックを１５部加え、３０分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

【０１２０】

分散機：サンドグラインダー（五十嵐機械製）

粉砕メディア：ジルコニアビーズ　１ｍｍ径

粉砕メディア充填率：５０％（体積）

粉砕時間：３時間

さらに、遠心分離処理（１２０００ｒｐｍ、２０分）を行い、粗大粒子を除去して分散液３とした。これはカチオン性の樹脂分散型カーボンブラックである。

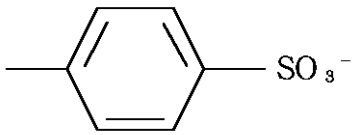
【０１２２】

顔料分散液５

表面積が２３０m^2／ｇでＤＢＰ吸油量が７０ｍ１／１００ｇのカーボンブラック１０ｇと、ｐ－アミノ－Ｎ－安息香酸３．４１ｇとを水７２ｇによく混合した後、これに硝酸１．６２ｇを滴下して７０℃で撹拌した。数分後、５ｇの水に１．０７ｇの亜硝酸ナトリウムを溶かした溶液を加え、更に１時間撹拌した。得られたスラリーを東洋濾紙Ｎｏ．２（アドバンティス社製）で濾過して、顔料粒子を充分に水洗し、９０℃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１０重量％の顔料水溶液を作製した。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された顔料分散液５を得た。

【０１２３】

【化５】



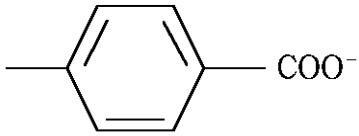
【０１２４】

顔料分散液６

水５．３ｇに濃塩酸５ｇを溶かした溶液に、５℃においてアントラニル酸１．５８ｇを加えた。この溶液を、アイスバスで撹拌することにより常に１０℃以下に保ち、５℃の水８．７ｇに亜硝酸ナトリウム１．７８ｇを加えた溶液を加えた。更に、１５分撹拌した後、表面積が３２０m^2／ｇでＤＢＰ吸油量が１２０ｍ１／１００ｇのカーボンブラック２０ｇを混合した状態のまま加えた。その後、更に１５分撹拌した。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、顔料粒子を充分に水洗し、１１０℃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１０重量％の顔料水溶液を作製した。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６を得た。

【０１２５】

【化６】



【０１２６】
実施例１～５および比較例１、２
ブラックインクとして２種類組み合わせて実施例１～５のインクセットを作成した。作成方法としては、まず、下記の成分を溶解した後、さらに実施例１～５までのブラックインクについては、ポアサイズが３μｍのミクロフィルター（富士フィルム社製）を用いて加圧ろ過し、インクを調整した。
【０１２７】
実施例１
ブラックインクＡ

前記カーボンブラック１（カチオン性）	４部
ジエチレングリコール	１５部
水	８１部

【０１２８】
ブラックインクＢ

顔料分散液２（アニオン性）	３０部
グリセリン	５部
トリエチレングリコール	５部
エタノール	４部
水	５６部

上記インクの表面張力は、それぞれ、ブラックインクＡは５２ｄｙｎｅ／ｃｍ、ブラックインクＢは４９ｄｙｎｅ／ｃｍであった。
【０１２９】
実施例２
ブラックインクＡ

顔料分散液１（アニオン性）	３０部
グリセリン	５部
２－ピロリドン	５部
イソプロピルアルコール	３部
水	５７部

【０１３０】
ブラックインクＢ

顔料分散液３（カチオン性）	２０部
ジエチレングリコール	１０部
エチレングリコール	５部
水	６５部

上記インクの表面張力は、それぞれ、ブラックインクＡは５０ｄｙｎｅ／ｃｍ、ブラックインクＢは４６ｄｙｎｅ／ｃｍであった。
【０１３１】
実施例３
ブラックインクＡ

カーボンブラック２（カチオン性）	５部

トリエチレングリコール　５部
１，５ペンタンジオール　５部
イソプロピルアルコール　４部
水　８１部
【０１３２】
ブラックインクＢ
顔料分散液２（アニオン性）　３０部
グリセリン　５部
トリエチレングリコール　５部
ジエチレングリコール　４部
トリエチレングリコールモノブチルエーテル　４部
水　５２部
上記インクの表面張力は、それぞれ、ブラックインクＡは４８ｄｙｎｅ／ｃｍ、ブラックインクＢは３８ｄｙｎｅ／ｃｍであった。
【０１３３】
実施例４
ブラックインクＡ
カーボンブラック２（カチオン性）　５部
ジエチレングリコール　５部
１，５ペンタンジオール　５部
イソプロピルアルコール　４部
水　８１部
【０１３４】
ブラックインクＢ
顔料分散液２（アニオン性）　３０部
グリセリン　５部
トリエチレングリコール　５部
アセチレノールＥＨ　０．７部
（川研ファインケミカル社製）
水　５９．３部
上記インクの表面張力は、それぞれ、ブラックインクＡは４７ｄｙｎｅ／ｃｍ、ブラックインクＢは３２ｄｙｎｅ／ｃｍであった。
【０１３７】
比較例１
実施例１のブラックインクＡを２つの記録ヘッドに用いて記録を行った。
【０１３８】
比較例２
実施例１のブラックインクＢを２つの記録ヘッドに用いて記録を行った。
【０１３９】
次に、前記各実施例および比較例のインクを用いて、市販コピー用紙（キヤノン社製　ＰＢペーパー、ゼロックス社製　４０２４ペーパー）およびボンド紙（ｐｌｏｖｅｒＢｏｎｄ）に記録を行った。
【０１４０】
使用したインクジェット記録装置としては、図４に示したのと同様の記録装置を用い、図７に示した２つのヘッドを用いて画像を形成した。なお、ここで用いた記録ヘッドはＢＪＣ８２０（商品名：キヤノン社製、インクジェットプリンター）に使用されているものと同一の記録ヘッドを用いた。記録ヘッドの駆動条件、すなわち、ヒーターへの通電条件は、各ヘッドとも印加電圧２８Ｖ、パルス幅３．２μｓｅｃ、駆動周波数５ｋＨｚとした。
【０１４１】
また、本発明では、ブラックインクとして２種類のブラックインクを使用するが、一方の

ヘッドにブラックインクＡを、もう一方のヘッドにブラックインクＢを使用して記録を行った。また、比較例は、２つのヘッドに同じブラックインクを使用して記録を行った。

【０１４２】

さらに、記録画像を形成する方法としては、２つの記録ヘッドを用いて、１００％デューティ（ｄｕｔｙ）となるように、一方の記録ヘッドで５０％ｄｕｔｙを記録して、もう一方の記録ヘッドで残りの５０％ｄｕｔｙを記録する。記録ドットの形成方法としては、図８に例を示したごとく記録する。なお実施例３、４については、表面張力の高い方のブラックインクが先に記録媒体に着弾するように、先行する記録ヘッドに該インクをいれるようにする。

【０１４３】

実施例１～４、比較例１、２の記録物の記録濃度、定着性の評価を行い、結果を表１に示した。なお、記録の評価方法は、以下の方法で行った。

【０１４４】

（記録濃度）

市販コピー用紙（キヤノン社製　ＰＢペーパー、ゼロックス社製　４０２４ペーパー）およびボンド紙（ｐｌｏｖｅｒ　Ｂｏｎｄ）に英数文字、べた部を記録した。１時間放置後、記録濃度をマクベスＲＤ９１５（商品名、マクベス社製）にて測定し、以下の評価基準とした。

○　濃度が１．２５以上あった。

△　濃度が１．１５～１．２５であった。

×　濃度が１．１５未満であった。

【０１４５】

（定着性）

市販コピー用紙（キヤノン社製　ＰＢペーパー、ゼロックス社製　４０２４ペーパー）およびボンド紙（ｐｌｏｖｅｒ　Ｂｏｎｄ）にべた部を記録し、記録してから所定時間後に指でこすり、汚れがつくか判定した。

○　３０秒で汚れなくなった。

△　３０～５０秒で汚れなくなった。

×　５０秒でも汚れがひどかった。

【０１４６】

【表１】

表１

	記録濃度			定着性
	ＰＢペーパー	ゼロックス4024ペーパー	ボンド紙	
実施例１	○	○	○	△
実施例２	○	○	○	△
実施例３	○	○	○	○
実施例４	○	○	○	○
比較例１	×	△	○	△
比較例２	×	△	△	△

【０１４７】
実施例６～１１および比較例３、４
ブラックインクとして２種類組み合わせて実施例６～１１のインクセットを作成した。
作成方法としては、まず、下記の成分を混合溶解した後、顔料インクついてはポアサイズが３ミクロンのミクロフィルター（富士フィルム社製）を用いて加圧ろ過し、インクを調整した。また、染料インクについてはポアサイズが０．２ミクロンのミクロフィルター（富士フィルム社製）を用いて加圧ろ過し、インクを調整した。
【０１４８】
実施例６
カチオンブラックインク

前記カーボンブラック１（カチオン性）	４．０部
グリセリン	５．０部
トリエチレングリコール	５．０部
ポリアリルアミン	３．０部
水	８３．０部

【０１４９】
アニオンブラックインク

Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック１９５	２．５部
グリセリン	５．０部
ジエチレングリコール	５．０部
水酸化ナトリウム	０．５部
水	８７．０部

上記インクの表面張力は、それぞれ、カチオンブラックインクは５２ｄｙｎｅ／ｃｍ、アニオンブラックインクは４６ｄｙｎｅ／ｃｍであった。

【０１５０】
実施例７
カチオンブラックインク
前記カーボンブラック２（カチオン性）　４．０部
グリセリン　５．０部
ジエチレングリコール　５．０部
ポリエチレンポリアミン　２．０部
水　８４．０部
【０１５１】
アニオンブラックインク
フードブラック２　３．０部
グリセリン　５．０部
エチレングリコール　７．０部
トリエチレングリコール　４．０部
ポリアクリル酸ナトリウム　０．５部
水　７８．５部
上記インクの表面張力は、それぞれ、カチオンブラックインクは５１ｄｙｎｅ／ｃｍ、アニオンブラックインクは４３ｄｙｎｅ／ｃｍであった。
【０１５２】
実施例８
カチオンブラックインク
前記顔料分散液３（カチオン性）　３０．０部
グリセリン　７．０部
２－ピロリドン　５．０部
イソプロピルアルコール　３．０部
水　５５．０部
【０１５３】
アニオンブラックインク
Ｇ．Ｉ．ダイレクトブラック１９５　２．５部
グリセリン　５．０部
ジエチレングリコール　５．０部
エチレングリコール　５．０部
アセチノールＥＨ　０．５部
（川研ファインケミカル社製）
水　８２．０部
上記インクの表面張力は、それぞれ、カチオンブラックインクは４８ｄｙｎｅ／ｃｍ、アニオンブラックインクは３３ｄｙｎｅ／ｃｍであった。
【０１５４】
実施例９
カチオンブラックインク
Ａｓｔｒａｚｏｎ　Ｂｌａｃｋ　ＳＷ　５．０部
（バイエル社製）
グリセリン　５．０部
エチレングリコール　７．０部
ポリエチレンイミン　１．０部
水　８２．０部
【０１５５】
アニオンブラックインク
前記顔料分散液２（アニオン性）　３０．０部
エチレングリコール　５．０部

トリエチレングリコール　１０．０部
ポリメタクリル酸ナトリウム　０．５部
水　５４．５部
上記インクの表面張力は、それぞれ、カチオンブラックインクは４８ｄｙｎｅ／ｃｍ、アニオンブラックインクは５２ｄｙｎｅ／ｃｍであった。
【０１５６】
実施例１０
カチオンブラックインク
Ｋａｙａｃｅｌ　Ｂｌａｃｋ　ＣＮ　４．０部
（日本化薬社製）
エチレングリコール　１０．０部
トリエチレングリコール　５．０部
ポリイソプロピレンイミン　０．５部
水　８０．５部
【０１５７】
アニオンブラックインク
前記顔料分散液１（アニオン性）　２５．０部
エチレングリコール　７．０部
トリエチレングリコール　８．０部
水　６０．０部
上記インクの表面張力は、それぞれ、カチオンブラックインクは５０ｄｙｎｅ／ｃｍ、アニオンブラックインクは５３ｄｙｎｅ／ｃｍであった。
【０１５８】
実施例１１
カチオンブラックインク
Ｋａｙａｃｅｌ　Ｂｌａｃｋ　ＣＮ　４．０部
（日本化薬社製）
グリセリン　７．０部
エチレングリコール　５．０部
尿素　５．０部
水　７９．０部
【０１５９】
アニオンブラックインク
前記顔料分散液２（アニオン性）　３０．０部
エチレングリコール　５．０部
トリエチレングリコール　１０．０部
水　５５．０部
上記インクの表面張力は、それぞれ、カチオンブラックインクは４８ｄｙｎｅ／ｃｍ、アニオンブラックインクは５４ｄｙｎｅ／ｃｍであった。
【０１６０】
比較例３
実施例６のカチオン性ブラックインクのみを使用して記録を行った。
【０１６１】
比較例４
実施例１１のアニオン性ブラックインクのみを使用して記録を行った。
【０１６２】
次に、前記各実施例および比較例のインクを用いて、市販コピー用紙（キヤノン社製　ＰＢペーパー、ゼロックス社製　４０２４ペーパー）およびボンド紙（ｐｌｏｖｅｒＢｏｎｄ）に記録を行った。
【０１６３】

使用したインクジェット記録装置としては、図４に示したのと同様の記録装置を用い、図７に示した２つのヘッドを用いて画像を形成した。なお、ここで用いた記録ヘッドはＢＪＣ８２０（商品名：キヤノン社製、インクジェットプリンター）に使用されているものと同一の記録ヘッドを用いた。記録ヘッドの駆動条件、すなわち、ヒーターへの通電条件は、各ヘッドとも印加電圧２８Ｖ、パルス幅３．２μｓｅｃ、駆動周波数５ｋＨｚとした。

【０１６４】

また、本発明では、ブラックインクとして２種類のブラックインクを使用するが、一方のヘッドにカチオンブラックインクを、もう一方のヘッドにアニオンブラックインクを使用して記録を行った。また、比較例は、２つのヘッドに同じブラックインクを使用して記録を行った。

【０１６５】

さらに、記録画像を形成する方法としては、２つの記録ヘッドを用いて、１００％デューティ（ｄｕｔｙ）となるように、一方の記録ヘッドで５０％ｄｕｔｙを記録して、もう一方の記録ヘッドで残りの５０％ｄｕｔｙを記録する。記録ドットの形成方法としては、図８に例を示したごとく記録する。

【０１６６】

実施例６～１１、比較例３、４の記録物の印字濃度、耐水性、定着性の評価を行い、結果を表２に示した。なお、記録の耐水性の評価方法は、以下の方法で行った。その他は実施例１と同様の評価方法で行った。

【０１６７】

（耐水性）

市販コピー用紙（キヤノン社製　ＰＢペーパー、ゼロックス社製　４０２４ペーパー）およびボンド紙（ｐｌｏｖｅｒＢｏｎｄ）に英数文字、べた部を記録し、所定時間後に印字部にスポイトを使って水をたらし、余白部分への記録剤の流れ出しがなく、英数文字の惨みがなくなるまでの時間を測定し、以下の評価基準とした。

○　印字後５分で余白部分への記録剤の流れ出しがなく、英数文字の惨みがなくなつた。

△　印字後１時間で余白部分への記録剤の流れ出しがなく、英数文字の惨みがなくなった。

×　余白部分への記録剤の流れ出しがなく、英数文字の惨みがなくなるまで、１時間以上かかった。

【０１６８】

【表２】

表２

	記録濃度			耐水性	定着性
	ＰＢペーパー	ゼロックス4024ペーパー	ボンド紙		
実施例６	○	○	○	○	△
実施例７	○	○	○	○	△
実施例８	○	○	○	○	○
実施例９	○	○	○	○	△
実施例10	○	○	○	△	△
実施例11	○	○	○	△	△
比較例３	×	△	○	×	△
比較例４	×	△	△	×	△

【０１６９】

実施例１２～１５および比較例５

ブラックインクとして顔料インクを２種類組み合わせ、カラーインクとしてイエローインク、マゼンタインク、シアンインクを使用した実施例１２～１５のインクセットを作成した。作成方法としては、まず、下記の成分を溶解、撹拌した後、ブラックインクについてはポアサイズが３ミクロンのミクロフィルター（富士フィルム社製）で、カラーインクについてはポアサイズが０．２ミクロンのミクロフィルター（富士フィルム社製）を用いて加圧ろ過し、インクを作成した。

【０１７０】

実施例１２

（ブラックインクA_1）

前記カーボンブラック１（カチオン性）	５部
エチレングリコール	９部
ジエチレングリコール	５部
水	８１部

【０１７１】

（ブラックインクB_1）

前記顔料分散液４（アニオン性）	３０部
トリエチレングリコール	７部
ジエチレングリコール	５部
水	５８部

【０１７２】

（イエローインク）

Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー８６	２部
グリセリン	５部
チオジグリコール	５部
ジエチレングリコール	５部
アセチレノールＥＨ	０．７部
水	８２．３部

【０１７３】

（マゼンタインク）

Ｃ．Ｉ．アッシドレッド５４	３部
グリセリン	５部
チオジグリコール	５部
ジエチレングリコール	５部
アセチレノールＥＨ	０．７部
水	８１．３部

【０１７４】

（シアンインク）

Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー１９９	３部
グリセリン	５部
チオジグリコール	５部
ジエチレングリコール	５部
アセチレノールＥＨ	０．７部
水	８１．３部

【０１７５】

実施例１３

（ブラックインクA_1）

前記カーボンブラック２（カチオン性）	５部
エチレングリコール	９部
ジエチレングリコール	５部
水	８１部

【０１７６】

（ブラックインクB_1）

前記顔料分散液５（アニオン性）	３０部
トリエチレングリコール	７部
ジエチレングリコール	５部
水	５８部

【０１７７】

（イエローインク）

Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー１３２	３部
グリセリン	５部
チオジグリコール	５部
ジエチレングリコール	９部
イソプロピルアルコール	７部
水	７１部

【０１７８】

（マゼンタインク）

Ｃ．Ｉ．アッシドレッド９４	３部
グリセリン	５部
チオジグリコール	５部
ジエチレングリコール	９部

アセチレノールＥＨ　７部
水　７１部
【０１７９】
（シアンインク）
Ｃ．Ｉ．アッシドブルー９　３部
グリセリン　５部
チオジグリコール　５部
ジエチレングリコール　９部
イソプロピルアルコール　７部
水　７１部
【０１８０】
実施例１４
（ブラックインクA_1）
前記顔料分散液３（カチオン性）　２０部
ポリエチレングリコール　９部
ジエチレングリコール　５部
水　６６部
【０１８１】
（ブラックインクB_1）
前記顔料分散液１（アニオン性）　３０部
トリエチレングリコール　７部
ジエチレングリコール　５部
水　５８部
【０１８２】
（イエローインク）
Ｃ．Ｉ．　ダイレクトイエロー１４２　２部
グリセリン　５部
チオジグリコール　５部
ジエチレングリコール　５部
ポリオキシエチレンラウリルエーテル　２部
水　８１部
【０１８３】
（マゼンタインク）
Ｃ．Ｉ．アッシドレッド３５　３部
グリセリン　５部
チオジグリコール　５部
ジエチレングリコール　５部
ポリオキシエチレンラウリルエーテル　２部
水　８０部
【０１８４】
（シアンインク）
Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー８６　３部
グリセリン　５部
チオジグリコール　５部
ジエチレングリコール　５部
ポリオキシエチレンラウリルエーテル　２部
水　８０部
【０１８５】
実施例１５
（ブラックインクA_1）

前記カーボンブラック１（カチオン性）　５部
１，５－ペンタンジオール　９部
ジエチレングリコール　５部
水　８１部

【０１８６】

（ブラックインクB_1）

前記顔料分散液６（アニオン性）　３０部
トリエチレングリコール　７部
ジエチレングリコール　５部
アセチレノールＥＨ　０．７部
水　５７．３部

【０１８７】

（イエローインク）

Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー１４２　２部
グリセリン　５部
チオジグリコール　５部
ジエチレングリコール　５部
トリエチレングリコールモノブチルエーテル　５部
水　７８部

【０１８８】

（マゼンタインク）

Ｃ．Ｉアッシドレッド３５　３部
グリセリン　５部
チオジグリコール　５部
ジエチレングリコール　５部
トリエチレングリコールモノブチルエーテル　５部
水　７７部

【０１８９】

（シアンインク）

Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー８６　３部
グリセリン　５部
チオジグリコール　５部
ジエチレングリコール　５部
トリエチレングリコールモノブチルエーテル　５部
水　７７部

【０１９４】

各実施例のインクの表面張力を表３に示す。

【０１９５】

比較例５

実施例１４のブラックインクの内、ブラックインクB_1のみを使用して記録を行った。

【０１９６】

次に、前記各実施例および比較例のインクセットを用いて、市販コピー用紙（キヤノン社製　ＰＢペーパー、ゼロックス社製　４０２４ペーパー）およびボンド紙（ｐｌｏｖｅｒ　Ｂｏｎｄ）に記録を行った。

【０１９７】

使用したインクジェット記録装置としては、図４に示したのと同様の記録装置を用い、図９に示した５つのヘッドを用いて画像を形成した。なお、ここで用いた記録ヘッドはＢＪＣ８２０（商品名：キヤノン社製、インクジェットプリンター）に使用されているものと同一の記録ヘッドを用いた。記録ヘッドの駆動条件、すなわち、ヒーターへの通電条件は、各ヘッドとも印加電圧２８Ｖ、パルス幅３．２μｓｅｃ、駆動周波数５ｋＨｚとした。

【０１９８】
また、本発明では、ブラックインクとして２種類のブラックインクを使用するが、一つのヘッドにブラックインクA_1を、別の一つのヘッドにブラックインクB_1を使用する。また、他の３つのヘッドにイエロー、マゼンタ、シアンの各インクを使用する。
また、比較例では、２つのブラックインク用ヘッドに同じブラックインクを使用して、記録を行つた。
【０１９９】
さらに、記録画像の形成方法としては、黒色の２つの記録ヘッドを用いて、１００％ｄｕｔｙとなるように、一方の記録ヘッドで５０％ｄｕｔｙを記録して、もう一方の記録ヘッドで残りの５０％ｄｕｔｙを記録する。記録ドットの形成方法としては、図８に例を示したごとく記録する。該形成方法は一例であり、これに限定されるものではない。
【０２００】
なお、ブラックインク２種類の内、表面張力の高いインクを先に記録媒体に着弾するように、先行する記録ヘッドに該インクをいれる。また、ブラックインクとカラーインクについては、ブラックインクを先に記録媒体に着弾するようにすることが好ましい。
【０２０１】
実施例１２～１５、比較例５の記録物の黒文字品位とカラーインクとのブリーディング、および白もやの評価を行い、結果を表４に示した。
【０２０２】
なお、記録の評価方法は、以下の方法で行った。
（黒文字品位）
前記各普通紙に英数文字、及びべた部を記録した。その後、記録物を観察し、濃度、文字のにじみ、シャープネスを評価した。以下評価基準で判定した。
○　濃度が高く、にじみがなく、印字がシャープである。
△　濃度がある程度高いが、にじみが若干ある。
×　濃度が低く、にじみもかなりある。
【０２０３】
（ブリード）
前記各普通紙にブラック、イエロー、マゼンタ、シアンの各色べた部を隣接して記録し、黒色との境界部のにじみを観察した。以下の評価基準で判定した。
○　色がにじんだり、不均一に混じりあつた部分がない。
△　色がにじんだり、不均一に混じりあつた部分が多少あつたが、事実上問題ない。
×　色がにじんだり、不均一に混じりあっており、事実上問題がある。
【０２０４】
（白もや）
前記ブリードと同一のパターンを記録し、カラー部と隣接する黒領域の白い不均一部の発生の有無を観察した。以下の評価基準で判定した。
○　白い不均一部の発生が全くない。
×　白い不均一部の発生がある。
【０２０５】
【表３】

表 3

	表 面 張 力 (dyn／cm)				
	ブラック インク A_1	ブラック インク B_1	イエロー インク	マゼンタ インク	シアン インク
実施例 12	49	48	34	34	34
実施例 13	50	48	43	43	43
実施例 14	45	44	30	30	30
実施例 15	47	34	33	33	33

【０２０６】
【表４】

表 4

	黒文字品位	ブリード	白もや現象
実施例 12	○	○	○
実施例 13	○	○	○
実施例 14	○	○	○
実施例 15	○	○	○
比較例５	△	×	×

【０２０７】
実施例１７～２０および比較例６
ブラックインクとして顔料インクと染料インクを２種類組み合わせ、カラーインクとしてイエローインク、マゼンタインク、シアンインクを使用した実施例１７～２０のインクセットを作成した。作成方法としては、まず、下記の成分を溶解、撹拌した後、黒色顔料インクについてはポアサイズが３ミクロンのミクロフィルター（富士フィルム製）で、黒色

染料インク及びカラーインクについてはポアサイズが０．２ミクロンのミクロフィルター（富士フィルム社製）を用いて加圧ろ過し、インクを作成した。

【０２０８】

実施例１７

（ブラックインクA$_2$）

前記カーボンブラック１（カチオン性）	５部
エチレングリコール	９部
ジエチレングリコール	５部
水	８１部

【０２０９】

（ブラックインクB$_2$）

Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック１９５（アニオン性）	２．５部
トリエチレングリコール	７部
ジエチレングリコール	５部
水酸化ナトリウム	０．２部
イソプロピルアルコール	４部
水	８１．３部

【０２１０】

（イエローインク）

Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー８６	２部
グリセリン	５部
チオジグリコール	５部
ジエチレングリコール	５部
アセチレノールＥＨ	０．７部
水	８２．３部

【０２１１】

（マゼンタインク）

Ｃ．Ｉ．アッシドレッド５４	３部
グリセリン	５部
チオジグリコール	５部
ジエチレングリコール	５部
アセチレノールＥＨ	０．７部
水	８１．３部

【０２１２】

（シアンインク）

Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー１９９	３部
グリセリン	５部
チオジグリコール	５部
ジエチレングリコール	５部
アセチレノールＥＨ	０．７部
水	８１．３部

【０２１３】

実施例１８

（ブラックインクA$_2$）

前記カーボンブラック２（カチオン性）	５部
エチレングリコール	９部
ジエチレングリコール	５部
水	８１部

【０２１４】

（ブラックインクB$_2$）

C．I．ダイレクトブラック１５４	３部
（アニオン性）	
トリエチレングリコール	７部
ジエチレングリコール	５部
ポリアクリル酸ナトリウム	０．７部
水	８４．３部

【０２１５】

（イエローインク）

C．I．ダイレクトイエロー１３２	３部
グリセリン	５部
チオジグリコール	５部
ジエチレングリコール	９部
イソプロピルアルコール	７部
水	７１部

【０２１６】

（マゼンタインク）

C．I．アッシドレッド９４	３部
グリセリン	５部
チオジグリコール	５部
ジエチレングリコール	９部
アセチレノールＥＨ	７部
水	７１部

【０２１７】

（シアンインク）

C．I．アッシドブルー９	３部
グリセリン	５部
チオジグリコール	５部
ジエチレングリコール	９部
イソプロピルアルコール	７部
水	７１部

【０２１８】

実施例１９

（ブラックインクA$_2$）

前記顔料分散液３（カチオン性）	２０部
ポリエチレングリコール	９部
ジエチレングリコール	５部
水	６６部

【０２１９】

（ブラックインクB$_2$）

C．I．ダイレクトブラック１９５	２．５部
（アニオン性）	
トリエチレングリコール	７部
ジエチレングリコール	５部
アセチレノールＥＨ	０．５部
水	８５部

【０２２０】

（イエローインク）

C．I．　ダイレクトイエロー１４２	２部
グリセリン	５部

チオジグリコール　５部
ジエチレングリコール　５部
ポリオキシエチレンラウリルエーテル　２部
水　８１部

【０２２１】

（マゼンタインク）

Ｃ．Ｉ．アッシドレッド３５　３部
グリセリン　５部
チオジグリコール　５部
ジエチレングリコール　５部
ポリオキシエチレンラウリルエーテル　２部
水　８０部

【０２２２】

（シアンインク）

Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー８６　３部
グリセリン　５部
チオジグリコール　５部
ジエチレングリコール　５部
ポリオキシエチレンラウリルエーテル　２部
水　８０部

【０２２３】

実施例２０

（ブラックインクA_2）

Ｋａｙａｃｅｌ　Ｂｌａｃｋ　ＣＮ（カチオン性）４部
１，５－ペンタンジオール　９部
ジエチレングリコール　５部
ポリエチレンイミン　２部
水　８０部

【０２２４】

（ブラックインクB_2）

前記顔料分散液４（アニオン性）　３０部
トリエチレングリコール　７部
ジエチレングリコール　５部
アセチレノールＥＨ　０．７部
水　５７．３部

【０２２５】

（イエローインク）

Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー１４２　２部
グリセリン　５部
チオジグリコール　５部
ジエチレングリコール　５部
トリエチレングリコールモノブチルエーテル　５部
水　７８部

【０２２６】

（マゼンタインク）

Ｃ．Ｉアッシドレッド３５　３部
グリセリン　５部
チオジグリコール　５部
ジエチレングリコール　５部
トリエチレングリコールモノブチルエーテル　５部

水　７７部
【０２２７】
（シアンインク）
Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー８６　３部
グリセリン　５部
チオジグリコール　５部
ジエチレングリコール　５部
トリエチレングリコールモノブチルエーテル　５部
水　７７部
各実施例のインクの表面張力を表５に示す。
【０２２８】
比較例６
実施例１７のブラックインクの内、ブラックインクB_2のみを使用して記録を行った。
【０２２９】
次に、前記各実施例および比較例のインクセットを用いて、市販コピー用紙（キヤノン社製　ＰＢペーパー、ゼロックス社製　４０２４ペーパー）およびボンド紙（ｐｌｏｖｅｒ　Ｂｏｎｄ）に記録を行った。
【０２３０】
使用したインクジェット記録装置としては、図４に示したのと同様の記録装置を用い、図９に示した５つのヘッドを用いて画像を形成した。なお、ここで用いた記録ヘッドはＢＪＣ８２０（商品名：キヤノン社製、インクジェットプリンター）に使用されているものと同一の記録ヘッドを用いた。記録ヘッドの駆動条件、すなわち、ヒーターへの通電条件は、各ヘッドとも印加電圧２８Ｖ、パルス幅３．２μｓｅｃ、駆動周波数５ｋＨｚとした。
【０２３１】
また、本発明では、ブラックインクとして２種類のブラックインクを使用するが、一つのヘッドにブラックインクA_2を、別の一つのヘッドにブラックインクB_2を使用する。また、他の３つのヘッドにイエロー、マゼンタ、シアンの各インクを使用する。
【０２３２】
また、比較例では、２つのブラックインク用ヘッドに同じブラックインクを使用して、記録を行つた。
【０２３３】
さらに、記録画像の形成方法としては、黒色の２つの記録ヘッドを用いて、１００％ｄｕｔｙとなるように、一方の記録ヘッドで５０％ｄｕｔｙを記録して、もう一方の記録ヘッドで残りの５０％ｄｕｔｙを記録する。記録ドットの形成方法としては、図８に例を示したごとく記録する。該形成方法は一例であり、これに限定されるものではない。
【０２３４】
なお、ブラックインク２種類の内、表面張力の高いインクを先に記録媒体に着弾するように、先行する記録ヘッドに該インクをいれる。また、ブラックインクとカラーインクについては、ブラックインクを先に記録媒体に着弾するようにすることが好ましい。
【０２３５】
実施例１７～２０、比較例６の記録物の黒文字品位と、カラーインクとのブリーディング、および白もやの評価を行い、結果を表６に示した。
なお、記録の評価方法は、実施例１２と同様に行った。
【０２３６】
【表５】

表 5

	表 面 張 力 (dyn／cm)				
	ブラック インク A_2	ブラック インク B_2	イエロー インク	マゼンタ インク	シアン インク
実施例 17	49	48	34	34	34
実施例 18	50	48	43	43	43
実施例 19	45	34	30	30	30
実施例 20	47	43	33	33	33

【０２３７】
【表６】

表 6

	黒文字品位	ブリード	白もや現象
実施例 17	○	○	○
実施例 18	○	○	○
実施例 19	○	○	○
実施例 20	○	○	○
比較例 6	△	×	×

【０２３８】
【発明の効果】
以上説明した様に、本発明の記録方法によれば、上記インクセットを用いることにより、普通紙の種類によらず、高い画像濃度がえられ、定着性も良好な画像を記録することができる。
【０２３９】

また本発明の記録方法によれば、普通紙の種類によらず、高い画像濃度がえられ、耐水性、耐光性等の堅牢性、定着性も良好な画像を記録することができる。

【０２４０】

また本発明の記録方法によれば、上記インクセットを用いることにより、普通紙の種類によらず、高い黒文字品位がえられ、ブラックインクとカラーインクのブリーディングを防止し、かつ、カラーインクとの境界部の黒色画像領域内に発生する白もやを防止し、鮮明なカラー画像を記録することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】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２】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３】図１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４】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【図５】インクカートリッジの縦断面図である。

【図６】記録ユニットの斜視図である。

【図７】本発明に使用する２つの記録ヘッドが配列した記録部を示す斜視図である。

【図８】記録ドットの形成方法の一例を示す説明図である。

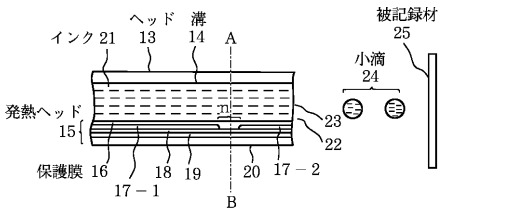
【図９】本発明に使用する５つの記録ヘッドが配列した記録部を示す斜視図である。

【符号の説明】

１３　ヘッド
１４　溝
１５　発熱ヘッド
１６　保護膜
１７－１，１７－２　アルミニウム電極
１８　発熱抵抗体層
１９　蓄熱層
２０　基板
２１　インク
２２　吐出オリフィス
２３　メニスカス
２４　記録小滴
２５　被記録材
２６　マルチ溝
２７　ガラス板
２８　発熱ヘッド
４０　インク収容部
４２　栓
４４　インク吸収体
４５　インクカートリッジ
５１　給紙部
５２　紙送りローラ
５３　排紙ローラ
６１　ブレード
６２　キャップ
６３　インク吸収体
６４　吐出回復部
６５　記録ヘッド
６６　キャリッジ
７０　記録ユニット
７１　ヘッド部
７２　大気連通口

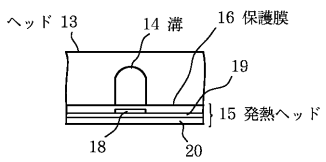
７３　基板
８１、８２　ブラックインク用記録ヘッド
８３、８４、８５　カラーインク用記録ヘッド

【図１】

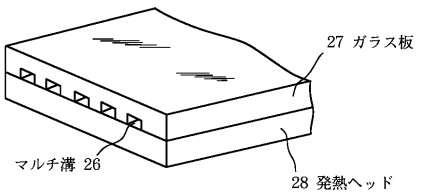


17－1,17－2 アルミニウム電極
18 発熱抵抗体層
19 蓄熱層
20 基板
22 吐出オリフィス
23 メニスカス

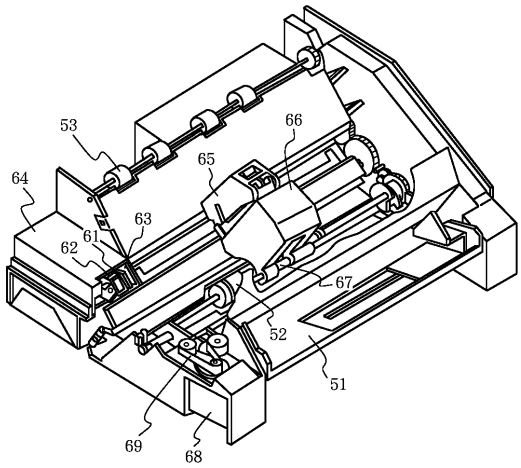
【図２】



【図３】

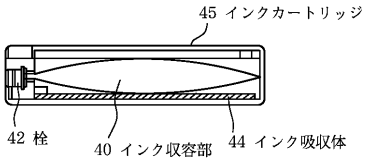


【図４】

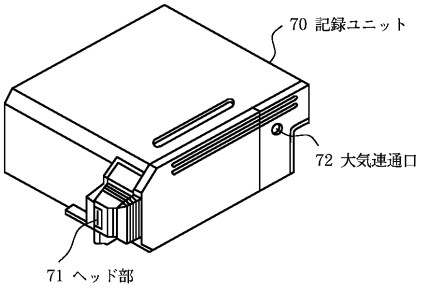


61 ブレード
62 キャップ
63 インク吸収体
64 吐出回復部
65 記録ヘッド
66 キャリッジ

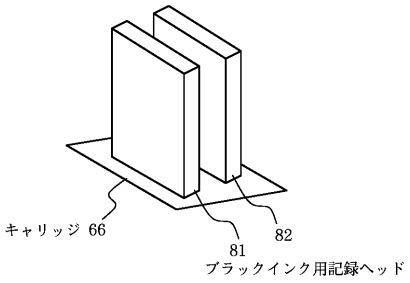
【図５】



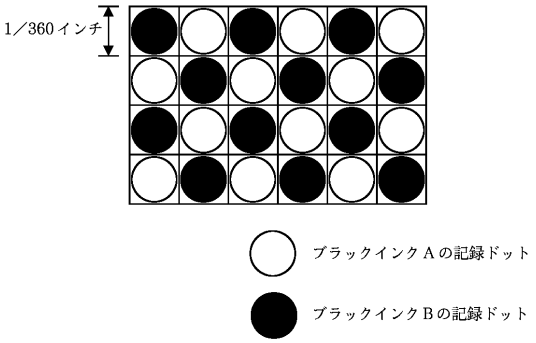
【図６】



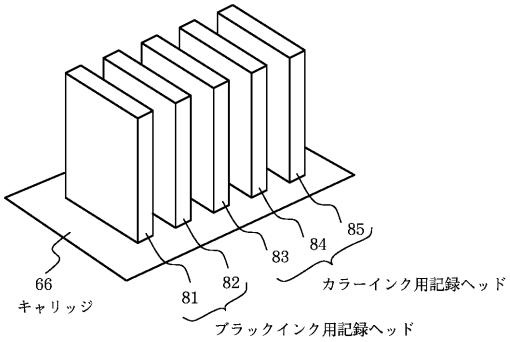
【図７】



【図８】



【図９】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ＦＩ
Ｃ０９Ｃ 3/10 (2006.01) Ｃ０９Ｃ 3/10

(72)発明者 大角 孝一
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 木村 敏康

(56)参考文献 特開平１１－００１６４７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C09D 11/00