

(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2004-143454  
(P2004-143454A)

(43) 公開日 平成16年5月20日(2004.5.20)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C09D 11/00</b>	C09D 11/00	2C056
<b>B41J 2/01</b>	B41M 5/00	2H086
<b>B41M 5/00</b>	B41M 5/00	4J039
	B41J 3/04	1O1Y

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2003-342962 (P2003-342962)	(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
(22) 出願日	平成15年10月1日 (2003.10.1)	(74) 代理人	100090538 弁理士 西山 恵三
(31) 優先権主張番号	特願2002-290217 (P2002-290217)	(74) 代理人	100096965 弁理士 内尾 裕一
(32) 優先日	平成14年10月2日 (2002.10.2)	(72) 発明者	佐藤 真一 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
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	佐藤 裕子 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

最終頁に続く

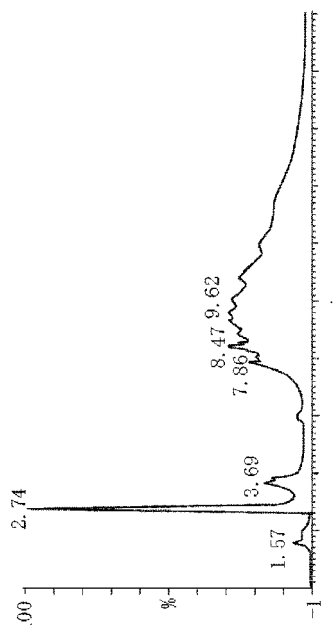
(54) 【発明の名称】 水性インク、インクジェット記録方法、インクタンク、記録ユニット及びインクジェット記録装置

(57) 【要約】

【課題】 彩度が高く、かつ変退色が生じにくく、耐水性に優れ、しかもブロンズを生じない画像を与える青色の水溶性インク、インクジェット記録方法、インクタンク、記録ユニット及びインクジェット記録装置を提供すること。

【解決手段】 下記式(I)で表されるフタロシアニン染料と、水性媒体と、を含有する水性インクにおいて、該フタロシアニン染料は  $x + y = 2$  の成分を含有せず、 $x + y = 3$  の成分及び  $x + y = 4$  の成分を少なくとも含有し、 $x + y = 3$  の成分の含有量より  $x + y = 4$  の成分の含有量が多く、且つ該水性媒体は蒸気圧  $0.01 \text{ mm Hg}$  ( $20 \sim 25$ ) 以上のアミン化合物を含有していることを特徴とする水性インク、インクジェット記録方法、インクタンク、記録ユニット及びインクジェット記録装置。

【化1】

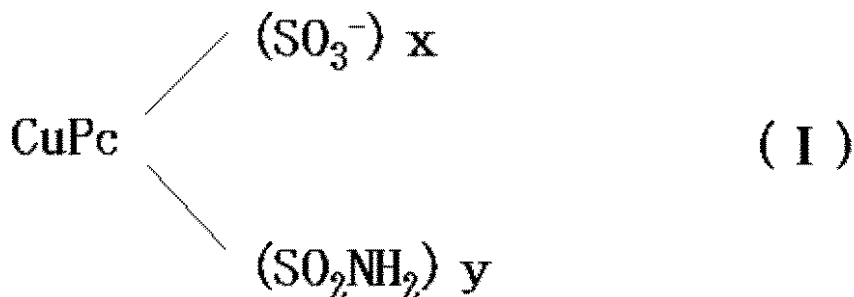


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式 ( I ) で表されるフタロシアニン染料と、水性媒体と、を含有する水性インクにおいて、該フタロシアニン染料は  $x + y = 2$  の成分を含有せず、 $x + y = 3$  の成分及び  $x + y = 4$  の成分を少なくとも含有し、 $x + y = 3$  の成分の含有量より  $x + y = 4$  の成分の含有量が多く、且つ該水性媒体は蒸気圧  $0.01 \text{ mmHg}$  (  $20 \sim 25$  ) 以上のアミン化合物を含有していることを特徴とする水性インク。

## 【化 1】



10

( 式中、CuPc は、銅フタロシアニン残基を表し、 $x$  は 1、2、3 または 4 であり、 $y$  は 0、1、2 または 3 である。 )

20

## 【請求項 2】

測定波長  $254 \text{ nm}$  での高速液体クロマトグラフィー分析において、 $x + y = 4$  の成分のピーク高さ  $A$  と  $x + y = 3$  の成分のピーク高さ  $B$  が、 $A / B > 1$  を満足する請求項 1 に記載の水性インク。

## 【請求項 3】

$A / B$  が 1.5 以上である請求項 2 に記載の水性インク。

## 【請求項 4】

前記アミン化合物が 2 - ピロリドンである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の水性インク

30

## 【請求項 5】

蒸気圧が  $0.01 \text{ mmHg}$  (  $20 \sim 25$  ) 以上のグリコールを更に含んでいる請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の水性インク。

## 【請求項 6】

前記グリコールがエチレングリコールである請求項 5 に記載の水性インク。

## 【請求項 7】

インクジェット記録用である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の水性インク。

## 【請求項 8】

インクの粘度が  $1 \sim 5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の水性インク。

## 【請求項 9】

インクの粘度が  $1 \sim 2.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  である請求項 8 に記載の水性インク。

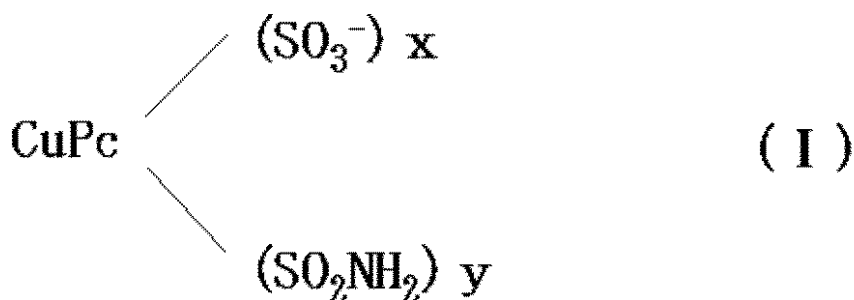
40

## 【請求項 10】

水性インクをインクジェット法で被記録媒体に吐出する工程を有するインクジェット記録方法において、

該水性インクが、下記式 ( I ) で表されるフタロシアニン染料と、水性媒体と、を含有する水性インクであって、該フタロシアニン染料は  $x + y = 2$  の成分を含有せず、 $x + y = 3$  の成分及び  $x + y = 4$  の成分を少なくとも含有し、 $x + y = 3$  の成分の含有量より  $x + y = 4$  の成分の含有量が多く、且つ該水性媒体は蒸気圧  $0.01 \text{ mmHg}$  (  $20 \sim 25$  ) 以上のアミン化合物を含有していることを特徴とするインクジェット記録方法。

【化 2】



10

(式中、CuPcは、銅フタロシアニン残基を表し、xは1、2、3または4であり、yは0、1、2または3である。)

【請求項 1 1】

該被記録媒体が支持体上にインク受容層を備えているものである請求項 1 0 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 1 2】

該インク受容層がシリカ化合物を含有している請求項 1 1 に記載のインクジェット記録方法。

20

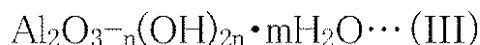
【請求項 1 3】

該インク受容層がアルミナ水和物を含有している請求項 1 1 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 1 4】

該アルミナ水和物が、下記式 (III) で示されるものである請求項 1 3 に記載のインクジェット記録方法。

【化 3】



30

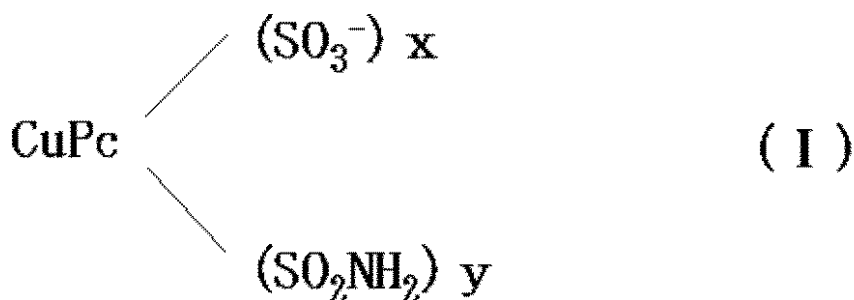
(式中、nは1、2または3の整数のいずれかを表し、mは0～10を表す。但し、mとnは同時に0にはなることはない。)

【請求項 1 5】

水性インクを収納しているインク収納部を有しているインクタンクにおいて、  
該水性インクが、下記式 (I) で表されるフタロシアニン染料と、水性媒体と、を含有する水性インクにおいて、該フタロシアニン染料は  $x + y = 2$  の成分を含有せず、 $x + y = 3$  の成分及び  $x + y = 4$  の成分を少なくとも含有し、 $x + y = 3$  の成分の含有量より  $x + y = 4$  の成分の含有量が多く、且つ該水性媒体は蒸気圧  $0.01 \text{ mmHg}$  (20～25) 以上のアミン化合物を含有していることを特徴とするインクタンク。

40

【化 4】



10

(式中、CuPcは、銅フタロシアニン残基を表し、xは1、2、3または4であり、yは0、1、2または3である。)

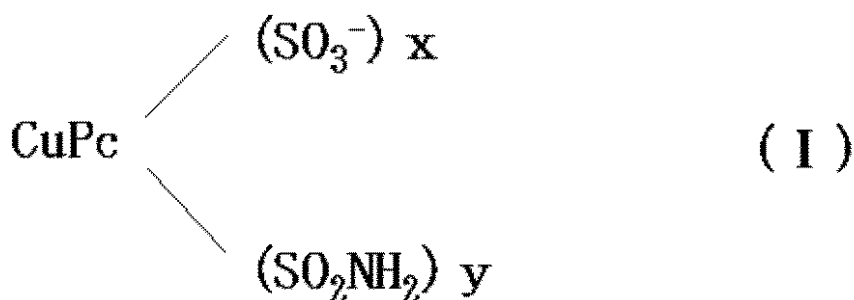
【請求項16】

水性インクと、該水性インクを吐出させるためのインクジェット記録ヘッドを有している記録ユニットにおいて、

該水性インクが、下記式(I)で表されるフタロシアニン染料と、水性媒体と、を含有する水性インクであって、該フタロシアニン染料は $x + y = 2$ の成分を含有せず、 $x + y = 3$ の成分及び $x + y = 4$ の成分を少なくとも含有し、 $x + y = 3$ の成分の含有量より $x + y = 4$ の成分の含有量が多く、且つ該水性媒体は蒸気圧 $0.01 \text{ mmHg}$  ( $20 \sim 25$ ) 以上のアミン化合物を含有していることを特徴とする記録ユニット。

20

【化 5】



30

(式中、CuPcは、銅フタロシアニン残基を表し、xは1、2、3または4であり、yは0、1、2または3である。)

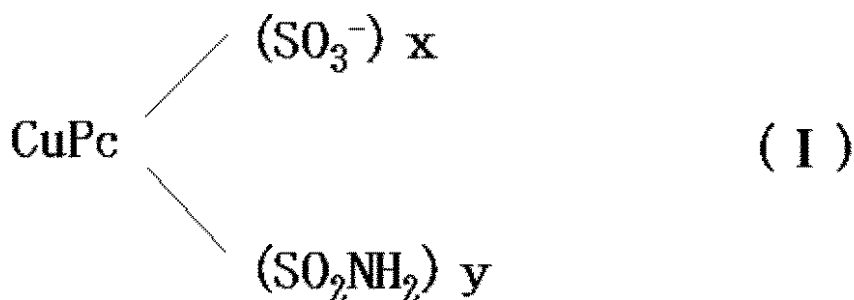
【請求項17】

水性インクと、該水性インクを吐出させるためのインクジェット記録ヘッドを有しているインクジェット記録装置において、

該水性インクが、下記式(I)で表されるフタロシアニン染料と、水性媒体と、を含有する水性インクであって、該フタロシアニン染料は $x + y = 2$ の成分を含有せず、 $x + y = 3$ の成分及び $x + y = 4$ の成分を少なくとも含有し、 $x + y = 3$ の成分の含有量より $x + y = 4$ の成分の含有量が多く、且つ該水性媒体は蒸気圧 $0.01 \text{ mmHg}$  ( $20 \sim 25$ ) 以上のアミン化合物を含有していることを特徴とするインクジェット記録装置。

40

【化 6】



10

(式中、CuPcは、銅フタロシアニン残基を表し、xは1、2、3または4であり、yは0、1、2または3である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はインク、とりわけインクジェット記録用インクに関し、更に詳しくは、特に室内での変退色が改良された画像を与える水性インク及びそれを用いたインクジェット記録方法、及びそれに用いるインクタンク、記録ユニット及びインクジェット記録装置に関する。

20

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録により得られる画像が高精細になり、いまや高画質の代名詞である銀塩写真の画質に匹敵するようになってきている。次に、初期の画像と共に、その高精細な画像を長期にわたり劣化させずに保存できるかどうかは、使用者の大きな関心事である。画像の長期保存の観点からは、従来は主として光による退色が問題視され、その解決は、耐光性に優れた染料の選択によって図られてきた。たとえば、シアン色のインクの染料としては、主にC・I・ダイレクトブルー199やC・I・ダイレクトブルー86が使用されてきた。

30

【0003】

インクジェット記録物が、「写真」と同じように取り扱われる場合、室内環境に展示する機会が多くなる。そのような場合、耐光性に優れた染料を使用しているにもかかわらず、短期間で変色してしまう場合があった。これらの室内での変退色は、大気中のオゾン、窒素酸化物、硫黄酸化物といった環境ガスによるものであり、光がほとんど当たらない場所でも進行し、特に無機顔料をコート層に用いたコート紙では、比較的短い期間で発生するものである。

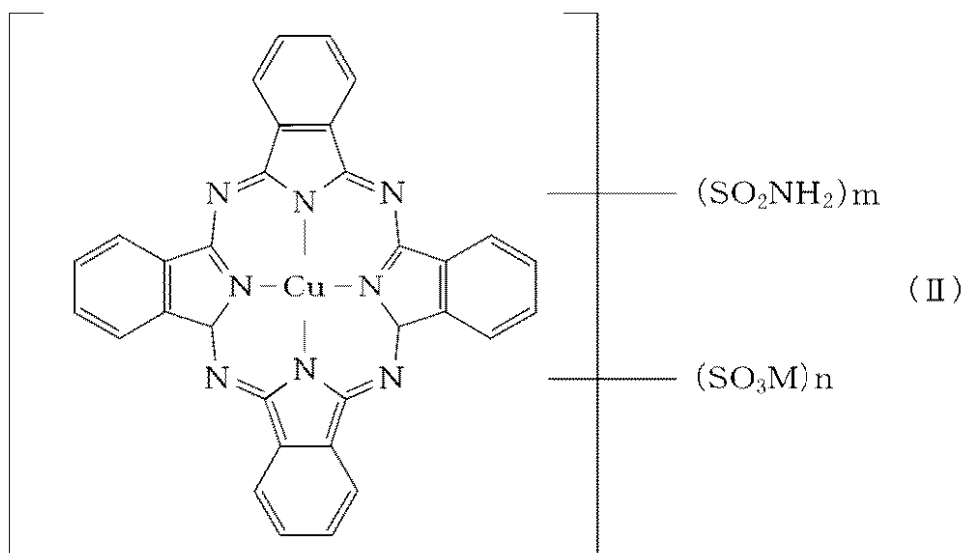
【0004】

従来用いられていたC・I・ダイレクトブルー199やC・I・ダイレクトブルー86といった、銅フタロシアニンにスルホン基やスルホンアミド基を導入して水溶性を付与した染料では、この問題を解決できていなかった。そのため、耐ガス性を改良するために、銅フタロシアニン骨格にダイレクトブルー199などとは異なる置換基を導入することによって耐ガス性を向上させようとする技術や、別な骨格を有する染料と併用することで、耐ガス性を向上させようとする技術などが出願されている。例えば特許文献1には、耐ガス性に優れた、インクジェット用インクに用いるシアン色素化合物として、銅フタロシアニンをクロロスルホン化した後アミド化する際に、アミノ化剤を原料銅フタロシアニン1モルに対して2.5モル以上の割合で反応させて得られる化合物であり、かつ下記式(I)で表される化合物の混合物を開示している：

40

【0005】

## 【化 1】



10

## 【0006】

(式中、Mはプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、有機アミンのオニウムイオンまたはアンモニウムイオンを示す。mは1から4の整数であり、nは0から3の整数であり、かつm+nは1から4の整数である。)

20

【特許文献1】特開2002-105349号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

しかしながら、このようなフタロシアニン染料を含むインクジェット用インクについて本発明者らが検討したところ、かかるインクにより得られる画像は、確かに優れた耐ガス性を示す場合があるものの、特に、コート紙や光沢紙などの特殊メディア上において、耐水性が極めて悪く、また、ブロンズ現象と呼ばれる、記録メディア上での染料凝集による金属光沢を生じてしまう、という新たな課題を見出した。

30

## 【0008】

そこで、本発明の目的は、彩度が高く、かつ変退色が生じにくく、耐水性に優れ、しかもブロンズを生じない画像を与える青色の水性インクを提供することにある。

## 【0009】

また、本発明の目的は、かかる水性インクを用いたインクジェット記録方法、及びそれに用いるインクタンク、記録ユニ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】

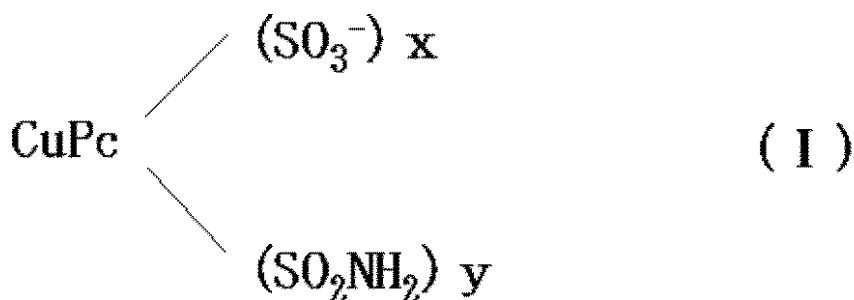
## 【0010】

すなわち、本発明は、下記式(I)で表されるフタロシアニン染料と、水性媒体と、を含有する水性インクにおいて、該フタロシアニン染料は $x + y = 2$ の成分を含有せず、 $x + y = 3$ の成分及び $x + y = 4$ の成分を少なくとも含有し、 $x + y = 3$ の成分の含有量より $x + y = 4$ の成分の含有量が多く、且つ該水性媒体は蒸気圧 $0.01 \text{ mmHg}$  ( $20 \sim 25$ ) 以上のアミン化合物を含有していることを特徴とする水性インクである。

40

## 【0011】

【化 2】



10

【0012】

(式中、CuPcは、銅フタロシアニン残基を表し、xは1、2、3または4であり、yは0、1、2または3である。)

また、本発明は、上記水性インクを用いたインクジェット記録方法、及びそれに用いるインクタンク、記録ユニット及びインクジェット記録装置である。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、彩度が高く、かつ変退色が生じにくいシアン色インク、特に無機顔料をコート層に用いたコート紙に記録されたときに変色が少ない水性インク、かかる水性インクを用いたインクジェット記録方法、及びそれに用いるインクタンク、記録ユニット及びインクジェット記録装置を得ることができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明によれば、シアンインク用の染料として特定の染料を用い、且つ水性媒体として特定の化合物を用いることによって、室内での変退色が少なく、しかも耐水性に優れ、ブロンズ現象を生じない印字物が得られる。

【0015】

本発明における式(I)で表される染料は、銅フタロシアニンにスルホン酸とスルホンアミドが結合しているという点で、ダイレクトブルー199と呼ばれる染料と非常に近い構造になっている。

30

【0016】

本発明者らは、銅フタロシアニンにおける置換基の種類とその数に着目した。その結果、2置換体が、画像の耐水性などの性能を低下させていることだけではなく、 $\text{SO}_3^-$ 基と $\text{SO}_2\text{NH}_2$ 基の存在割合や用いる溶剤の性質が耐ガス性、耐水性、更には耐ブロンズ性に非常に大きな影響を与えることを見だし、本発明をなすに至ったものである。

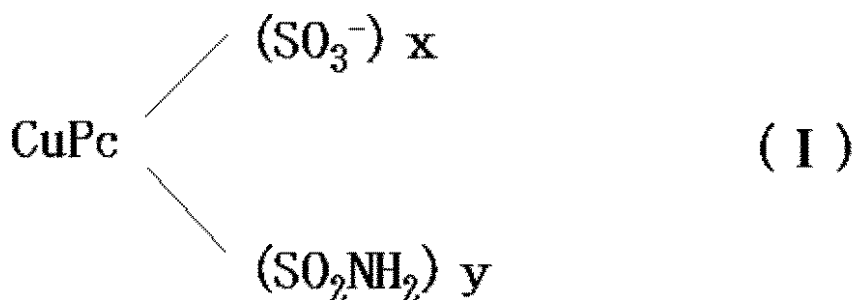
【0017】

本発明に係る水性インクは、下記一般式(I)で示されるフタロシアニン染料を含んでいる。

40

【0018】

【化3】



10

【0019】

式中、CuPcは、銅フタロシアニン残基を表し、xは1、2、3または4であり、yは0、1、2または3である。

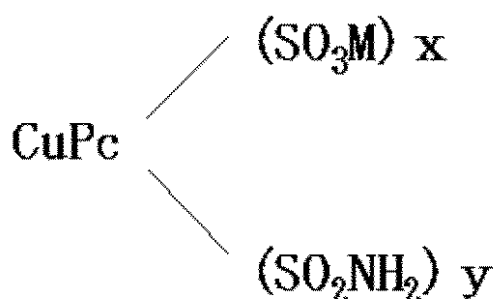
【0020】

水性インク中に上述のようなイオンを含有させるためには、下記式で示されるフタロシアニン染料を添加することが好ましい。

【0021】

【化4】

20



30

【0022】

上記式中、CuPcは、銅フタロシアニン残基を示している。また、Mは、アルカリ金属（例えば、Li、Na、K、Rb、Cs、Frなど）又はアンモニウムを示す。また、xは1、2、3または4であり、yは0、1、2または3である。

【0023】

そして、本発明においては、フタロシアニン染料として、 $x + y = 2$ の成分を含有せず、 $x + y = 3$ の成分及び $x + y = 4$ の成分を少なくとも含有し、 $x + y = 3$ の成分の含有量より $x + y = 4$ の成分の含有量の方が多いたるフタロシアニン染料を用いる。ここで、本発明における「含有していない」は、全く含有していないことは勿論、本発明の顕著な効果が得られる範囲内で極少量含有していること、即ち、実質的に含有していない場合をも包含する。

40

【0024】

また、本発明においては、 $x + y = 3$ の成分を $x + y = 4$ の成分よりも多く含有するので、耐ガス性の上で、特に良好になっている。その比率は、式(I)の化合物をベンゼン環の吸収にあたる波長254nmにおいて高速液体クロマトグラフィーによって分析したときの、 $x + y = 4$ の成分のピーク高さAと $x + y = 3$ の成分のピーク高さBとから求めることができる。本発明においては、 $A / B$ が1を超えることが好ましい。更に1.5以上であれば、非常に優れた耐ガス性を示す。また、ブロンズ現象の抑制という観点からは、 $A / B$ が9以下、特に4以下であることが好ましい。

50

## 【0025】

また、本発明においては、ブロンズ現象抑制の点で、 $y$ が1以上であることが好ましい。

## 【0026】

本発明の水性インク中の染料濃度は、インク全体の質量に対して、0.1～10質量%であることが好ましい。より好ましくは0.1～6質量%である。写真画質プリンタのインクとしては、ハイライト部分の粒状感を軽減するために、フォトインク（淡インク）と呼ばれる、染料濃度の低いインクと、通常のインクとが併用される場合があるが、フォトインクとしては、0.1～2質量%、通常濃度のインクとしては2～6質量%が好ましく使用される。

10

## 【0027】

なお、上記本発明に用いられるフタロシアニン染料は、

1. 銅フタロシアニンをクロロスルホン酸によってスルホン化し、続いてアンモニアによってスルホン酸をスルホンアミド化する。
  2. スルホン化、スルホンアミド化されたフタル酸、フタロニトリルを出発物質として銅フタロシアニンとし、必要なら続いてスルホンアミド化する。
- などの定法によって合成することができる。

## 【0028】

・インクの物性

インクの物性に関しては、インクジェット適性の観点から、コントロールすることが好ましい。インクの表面張力は20～50mN/mであることが好ましい。インクの粘度は1～5mPa·s、更には1～2.5mPa·sであることが好ましい。インクのpHは6～10.5の範囲であることが好ましい。

20

## 【0029】

・水性媒体

水性媒体は、基本的に水を主成分とし、水溶性有機溶剤を含んでいてもよい。そして、本発明においては、前記したフタロシアニン染料を含むインクで形成した、耐ガス性に優れた画像の課題である耐水性を、水性媒体中に蒸気圧0.01mmHg（20～25）以上のアミン化合物を含有させることにより大幅に改善することができる。このようなアミン化合物を含有させることにより、画像の耐水性が向上する理由は明らかでないが、以下のように推測している。

30

## 【0030】

アミン化合物は、特に本発明に示すような染料に対して、インク中の会合状態をコントロールし、印字後の染料の凝集によるブロンズ現象や、染料の会合状態による記録メディアへの不十分な定着に基づく耐水性の悪化を効果的に抑制する。

## 【0031】

しかしながら、蒸気圧0.01mmHg（20～25）未満、特に一桁小さい0.001mmHg（20～25）程度以下まで溶剤の蒸気圧が低い場合、プリントによって付与されたインク中の溶剤はプリント物中の中でほとんど蒸発しないといてもよい。

## 【0032】

そのため、加湿などによってプリントメディアが水分を吸収すると、溶剤が染料と相互作用し、残留したアミン系溶剤が耐ガス性を悪化させる場合がある。これに対して、蒸気圧0.01mmHg（20～25）以上の溶剤は時間と共に蒸発によって減少し、耐ガス性に悪影響を及ぼさない。これによって、プリント物を空気にさらされる環境下で放置した場合の耐ガス性が維持され、かつ耐ブロンズ性や耐水性が向上すると考えられる。また、特に、インクの粘度を1～5mPa·s、更に好ましくは1～2.5mPa·sにコントロールしようとする場合に効果的である。

40

## 【0033】

一方、本発明に用いられるアミン化合物の蒸気圧は12mmHg（20～25）以下であることが好ましい。この範囲を超えると、揮発性が高くなり過ぎ、溶剤の効果を得に

50

くくなるからである。

【0034】

蒸気圧が0.01 mmHg (20 ~ 25 ) 以上のアミン化合物の好ましい具体例としては、例えば2 - ピロリドンやモルホリン、モノ、ジ、トリエタノールアミンなどを例示することができ、特に2 - ピロリドンは、画像の耐水性向上の効果の点で好ましい。かかるアミン化合物のインク中における含有量としては、インクの全質量基準で2 ~ 20 質量%、特に4 ~ 10 質量%が好ましい。

【0035】

また、蒸気圧が0.01 mmHg (20 ~ 25 ) 以上のアミン化合物を水性媒体に添加したことによる画像の耐水性向上効果を損なうことなしに、当該インクのインクジェット吐出特性、具体的には、あるノズルからインクを吐出させ、その後インクの吐出を一時中断し、再びそのノズルからインクを吐出させたときのインクの吐出性、所謂間欠吐出性により優れたものとするために、蒸気圧が0.01 mmHg (20 ~ 25 ) 以上のグリコール類を水性媒体中に含有させることが好ましい。このようなグリコール類としては、例えばエチレングリコールを挙げることができる。かかるグリコール類のインク中における含有量としては、2 ~ 20 質量%、特に3 ~ 10 質量%が好ましい。

10

【0036】

更に、本発明においては、2 - ピロリドンとエチレングリコールが質量比(2 - ピロリドン : エチレングリコール)で、1 : 2 ~ 2 : 1であることが、吐出特性、耐水性及び耐ブロンズ性の点で特に好ましい。

20

【0037】

代表的な水溶性有機溶媒の、20 ~ 25 における蒸気圧を表1に示す。各データは、溶剤ハンドブック第一版(講談社)、溶剤ポケットブック(オーム社)を参照した。20 ~ 25 における蒸気圧の記載がない化合物については、化学便覧基礎編改訂三版(丸善)に記載されている温度 - 蒸気圧データを、Clapeyron - Clausiusの式から導かれた下記式の関係から、20、25 の蒸気圧に換算して求めた。

$$\ln P = - H_{vap} / RT + C$$

(Pは蒸気圧、 $H_{vap}$ はモル蒸発熱(定数)、Rは気体定数、Tは温度、Cは定数である)

【0038】

なお、本発明における、「蒸気圧0.01 mmHg (20 ~ 25 ) 以上」とは、20 ~ 25 の間で蒸気圧が0.01 mmHg以上になる温度が存在すればよいことを意味し、上記温度範囲全域で蒸気圧が0.01 mmHg以上である必要はない。逆に、「蒸気圧1.2 mmHg (20 ~ 25 ) 以下」とは、20 ~ 25 の温度範囲全域で蒸気圧が1.2 mmHg以下になることである。

30

【0039】

【表 1】

表1

溶剤名	溶剤ハンドブック 溶剤ポケットブック		計算から	
	20°C	25°C	20°C	25°C
2-ピロリドン	—(mmHg)	—(mmHg)	0.02(mmHg)	0.03(mmHg)
モルホリン	7.0	10.0	—	—
ジエタノールアミン	0.01	—	—	—
トリエタノールアミン	0.01	—	—	—
エチレングリコール	0.05	0.1	0.1	0.15
ジエチレングリコール	<0.01	—	0.008	0.015
グリセリン	<0.001	—	0.0005	0.0008

10

## 【0040】

## ・界面活性剤

水性媒体には、上記した物質に加え、表面張力の調整のための界面活性剤として公知の物が広く使用できる。例えば、脂肪酸塩類、高級アルコール酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩類及び高級アルコールリン酸エステル塩などのアニオン界面活性剤；脂肪族アミン塩類及び第4級アンモニウム塩類などのカチオン界面活性剤；高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪族エチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪族エステルエチレンオキサイド付加物、脂肪族アミドエチレンオキサイド付加物、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、多価アルコールの脂肪酸エステル及びアルカノールアミンの脂肪酸アミド類などの非イオン性界面活性剤；アミノ酸型、ペタイン型などの両性界面活性剤などが用いられる。特に制限はないが、より好ましくは高級アルコールのエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド付加物、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、アセチレングリコールのエチレンオキサイドの付加物などの非イオン性界面活性剤を用いる。更に、前記エチレンオキサイド付加物の付加モル数は4～20の範囲が好ましい。

20

30

## 【0041】

特に、プリントヘッドとのマッチングや、普通紙への印字特性の観点から、アセチレングリコールのエチレンオキサイドの付加物などの非イオン性界面活性剤を用いることが望ましい。

## 【0042】

## ・記録方法、装置

本発明のインクを用いて記録を行うのに好適な記録装置としては、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、該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。

40

## 【0043】

図1に、このヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の1例を示した。図1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、また、図1に示した例の場合は、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。62はキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して、吐出面と当接しキャッピングを行う構成を具える。更に、図1中の63は、ブレード61に隣接して設けら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

50

突出した形態で保持される。

【0044】

上記ブレード61、キャップ62、吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及び吸収体63によってインク吐出口面の水分、塵やほこりなどの除去が行われる。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、66は、記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行うため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と接続している。これにより、キャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

10

【0045】

51は、被記録材を挿入するための給紙部、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。

【0046】

上記構成において、記録ヘッド65が記録終了などでホームポジションに戻る際、ヘッド回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中へ突出するように移動する。

20

【0047】

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。上記した記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録のため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。

【0048】

図2は、ヘッドにインク供給部材、例えば、チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジ45の一例を示す断面図である。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にできる。44は廃インクを受容するインク吸収体である。

30

【0049】

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3に示すようにそれらが一体になったものも好適に用いられる。図3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、インク吸収体が収容されており、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。72は記録ユニット内部を大気に連通させるための大気連通口である。この記録ユニット70は、図1で示す記録ヘッド65に代えて用いられるものであって、キャリッジ66に対して着脱自在になっている。

40

【0050】

図4に、上述のインクジェット記録装置に搭載可能なインクジェットカートリッジの一例を示した。本例におけるカートリッジ1012は、シリアルタイプのものであり、インクジェット記録ヘッド100と、インクなどの液体を収容するための液体タンク1001とで主要部が構成されている。インクジェット記録ヘッド100は、液体を吐出するための多数の吐出口832が形成されており、インクなどの液体は、液体タンク1001から図示しない液体供給通路を介して液体吐出ヘッド100の共通液室へと導かれるようになっている。図4に示したカートリッジ1012は、インクジェット記録ヘッド100と液

50

体タンク 1001 とを一体的に形成し、必要に応じて液体タンク 1001 内に液体を補給できるようにしたものであるが、この液体吐出ヘッド 100 に対し、液体タンク 1001 を交換可能に連結した構造を採用するようにしてもよい。

【0051】

・記録メディア

本発明に用い得る被記録媒体としては、インクを付着して記録を行う被記録媒体であればいずれのものでも使用することができる。

【0052】

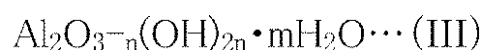
本発明は、染料や顔料などの色材をインク受容層内の多孔質構造を形成する微粒子に吸着させて、少なくともこの吸着した微粒子から画像が形成される被記録媒体に適用され、インクジェット法を利用する場合に特に好適である。このようなインクジェット用の被記録媒体としては支持体上のインク受容層に形成された空隙によりインクを吸収するいわゆる吸収タイプであることが好ましい。吸収タイプのインク受容層は、微粒子を主体とし、必要に応じて、バインダーやその他の添加剤を含有する多孔質層として構成される。微粒子の例としては、シリカ、クレー、タルク、炭酸カルシウム、カオリン、アルミナあるいはアルミナ水和物などの酸化アルミニウム、珪藻土、酸化チタン、ハイドロタルサイト、酸化亜鉛などの無機顔料や尿素ホルマリン樹脂、エチレン樹脂、スチレン樹脂などの有機顔料が挙げられ、これらの 1 種以上が使用される。バインダーとして好適に使用されているものには水溶性高分子やラテックスを挙げることができる。例えば、ポリビニルアルコールまたはその変性体、澱粉またはその変性体、ゼラチンまたはその変性体、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などのビニル系共重合体ラテックス、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸またはその共重合体、アクリル酸エステル共重合体などが使用され、必要に応じて 2 種以上を組み合わせ用いることができる。その他、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、酸化防止剤などが使用される。

【0053】

特に、本発明に好適に用い得る被記録媒体は、上述の微粒子として、平均粒子径が 1 μm 以下の微粒子を主体として、インク受容層を形成したものが好ましい。上記の微粒子として、特に好ましいものは、例えばシリカまたは酸化アルミニウム微粒子などが挙げられる。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も市場より入手可能なものであるが、特に好ましいものとして、例えば特許第 2803134 号、同 2881847 号公報に掲載されたものを挙げることができる。酸化アルミ微粒子として好ましいものとしては、アルミナ水和物微粒子を挙げることができる。このようなアルミナ系顔料の一つとして下記一般式 (III) により表されるアルミナ水和物を好適なものとして挙げることができる。

【0054】

【化 5】



【0055】

上記式 (III) 中、n は 1、2 または 3 の整数のいずれかを表し、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<sub>2</sub>O は、多くの場合 mH<sub>2</sub>O 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ため、m は整数または整数でない値を取ることにもできる。また、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。アルミナ水和物は一般的には、米国特許第 424227

1号、米国特許第4202870号に記載されているようなアルミニウムアルコキシドの加水分解やアルミン酸ナトリウムの加水分解のような、また特公昭57-44605号公報に記載されているアルミン酸ナトリウムなどの水溶液に硫酸ナトリウム、塩化アルミニウムなどの水溶液を加えて中和を行う方法などの公知の方法で製造されたものを使用したものが好適である。

【0056】

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0057】

(実施例1～4及び比較例1～2)

上述の方法により、本実施例に用いるフタロシアニン染料1～3を調製した。

10

【0058】

得られた染料を高速液体クロマトグラフィー(商品名:LC/MS;ウォーターズ社製)により分析した。カラムとしてウォーターズSymmetry C18を使用し、移動相として水/酢酸アンモニウム/アセトニトリル溶媒をグラジエント条件で分析した。図5～図7に各染料1～3のクロマトグラムを示す。

【0059】

各成分の分析は、MSのチャートから、 $MH^+$ イオンが734～735のものを $x+y=2$ 、 $MH^+$ イオンが814～816のものを $x+y=3$ 、 $MH^+$ イオンが894～896のものを $x+y=4$ と帰属してカウントした。

【0060】

帰属結果を表2に示す。また、表3に実施例と比較例で使用した染料1～3を示す。表中、 $x+y$ は一般式(I)の染料中の $x+y$ を示し、各数字は液体クロマトグラム中の各ピーク高さの和になっている。

20

【0061】

【表2】

表2

保持時間	MSの $MH^+$ 値	$x+y$
2.7分付近	895	4
3.7分付近	895	4
7.9分付近	815	3
8.5分付近	815	3
9.6分付近	815	3
17分付近	735	2

30

40

【0062】

【表 3】

表 3

	染料1	染料2	染料3
$x+y=4$	88	88	45
$x+y=3$	38	62	126
$x+y=2$	0	0	15
$\frac{x+y=4}{x+y=3}$	2.3	1.4	0.4

10

## 【0063】

表 4 に示す各成分を混合し、充分攪拌して溶解した後、ポアサイズ  $0.2 \mu\text{m}$  のマイクロフィルター（富士フィルム製）にて加圧濾過し、シアンインクを調製した。

## 【0064】

上記のインクを用いて、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 B J F - 870（キヤノン製）を用いてプリント物の評価を行った。

20

## 【0065】

耐ガス性の評価用紙として、無機顔料をコート層に用いた、プロフェッショナルフォトペーパー PR - 101（キヤノン製）を用いた。

## 【0066】

評価項目は以下である。

## 【0067】

## 1. 耐ガス堅牢性

温度  $45$ 、相対湿度  $55\%$  下にて、オゾン濃度  $3 \text{ppm}$  で 2 時間、 $50\%$  デューティのベタ印字物を暴露した。

30

光学濃度（OD）を初期に対する残存率として以下のようにして評価した。OD はスペクトロリノ（グレッタ製）によって測定した。

A：残存率  $80\%$  以上

B：残存率  $70\%$  以上  $80\%$  未満

C：残存率  $70\%$  未満

## 2. 耐水性

幅  $3 \text{mm}$ 、間隔  $3 \text{mm}$  のシアン色のカラーバーを印刷し、プリント物を  $45$  度傾斜させて水道水  $1.5 \text{ml}$  を上面から流した。乾燥後、色の滲み出しを目視により観察した。

A：色の滲み出しが無い

B：僅かな色の滲みがある

C：色の滲みが多い

40

## 3. ブロンズ現象

$3 \text{cm}$  角の  $100\%$  ベタのシアン色カラーパッチを印刷し、蛍光灯下でプリント物を上面・斜め  $45$  度の角度から目視により観察した。

A：いずれの場合も自然に、全く同じように観察される。

C：金属光沢のようなものが観察されたり、見る角度によって色味が変化して見えたりする。

## 4. インク吐出特性

$15$ 、相対湿度  $10\%$  湿度環境下で細罫線の印刷と休止を繰り返し、印刷状態を観察した。

50

A A : 長期に渡って印刷に乱れが無く、細罫線が認識できる

A : 長期放置時などの場合、一部の書き出し箇所に印字乱れがある

B : 長期放置時などの場合、一部の書き出し箇所に不吐出がある

C : 書き出し乱れが多い

評価結果を表4に示す。この結果から、本発明にかかるインクが、耐ガス性と耐水性との双方を高いレベルで両立し、加えてブロンズ現象までもが抑制されたインクジェット画像を与えることが分る。

【0068】

【表4】

表4

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
染料	染料1	4.5	4.5	4.5	4.5		4.5
	染料2						
	染料3					4.5	
溶剤	グリセリン	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	15.0
	2-ピロリドン	15.0	10.0	5.0		10.0	
	尿素	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	ジエチレングリコール	5.0	5.0	10.0	5.0	5.0	5.0
	トリエタノールアミン				3.0		
	イソプロパノール	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	アセチレノールEH*	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	水	62.2	67.2	67.2	74.2	67.2	72.2
耐ガス堅牢性評価結果		A	A	A	A	C	A
耐水性評価結果		A	A	A	A	A	C
ブロンズ現象評価結果		A	A	A	A	A	C
インク吐出性評価結果		B	A	A	B	A	A
インク粘度		2.6	2.3	2.3	2.0	2.3	2.2

\*アセチレノールEH：川研ファインケミカル社製：アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物

【0069】

(実施例5～8)

表5に示されるインク組成とした以外は、実施例1と同様にしてシアンインクを調製し、評価した。結果を表5に示す。

【0070】

10

20

30

【表 5】

表5

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
染料	染料1		4.5		4.5
	染料2	4.5		4.5	
	染料3				
溶剤	グリセリン	8.0	8.0	8.0	8.0
	2-ピロリドン	10.0	5.0	6.5	3.5
	尿素	7.0	7.0	7.0	7.0
	ジエチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0
	エチレングリコール		5.0	3.5	6.5
	イソプロパノール	2.0	2.0	2.0	2.0
	アセチルノールEH	0.8	0.8	0.8	0.8
	水	67.2	67.2	67.2	67.2
耐ガス堅牢性評価結果					
		B	A	B	A
耐水性評価結果					
		A	A	A	A
ブロンズ現象評価結果					
		A	A	A	A
インク吐出性評価結果					
		A	AA	AA	AA
インク粘度					
		2.3	2.3	2.3	2.3

10

20

## 【0071】

上記表4及び5に示した結果から、本発明にかかる、 $x + y = 2$ の置換体を含まないフタロシアンと、蒸気圧0.01mmHg(20~25)のアミン化合物としての2-ピロリドンと、蒸気圧0.01mmHg以上(20~25)のグリコールとしてのエチレングリコールと、を含むインクが、耐水性及び耐ブロンズ性の点で特に優れたインクジェット画像を与え、かつインクジェット特性(吐出特性)にも優れたものであることが分る。

30

## 【0072】

(比較例3~4)

表6に示されるようなフタロシアン染料4及び5を用い、表7に示される組成とした以外は、実施例1と同様にしてシアンインクを調製し、評価した。結果を表7に示す。なお、表6中、 $x + y$ は一般式(I)の染料中の $x + y$ を示し、各数字は液体クロマトグラム中の各ピーク高さの和になっている。

## 【0073】

【表6】

表6

	染料4	染料5
$x + y = 4$	0	100
$x + y = 3$	95	0
$x + y = 2$	10	0
$\frac{x + y = 4}{x + y = 3}$	0	-

10

【0074】

【表7】

表7

		比較例3	比較例4
染料	染料4 染料5	4.5	4.5
溶剤	ケリセリン	8.0	8.0
	2-ヒ°ロリト°ン	10.0	10.0
	尿素	7.0	7.0
	ジ°エチレン°アルコール	5.0	5.0
	トリエタノールアミン		
	イソ°ロハ°ノール	2.0	2.0
	アセチレノールEH	0.8	0.8
	水	67.2	67.2
耐ガス堅牢性評価結果			
		C	A
耐水性評価結果			
		A	C
ブロンズ現象評価結果			
		A	C
インク吐出性評価結果			
		A	B
インク粘度			
		2.3	2.3

20

30

40

【図面の簡単な説明】

【0075】

【図1】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【図2】インクカートリッジの縦断面図である。

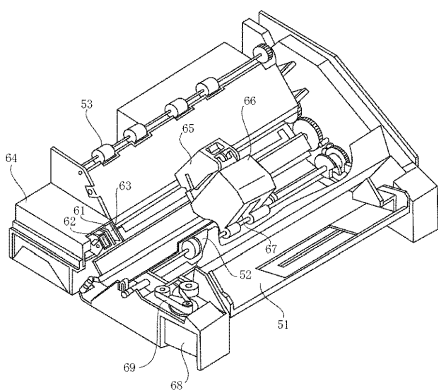
【図3】記録ユニットの斜視図である。

【図4】液体吐出ヘッドを備えたインクジェットカートリッジの一例を示す概略斜視図である。

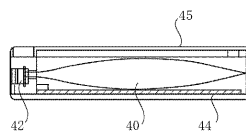
50

- 【図5】染料1の液体クロマトグラムである。
- 【図6】染料2の液体クロマトグラムである。
- 【図7】染料3の液体クロマトグラムである。

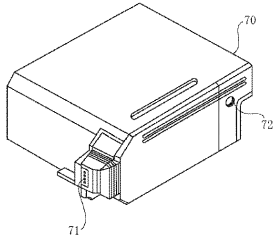
【図1】



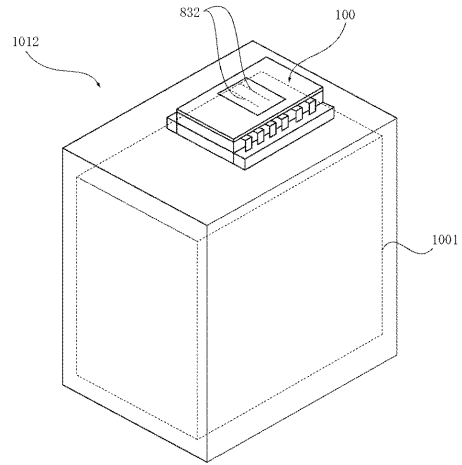
【図2】



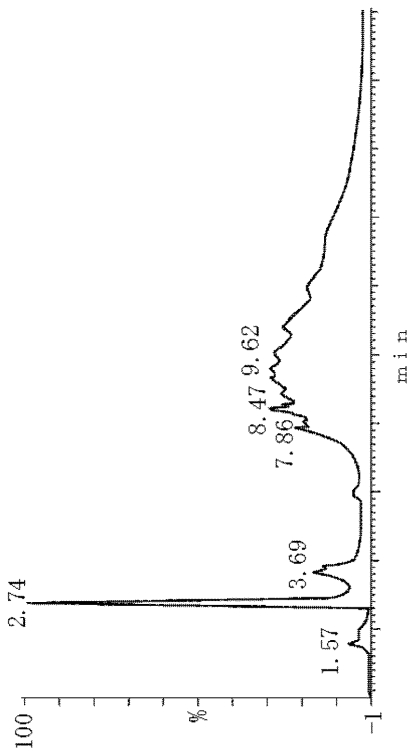
【 図 3 】



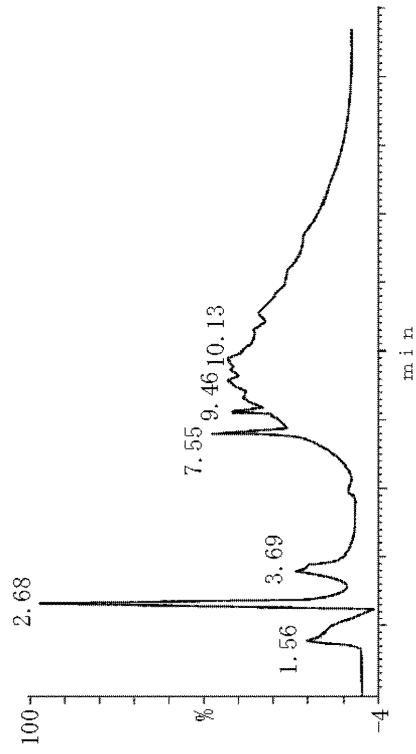
【 図 4 】



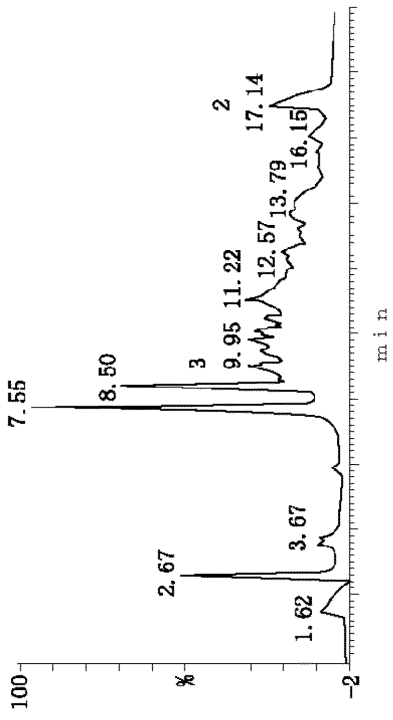
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(72)発明者 高田 祐子

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 相川 嘉秀

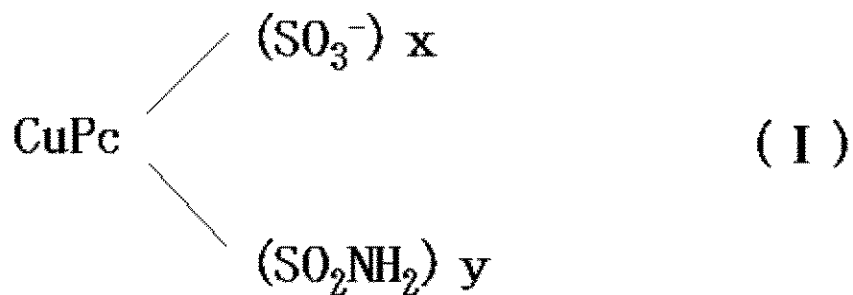
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA04 EA13 FC02

2H086 BA02 BA15 BA33 BA53 BA56 BA59 BA60 BA62

4J039 BC10 BC61 BE02 CA06 EA16 EA29 EA38 GA24

【要約の続き】



(式中、CuPcは、銅フタロシアニン残基を表し、xは1、2、3または4であり、yは0、1、2または3である。)

【選択図】 図5