(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2006-63332
(P2006-63332A)
(43)公開日　平成18年3月9日(2006.3.9)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C09D 11/00	***(2006.01)***	C09D	11/00		2C056
B41J 2/01	***(2006.01)***	B41J	3/04	101Y	2H186
B41M 5/00	***(2006.01)***	B41M	5/00	E	4J039
C09B 33/18	*(2006.01)*	C09B	33/18	CLA	
C09B 33/28	*(2006.01)*	C09B	33/28		

審査請求 未請求　請求項の数 11　ＯＬ　（全 27 頁）

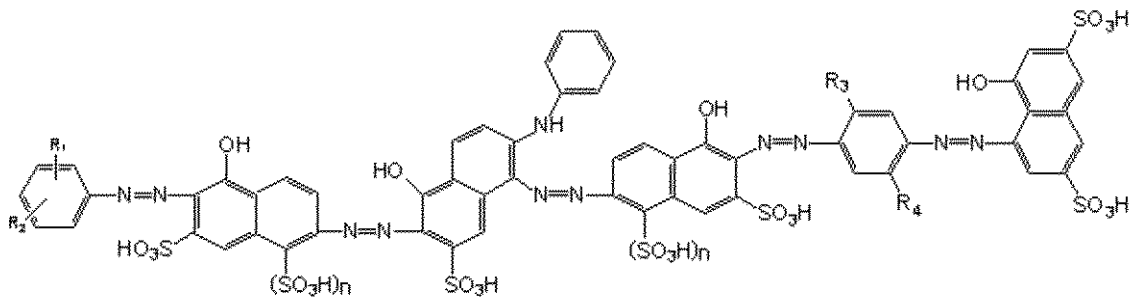
(21)出願番号　特願2005-216231 (P2005-216231)
(22)出願日　平成17年7月26日 (2005.7.26)
(31)優先権主張番号　特願2004-221833 (P2004-221833)
(32)優先日　平成16年7月29日 (2004.7.29)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　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　100090538
弁理士　西山　恵三
(74)代理人　100096965
弁理士　内尾　裕一
(72)発明者　真船　久実子
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　高山　日出樹
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

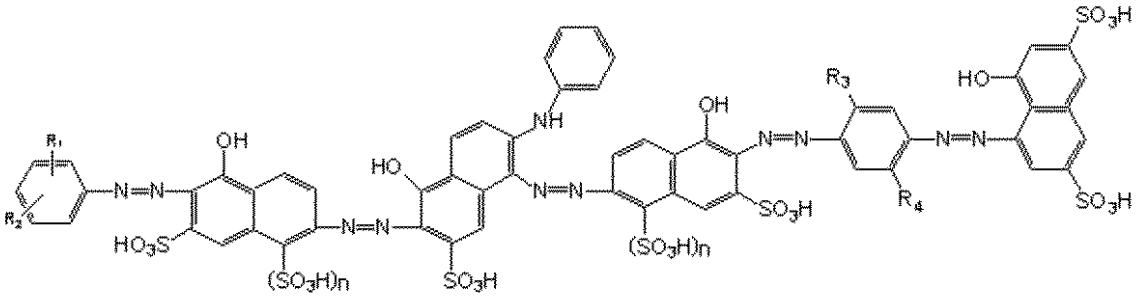
(54)【発明の名称】インクジェット用ブラックインク、インクセット、インクジェット記録方法、インクカートリッジ、記録ユニット、及びインクジェット記録装置

(57)【要約】　（修正有）
【課題】　銀塩写真に匹敵する画質が得られ、記録媒体に印字した際に高堅牢性と高画質を両立でき、特に中間調での光学濃度、色調に優れ、耐ガス性にも優れるインクジェット用ブラックインクを提供する。
【解決手段】　染料及び黒色顔料を含有するインクジェット用ブラックインクにおいて、前記染料が、下記一般式（Ｉ）で表される化合物又はその塩等の特定の染料から選択されることを特徴とするインクジェット用ブラックインク。　一般式（Ｉ）

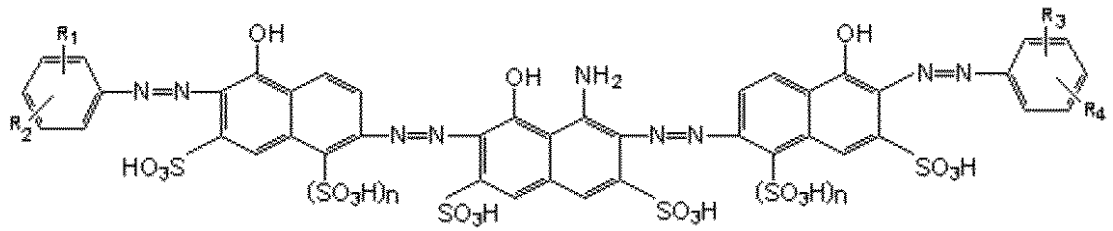


【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
染料及び黒色顔料を含有するインクジェット用ブラックインクにおいて、前記染料が、下記一般式（Ｉ）で表される化合物又はその塩、及び、下記一般式（ＩＩ）で表される化合物又はその塩、からなる群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とするインクジェット用ブラックインク。
一般式（Ｉ）
【化１】



（一般式（Ｉ）中、R_1 及びR_2 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１～４のアルキル基；炭素数１～４のアルコキシ基であり、R_3 及びR_4 はそれぞれ独立に水素原子；炭素数１～４のアルキル基；炭素数１～４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１～４のアルコキシ基で置換されても良い炭素数１～４のアルキル基；ヒドロキシル基、炭素数１～４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もよい炭素数１～４のアルコキシ基；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。）
一般式（ＩＩ）
【化２】



（一般式（ＩＩ）中、R_1、R_2、R_3、R_4 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１～４のアルキル基；炭素数１～４のアルコキシ基；ヒドロキシル基、炭素数１～４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；カルボキシル基又はスルホン酸基で更に置換されてもよい炭素数１～４のアルコキシ基；フェニル基、アルキル基、又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。）
【請求項２】
前記黒色顔料が、自己分散型カーボンブラックである請求項１に記載のインクジェット用ブラックインク。
【請求項３】
染料の含有量及び顔料の含有量、の質量比率が、（染料の含有量／顔料の含有量）＞５である請求項１又は２に記載のインクジェット用ブラックインク。
【請求項４】
複数のインクからなるインクセットにおいて、ブラックインクとして請求項１～３の何れか１項に記載のインクジェット用ブラックインクを含むことを特徴とするインクセット。

【請求項５】
インクをインクジェット方法で吐出して記録媒体に記録を行う工程を有するインクジェット記録方法において、前記インクが、請求項１～３の何れか１項に記載のインクジェット用ブラックインクであることを特徴とするインクジェット記録方法。
【請求項６】
前記記録媒体が、支持体にカチオン性電荷を有する多孔体を含有する請求項５に記載のインクジェット記録方法。
【請求項７】
インクを収容するインク収容部を備えたインクカートリッジにおいて、前記インクが、請求項１～４の何れか１項に記載のインクジェット用ブラックインクであることを特徴とするインクカートリッジ。
【請求項８】
インクを収容するインク収容部と、インクを吐出するための記録ヘッドとを備えた記録ユニットにおいて、前記インクが、請求項１～４の何れか１項に記載のインクジェット用ブラックインクであることを特徴とする記録ユニット。
【請求項９】
インクを収容するインク収容部と、インクを吐出するための記録ヘッドとを備えたインクジェット記録装置において、前記インクが、請求項１～４の何れか１項に記載のインクジェット用ブラックインクであることを特徴とするインクジェット記録装置。
【請求項１０】
少なくとも１種の染料と、少なくとも１種の黒色顔料とを含有するインクジェット用ブラックインクにおいて、前記染料が分子中にアゾ基を４以上有し、且つ、前記アゾ基に対してオルト位に有するスルホン酸基の数の合計が４以上であることを特徴とするインクジェット用ブラックインク。
【請求項１１】
前記黒色顔料が、自己分散型カーボンブラックである請求項１０に記載のインクジェット用ブラックインク。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明はインク、特に記録信号に応じてオリフィスから吐出させて記録媒体に記録を行う、インクジェット記録に好適に使用できるインクジェット用ブラックインク、インクセット、インクジェット記録方法、インクカートリッジ、記録ユニット、及び記録装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
インクジェット記録方式は、カラー画像を容易に形成できる手段として、とりわけオフィスや個人使用において広く用いられるようになっている。近年では、インクジェット記録画像の高画質化が進み、銀塩写真に匹敵するほどの高画質な記録画像の実現が可能となっており、そのため、求められる性能としても色調再現性が優れていること、光学濃度が高く、色調が鮮明な画像を与えるといった記録画像に対する品位性能、更に画像の長期保存性が挙げられるようになった。長期保存性とは即ち、太陽光や各種照明光などによる変腿色を起こさないこと（耐光性）や、大気中に微量に含まれる酸化性ガス（オゾン、NO_x、SO_x等）に対して変腿色を起こさないこと（耐ガス性）といった画像堅牢性である。
【０００３】
又、近年、インクジェット用の記録媒体として、銀塩写真に匹敵、或いはそれを凌ぐ画質を得るためにアルミナやシリカのような多孔体をインク受容材料に使用した記録媒体が使用されている。特にアルミナ水和物を用いた記録媒体は、アルミナ水和物が正電荷を持っているため、インク中で負電荷を有する色材の定着が良く、発色の良い画像が得られ、

特にフルカラー画像における画質及び光沢の点で従来の記録媒体に比べ好ましいなどの長所を有している。

【０００４】

上述の堅牢性に関しては、耐ガス性の点で、上記記録媒体において著しく変褪色を示す場合があり、改良が望まれている。

【０００５】

又、ブラックインクに関しては、画像性能、堅牢性の点において特に以下のことが望まれている。

【０００６】

まず、画像性能に関しては、光学濃度を高く、色調をニュートラルに近くすることが望まれ、様々な提案が行われている。例えば、特定の二種類の染料を使用したインクによる技術が示されている（例えば、特許文献１参照）。又、高分子物質を含有する処理剤を記録媒体に付与した後、色材を含有するインクを記録媒体に付着させることで色材が凝集し、結果として、ＯＤ（光学濃度）を向上させる技術が開示されている（例えば、特許文献２参照）。又、高光学濃度を発現する染料として、新規なジスアゾ、トリスアゾの染料を用いたインクが開示されている（例えば、特許文献３及び４参照）。

【０００７】

次に、堅牢性に関しては、色調及びオゾンガスに対する耐変色性を改良する提案がある（例えば、特許文献５及び６参照）。しかし。銀塩写真に匹敵するほどの高画質な記録画像を得ることができる近年のインクジェット記録方式においては、耐ガス性のより一層の改善が必要である。中でも、堅牢性はインク付与量の多い画像よりも、ややまばらな画像、即ち中間調においてより悪化する傾向にあり、記録物中で堅牢性の悪化が目立つ。従って、インク付与量の低い部分においても、堅牢性を良好に保つことが非常に重要である。

【０００８】

従来から、一般に堅牢性に関しては染料よりも顔料の方が優れることが知られており、顔料を使用したインクの提案はこれまで多くなされている。顔料インクを用いた場合、普通紙や、インク受容層に膨潤系の樹脂を備えた、いわゆる膨潤タイプの記録媒体に印字した場合の堅牢性は良い。しかし、先に述べたような、インク受容層に多孔体を備えた、いわゆる吸収タイプの記録媒体に印字した場合、インク中の顔料の粒径に比較して、多孔体の空隙が小さいため、顔料が記録媒体の内部に浸透せず、記録媒体上で凝集してしまうため、金属光沢（ブロンズ）が生じ、光学濃度が低下する場合がある。

【０００９】

顔料を用いたインクに関しては更に、顔料と染料とを組み合わせて用いることが提案されている（例えば、特許文献８～１１参照）。しかし、これらの提案は、普通紙や、コート層として樹脂層を有する記録媒体に関して上記課題の改善を図ったものである。

【特許文献１】特開２０００－２９０５５２号公報
【特許文献２】特開２０００－３１８３００号公報
【特許文献３】特開２００２－２７５３８０号公報
【特許文献４】特開２００３－２９２８０８号公報
【特許文献５】特登録０２９１９６１５号公報
【特許文献６】特公平８－２６２６３号公報
【特許文献７】特公平７－６８４８０号公報
【特許文献８】特公平７－６８４８１号公報
【特許文献９】特公平７－６８４８２号公報
【特許文献１０】特開平１１－２４０１４５号公報
【特許文献１１】特開平１１－２８６１２６号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

これまでに述べてきたように、従来、染料と顔料を組み合わせて用い、どのような記録

媒体に対しても、堅牢性と光学濃度の両立を達成する技術開示はなかった。

【００１１】

本発明者らは、上記した目的に鑑み検討を重ね、その過程において、各種染料及び顔料の評価を行った。その結果、高堅牢性と高画質を両立する染料及び顔料の組み合わせを見出し、本発明を為すに至った。

【００１２】

従って、本発明の目的は、銀塩写真に匹敵する画質が得られ、記録媒体に印字した際に高堅牢性と高画質を両立できるインクジェット用ブラックインクを提供することにある。

【００１３】

又、本発明の別の目的は、記録媒体に印字した際、（特には支持体上にインクを受容するためのカチオン性電荷を有する多孔体を備えた記録媒体に印字した際）、特に中間調での光学濃度、色調に優れ、耐ガス性にも優れるインクジェット用ブラックインクを提供することにある。

【００１４】

又、本発明の別の目的は、インク受容層に多孔体を備えた、いわゆる吸収タイプの記録媒体に印字した際、金属光沢（ブロンズ）の発生を抑制することができるインクジェット用ブラックインクを提供することにある。

【００１５】

更に、本発明の別の目的は、前記インクジェット用ブラックインクを用いたインクセット、インクジェット記録方法、インクジェット用記録ユニット、インクジェット用インクカートリッジ、インクジェット用インクセット及びインクジェット記録装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１６】

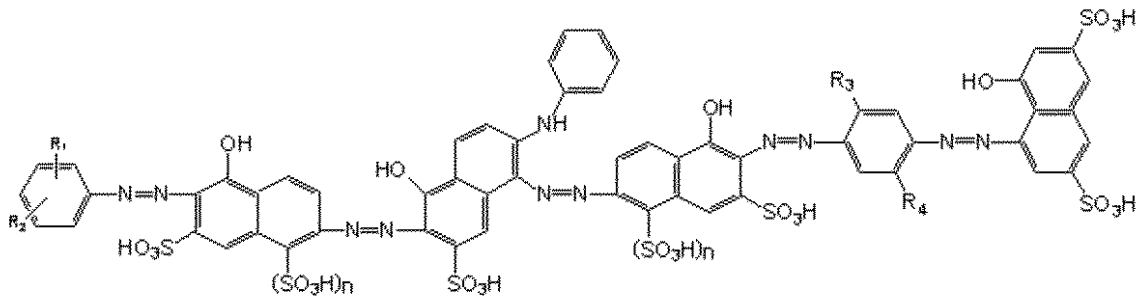
上記の目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明のインクジェット用ブラックインクは、染料及び黒色顔料を含有するインクジェット用ブラックインクにおいて、前記染料が、下記一般式（Ｉ）で表される化合物又はその塩、及び、下記一般式（ＩＩ）で表される化合物又はその塩、からなる群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする。

【００１７】

一般式（Ｉ）

【００１８】

【化１】



【００１９】

（一般式（Ｉ）中、R_1及びR_2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１～４のアルキル基；炭素数１～４のアルコキシ基であり、R_3及びR_4はそれぞれ独立に水素原子；炭素数１～４のアルキル基；炭素数１～４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１～４のアルコキシ基で置換されても良い炭素数１～４のアルキル基；ヒドロキシル基、炭素数１～４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もよい炭素数１～４のアルコキシ基；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、

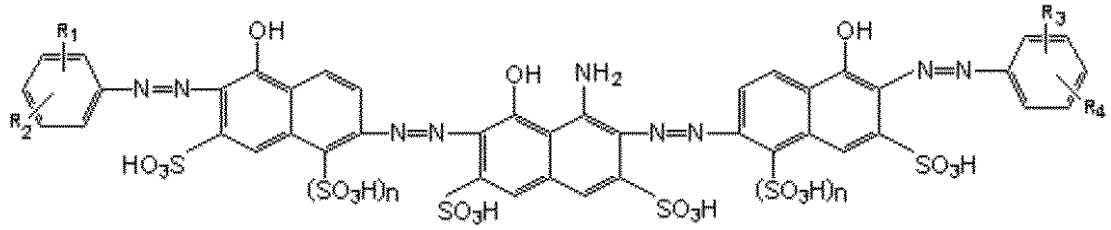
ｎは０又は１である。）

【００２０】

一般式（ＩＩ）

【００２１】

【化２】



【００２２】

（一般式（ＩＩ）中、R_1、R_2、R_3、R_4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１～４のアルキル基；炭素数１～４のアルコキシ基；ヒドロキシル基、炭素数１～４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；カルボキシル基又はスルホン酸基で更に置換されてもよい炭素数１～４のアルコキシ基；フェニル基、アルキル基、又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。）

【００２３】

又、本発明の別の実施態様にかかるインクジェット用ブラックインクは、上記構成のインクジェット用ブラックインクにおいて、前記黒色顔料が、自己分散型カーボンブラックであることを特徴とする。

【００２４】

又、本発明の別の実施態様にかかるインクジェット用ブラックインクは、上記構成のインクジェット用ブラックインクにおいて、染料の含有量及び顔料の含有量、の質量比率が、（染料の含有量／顔料の含有量）＞５であることを特徴とする。

【００２５】

又、本発明の別の実施態様にかかるインクセットは、複数のインクからなるインクセットにおいて、ブラックインクとして上記構成のインクジェット用ブラックインクを含むことを特徴とする。

【００２６】

又、本発明の別の実施態様にかかるインクジェット記録方法は、インクをインクジェット方法で吐出して記録媒体に記録を行う工程を有するインクジェット記録方法において、前記インクが、上記構成のインクジェット用ブラックインクであることを特徴とする。

【００２７】

又、本発明の別の実施態様にかかるインクカートリッジは、インクを収容するインク収容部を備えたインクカートリッジにおいて、前記インクが、上記構成のインクジェット用ブラックインクであることを特徴とする。

【００２８】

又、本発明の別の実施態様にかかる記録ユニットは、インクを収容するインク収容部と、インクを吐出するための記録ヘッドとを備えた記録ユニットにおいて、前記インクが、上記構成のインクジェット用ブラックインクであることを特徴とする。

【００２９】

又、本発明の別の実施態様にかかるインクジェット記録装置は、インクを収容するインク収容部と、インクを吐出するための記録ヘッドとを備えたインクジェット記録装置において、前記インクが、上記構成のインクジェット用ブラックインクであることを特徴とする。

【００３０】

又、本発明の別の実施態様にかかるインクジェット用ブラックインクは、少なくとも１

種の染料と、少なくとも１種の黒色顔料とを含有するインクジェット用ブラックインクにおいて、前記染料が分子中にアゾ基を４以上有し、且つ、前記アゾ基に対してオルト位に有するスルホン酸基の数の合計が４以上であることを特徴とする。

【発明の効果】

【００３１】

本発明によれば、銀塩写真に匹敵する画質が得られ、記録媒体に印字した際に高堅牢性と高画質を両立できるインクジェット用ブラックインクを提供することができる。

【００３２】

又、本発明の別の実施態様によれば、記録媒体に印字した際、（特には支持体上にインクを受容するためのカチオン性電荷を有する多孔体を備えた記録媒体に印字した際）、特に中間調での光学濃度、色調に優れ、耐ガス性にも優れるインクジェット用ブラックインクを提供することができる。

【００３３】

又、本発明の別の実施態様によれば、インク受容層に多孔体を備えた、いわゆる吸収タイプの記録媒体に印字した際、金属光沢（ブロンズ）の発生を抑制することができるインクジェット用ブラックインクを提供することができる。

【００３４】

更に、本発明の別の実施態様によれば、前記インクジェット用ブラックインクを用いたインクセット、インクジェット記録方法、インクジェット用記録ユニット、インクジェット用インクカートリッジ、インクジェット用インクセット及びインクジェット記録装置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】

【００３５】

以下、好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【００３６】

尚、本発明においては、化合物が塩である場合は、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。

【００３７】

＜インク＞

以下、本発明にかかるインクジェット用ブラックインク（以下、単にインクと呼ぶこともある）を構成する成分等について詳細に述べる。

【００３８】

（色材）

本発明のインクに用いられる色材は、下記一般式（Ｉ）で表される化合物又はその塩、及び、下記一般式（ＩＩ）で表される化合物又はその塩、からなる群から選ばれる少なくとも１種の染料、及び少なくとも１種の黒色顔料である。

【００３９】

〔染料〕

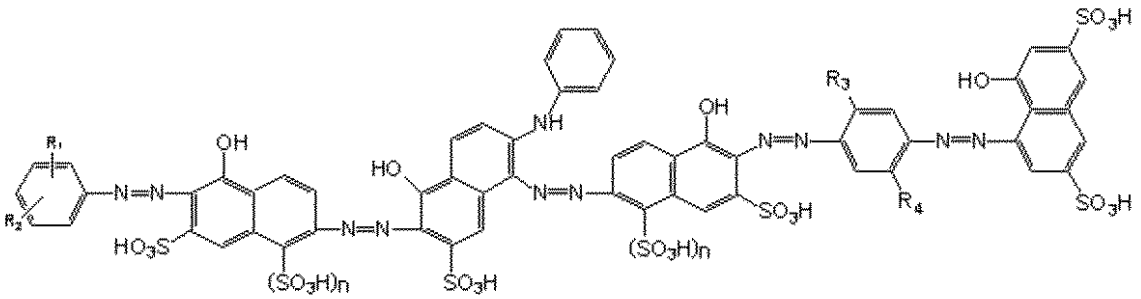
本発明のインクに用いられる染料は、下記一般式（Ｉ）で表される化合物又はその塩、並びに、一般式（ＩＩ）で表される化合物又はその塩、からなる群から選ばれる少なくとも１種である。

【００４０】

一般式（Ｉ）

【００４１】

【化３】



【００４２】

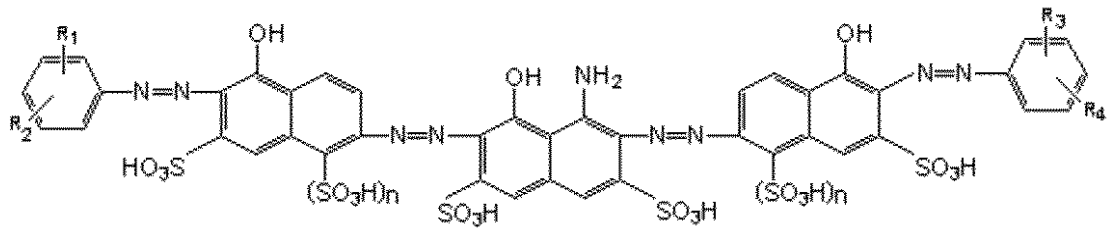
（一般式（Ｉ）中、R_1及びR_2はそれぞれ独立に水素原子；ヒドロキシル基；アミノ基；カルボキシル基；スルホン酸基；炭素数１～４のアルキル基；炭素数１～４のアルコキシ基であり、R_3及びR_4はそれぞれ独立に水素原子；炭素数１～４のアルキル基；炭素数１～４のアルコキシ基；ヒドロキシル基；ヒドロキシル基若しくは炭素数１～４のアルコキシ基で置換されても良い炭素数１～４のアルキル基；ヒドロキシル基、炭素数１～４のアルコキシ基、スルホン酸基若しくはカルボキシル基で置換されてもよい炭素数１～４のアルコキシ基；アルキル基若しくはアシル基によって置換されているアミノ基であり、ｎは０又は１である。）

【００４３】

一般式（ＩＩ）

【００４４】

【化４】



【００４５】

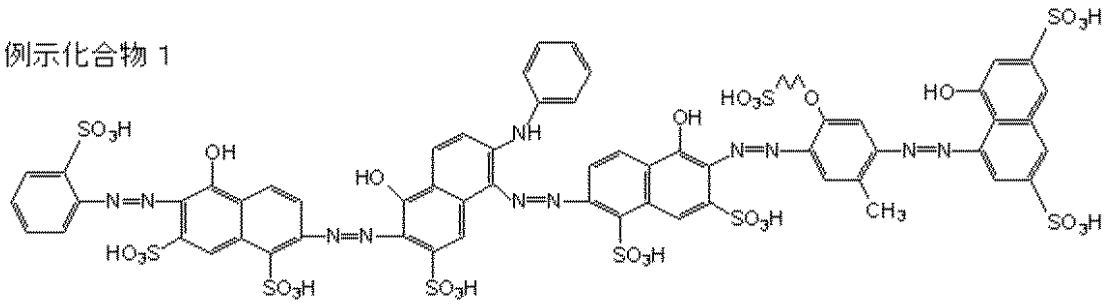
（一般式（ＩＩ）中、R_1、R_2、R_3、R_4はそれぞれ独立に水素原子；ヒドロキシル基；アミノ基；カルボキシル基；スルホン酸基；炭素数１～４のアルキル基；炭素数１～４のアルコキシ基；ヒドロキシル基、炭素数１～４のアルコキシ基、スルホン酸基若しくはカルボキシル基で置換されているアルコキシ基；カルボキシル基又はスルホン酸基で更に置換されてもよい炭素数１～４のアルコキシ基；フェニル基、アルキル基、又はアシル基によって置換されているアミノ基であり、ｎは０又は１である。）

以下に、一般式（Ｉ）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１～３、又、一般式（ＩＩ）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４～６を示す。勿論、本発明で使用する染料は、これらに限られるものではない。又、染料は同時に２種類以上を用いてもよい。

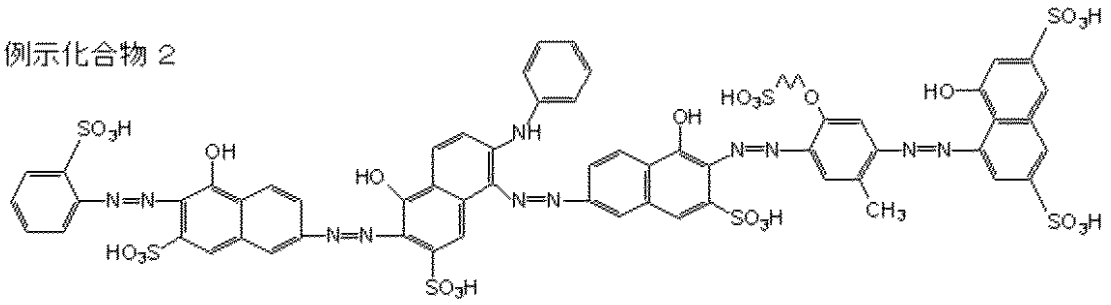
【００４６】

【化５】

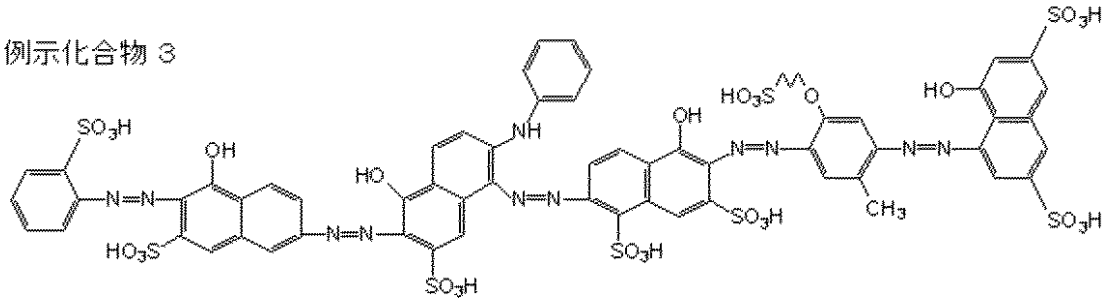
例示化合物１



例示化合物２



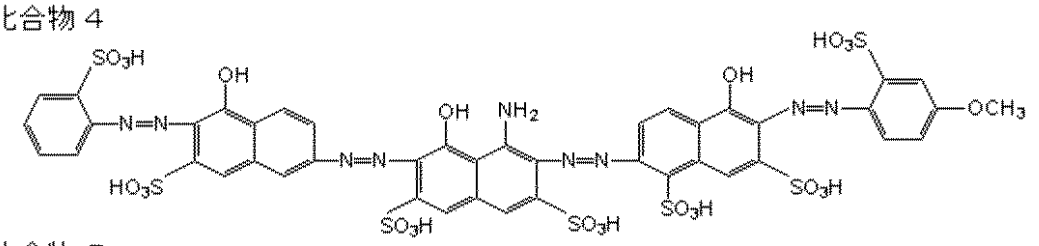
例示化合物３



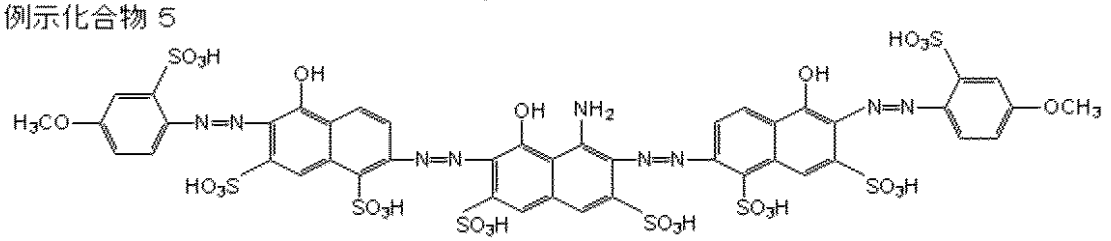
【００４７】

【化６】

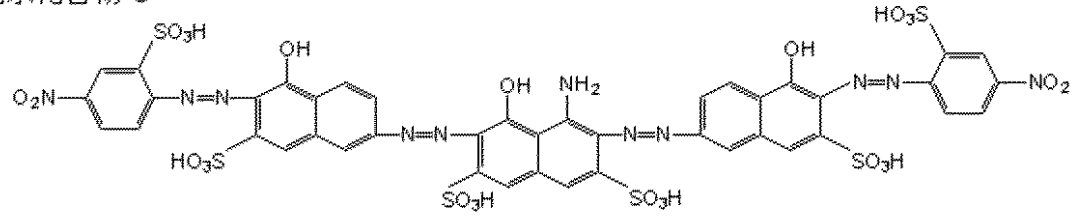
例示化合物４



例示化合物５



例示化合物６



【００４８】

本発明のインクにおける、一般式（Ｉ）で表される化合物又はその塩、又は、一般式（

ＩＩ）で表される化合物又はその塩、の含有量の合計は、インク全質量に対して１．０質量％以上１５．０質量％以下が好ましく、特には３．０質量％以上１０．０質量％以下が好ましい。含有量の合計が１．０質量％を下回る場合、支持体上にカチオン性電荷を有する多孔体を備えた記録媒体に印字する場合の発色性が不十分となることがあり、含有量の合計が１５．０質量％を上回る場合、固着回復性（インクが記録ヘッドにおいて固着した場合に、吸引等の回復動作で回復する性能）が得られない等の良好なインクジェット特性が得られないことがあるためである。

【００４９】

又、本発明のインクにおける、一般式（Ｉ）で表される化合物又はその塩（一般式（Ｉ）とする）の含有量、及び一般式（ＩＩ）（一般式（ＩＩ）とする）で表される化合物又はその塩の含有量、の質量比率が、（一般式（Ｉ）の含有量：一般式（ＩＩ）の含有量）が、１：９～９：１であることが好ましい。上記範囲とすることで、特に優れた色調が得られるインクとなるためである。

【００５０】

〔染料の検証方法〕

本発明において用いられる染料の検証には、高速液体クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ）を用いた下記（１）～（３）の検証方法が適用できる。

（１）ピークの保持時間

（２）（１）のピークにおける最大吸収波長

（３）（１）のピークにおけるマススペクトルのＭ／Ｚ（ｐｏｓｉ、ｎｅｇａ）

高速液体クロマトグラフィーの分析条件は以下に示す通りである。純水で約１０００倍に希釈したインク溶液に対して、下記の条件で高速液体クロマトグラフィーでの分析を行い、ピークの保持時間（ｒｅｔｅｎｔｉｏｎ　ｔｉｍｅ）、及び、ピークの最大吸収波長を測定する。

・カラム：Ｓｙｍｍｅｔｒｙ　Ｃ１８　２．１ｍｍ×１５０ｍｍ
・カラム温度：４０℃
・流速：０．２ｍｌ／ｍｉｎ
・ＰＤＡ：２１０ｎｍ～７００ｎｍ
・移動相及びグラジエント条件：表１

【００５１】

【表１】

表1

	0-5 min	5-40 min	40-45 min
A 水	85%	85%→0%	0%
B メタノール	10%	10%→95%	95%
C 0.2mol/l酢酸アンモニウム水溶液	5%	5%	5%

【００５２】

又、マススペクトルの分析条件は以下に示す通りである。得られたピークに対して、下記の条件でマススペクトルを測定し、最も強く検出されたＭ／Ｚをｐｏｓｉ、ｎｅｇａそれぞれに対して測定する。

・イオン化法
・ＥＳＩ　キャピラリ電圧　３．５ｋＶ
　　脱溶媒ガス　３００℃
　　イオン源温度　１２０℃
・検出器　ｐｏｓｉ　４０Ｖ　２００－１５００ａｍｕ／０．９ｓｅｃ
　　ｎｅｇａ　４０Ｖ　２００－１５００ａｍｕ／０．９ｓｅｃ

例示化合物１及び例示化合物４における、保持時間、最大吸収波長、Ｍ／Ｚ（ｐｏｓｉ）、Ｍ／Ｚ（ｎｅｇａ）の値を表２に示す。表２に示された値に該当する場合、本発明に

おいて用いる化合物に該当すると判断できる。

【００５３】

【表２】

表2

	保持時間 [min]	最大吸収波長 [nm]	M/Z	
			Posi	Nega
例示化合物1	25-27	565-585	833-834	554-555
例示化合物4	15-17	645-665	1315-1316	172-173

【００５４】

〔黒色顔料〕

本発明にかかるインクは、上述の染料と共に、黒色顔料を用いることが必須である。前記黒色顔料は、自己分散型カーボンブラックであることが好ましい。

【００５５】

自己分散型カーボンブラックの具体例には、少なくとも１つの親水性基が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いるカーボンブラックが挙げられる。特に、イオン性を有する自己分散型カーボンブラックが好ましい。親水性基をカーボンブラック表面に導入した結果、従来のインクのように、カーボンブラックを分散させるための分散剤が不要となる。

【００５６】

アニオン性に帯電したカーボンブラックは、カーボンブラック表面に－ＣＯＯＭ、－ＳＯ$_3$Ｍ、－ＰＯ$_3$ＨＭ、－ＰＯ$_3$Ｍ$_2$等の親水性基を結合したものが挙げられる。（式中、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である。）中でも特に、カーボンブラック表面に－ＣＯＯＭ、－ＳＯ$_3$Ｍを結合してアニオン性に帯電せしめたカーボンブラックは、インクにおける分散性が良好であるため、特に好ましい。

【００５７】

上記親水性基においてＭで表されるもののうち、アルカリ金属の具体例は、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｒｂ及びＣｓ等が挙げられる。又、有機アンモニウムの具体例は、メチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、エチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、メタノールアンモニウム、ジメタノールアンモニウム、トリメタノールアンモニウム等が挙げられる。

【００５８】

アニオン性に帯電している自己分散型カーボンブラックの製造方法は、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、この方法によってカーボンブラック表面に－ＣＯＯＮａ基を化学結合させることができる。

【００５９】

又、上記の親水性基は、カーボンブラック表面に直接結合させてもよい。或いは他の原子団をカーボンブラック表面と前記親水性基との間に介在させ、前記親水性基をカーボンブラック表面に間接的に結合させても良い。他の原子団の具体例は、炭素原子数１～１２の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、置換若しくは未置換のフェニレン基、置換若しくは未置換のナフチレン基が挙げられる。フェニレン基及びナフチレン基の置換基は、例えば炭素数１～６の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。又、他の原子団と親水性基の組み合わせの具体例は、－Ｃ$_2$Ｈ$_4$－ＣＯＯＭ、－Ｐｈ－ＳＯ$_3$Ｍ、－Ｐｈ－ＣＯＯＭ等（但し、Ｐｈはフェニレン基であり、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である。）が挙げられる。

【００６０】

本発明のインクにおける、黒色顔料の含有量は、インク全質量に対して０．１質量％以上５質量％以下が好ましく、特には０．２質量％以上２質量％以下が好ましい。含有量が０．１質量％を下回る場合、所望の光学濃度が得られないことがあり、含有量が５質量％

を上回る場合、支持体上にカチオン性電荷を有する多孔体を備えた記録媒体に印字する際の光沢性が不十分となることがあるためである。

【００６１】

又、本発明のインクにおいては、染料の含有量、及び、顔料の含有量、の質量比率が、（染料の含有量／顔料の含有量）＞５、であることが好ましい。質量比率が５以下の場合、金属光沢が生じ、画像濃度を低下させることがある。又特に、２０≧（染料の含有量／顔料の含有量）＞５であることが好ましい。質量比率が２０を上回る場合、画像濃度及び堅牢性に対する効果が十分に得られないことがある。

【００６２】

〔本発明の効果が得られる理由〕

本発明者らは、上記の染料及び顔料を共に用いることで高堅牢性と高画質を両立できる理由を、以下のように推測している。

【００６３】

一般式（Ｉ）で表される化合物又はその塩、又は、一般式（ＩＩ）で表される化合物又はその塩は、従来の染料と比較して、堅牢性が特に優れた染料であり、又、同一のインク組成で比較した場合、インク受容層が多孔質の微粒子で形成された記録媒体への浸透性が比較的低い。その結果、インク中の黒色顔料の含有量を減らしたとしても、堅牢性を高く保つことが可能であると考えられる。

【００６４】

又、一般式（Ｉ）で表される化合物又はその塩、又は、一般式（ＩＩ）で表される化合物又はその塩は、その分子構造中にアゾ基を４個以上有するため、従来多く使用されているジスアゾ、トリスアゾ染料と比較して分子サイズが大きい。普通紙等、顔料が浸透しやすい記録媒体では、染料の分子サイズが大きいことにより、染料の間に顔料をトラップしやすくなり、記録媒体表層部付近に顔料を分布させることができるため、画像濃度が効果的に向上すると考えられる。一方、光沢紙等、顔料が浸透しにくく、記録媒体表面上で凝集しやすい記録媒体では、染料と顔料を併用することにより顔料の凝集を緩和すると考えられる。しかし、本発明に用いる染料は先に述べたように、染料の記録媒体への浸透が抑えられているため、記録媒体中に深く浸透する染料と比較して、記録媒体表面上における顔料の凝集をより効果的に緩和する働きを有すると考えられる。

【００６５】

〔その他の色材〕

本発明においては、上記染料及び顔料の他に、調色用の色材として上記以外の染料を用いても構わない。

【００６６】

又、フルカラー画像等を形成するために、本発明のインクとは別の色調を有するインクを併用しても構わない。例えば、シアンインク、マゼンタインク、イエローインク等である。又、これらのインクと同一色調を有する淡インクを組み合わせて用いることもできる。これらの別の色調を有するインク、又は淡インクの色材は、公知の染料であっても、新規に合成された色材であっても用いることができる。

【００６７】

以下に、調色用染料、及び本発明のブラックインクと共に使用する他のインクに用いる染料の具体例を色調別に示す。勿論、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００６８】

［マゼンタ色材］

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
【００６９】
［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
【００７０】
［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、１７３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
【００７１】
［ブラック色材］
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
【００７２】
（水性媒体）
本発明のインクは、水を主体とする水性媒体に、上述の色材を溶解或いは分散させて調製する。この水性媒体は、水単独、或いは水と水溶性有機溶剤を含むものが利用できる。前記水溶性有機溶剤は、脂肪族一価アルコール、多価アルコール、グリコールエーテル、含窒素極性溶媒、含硫黄極性溶媒等、一般にインクジェット用インクの溶剤として用いられているものであれば、問題なく使用することができる。又、これらの水溶性有機溶剤は単独でも複数を組み合わせて用いることもできる。又、水は脱イオン水（イオン交換水）を使用することが好ましい。
【００７３】
これらの水溶性有機溶剤の含有量は、インク全質量に対して５質量％～９０質量％であることが好ましく、更には１０質量％～５０質量％であることがより好ましい。含有量がこの範囲より少ない場合、インクジェット用インクとして用いる場合に、吐出性等の信頼性が悪化する可能性があり、含有量がこの範囲より多い場合、インクの粘度が上昇することにより、インク供給不良が発生する可能性があるためである。又、染料溶解性、又は顔料の分散性が良好であり、インクの吐出安定性が得られる粘度を有し、且つ、ノズル先端における目詰まりを生じさせないために、水の含有量は、インク全質量に対して、３０質量％～９５質量％が好ましい。
【００７４】
（その他の添加剤）
更に、本発明においては必要に応じて、尿素又はエチレン尿素等の含窒素化合物、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、キレート化剤及び水溶性ポリマー等、種々の添加剤を含有させてもよい。
【００７５】
＜記録媒体＞
本発明のインクを用いて画像を形成する際に用いる記録媒体は、インクを付与して記録を行う記録媒体であれば何れのものでも使用することができる。中でも、インク受容層が、カチオン性の電荷を有する多孔質の微粒子で形成された記録媒体が好ましい。更には、

平均粒子径が１μｍ以下である微粒子を主体として、インク受容層を形成した記録媒体が好ましい。

【００７６】

前記微粒子の具体例は、シリカ微粒子や酸化アルミニウム微粒子等が挙げられる。シリカ微粒子として好ましいものは、コロイダルシリカに代表されるシリカ微粒子である。コロイダルシリカ自体は市場より入手可能であるが、特には、例えば特許第２８０３１３４号、同２８８１８４７号公報に掲載されたものが好ましい。酸化アルミ微粒子として好ましいものは、アルミナ水和物微粒子等である。このようなアルミナ系顔料の一つとして下記式により表されるアルミナ水和物を挙げることができる。

$$Al_2O_{3-n}(OH)_{2n}\cdot mH_2O$$

（上記式中、ｎは１、２又は３の整数の何れかを表し、ｍは０～１０、好ましくは０～５の値を表す。但し、ｍとｎは同時には０にはならない。mH_2Oは、多くの場合mH_2O結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相をも表すものである為、ｍは整数又は整数でない値を取ることもできる。又この種の材料を加熱するとｍは０の値に達することがありうる。）

【００７７】

アルミナ水和物は、米国特許第４，２４２，２７１号、米国特許第４，２０２，８７０号に記載のアルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミン酸ナトリウムの加水分解、又、特公昭５７－４４６０５号公報に記載のアルミン酸ナトリウム等の水溶液に硫酸ナトリウム、塩化アルミニウム等の水溶液を加えて中和を行う方法など、公知の方法で製造することができる。

【００７８】

上述のアルミナ水和物を用いた記録媒体は、前述したような写真画質を実現するために必要とされる光沢、透明性、及びインク中の色材の定着性等が優れているために好ましい。

【００７９】

バインダーの具体例は、水溶性高分子やラテックス等が挙げられる。例えば、ポリビニルアルコール又はその変性体、澱粉又はその変性体、ゼラチン又はその変性体、アラビアゴム、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどのセルロース誘導体、ＳＢＲラテックス、ＮＢＲラテックス、メチルメタクリレート－ブタジエン共重合体ラテックス、官能基変性重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系共重合体ラテックス、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸又はその共重合体、アクリル酸エステル共重合体等が使用される。これらから選択した１種、あるいは必要に応じて２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００８０】

微粒子とバインダーの混合比は、質量比で、１：１～１００：１であることが好ましい。酸化アルミニウム微粒子又はシリカ微粒子のインク受容層中の好ましい含有量は、５０質量％以上、より好ましくは７０質量％以上、更に好ましくは、８０質量％以上であり、９９質量％以下であることが最も好適である。インク受容層の塗工量は、乾燥固形分換算で１０ｇ／m^2 以上であることが好ましく、１０～６０ｇ／m^2 が最も好適である。

【００８１】

記録媒体は上記したインク受容層を支持するための支持体を有することが好ましい。支持体は、インク受容層が、上記多孔質の微粒子で形成することが可能であって、且つインクジェットプリンタ等の搬送機構によって搬送可能な剛度を与えるものであれば、特に制限はなく、何れのものでも使用できる。例えば、支持体とインク受容層の間に硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛等の無機顔料等をバインダーと共に塗工して形成した多孔質層を有するものや、支持体にレジンコート紙を用いても良い。

【００８２】

インク受容層には、その他の添加剤を使用することもでき、例えば、必要に応じて分散剤、増粘剤、ｐＨ調整剤、潤滑剤、流動性変性剤、界面活性剤、消泡剤、離型剤、蛍光増

白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などを挙げることができる。

【００８３】

＜インクセット＞

本発明のインクは、他のインクと組み合わせてインクセットとした場合においても好ましく使用することができる。本発明におけるインクセットは、本発明のインクを、シアンインク、マゼンタインク、イエローインク、ブラックインク等の他のインクと共に用いる状態ことである。尚、インクセットとして組み合わせることのできる他のインクについての限定は特にない。又、本発明におけるインクセットとは、インクタンクが複数一体になっているインクタンク自体は無論のこと、単独のインクタンクを複数組み合わせて使用する場合も含み、更に、前記インクタンク及び記録ヘッドを一体としたものも含まれる。

【００８４】

＜インクジェット記録方法＞

本発明にかかるインクは、インクをインクジェット方法で吐出する工程を有するインクジェット記録方法に用いることが特に好適である。インクジェット記録方法は、インクに力学的エネルギーを作用させてインクを吐出させる記録方法、及びインクに熱エネルギーを作用させてインクを吐出させる記録方法等がある。特に、本発明においては、熱エネルギーを利用するインクジェット記録方法を好ましく用いることができる。

【００８５】

＜インクカートリッジ＞

本発明にかかるインクを用いて記録を行うのに好適なインクカートリッジは、これらのインクを収容するインク収容部を備えたインクカートリッジが挙げられる。

【００８６】

＜記録ユニット＞

本発明にかかるインクを用いて記録を行うのに好適な記録ユニットは、これらのインクを収容するインク収容部と、記録ヘッドとを備えた記録ユニットが挙げられる。特に、前記記録ヘッドが、記録信号に対応した熱エネルギーをインクに作用させ、前記エネルギーによりインク液滴を発生させる記録ユニットが挙げられる。

【００８７】

＜インクジェット記録装置＞

本発明にかかるインクを用いて記録を行うのに好適な記録装置は、これらのインクが収容されるインク収容部を有する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、前記エネルギーによりインク液滴を発生させる装置が挙げられる。

【００８８】

以下に、インクジェット記録装置の機構部の概略構成を説明する。記録装置本体は、各機構の役割から、給紙部、用紙搬送部、キャリッジ部、排紙部、クリーニング部及びこれらを保護し、意匠性を持たす外装部から構成されている。以下、これらの概略を説明していく。

【００８９】

図１は、記録装置の斜視図である。又、図２及び図３は、記録装置本体の内部機構を説明するための図であり、図２は右上部からの斜視図、図３は記録装置本体の側断面図をそれぞれ示したものである。

【００９０】

記録装置において給紙を行う際には、まず給紙トレイＭ２０６０を含む給紙部において記録媒体の所定枚数のみが給紙ローラＭ２０８０と分離ローラＭ２０４１から構成されるニップ部に送られる。送られた記録媒体はニップ部で分離され、最上位の記録媒体のみが搬送される。用紙搬送部に送られた記録媒体は、ピンチローラホルダＭ３０００及びペーパーガイドフラッパーＭ３０３０に案内されて、搬送ローラＭ３０６０とピンチローラＭ３０７０とのローラ対に送られる。搬送ローラＭ３０６０とピンチローラＭ３０７０とからなるローラ対は、ＬＦモータＥ０００２の駆動により回転され、この回転により記録媒体がプラテンＭ３０４０上を搬送される。

【００９１】
キャリッジ部では記録媒体に画像を形成する場合、記録ヘッドＨ１００１（図４）を目的の画像形成位置に配置させ、電気基板Ｅ００１４からの信号に従って、記録媒体に対しインクを吐出する。記録ヘッドＨ１００１についての詳細な構成は後述するが、記録ヘッドＨ１００１により記録を行いながらキャリッジＭ４０００が列方向に走査する記録主走査と、搬送ローラＭ３０６０により記録媒体が行方向に搬送される副走査とを交互に繰り返すことにより、記録媒体上に画像を形成していく構成となっている。
【００９２】
最後に画像を形成された記録媒体は、排紙部で第１の排紙ローラＭ３１１０と拍車Ｍ３１２０とのニップに挟まれ、搬送されて排紙トレイＭ３１６０に排出される。
【００９３】
尚、クリーニング部において、画像記録前後の記録ヘッドＨ１００１をクリーニングする目的のために、キャップＭ５０１０を記録ヘッドＨ１００１のインク吐出口に密着させた状態で、ポンプＭ５０００を作用させると、記録ヘッドＨ１００１から不要なインク等が吸引されるようになっている。又、キャップＭ５０１０を開けた状態で、キャップＭ５０１０に残っているインクを吸引することにより、残インクによる固着及びその後の弊害が起こらないように配慮されている。
【００９４】
（記録ヘッド構成）
ヘッドカートリッジＨ１０００の構成について説明する。ヘッドカートリッジＨ１０００は、記録ヘッドＨ１００１と、インクタンクＨ１９００を搭載する手段、及びインクタンクＨ１９００から記録ヘッドにインクを供給するための手段を有しており、キャリッジＭ４０００に対して着脱可能に搭載される。
【００９５】
図４は、ヘッドカートリッジＨ１０００に対し、インクタンクＨ１９００を装着する様子を示した図である。記録装置は、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、淡マゼンタ、淡シアン、及びグリーンインクによって画像を形成し、従ってインクタンクＨ１９００も７色分が独立に用意されている。上記において、少なくとも一種のインクに、本発明にかかるインクを用いる。そして、図に示すように、それぞれがヘッドカートリッジＨ１０００に対して着脱自在となっている。尚、インクタンクＨ１９００の着脱は、キャリッジＭ４０００にヘッドカートリッジＨ１０００が搭載された状態で行えるようになっている。
【００９６】
図５は、ヘッドカートリッジＨ１０００の分解斜視図を示したものである。図において、ヘッドカートリッジＨ１０００は、第１の記録素子基板Ｈ１１００及び第２の記録素子基板Ｈ１１０１、第１のプレートＨ１２００、第２のプレートＨ１４００、電気配線基板Ｈ１３００、タンクホルダーＨ１５００、流路形成部材Ｈ１６００、フィルターＨ１７００、シールゴムＨ１８００などから構成されている。
【００９７】
第１の記録素子基板Ｈ１１００及び第２の記録素子基板Ｈ１１０１はＳｉ基板であり、その片面にインクを吐出するための複数の記録素子（ノズル）がフォトリソ技術により形成されている。各記録素子に電力を供給するＡｌ等の電気配線は、成膜技術により形成されており、個々の記録素子に対応した複数のインク流路も又、フォトリソグラフィ技術により形成されている。更に、複数のインク流路にインクを供給するためのインク供給口が裏面に開口するように形成されている。
【００９８】
図６は、第１の記録素子基板Ｈ１１００及び第２の記録素子基板Ｈ１１０１の構成を説明するための正面拡大図である。Ｈ２０００～Ｈ２６００は、それぞれ異なるインク色に対応する記録素子の列（以下ノズル列ともいう）であり、第１の記録素子基板Ｈ１１００には、イエローインクの供給されるノズル列Ｈ２０００、マゼンタインクの供給されるノ

ズル列Ｈ２１００、及びシアンインクの供給されるノズル列Ｈ２２００の３色分のノズル列が構成されている。第２の記録素子基板Ｈ１１０１には、淡シアンインクの供給されるノズル列Ｈ２３００、ブラックインクの供給されるノズル列Ｈ２４００、オレンジインクの供給されるノズル列Ｈ２５００、及び淡マゼンタインクの供給されるノズル列Ｈ２６００の４色分のノズル列が構成されている。

【００９９】

各ノズル列は、記録媒体の搬送方向に１２００ｄｐｉ（ｄｏｔ／ｉｎｃｈ；参考値）の間隔で並ぶ７６８個のノズルによって構成され、約２ピコリットルのインク滴を吐出させる。各ノズル吐出口における開口面積は、およそ１００平方μｍ^{2}に設定されている。又、第１の記録素子基板Ｈ１１００及び第２の記録素子基板Ｈ１１０１は第１のプレートＨ１２００に接着固定されており、ここには、第１の記録素子基板Ｈ１１００及び第２の記録素子基板Ｈ１１０１にインクを供給するためのインク供給口Ｈ１２０１が形成されている。

【０１００】

更に、第１のプレートＨ１２００には、開口部を有する第２のプレートＨ１４００が接着固定されており、この第２のプレートＨ１４００は、電気配線基板Ｈ１３００と第１の記録素子基板Ｈ１１００及び第２の記録素子基板Ｈ１１０１とが電気的に接続されるように、電気配線基板Ｈ１３００を保持している。

【０１０１】

電気配線基板Ｈ１３００は、第１の記録素子基板Ｈ１１００及び第２の記録素子基板Ｈ１１０１に形成されている各ノズルからインクを吐出するための電気信号を印加するものであり、第１の記録素子基板Ｈ１１００及び第２の記録素子基板Ｈ１１０１に対応する電気配線と、この電気配線端部に位置し記録装置本体からの電気信号を受け取るための外部信号入力端子Ｈ１３０１とを有している。外部信号入力端子Ｈ１３０１は、タンクホルダーＨ１５００の背面側に位置決め固定されている。

【０１０２】

一方、インクタンクＨ１９００を保持するタンクホルダーＨ１５００には、流路形成部材Ｈ１６００が例えば超音波溶着により固定され、インクタンクＨ１９００から第１のプレートＨ１２００に通じるインク流路Ｈ１５０１を形成している。

【０１０３】

インクタンクＨ１９００と係合するインク流路Ｈ１５０１のインクタンク側端部には、フィルターＨ１７００が設けられており、外部からの塵埃の侵入を防止し得るようになっている。又、インクタンクＨ１９００との係合部にはシールゴムＨ１８００が装着され、係合部からのインクの蒸発を防止し得るようになっている。

【０１０４】

更に、前述のようにタンクホルダーＨ１５００、流路形成部材Ｈ１６００、フィルターＨ１７００及びシールゴムＨ１８００から構成されるタンクホルダー部と、第１の記録素子基板Ｈ１１００及び第２の記録素子基板Ｈ１１０１、第１のプレートＨ１２００、電気配線基板Ｈ１３００及び第２のプレートＨ１４００から構成される記録ヘッド部Ｈ１００１とを、接着等で結合することにより、ヘッドカートリッジＨ１０００が構成されている。

【０１０５】

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ブルジェット（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。

【０１０６】

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が、特に、オンデマンド型の場合には、液体（インク）が保持されているシートや液流

路に対応して配置されている電気熱変換体に、記録情報に対応してい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印加することによって、電気熱変換体に熱エネルギーを発生せしめ、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、収縮により吐出用開口を介して液体（インク）を吐出させて、少なくとも一つの滴を形成する。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液体（インク）の吐出が達成でき、より好ましい。

【０１０７】

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として、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、印加電圧により圧力発生素子を変位させ、インクの小液滴をノズルから吐出させるオンデマンドインクジェット記録ヘッドを挙げることができる。

【０１０８】

又、インクジェット記録装置は、上述のようにヘッドとインクタンクとが別体となったものに限らず、それらが分離不能に一体になったものを用いるものでもよい。又、インクタンクはヘッドに対し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のほか、装置の固定部位に設けられて、インク供給部材、例えばチューブ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、記録ヘッドに対し好ましい負圧を作用させるための構成をインクタンクに設ける場合には、インクタンクのインク収納部に吸収体を配置した形態、あるいは可撓性のインク収容袋とこれに対し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などを採用することができる。又、記録装置は、上述のようにシリアル記録方式を採るもののほか、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させ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】

【０１０９】

以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、下記の実施例によって何ら限定されるものではない。尚、特に指定の無い限り、実施例、比較例のインク成分は「質量部」を意味する。

【０１１０】

＜色材の調製＞

（例示化合物１の調製）

下記式（Ａ）の化合物を、炭酸ナトリウムを添加した水に加えて溶解し、更に塩酸、亜硝酸ナトリウムを添加し、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、炭酸ナトリウムの存在下で溶解し、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、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、無水酢酸を添加し、アセチル化を行った。ここに上記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（Ａ）を得た。この反応液（Ａ）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、させ、化合物を得た。この化合物を水酸化ナトリウムの存在下で、水に溶解させ、塩酸、亜硝酸ナトリウムを添加し、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、カップリング反応を完結させ、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、濾過を行うことにより化合物（Ａ）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、トルエンとの共沸により水を留去し、プロパンスルトンを滴下した後、水酸化ナトリウムを添加し、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、水素ガスを封入し溶液を得た。これを、塩酸、亜硝酸ナトリウム添加することでジアゾ化を行い、上記反応液（Ａ）を滴下し、水酸化ナトリウムの存在下でカップリング反応を完結させ、反応液を得た。

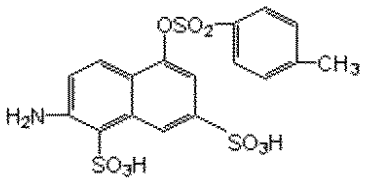
この反応液を塩酸、亜硝酸ナトリウム添加によりジアゾ化を行い、このジアゾ混濁液を上記化合物（Ａ）を溶解した水溶液に添加し、カップリング反応を完結させた。これを塩化ナトリウムにより塩析した後、濾過、洗浄を行うことにより、例示化合物１（ナトリウム塩）を得た。

【０１１１】

式（Ａ）

【０１１２】

【化７】

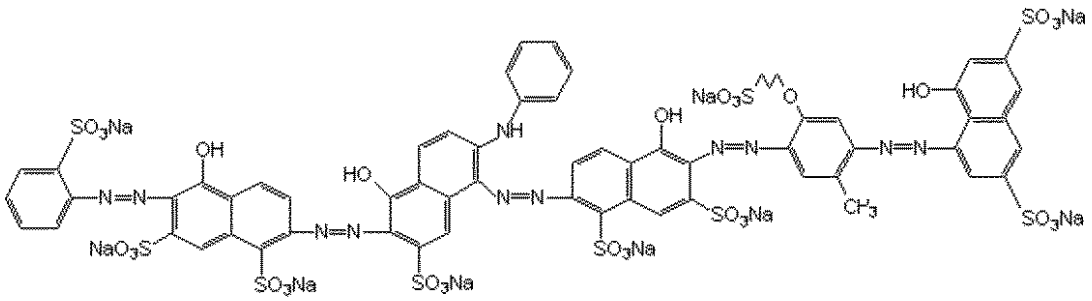


【０１１３】

例示化合物１

【０１１４】

【化８】



【０１１５】

（例示化合物４の調製）

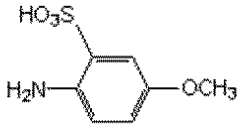
下記式（Ｂ）の化合物を、水酸化ナトリウムを添加した水に加えて溶解し、更に亜硝酸ナトリウム水溶液を添加し、ジアゾ化を行った。このジアゾ混濁液を、６－アミノ－１－ヒドロキシナフタレン－３、５－ジスルホン酸のアルカリ水溶液に滴下してカップリング反応を行い、塩化ナトリウムで塩析した後、濾過、洗浄を行った。次いで、前記化合物を、水酸化ナトリウムを添加した水に加えて溶解し、塩酸、亜硝酸ナトリウムを添加してジアゾ化を行った。このジアゾ混濁液に、８－アミノ－１－ヒドロキシナフタレン－３，６－ジスルホン酸を添加し、炭酸ナトリウムを添加して、終夜攪拌し反応液Ａを得た。次に、１－アミノ－２－ベンゼンスルホン酸を、水酸化ナトリウムを添加した水に加えて溶解し、更に亜硝酸ナトリウム水溶液を添加し、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、濾過、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、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上記反応液（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、濾過、洗浄を行うことにより、例示化合物４（ナトリウム塩）を得た。

【０１１６】

式（Ｂ）

【０１１７】

【化９】

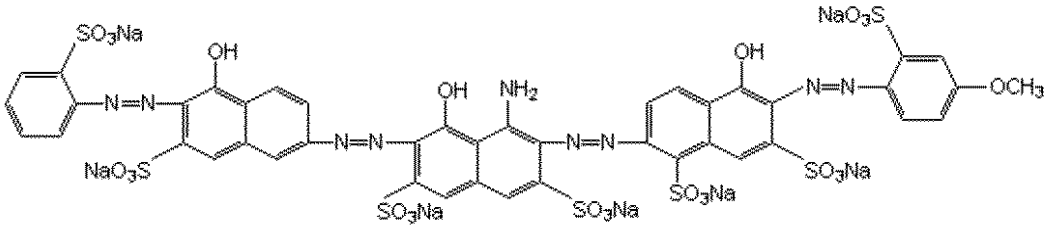


【０１１８】

例示化合物４

【０１１９】

【化１０】



【０１２０】

（顔料分散液Ａの調製）

５．３ｇの水に５ｇの濃塩酸を溶かした溶液に、５℃に冷却した状態でアントラニル酸１．５８ｇを加えた。次に、この溶液が入った容器をアイスバスに入れて液を撹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８．７ｇに亜硝酸ナトリウム１．７８ｇを溶かした溶液を加えた。この溶液を更に１５分間撹拌後、比表面積が２２０ｍ^2／ｇで、ＤＢＰ吸油量が１０５ｍＬ／１００ｇであるカーボンブラック７ｇを撹拌下で加えた。その後、更に１５分間撹拌した。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℃のオーブンで乾燥させ、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％となるように分散させ、分散液を調製した。上記の方法により、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。

【０１２１】

（顔料分散液Ｂの調製）

比表面積が２４０ｍ^2／ｇでＤＢＰ吸油量が６５ｍｌ／１００ｇのカーボンブラック１０ｇ、ｐ－アミノ安息香酸１．２ｇ、水７２ｇをよく混合した後、これに硝酸１．６２ｇを滴下して７０℃で撹拌した。数分後、これに水５ｇに亜硝酸ナトリウム１．０７ｇを溶かした溶液を加えた。この溶液を更に１時間撹拌した。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、９０℃のオーブンで乾燥させ、自己分散型カーボンブラックＢ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Ｂに水を加えて顔料濃度が１０質量％となるように分散させ、分散液を調製した。上記の方法により、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。

【０１２２】

＜インクの調製＞

一般式（Ｉ）で表される化合物又はその塩として例示化合物１、一般式（ＩＩ）で表される化合物又はその塩として例示化合物４、顔料分散液Ａ及びＢを用いて、表３及び４に示した各成分を混合し、十分撹拌した後、ポアサイズ０．２０μｍのフィルターにて加圧濾過を行い、実施例１～９及び比較例１～６のインクを調製した。

【０１２３】

【表３】

表3

	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
例示化合物1	4.0	4.0	4.0			4.0	2.0	4.0	
例示化合物4				4.0	4.0		2.0		4.0
顔料分散液A	2.0	5.0		2.0	5.0	7.0	2.0	8.0	8.0
顔料分散液B			3.0						
(顔料固形分濃度)	(0.2)	(0.5)	(0.3)	(0.2)	(0.5)	(0.7)	(0.2)	(0.8)	(0.8)
グリセリン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
エチレングリコール	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
アセチレノールEH(*)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
イオン交換水	75.0	72.0	74.0	75.0	72.0	70.0	75.0	69.0	69.0
染料の含有量/顔料の含有量	20.0	8.0	13.3	20.0	8.0	5.7	20.0	5.0	5.0

(*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

【０１２４】
【表４】

表4

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
例示化合物1	4.0					
例示化合物4		4.0				
C.I.ダイレクトブラック195			4.0	4.0		4.0
C.I.ダイレクトブラック168					4.0	
顔料分散液A				3.0	3.0	8.0
(顔料固形分濃度)				(0.3)	(0.3)	(0.8)
グリセリン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
エチレングリコール	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
アセチレノールEH(*1)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
イオン交換水	77.0	77.0	77.0	74.0	74.0	69.0
染料の含有量/顔料の含有量	-	-	-	13.3	13.3	5.0

(*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

【０１２５】
＜評価＞
上記で得られた実施例１～９及び比較例１～６のインクを、記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置であるカラーインクジェットプリンタにそれぞれ搭載し、下記の評価項目について評価を行った。
【０１２６】
（１）反射濃度
コピー用紙（商品名：オフィスプランナー；キヤノン製）及び光沢紙（商品名：ＰＲ－１０１；キヤノン製）に、インク付与量１０％～１００％の階調パッチを印字した。得られた印字物を２４時間自然乾燥させた後、分光光度計（商品名：Ｓｐｅｃｔｒｏｌｉｎｏ；Ｇｒｅｔａｇ　Ｍａｃｂｅｔｈ製）で、インク付与量が５０％の画像（ハーフトーン）における反射濃度（ＯＤ）の値を測定した。

【０１２７】

（２）色調（彩度）

コピー用紙（商品名：オフィスプランナー；キヤノン製）及び光沢紙（商品名：ＰＲ－１０１；キヤノン製）に、インク付与量１０％～１００％の階調パッチを印字した。得られた印字物を２４時間自然乾燥させた後、分光光度計（商品名：Ｓｐｅｃｔｒｏｌｉｎｏ；Ｇｒｅｔａｇ　Ｍａｃｂｅｔｈ製）で、インク付与量が５０％の画像（ハーフトーン）におけるＬ＊、ａ＊、ｂ＊の値を測定し、彩度Ｃ＊を算出した。算出方法は以下のとおりである。尚、ブラックインクとしての色調は、彩度Ｃ＊の値が小さいほど好ましい。

$C^* = \{(L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2\}^{1/2}$

【０１２８】

（３）耐ガス性（ＯＤ残存率）

コピー用紙（商品名：オフィスプランナー；キヤノン製）及び光沢紙（商品名：ＰＲ－１０１；キヤノン製）に、インク付与量１０％～１００％の階調パッチを印字した。得られた印字物を２４時間自然乾燥させた後、オゾンフェードメーターに、槽内温度４０℃、相対湿度５５％、３ｐｐｍのオゾン雰囲気の条件で、印字物を２時間放置した。耐ガス性試験前後の印字物のインク付与量が５０％の画像（ハーフトーン）における光学濃度（ＯＤ値）から、下記式（１）を用いてＯＤ残存率を算出した。

【０１２９】

【数１】

$$OD\text{残存率} = \frac{\text{耐ガス性試験後の光学濃度}(OD\text{値})}{\text{耐ガス性試験前の光学濃度}(OD\text{値})} \times 100 \qquad \text{式（１）}$$

【０１３０】

表５及び表６に評価結果を示す。又、インク付与量が１００％の画像において、金属光沢の有無を目視で確認した結果を表７に示す。

【０１３１】

【表５】

表5

用紙		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
	染料	化1	化1	化1	化2	化2	化1	化1/化2	化1	化2
	比率(*2)	20.0	8.0	13.3	20.0	8.0	5.7	20.0	5.0	5.0
オフィスプランナー	反射濃度(OD)	0.87	0.89	0.88	0.87	0.87	0.89	0.90	0.91	0.90
	色調(彩度C*)	45	44	45	45	44	44	43	42	43
	耐ガス性(OD残存率)	>98	>98	>98	>98	>98	>98	>98	>98	>98
PR-101	反射濃度(OD)	1.45	1.55	1.46	1.29	1.36	1.56	1.43	1.56	1.40
	色調(彩度C*)	43	38	40	35	32	39	37	40	30
	耐ガス性(OD残存率)	92	93	92	95	96	95	94	96	97

(*2)染料の含有量/顔料の含有量
化1：例示化合物1
化2：例示化合物4

【０１３２】

【表６】

表6

用紙		比較例					
		1	2	3	4	5	6
	染料	化1	化2	化3	化3	化4	化3
	比率(*2)	-	-	-	13.3	13.3	5.0
オフィスプランナー	反射濃度(OD)	0.83	0.81	0.82	0.84	0.74	0.87
	色調(彩度C*)	47	48	47	45	50	43
	耐ガス性(OD残存率)	>98	>98	>98	>98	>98	>98
PR-101	反射濃度(OD)	1.36	1.14	1.21	1.29	1.11	1.36
	色調(彩度C*)	48	42	36	34	35	32
	耐ガス性(OD残存率)	89	92	60	60	53	62

(*2)染料の含有量/顔料の含有量
化1：例示化合物1
化2：例示化合物4
化3：C.I.ダイレクトブラック195
化4：C.I.ダイレクトブラック168

【０１３３】
【表７】

表7

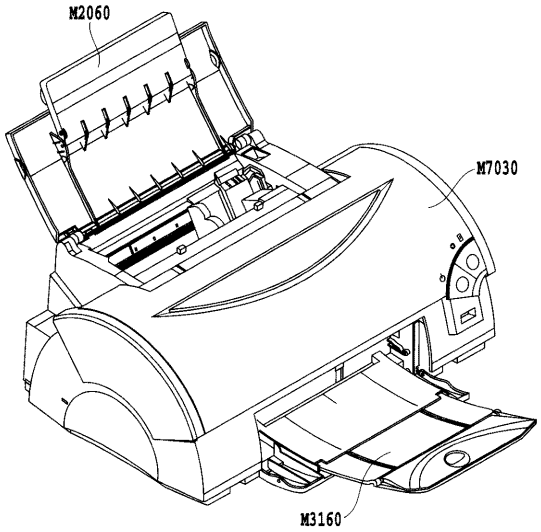
	用紙	実施例		比較例	
		6	9	4	6
染料		化2	化2	化3	化3
比率(*2)		5.7	5.0	13.3	5.0
OD(100%)(*3)	PR-101	2.09	2.03	2.16	1.98
OD(max)(*4)		2.09	2.07	2.16	2.10
金属光沢		なし	若干あり	なし	あり

(*2)染料の含有量/顔料の含有量
(*3)付与量100%の画像におけるOD
(*4)付与量0～100%の画像で最も高いOD
化2：例示化合物4
化3：C.I.ダイレクトブラック195

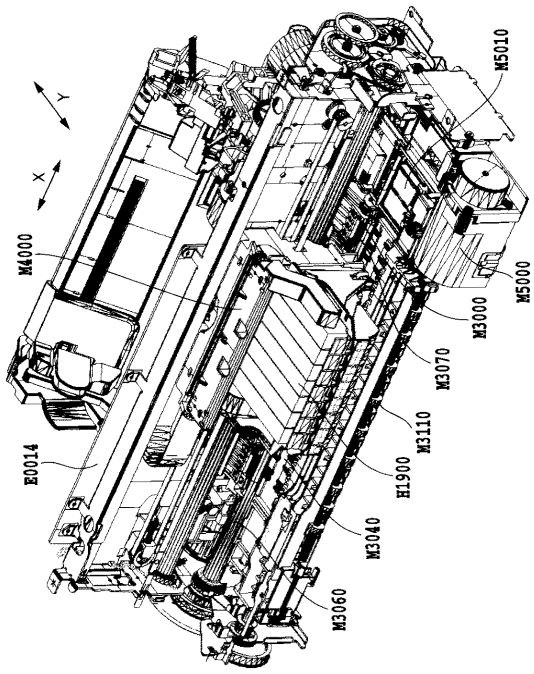
【図面の簡単な説明】
【０１３４】
【図１】記録装置の斜視図である。
【図２】記録装置の機構部の斜視図である。
【図３】記録装置の断面図である。
【図４】ヘッドカートリッジにインクタンクを装着する状態を示す斜視図である。
【図５】ヘッドカートリッジの分解斜視図である。
【図６】ヘッドカートリッジにおける記録素子基板を示す正面図である。
【符号の説明】
【０１３５】
Ｍ２０４１　分離ローラ
Ｍ２０６０　給紙トレイ
Ｍ２０８０　給紙ローラ
Ｍ３０００　ピンチローラホルダ
Ｍ３０３０　ペーパーガイドフラッパー
Ｍ３０４０　プラテン
Ｍ３０６０　搬送ローラ
Ｍ３０７０　ピンチローラ
Ｍ３１１０　排紙ローラ
Ｍ３１２０　拍車

Ｍ３１６０　排紙トレイ
Ｍ４０００　キャリッジ
Ｍ５０００　ポンプ
Ｍ５０１０　キャップ
Ｅ０００２　ＬＦモータ
Ｅ００１４　電気基板
Ｈ１０００　ヘッドカートリッジ
Ｈ１００１　記録ヘッド
Ｈ１１００　第１の記録素子基板
Ｈ１１０１　第２の記録素子基板
Ｈ１２００　第１のプレート
Ｈ１２０１　インク供給口
Ｈ１３００　電気配線基板
Ｈ１３０１　外部信号入力端子
Ｈ１４００　第２のプレート
Ｈ１５００　タンクホルダー
Ｈ１５０１　インク流路
Ｈ１６００　流路形成部材
Ｈ１７００　フィルター
Ｈ１８００　シールゴム
Ｈ１９００　インクタンク
Ｈ２０００　イエローノズル列
Ｈ２１００　マゼンタノズル列
Ｈ２２００　シアンノズル列
Ｈ２３００　淡シアンノズル列
Ｈ２４００　ブラックノズル列
Ｈ２５００　グリーンノズル列
Ｈ２６００　淡マゼンタノズル列

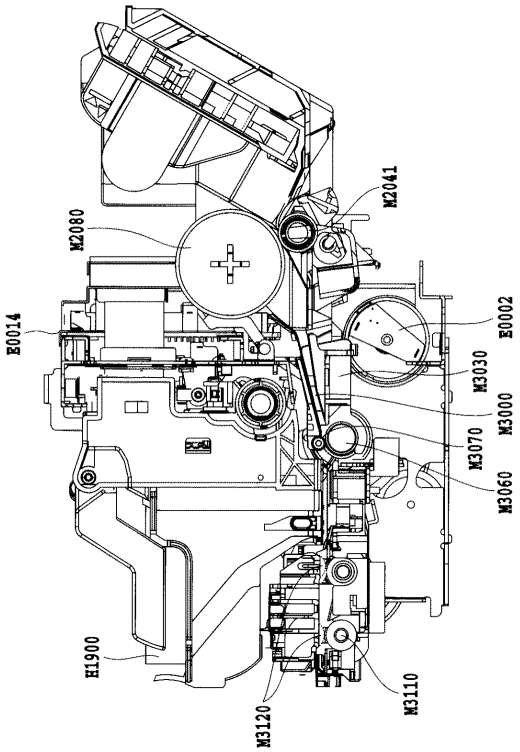
【図１】


M2060
M7030
M3160

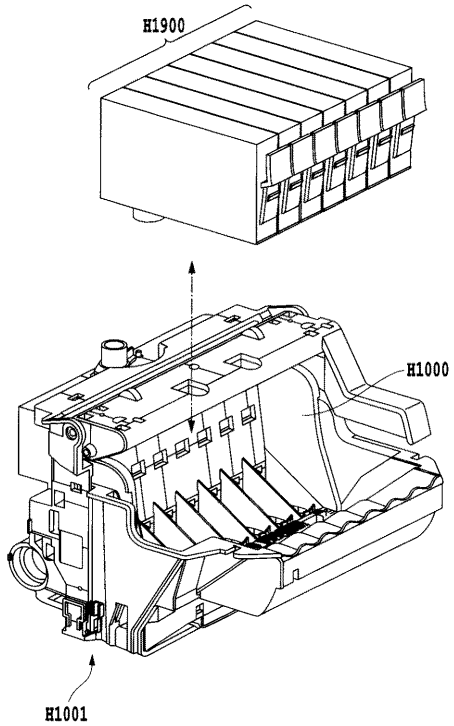
【図２】


M5010
Y
X
M4000
M5000
M3000
M3070
M3110
E0014
H1900
M3040
M3060

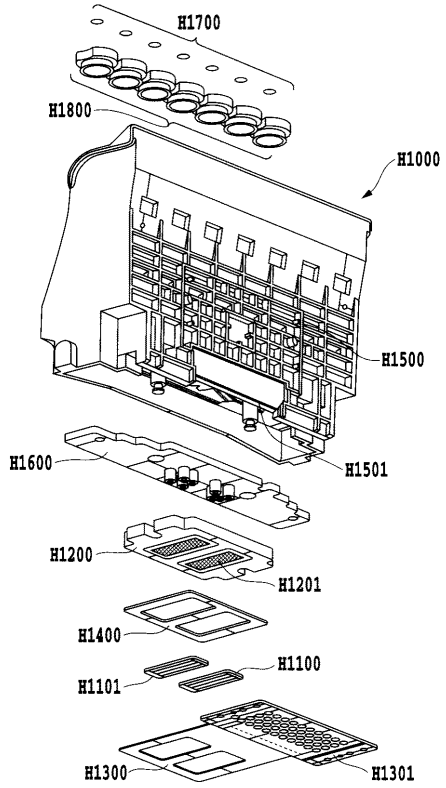
【図３】


M2041
M2080
E0014
E0002
M3030
M3000
M3070
M3060
H1900
M3110
M3120

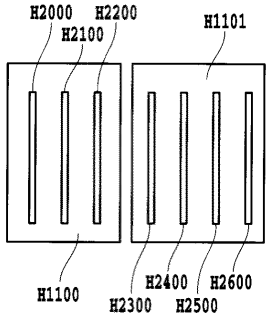
【図４】


H1900
H1000
H1001

【図５】


H1700
H1800
H1000
H1500
H1600
H1501
H1200
H1201
H1400
H1100
H1101
H1300
H1301

【図６】


H2000
H2200
H2100
H1101
H1100
H2400
H2600
H2300
H2500

フロントページの続き

(72)発明者　岡村　大二
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

Ｆターム(参考) 2C056 EA04 EA13 FC01
2H186 BA10 BA11 DA12 DA14 FA13 FA18 FA20 FB11 FB17 FB25
FB29 FB53 FB58
4J039 BA04 BC39 BC77 BC79 BE01 BE02 EA19 EA21 EA42 EA44
EA46 GA24