(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4011658号
(P4011658)
(45)発行日　平成19年11月21日(2007.11.21)　(24)登録日　平成19年9月14日(2007.9.14)

(51)Int.Cl.　　F I
C09D 11/00 (2006.01)　　C09D 11/00
B41J 2/01 (2006.01)　　B41J 3/04 101Y

請求項の数 11　(全 31 頁)

(21)出願番号　特願平8-315675
(22)出願日　平成8年11月13日(1996.11.13)
(65)公開番号　特開平10-140064
(43)公開日　平成10年5月26日(1998.5.26)
審査請求日　平成14年11月15日(2002.11.15)

(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　100077698
弁理士　吉田　勝広
(74)代理人　100098707
弁理士　近藤　利英子
(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
(72)発明者　葛城　隆司
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】インクジェット記録用インクセット、これを用いるインクジェット記録方法及びブラックインク

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

少なくともブラックインクとカラーインクとを含む２色以上のインクを用いてカラー画像を被記録材上に記録するためのインクジェット記録用インクセットにおいて、ブラックインクが、色材として、カーボンブラックの表面に、少なくとも一種のカチオン性の親水性基が直接若しくは他の原子団を介して結合されたカチオン性の自己分散型カーボンブラック及び水を有し、該色材の含有量がインク全重量に対して０．５～１０．０％であり、該水の含有量が７２．０質量％以上であり、且つ、少なくとも１のカラーインク中の色材の極性が、前記ブラックインク中の色材に対して逆極性であることを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

【請求項２】

少なくともブラックインクとカラーインクとを含む２色以上のインクを用いてカラー画像を被記録材上に記録するためのインクジェット記録用インクセットにおいて、ブラックインクが、色材として、カーボンブラックの表面に、少なくとも一種のカチオン性の親水性基が直接若しくは他の原子団を介して結合されたカチオン性の自己分散型カーボンブラック及び水を有し、該色材の含有量がインク全重量に対して０．５～１０．０％であり、該水の含有量が７２．０質量％以上であり、且つ、少なくとも１のカラーインク中に、前記ブラックインク中の色材の極性に対して逆極性の化合物を有することを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

【請求項３】

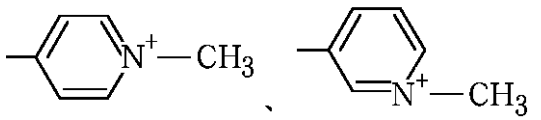
親水性基が、少なくとも１つの芳香族基又は複素環基と、少なくとも１つのカチオン性基とからなる請求項１又は２に記載のインクセット。

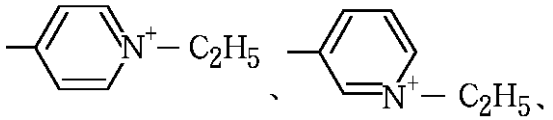
【請求項４】

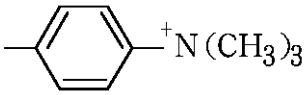
カチオン性基が、第４級アンモニウム基である請求項１～３のいずれか１項に記載のインクセット。

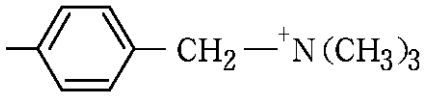
【請求項５】

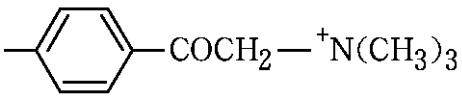
第４級アンモニウム基が、下記式で表わされるもののいずれかである請求項４に記載のインクセット。

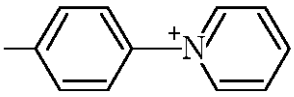

、

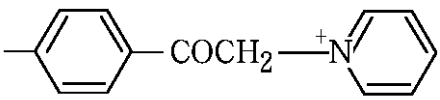

、


、


、


、


、



【請求項６】

親水性基が、ジアゾニウム塩によって導入された請求項１～５のいずれか１項に記載のインクセット。

【請求項７】

カラーインク中の色材が、少なくとも１のカルボキシル基を有する染料である請求項１～６のいずれか１項に記載のインクセット。

【請求項８】

請求項１～７のいずれか１項に記載のインクセットを構成しているブラックインクとカラーインクとを記録信号に応じてそれぞれオリフィスから吐出させて、被記録材に記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項９】

ブラックインクとカラーインクとが被記録材上で接する請求項８に記載のインクジェット記録方法。

【請求項１０】

少なくともブラックインクとカラーインクとを含む２色以上のインクを用いてカラー画

像を被記録材上に記録するためのインクジェット記録用インクセットに用いられるブラックインク、ブラックインクが、色材として、カーボンブラックの表面に、少なくとも一種のカチオン性の親水性基が直接若しくは他の原子団を介して結合されたカチオン性の自己分散型カーボンブラック及び水を有し、該色材の含有量がインク全重量に対して０．５～１０．０％であり、該水の含有量が７２．０質量％以上であり、且つ、少なくとも１のカラーインク中の色材の極性が、前記ブラックインク中の色材に対して逆極性であることを特徴とするブラックインク。

【請求項１１】

少なくともブラックインクとカラーインクとを含む２色以上のインクを用いてカラー画像を被記録材上に記録するためのインクジェット記録用インクセットに用いられるブラックインクにおいて、ブラックインクが、色材として、カーボンブラックの表面に、少なくとも一種のカチオン性の親水性基が直接若しくは他の原子団を介して結合されたカチオン性の自己分散型カーボンブラック及び水を有し、該色材の含有量がインク全重量に対して０．５～１０．０％であり、該水の含有量が７２．０質量％以上であり、且つ、少なくとも１のカラーインク中に、前記ブラックインク中の色材の極性に対して逆極性の化合物を有することを特徴とするブラックインク。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ブラックインクを含む複数の色のインクを用い、これらのインクを組み合わせて被記録材にカラー画像を記録する場合に使用されるカラーインクジェット記録用インクセット、インクジェット記録方法に関し、とりわけ、普通紙に対して十分な画像濃度を有し、鮮明で高品位な画像が得られ、更に、印字物の耐水性、耐光性に優れるインクセット、これを用いるインクジェット記録方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来より、インクジェット方式の記録において、特に、普通紙に対して、印字濃度、印字品位、耐水性及び耐光性等の堅牢性に優れた黒色画像を形成するための顔料を用いたブラックインク、又、ブラックインクで印字された画像とカラーインクで印字された画像との境界部の滲み（以下、ブリーディングと呼ぶ）を生じることのないインクセット、及びそれを用いたインクジェット記録方法や機器類が報告されている。

例えば、特開平３－２１０３７３号公報には、酸性カーボンブラックとアルカリ可溶性の重合体を用いたインクが記載されている。又、特開平３－１３４０７３号公報には、保存安定性、バブルジェット記録装置における吐出性に優れた分散体が得られ易いインクジェット用インクが記載されている。

又、特開平６－５７１９２号公報には、ブラックインク中に少なくとも１種のアニオン染料を有し、イエローインク中に、少なくとも１種のカチオン染料と多価沈殿剤とを含むブリーディングを防止し得るインクジェット用のインクセットが記載されている。

又、特開平７－１４５３３６号公報には、アニオン性インクと、カチオン性インクとを用い、少なくとも一方のインク中に、そのインクのイオン特性を有するポリマーを含有させておき、該ポリマーの存在下、多色印刷時にアニオン性インクとカチオン性インクを接触させることでブリードを低減させることの出来るインクセットが記載されている。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記特開平３－２１０３７３号公報に記載されているような酸性カーボンブラックとアルカリ可溶性の重合体を用いたインクの場合、アルカリ可溶性の重合体によりカーボンブラックが分散されるが、この分散体は、保存安定性を確保する上で制約が多い。　又、上記特開平３－１３４０７３号公報に記載されているインクは、保存安定性及びバブルジェット記録装置における吐出性に優れた分散体を得やすいが、印字濃度が不足しがちになる。

又、上記特開平６－５７１９２号公報に記載されているようなブラックインクの色材に少なくとも１つのアニオン染料を含み、イエローインクに、少なくとも１つのカチオン染料と多価沈殿剤を含むインクジェットインクセットの場合は、ブリーディングはかなり抑えられるものの、ブラックインクの印字濃度、印字品位、画像堅牢性を全て十分に満足させることが困難であり、又、イエローインクの発色性や、場合によっては安全性にも問題が生じる。

【０００４】

又、上記特開平７－１４５３３６号公報に記載されているような、多色印刷時に、ポリマーの存在下、アニオン性インクとカチオン性インクとを互いに接触させることでブリードを低減させる場合には、含有させるポリマーの種類によっては、インクの信頼性に悪影響を及ぼす。特に印字中に、あるノズルからインクを吐出させた後、そのノズルから一定時間（例えば１分程度）インクの吐出が行われなかった場合に、そのノズルから次の１滴目のインクを吐出させた場合に安定した吐出が行えず、印字が乱れてしまうといった不都合が生じる場合がある。このような状態を、「発一性が悪い」といい、以下、間欠吐出の安定性のことを発一性と呼ぶ。

【０００５】

従って、本発明の目的は、インクジェット用インクとして用いた場合に、特に得られるブラックインク画像が、印字濃度が高く、印字品位が良好で、且つ完全耐水、完全耐光性を満たしており、又、ブラックインクが、保存安定性、ヘッド部のフェイス面に対する濡れ性、目詰まり性、発一性、印字耐久性に優れ、更に、このブラックインクが他の色のインクとの間にブリーディングを生じることがないインクジェット用インクセット、該インクセットを用いたインクジェット記録方法を提供することにある。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

上記の目的は下記の本発明によって達成される。即ち、本発明は、少なくともブラックインクとカラーインクとを含む２色以上のインクを用いてカラー画像を被記録材上に記録するためのインクジェット記録用インクセットにおいて、ブラックインクが、色材として、カーボンブラックの表面に、少なくとも一種のカチオン性の親水性基が直接若しくは他の原子団を介して結合されたカチオン性の自己分散型カーボンブラック及び水を有し、該色材の含有量がインク全重量に対して０．５～１０．０％であり、該水の含有量が７２．０質量％以上であり、且つ、少なくとも１のカラーインク中の色材の極性が、前記ブラックインク中の色材に対して逆極性であることを特徴とするインクジェット記録用インクセットである。又、本発明は、前記インクセットを構成しているブラックインクとカラーインクとを記録信号に応じてそれぞれオリフィスから吐出させて、被記録材に記録を行うインクジェット記録方法である。更に、本発明は、前記インクジェット記録用インクセットに用いられるブラックインクである。

【０００７】

先に述べたように、インクジェット記録に用いるブラックインクとしては、高い画像濃度や完全な画像堅牢性を確保するためには染料インクよりも顔料インクを用いることが有利である。ところが、顔料インクの場合は、インク中に顔料を分散させるために何らかの分散剤が添加されているため、インクジェット記録に利用した場合においては、この分散剤を含むことによる弊害が生じ易い。例えば、高分子型の分散剤を用いた場合には、ヘッド部のフェイス面が濡れやすくなったり、目詰まりが起こったり、保存安定性が悪いという問題があった。又、界面活性剤型の分散剤を用いた場合には、印字濃度が低く、更に、ヘッド部のフェイス面が濡れやすい等の問題があった。これに対し、本発明で使用するブラックインク中に顔料として含有させる特定のカーボンブラックの場合は、分散剤を含有させなくてもカーボンブラック自体がいわゆる自己分散をしているので、上記した分散剤を含むことによる弊害を生じることがない。即ち、カーボンブラックの表面に、少なくとも一種の親水性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では、親水性基の働きによってカーボンブラック自体が水等の水性媒体に対して安

定した分散状態を保つことができるため、顔料を分散するための分散剤を特に必要としなくなる。

【０００８】

更に、他の色のインク中の色材の極性が、前記ブラックインク中の自己分散型カーボンブラックに対して逆極性である場合に、ブリーディングが有効に防止されることを知見して本発明を完成した。　即ち、互いに逆極性の色材を有するインクを使用した場合に、異なる色のインク間のブリーディングを有効に防止することが出来るが、特に、ブラックインクとカラーインクとの間でブリーディングが生じると品位に劣る画像となるので、本発明においては、ブラックインクの色材に対して逆極性の色材を含有するカラーインクを用いる。又は、ブラックインクの色材に対して逆極性の化合物を含有するカラーインクを用いた場合にもブリーディングを有効に防止することが出来るので、ブラックインクの色材に対して逆極性の色材を使用する代わりに逆極性の化合物を有するカラーインクを用いる。

【０００９】

例えば、現在、カラーインクには、耐光性や安全性等の点からアニオン性の色材を使用することが多く、又、アニオン性のカラーインク用色材には耐水性に優れるものも多い為、好ましく使用されているが、この場合には、カチオン性の自己分散型カーボンブラックを使用してブラックインクとカラーインクとのブリーディングを抑えることが好ましい。これに対し、アニオン性のカーボンブラックを使用した場合には、アニオン性のカラーインク用色材との間でブリードの発生を抑制することが難しく、ブリードを抑えるためには、カラーインク中に更に何か別の添加剤を加える等してブリーディングを防止しなければならなくなる。しかし、この場合には、インクの信頼性や保存安定性等を劣化させてしまったり、色材または添加剤等が溶解または分散せずインク化できない等の不都合を生じる。

【００１０】

本発明のインクセットでは、異なる色のカラーインク間のブリーディング防止に対しては特に処置は施していないが、カラーインクは、画像やグラフ等において使用されることが多いので、カラーインクを、サイジングされた用紙に対しても速い浸透性を持たせることが出来る様に設計すれば、実用的には大きな印字品位の低下にならない。

【００１１】

【発明の実施の態様】

以下、本発明の好ましい実施の態様を挙げて本発明を詳細に説明する。本発明のインクセットは、カーボンブラックの表面に、少なくとも一種の親水性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を色材として含有するブラックインクと、且つ、該ブラックインク中の色材に対して逆極性である色材を有する他の色のカラーインクとを有するインクジェット記録用インクセットである。より好ましくは、自己分散型カーボンブラックが、カチオン性である態様である。

【００１２】

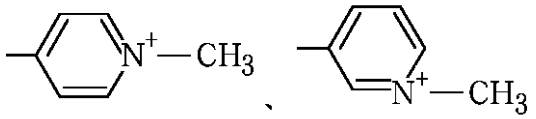
以下、本発明のインクセットの各インクの構成材料について説明する。先ず、本発明のインクセットを構成するブラックインクでは、ブラックインクの色材として、カーボンブラックの表面に、少なくとも一種の親水性基が直接若しくは他の原子団を介して結合されている自己分散型カーボンブラックを使用する。この様な自己分散型カーボンブラックを色材として使用した結果、インク中のカーボンブラックを、分散剤を用いることなく水性媒体に安定した状態で分散させることができる。

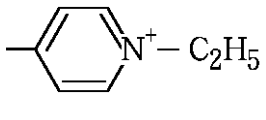
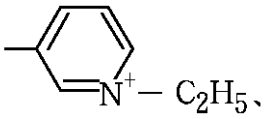
本発明においては、カーボンブラックの表面に直接若しくは他の原子団を介して結合されている親水性基が、例えば、フェニル基、ベンジル基、フェナシル基、ナフチル基等の少なくとも１つの芳香族基、又はピリジル基等の複素環基と、少なくとも１つのカチオン性基とからなっていることが好ましい。又、更に好ましくは、カーボンブラックの表面に結合されているカチオン性基が、第４級アンモニウム基であることが好ましい。又、第４級アンモニウム基の代わりに第４級ホスホニウム基を有するものも用いられる。

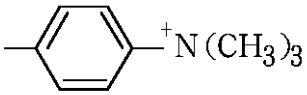
【００１３】

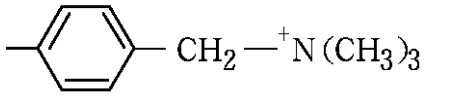
本発明において好ましく使用されるカーボンブラックの表面に結合される親水性基として

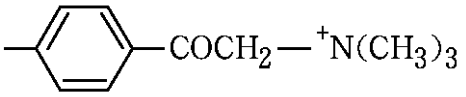
は、具体的には、下記に挙げる構造を有するものが挙げられる。しかし、本発明は、これらに限定されるものではない。

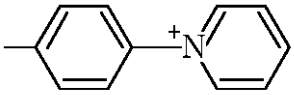

、

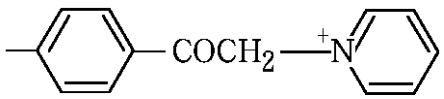


、

、


、


、


、


、



【００１４】

上記に挙げたような親水性基が表面に結合されている自己分散型カーボンブラックのインク中の含有量は、特に限定はされないが、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、１．０～５．０％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の信頼性をより一層向上させることができる。

【００１５】

本発明のインクセットは、上記の構成のブラックインクの他、少なくとも１色のカラーインクを有するが、本発明において使用するカラーインクとしては、ブラックインクの色材の極性と逆極性の色材が用いられる。色材としては、染料または顔料が用いられるが、本発明においては、ブラックインクの色材の極性と逆極性の色材の代わりに、ブラックインクの色材と逆極性の化合物を含有するインクを使用してもよい。先に述べた様に、耐光性や安全性等の点からアニオン性の色材を使用することが多く、又、アニオン性のカラーインク用の色材には耐水性に優れるものも多く、更に、発色性を考慮して、従来よりアニオン性の色材、特にアニオン性染料が好ましく使用されている。従って、この場合には、ブラックインクとカラーインクとのブリーディングを抑えるため、カチオン性の自己分散型カーボンブラックを使用することが好ましい。

【００１６】

カラーインク用色材としてこの際に使用するアニオン性染料は、既存のものでも、又、新規に合成したものでも適度な色調と濃度とを有するものであれば、大抵のものを使用することができる。又、染料を単独でも、いずれかを混合しても用いることもできる。アニオン性染料の具体的なものとしては、例えば、少なくとも１つのカルボキシル基を有する染

料が挙げられる。

【００１７】

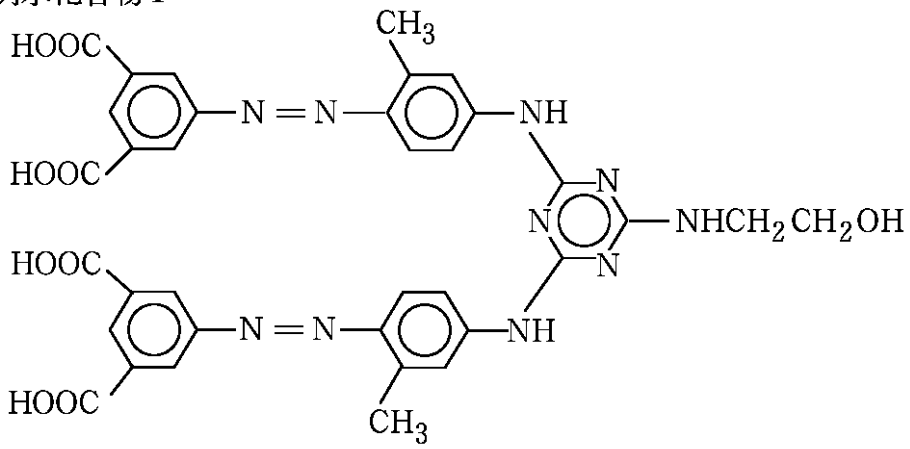
カルボキシル基を有する染料は、耐水性に優れている為、本発明において特に好ましく用いられる。即ち、本発明のインクセットにおいては、先に説明した様に、ブラックインクの色材として自己分散型カーボンブラックを用いる為、耐水性に優れた画像が得られるが、このブラックインクと組み合わせるカラーインクの色材に、耐水性に優れたカルボキシル基を有する染料を用いれば、ブラックインク及び全てのカラーインクにおいて耐水性に優れた画像が形成され、得られるカラー印字画像が耐水性に優れたものとなる。

更に、カルボキシル基を有する染料は、先に説明したカチオン基を有する自己分散型カーボンブラックと逆極性である為、被記録媒体上でブラックインクとカラーインクとが隣接した場合に、これらの境界部でインクが混じることによって生じるブリード現象が有効に防止されて美しいカラープリント物が得られる。

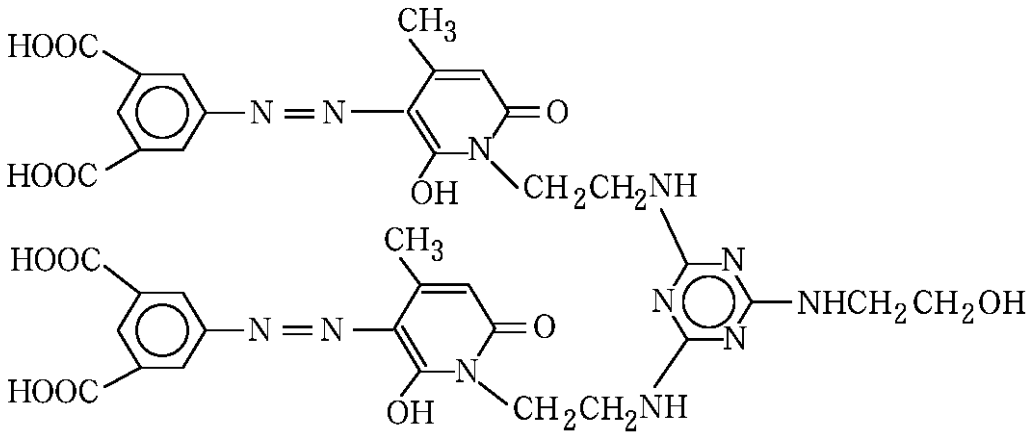
少なくとも１つのカルボキシル基を有する染料としては、具体的には、例えば、下記に挙げる構造式を有するものが挙げられるが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【００１８】

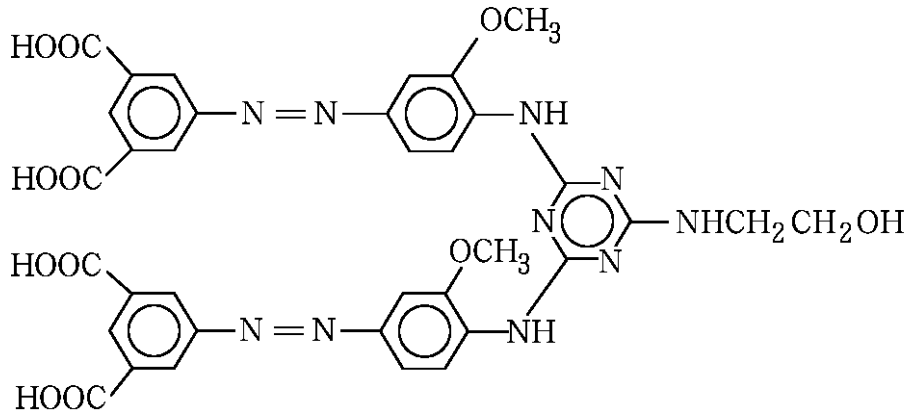
例示化合物１



例示化合物２

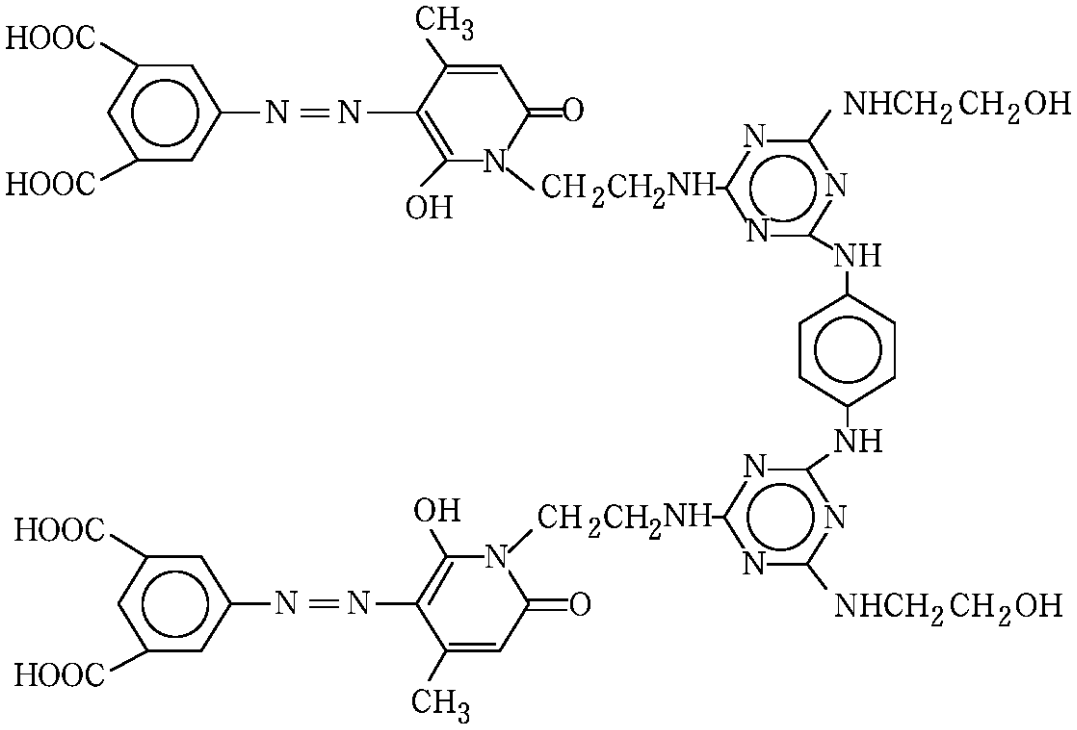


例示化合物３

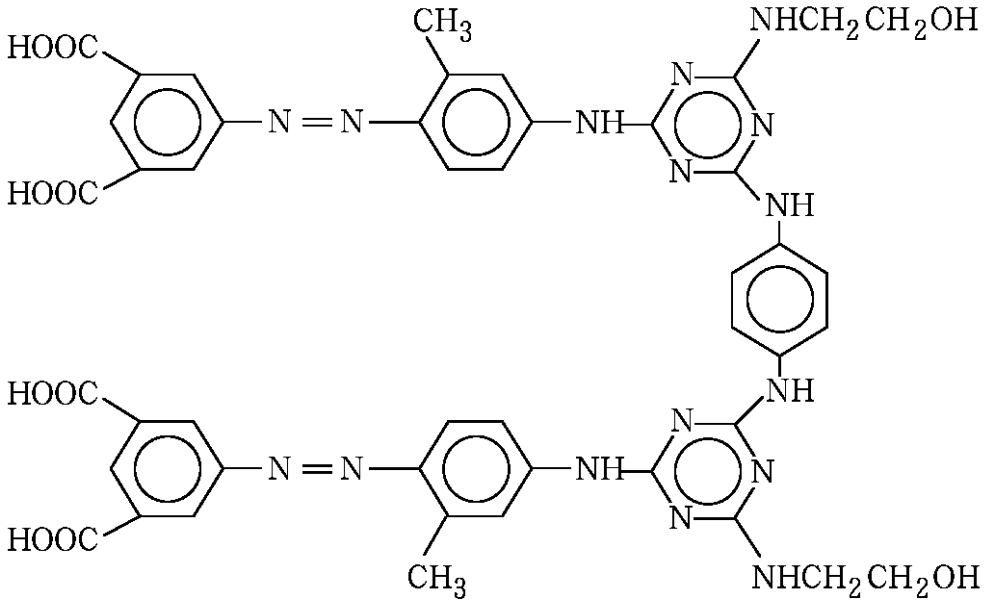


【００１９】

例示化合物４

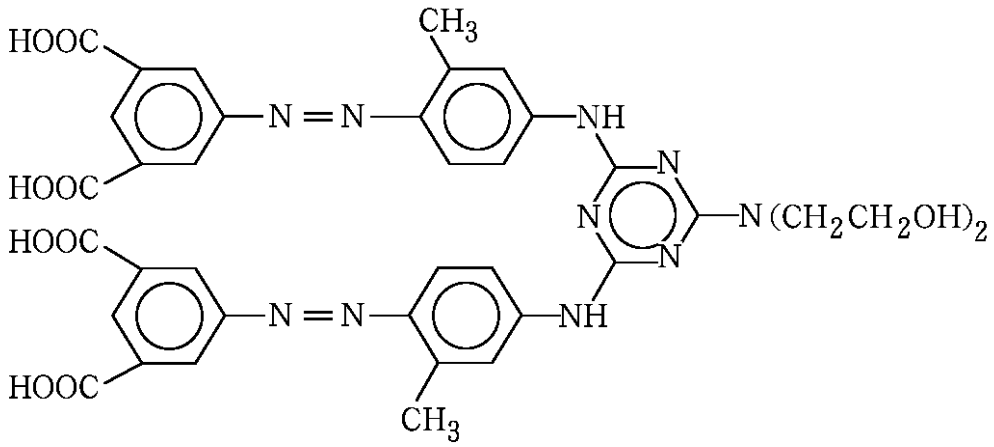


例示化合物５

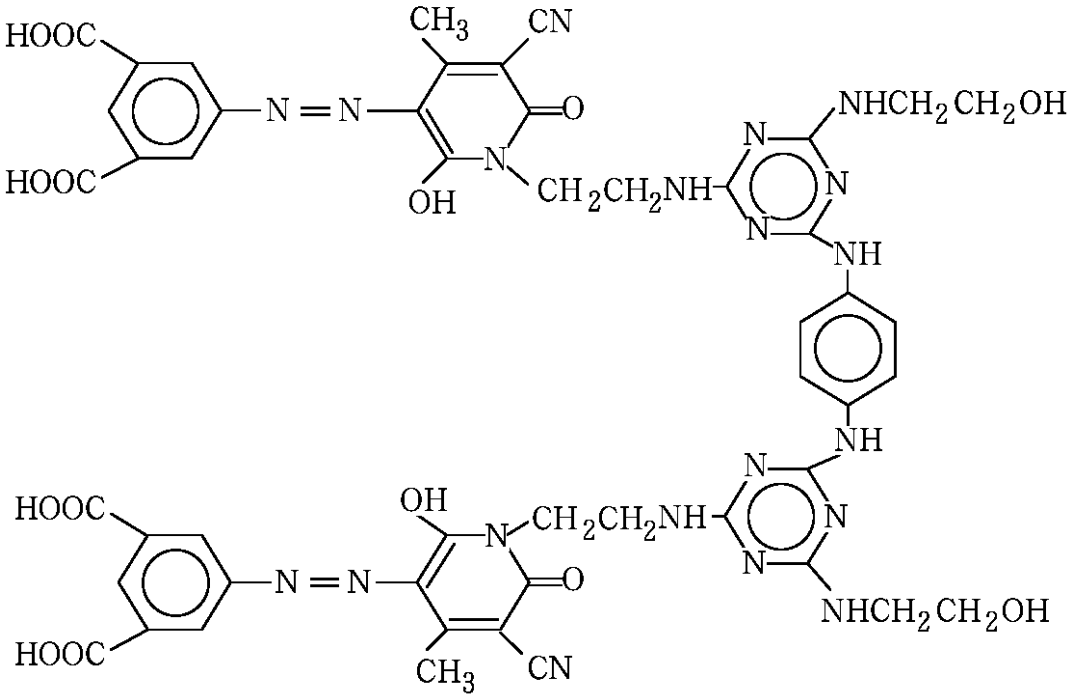


【００２０】

例示化合物６

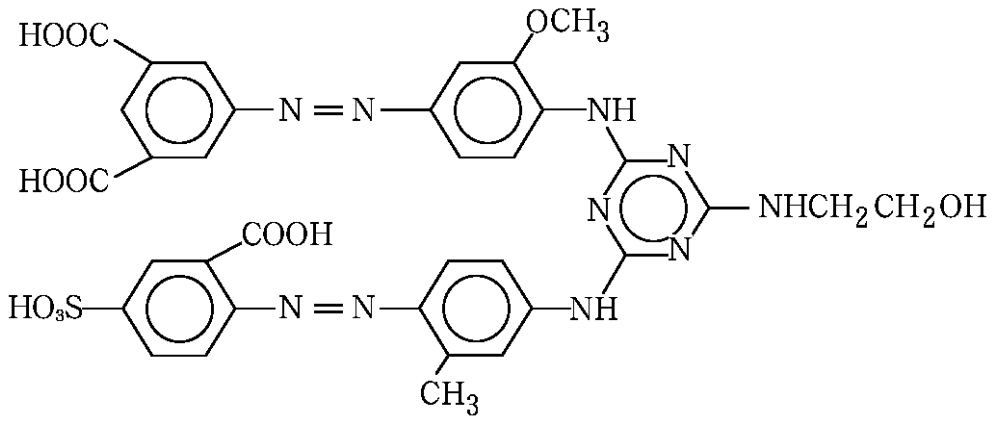


例示化合物７

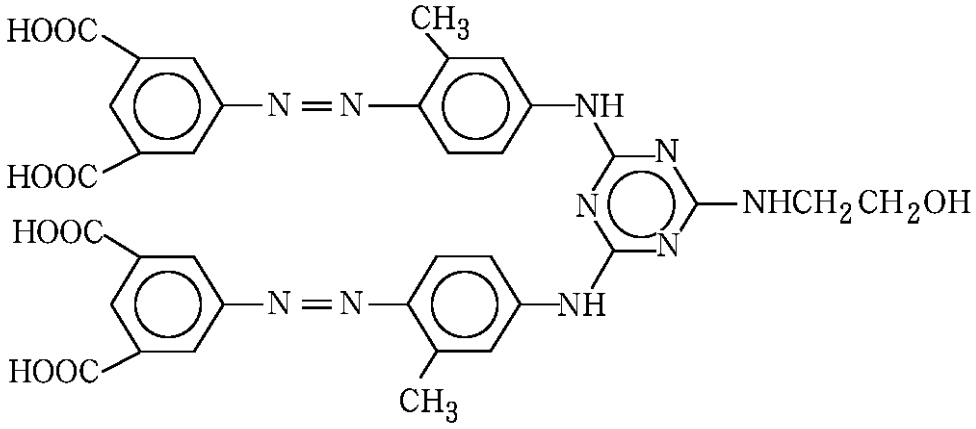


【００２１】

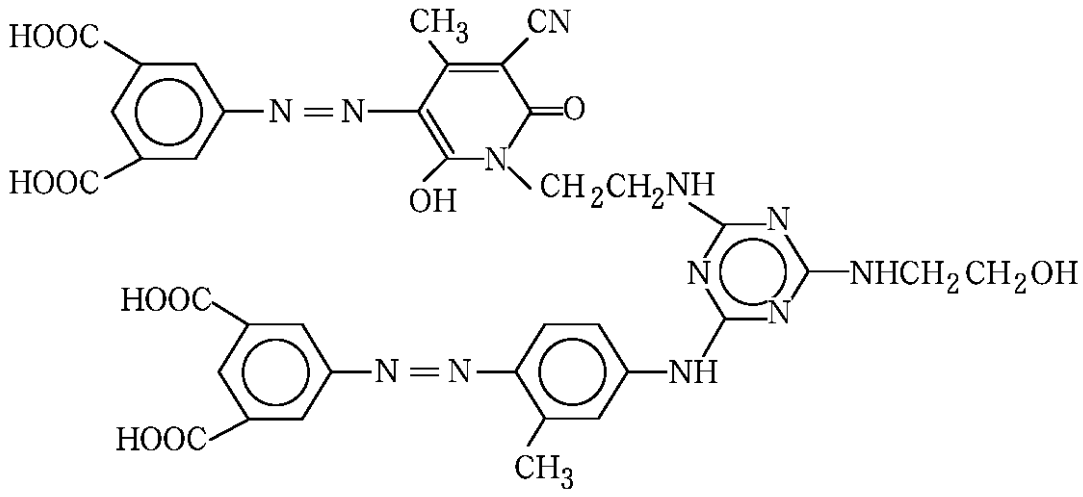
例示化合物８



例示化合物９

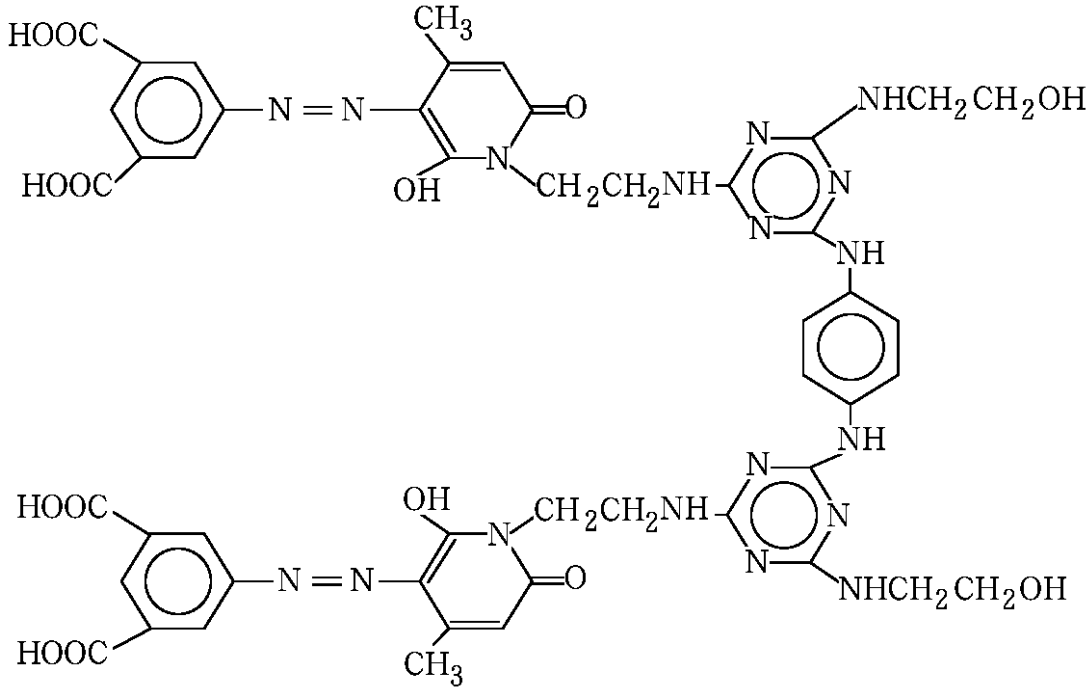


例示化合物１０

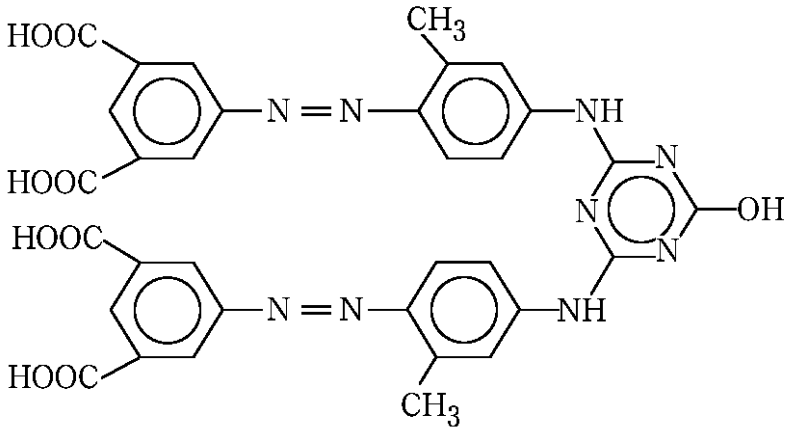


【００２２】

例示化合物11

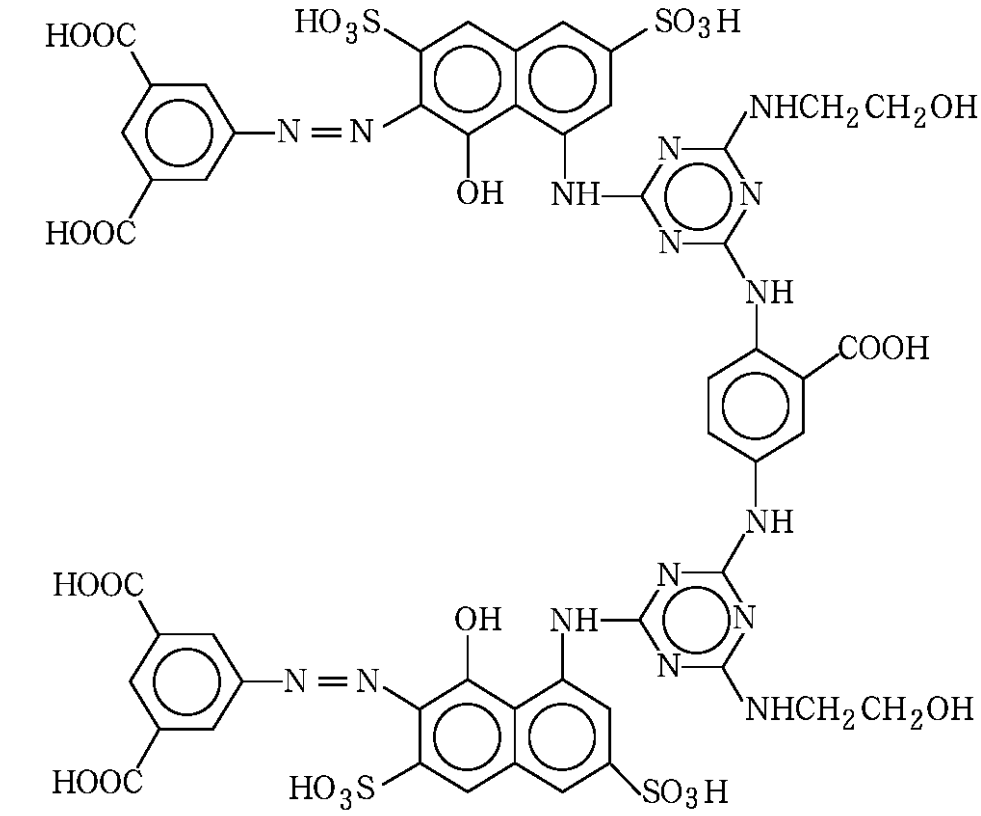


例示化合物12

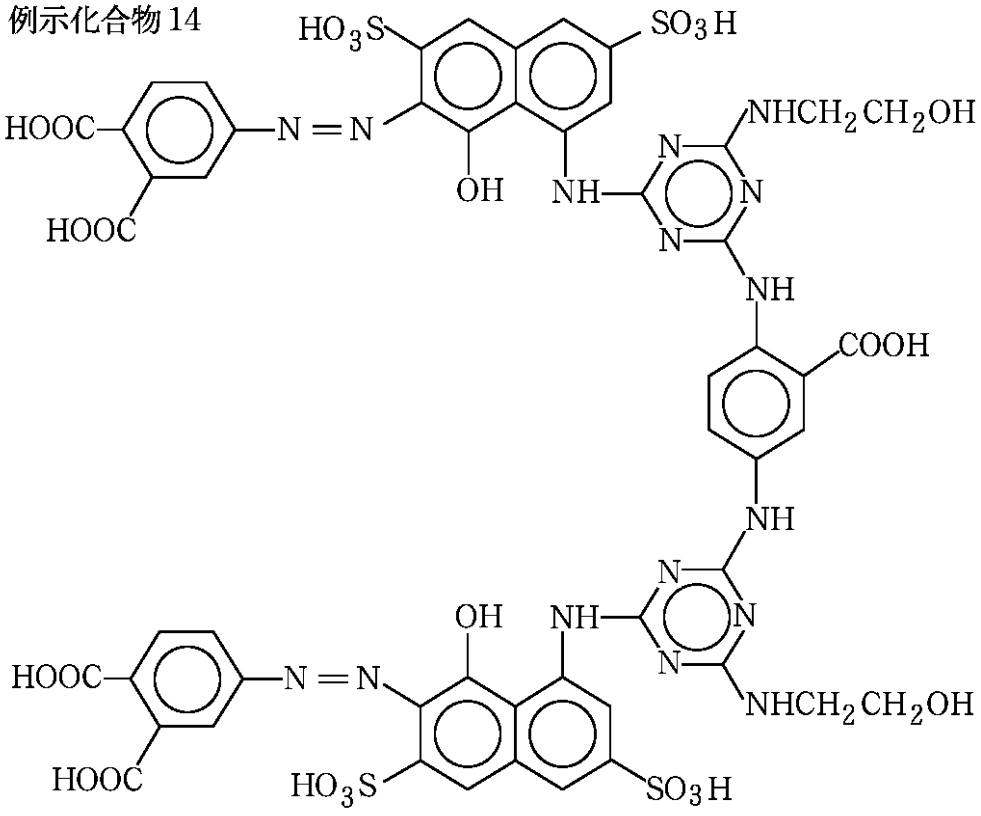


【００２３】

例示化合物13

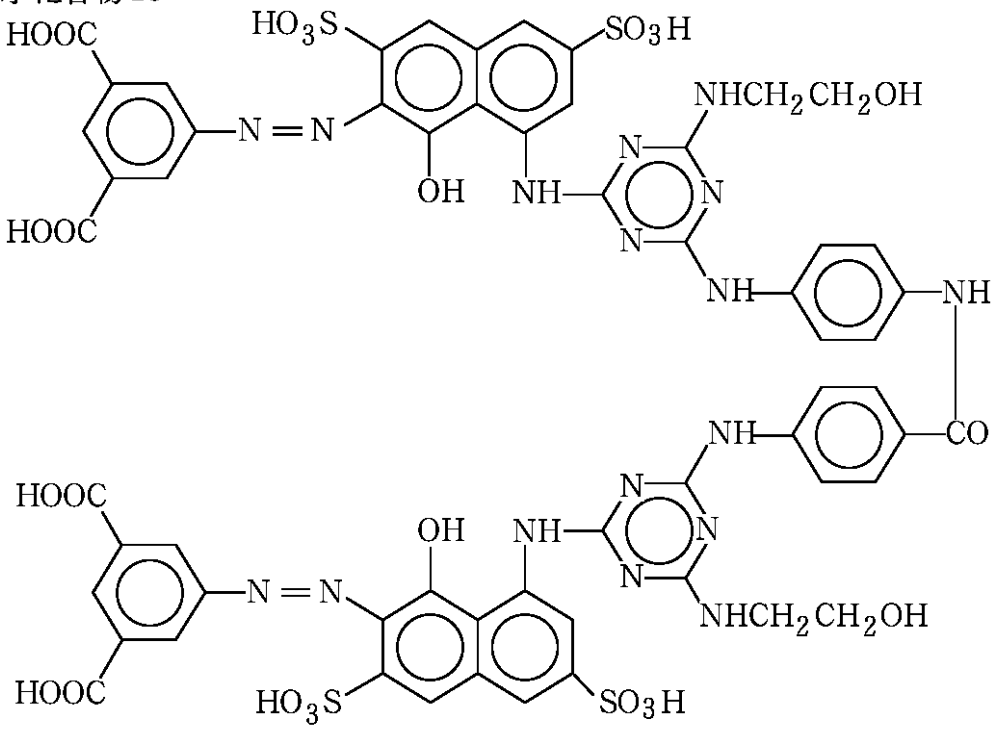


例示化合物14

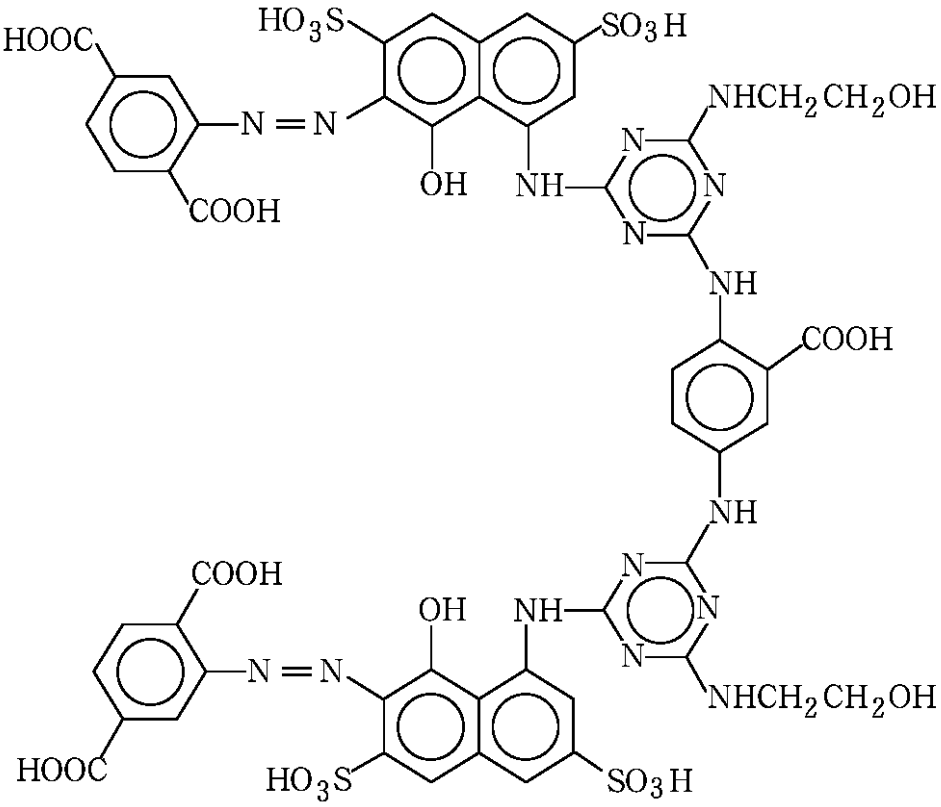


【００２４】

例示化合物15

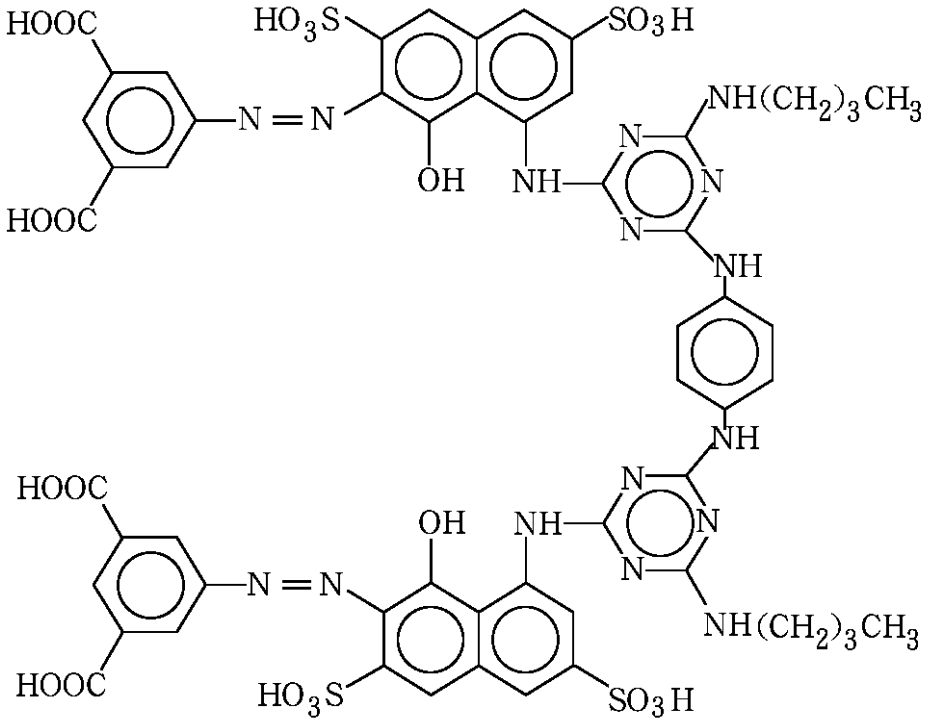


例示化合物16

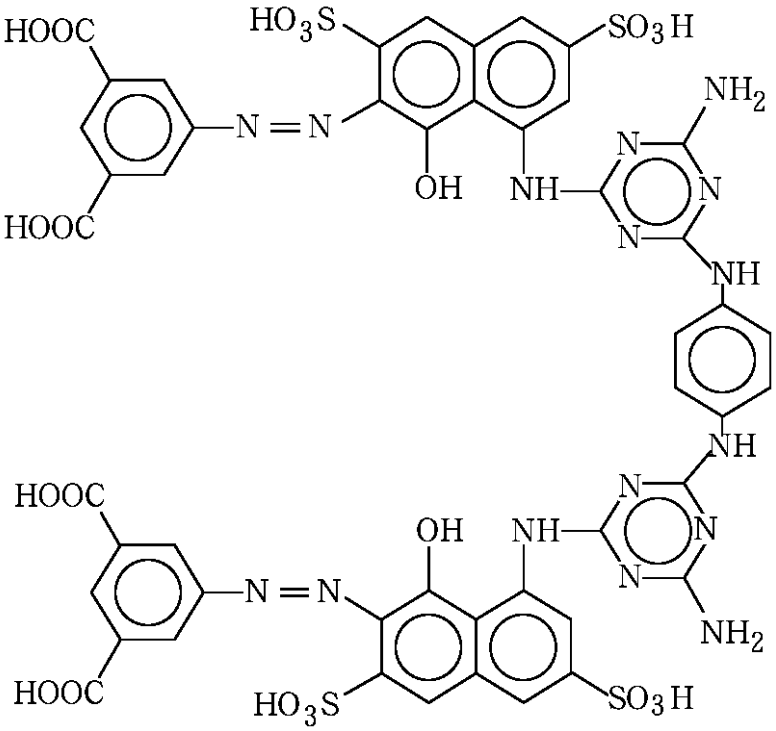


【００２５】

例示化合物17

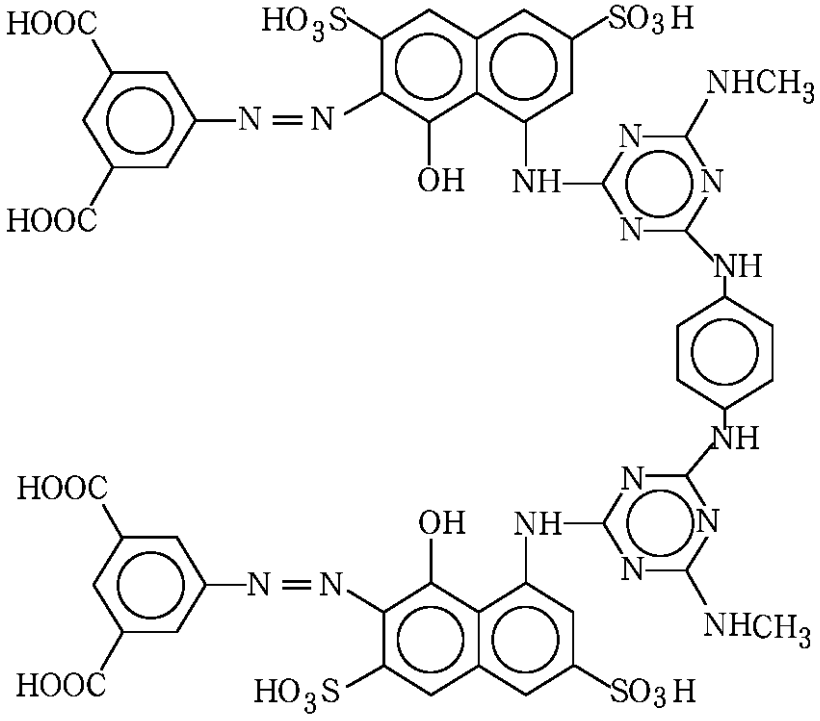


例示化合物18

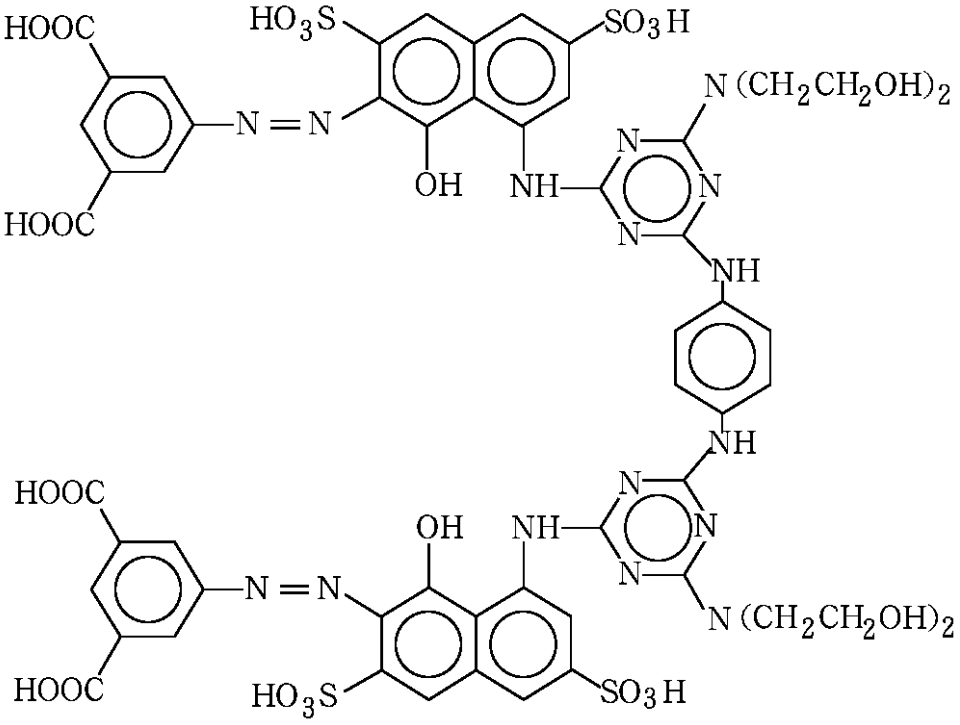


【００２６】

例示化合物19

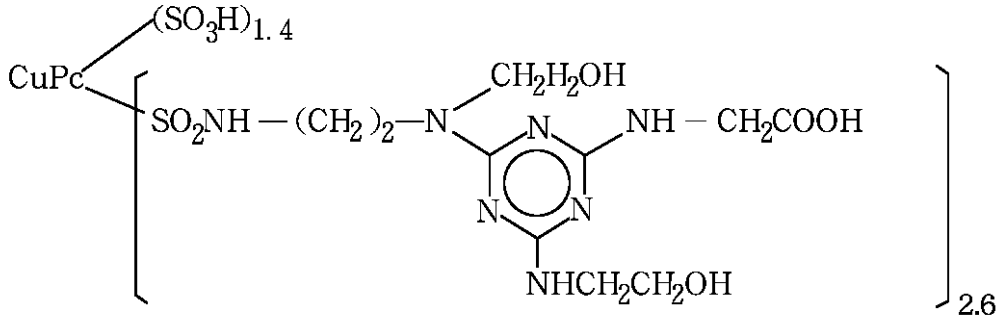


例示化合物20

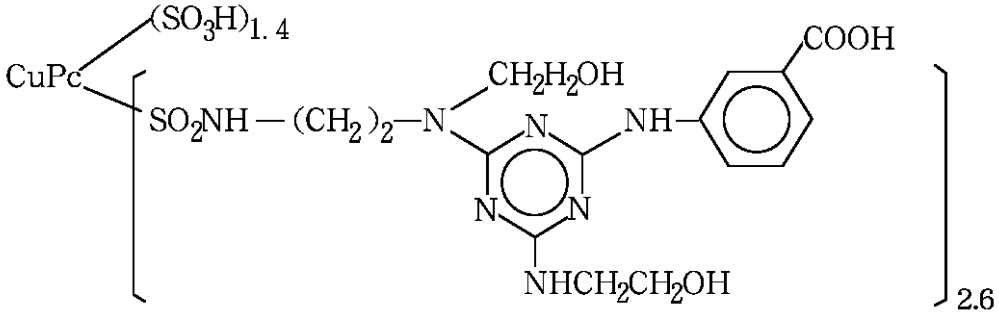


【００２７】

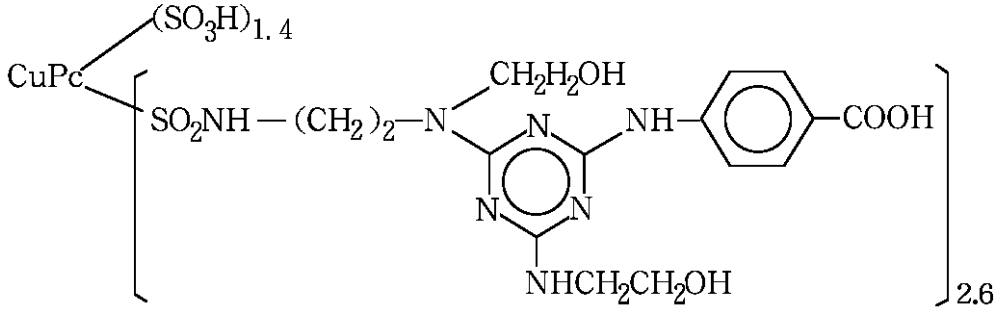
例示化合物21



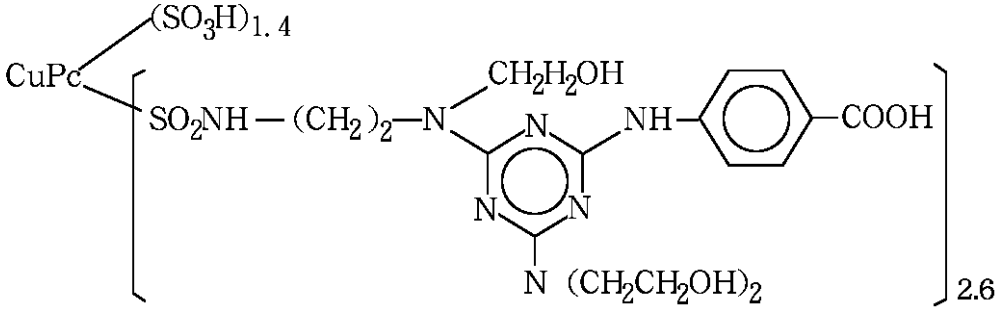
例示化合物22



例示化合物23

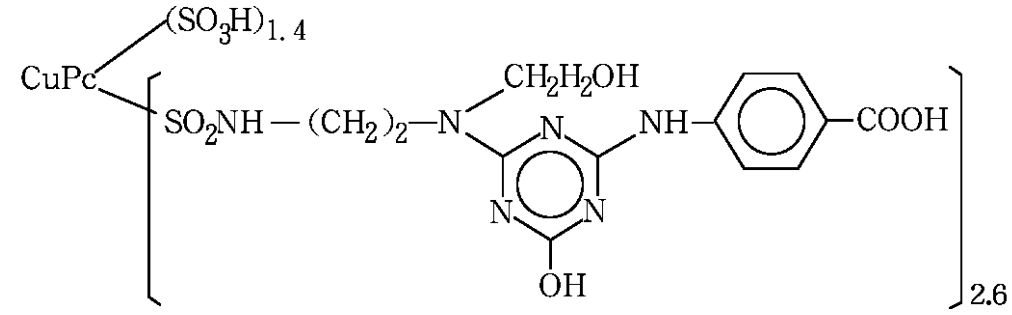


例示化合物24

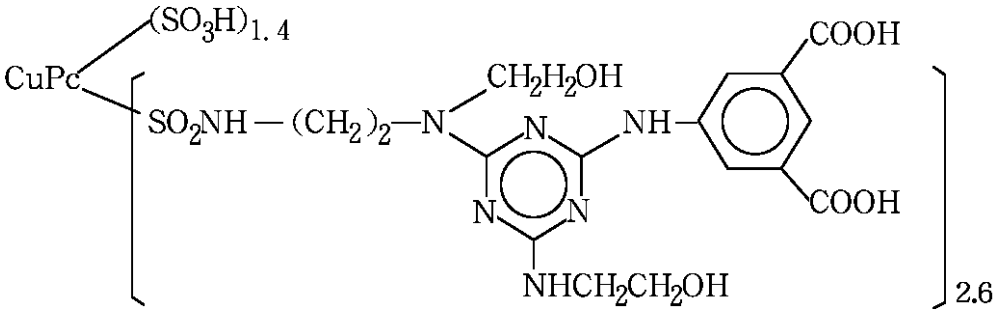


【００２８】

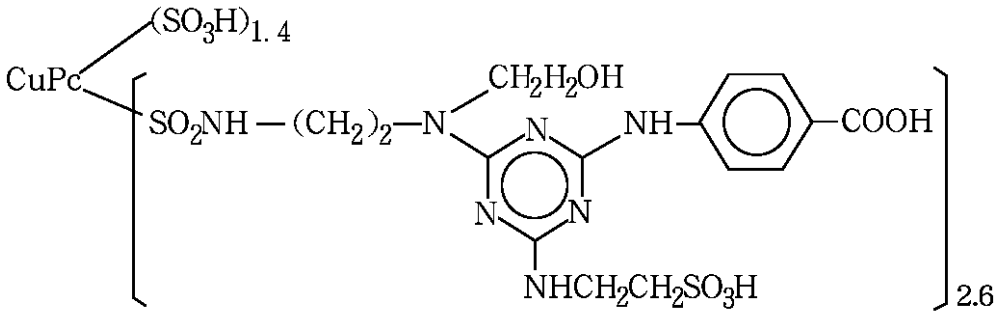
例示化合物25



例示化合物26



例示化合物27



【００２９】
上記、色材の含有量としては、インク全重量中の０．２～８重量％の範囲とするのが好ましく、より好ましくは０．５～５重量％の範囲とする。即ち、この範囲とすることで、例えば、発色性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の信頼性をより一層向上させることができる。
上記したような色材を有するブラックインク及びカラーインクを作成する場合には、上記で述べた色材を分散または溶解させる液媒体として、水と水溶性有機溶剤の混合物を用いることが好ましい。
【００３０】
この際に使用される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。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。

【００３１】

本発明のインクセットを構成するカラーインク中には、上記で述べた成分の他に、各カラーインク中に夫々、そのインク中の色材の極性と同じか、又はノニオン性の少なくとも１種の界面活性剤を含有させるとよい。これらの界面活性剤を含有させることによって、カラーインクに所望の浸透性及び粘度を付与することができ、インクジェット記録用インクに要求される性能をより一層満足させることができる。

【００３２】

この際に使用される界面活性剤としては、イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤、或いはこれらの２種以上の混合物のいずれでもよい。具体的には、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、高級アルコールリン酸エステル塩等のアニオン界面活性剤、脂肪族アミン塩類、第４級アンモニウム塩類等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酸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、アルカノールアミンの脂肪酸アミド類の非イオン性界面活性剤、アミノ酸型、ベタイン型両性界面活性剤等が挙げられる。本発明においてこれらのものはいずれも好ましく使用されるが、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付加物等の非イオン性界面活性剤を用いる。更に、上記エチレンオキサイド付加物の付加モル数が４～２０の範囲のものが特に好ましい。

【００３３】

上記のような界面活性剤のカラーインク中における添加量については特に制限はないが、インク全重量の０．０１～１０重量％の範囲とするのが好ましい。０．０１重量％未満では、界面活性剤の種類にもよるが、一般に所望の浸透性が得られず、１０重量％を超える場合には、インクの初期粘度が大きくなり、好ましくない。更に好ましくは、インク全重量の０．１～５．０重量％の範囲とするのがよい。

【００３４】

この他、本発明のインクセットを構成する各インク中には上記成分の他、必要に応じて、アルカリ供給体としての尿素又は尿素誘導体や、インクに所望の性能を与えるための、ｐＨ調整剤、粘度調整剤、防腐剤、酸化防止剤、蒸発促進剤、防錆剤、防カビ剤及びキレート化剤等の添加剤を配合してもよい。

【００３５】

上記した本発明のインクセットは、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媒体に記録を行うインクジェット記録方法に好適に用いられるが、特に、熱エネルギーの作用により、インク滴を吐出させて記録を行うインクジェット記録方式にとりわけ好適に用いられる。

本発明のインクセットを用いて好適に記録を行う記録方法としては、記録ヘッド内に収容された各色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液滴を発生させるインクジェット記録方法が挙げられるが、以下にこのようなインクジェット記録方法を適用した本発明のインクジェット記録装置の一例について説明する。

【００３６】

先ず、その装置の主要部であるヘッド構成例を、図１、図２及び図３に示す。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線での断面図である。

ヘッド１３は、インクを通す溝１４を有するガラス、セラミック又はプラスチック板等と、感熱記録に用いられる発熱ヘッド１５（図では薄膜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、及びアルミナ等の放熱性のよい基板２０より成っている。

【００３７】

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

今、アルミニウム電極１７－１及び１７－２に電気信号情報が加わると、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が吐出しインク小滴２４となり、吐出オリフィス２２より被記録媒体２５に向って飛翔する。

【００３８】

図３には図１に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝２６を有するガラス板２７と、図１で説明したものと同様の発熱ヘッド２８を密着して作製されている。

【００３９】

図４に、上記ヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。

図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６５による記録領域に隣接した位置に配置され、又、本例の場合、記録ヘッド６５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、インク吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に、６３はブレード６１に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード６１と同様、記録ヘッド６５の移動経路中に突出した形態で保持される。

【００４０】

上記ブレード６１、キャップ６２及びインク吸収体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、塵挨等の除去が行われる。

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媒体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を搭載してそ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の一部はモーター６８によって駆動されるベルト６９と接続（不図示）している。これによりキャリッジ６６はガイド軸６７に沿った移動が可能となり、記録ヘッド６５による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

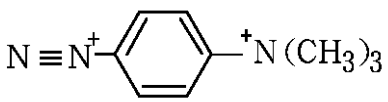
【００４１】

５１は被記録媒体を挿入するための給紙部、５２は不図示のモーターにより駆動する紙送りローラーである。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媒体が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラー５３を配した排紙部へ排紙される。

【００４２】

上記構成において記録ヘッド６５が記録終了等でホームポジションに戻る際、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ように移動する。

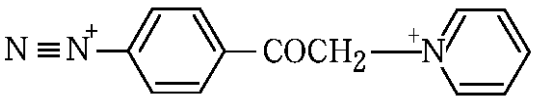
【００４３】
記録ヘッド６５がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ６２及びブレード６１は、上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド６５の吐出口面はワイピングされる。
上述の記録ヘッド６５のホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッド６５が記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。
【００４４】
図５は、ヘッドにインク供給部材、例えば、チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジ４５の一例を示す図である。
ここで、４０は供給用インクを収容したインク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓４２が設けられている。この栓４２に針（不図示）を挿入することにより、インク袋４０中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。４４は廃インクを受容する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ィン、特にポリエチレンで形成されているものが本発明にとって好ましい。
【００４５】
本発明のインクジェット記録装置は、上記のごと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に示すごときそれらが一体になったものにも好適に用いられる。
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。
【００４６】
インク吸収体の材料としては、ポリウレタン、セルロースポリビニルアセテート又はポリオレフィン系樹脂を用いることが本発明にとって好ましい。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。
【００４７】
本発明の記録装置において、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、そのほか圧電素子を使用するピエゾ方式等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。
【００４８】
【実施例】
次に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の記載で部及び％とあるものは、特に断りの無い限り重量基準である。
カーボンブラック１
３０ｇの水に$H_3N^+C_6H_4N^+(CH_3)_3Cl^-\cdot I^-$が３．０８ｇ溶けた溶液中に、硝酸銀１．６９ｇを攪拌しながら加える。発生した沈殿物をろ過により除去し、ろ液を、水７０ｇに、比表面積が２３０$m^2$／ｇでＤＢＰＡ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、それから水１０ｇに０．８３ｇの亜硝ナトリウムが溶けた溶液を加える。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。



【００４９】

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攪拌する。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時間攪拌する。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、冷ま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によって得る。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（Ａｍｂｅｒｌｉｔｅ　ＩＲＡ４００－ＯＨ）を加える。攪拌後、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２００$m^2$／ｇ、ＤＢＰＡが１２２ｍｌ／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、それから、少量の水に亜硝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時間攪拌する。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。



【００５０】

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、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。分散機：サンドグラインダー（五十嵐機械製）、粉砕メディア：ジルコニウムビーズ１ｍｍ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。

【００５１】

顔料分散液２

テトラヒドロフラン３，９４３ｇ及びｐ－キシレン２．４ｇを機械攪拌機、温度計、窒素導入口、乾燥管導入口及び添加漏斗を備えた１２ｌのフラスコに投入した。次に、触媒、テトラブチルアンモニウム－クロロベンゾエート（アセトニトリル中１．０Ｍの溶液２．６ｍｌ）を添加した。次に、１－メトキシ－１－トリメチルシロキシ－２－メチルプロペン、２７４．１ｇ（１．５７Ｍ）を注入した。そして、メチルメタクリレート７８０ｇ（７．８Ｍ）及び２－ジメチルアミノエチルメタクリレート１，８４６ｇ（１１．７６Ｍ）を４５分間にわたって添加した。完了して１００分後にメチルメタクリレート１，５５６ｇ（１５．６Ｍ）を３０分間にわたって添加した。４００分後この溶液に乾燥メタノール５４６ｇを添加し、蒸留を開始した。全部で２，０２５ｇの溶剤を除去し、１－プロパノール、１，３３１ｇを蒸留終了後添加した。このブロックポリマーを、ポリマー溶液１０２．５ｇに８５％燐酸１７．２ｇを添加し、均質な溶液が得られるまで混合することによって中和した。その後、脱イオン水で約２５％になるまで希釈した。このブロックポリマ

ー４０ｇを黒色顔料ＦＷ－１８（Ｄｅｇｕｓｓａ製）２０ｇ及び脱イオン水１４０ｇと混合した。次に、この混合物をミニミル１００（Ｅｉｇｅｒ　Ｍａｃｈｉｎｅｒｙ製）に装入し、３，５００ＲＰＭにおいて１時間ミル処理し、１０％の顔料及び２：１の顔料：ブロックポリマー比（２／１）を有する顔料分散液２を得た。

【００５２】

実施例１～３及び比較例１～４

ブラックインク及びイエロー、マゼンタ、シアンのカラーインクを組み合わせて実施例１～３及び比較例１～４のインクセットを作製した。各々のインクは、下記に挙げる成分を用いた。作製方法としては、先ず、下記の成分を溶解した後、更に、実施例１～３及び比較例３～４のインクセット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（富士フィルム製）を用いて加圧ろ過し、その他のインクについてはポアサイズが０．２２μｍのミクロフィルター（富士フィルム製）を用いて加圧ろ過し、夫々のインクを調製した。

【００５３】

実施例１のインクセット

ブラックインク

・上記カーボンブラック１（カチオン性）　４部
・エチレングリコール　８部
・トリエチレングリコール　５部
・１，５－ペンタンジオール　６部
・水　７７部

【００５４】

イエローインク

・Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー２３（アニオン性）　３部
・グリセリン　５部
・ジエチレングリコール　５部
・尿素　７部
・エチレンオキサオイド－プロピレンオキサイド共重合体(商品名:ペポールＡＳ－０５３Ｘ、東邦化学工業製)　１部
・水　７９部

【００５５】

マゼンタインク

・Ｃ．Ｉ．アシッドレッド５２（アニオン性）　４部
・２－ピロリドン　７部
・トリエチレングリコールモノメチルエーテル　７部
・尿素　７部
・エチレンオキサオイド－プロピレンオキサイド共重合体(商品名:ペポールＡＳ－０５３Ｘ、東邦化学工業製)　１部
・水　７４部

【００５６】

シアンインク

・Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー１９９（アニオン性）　３部
・プロピレングリコール　８部
・１，２，６－ヘキサントリオール　７部
・尿素　６部
・エチレンオキサオイド－プロピレンオキサイド共重合体(商品名:ペポールＡＳ－０５３Ｘ、東邦化学工業製)　１部
・水　７５部

【００５７】

実施例２のインクセット

ブラックインク
・上記カーボンブラック１（カチオン性） ３部
・グリセリン ９部
・プロピレングリコール ５部
・エチレングリコール ５部
・イソプロピルアルコール ３部
・水 ７５部
【００５８】
イエローインク
・前記例示化合物１（アニオン性） ３部
・２－ピロリドン ８部
・ε－カプロラクタム ８部
・ヘキシレングリコール ５部
・アセチレノールＥＨ（川研ファインケミカル製） １部
・水 ７５部
【００５９】
マゼンタインク
・前記例示化合物１３（アニオン性） ２部
・トリエチレングリコール ６部
・スルホラン ５部
・ブチレングリコール ７部
・アセチレノールＥＨ（川研ファインケミカル製） １部
・水 ７９部
【００６０】
シアンインク
・前記例示化合物２１（アニオン性） ３部
・プロピレングリコール ９部
・エチレングリコール ７部
・２－ピロリドン ７部
・アセチレノールＥＨ（川研ファインケミカル製） １部
・水 ３３部
【００６１】
実施例３のインクセット
ブラックインク
・上記カーボンブラック２（カチオン性） ３部
・グリセリン ７部
・エチレングリコール ７部
・トリメチロールプロパン ８部
・イソプロピルアルコール ３部
・水 ７２．０部
【００６２】
イエローインク
・前記例示化合物７（アニオン性） ３部
・グリセリン ８部
・ジエチレングリコール ９部
・尿素 ６部
・アセチレノールＥＨ （川研ファインケミカル製） １部
・水 ７３部
【００６３】
マゼンタインク

・前記例示化合物１６（アニオン性）　３部
・グリセリン　６部
・プロピレングリコール　８部
・尿素　８部
・アセチレノールＥＨ（川研ファインケミカル製）　１部
・水　７４部

【００６４】

シアンインク

・前記例示化合物２３（アニオン性）　４部
・グリセリン　７部
・トリエチレングリコール　５部
・尿素　８部
・アセチレノールＥＨ（川研ファインケミカル製）　１部
・水　７５部

【００６５】

比較例１のインクセット

ブラックインク

・Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック１９５（アニオン性）　３部
・グリセリン　６部
・ジエチレングリコール　５部
・尿素　６部
・イソプロピルアルコール　３部
・水　７７部

【００６６】

イエローインク、マゼンタインク、シアンインクには、各々、実施例１で使用したと同様のアニオン性のカラーインクを使用した。

【００６７】

比較例２のインクセット

ブラックインク

・Ａｉｚｅｎ　Ｃａｔｈｉｌｉｏｎ　Ｂｌａｃｋ　ＳＨ（保土ヶ谷化学製）（カチオン性）　３部
・ジエチレングリコール　１０部
・エチルアルコール　５部
・トリエチレングリコール　５部
・水　７７部

【００６８】

イエローインク、マゼンタインク、シアンインクには、各々、実施例１で使用したと同様のアニオン性のカラーインクを使用した。

【００６９】

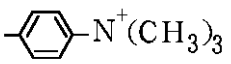
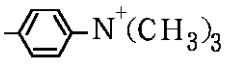
比較例３のインクセット

ブラックインク

・上記分散液１（アニオン性）　５０部
・グリセリン　９部
・エチレングリコール　９部
・エタノール　３部
・１Ｎ－ＨＣｌ　若干量
・水　２９部

先ず、上記した分散液、グリセリン、エチレングリコール、エタノールと水１５部とを混合した後、１Ｎ－ＨＣｌで溶液のｐＨを７～９に調整後、水を加え、全量を１００部とした。

【００７０】
イエローインク、マゼンタインク、シアンインクには、各々、実施例２で使用したと同様のアニオン性のカラーインクを使用した。
【００７１】
比較例４のインクセット
ブラックインク
・上記分散液２（カチオン性）　３５部
・Ｌｉｐｏｎｉｃ　ＥＧ－１（Ｌｉｐｏ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ製）　５部
・ジエチレングリコール　５部
・水　５５部
【００７２】
イエローインク、マゼンタインク、シアンインクには、各々、実施例３で使用したと同様のアニオン性のカラーインクを使用した。
【００７３】
上記で得られた本発明の実施例１～３、及び比較例１～４のインクセットの各インクを、ＢＣ－２１カートリッジ（キヤノン製）に充填し、インクジェットカートリッジを作製した。表１に、実施例１～３、及び比較例１～４のインクセットの組成をまとめて示した。
【００７４】
【表１】
表１：実施例及び比較例のインクセットの組成

| | ブラックインクの色材 | | | カラーインクの色材 |
|---|---|---|---|---|
| | 種類 | 表面の親水性基 | 極性 | 極性 |
| 実施例1 | 自己分散型カーボンブラック |  | カチオン性 | 全てアニオン性 |
| 実施例2 | 自己分散型カーボンブラック |  | カチオン性 | 全てアニオン性 |
| 実施例3 | 自己分散型カーボンブラック |  | カチオン性 | 全てアニオン性 |
| 比較例1 | C.I.ダイレクトブラック 195 | | アニオン性 | 全てアニオン性 |
| 比較例2 | Aizen Cathilion Black SH | | カチオン性 | 全てアニオン性 |
| 比較例3 | 高分子分散剤により分散された黒色顔料（FW－18） | | アニオン性 | 全てアニオン性 |
| 比較例4 | 高分子分散剤により分散されたカーボンブラック | | カチオン性 | 全てアニオン性 |

【００７５】
次に、上記の実施例１～３及び比較例１～４で得られたインクジェットカートリッジを、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ＢＪＣ－４０００（キヤノン製）に各々搭載して印字試験を行い、以下の（１）～（４）についての評価を行った。このようにして得られた結果を表１に示す。
（１）　ブラックインクの耐光性

（２）　４色のインクの耐水性
（３）　ブラックインクとカラーインクとの間のブリーディング
（４）　ブラックインクの長期吐出安定性
上記（１）～（３）の評価試験には、キヤノン製コピー用紙：ＰＢ　ＰＡＰＥＲと、ゼロックス製：４０２４ＰＡＰＥＲの普通紙２紙を用い、（４）の評価試験には、キヤノン製コピー用紙：ＰＢ　ＰＡＰＥＲを使用した。
【００７６】
評価方法及び評価基準
（１）ブラックインクの耐光性
上記の普通紙２紙にブラックインクでベタ画像を印字し、その反射濃度を反射濃度計マクベスＲＤ９１５（マクベス社製）にて測定した。次いで、ブラックインクのベタ画像に、ｘｅｎｏｎ　ｆａｄｅ－ｏｍｅｔｅｒ　（ＡＴＬＡＳ社製）で１００時間、３．９ｋＷの光を照射し続けた後、ベタ画像の反射濃度を再度測定した。そして、下記式から印字物濃度の残存率を求め、耐光性の評価を下記の評価基準で行った。
残存率（％）＝(１００時間照射後の印字濃度)／(初期の印字濃度)×１００
○：残存率が９５％以上
△：残存率が８０％以上９５％未満
×：残存率が８０％未満
【００７７】
（２）４色のインクの耐水性
上記の普通紙２紙に、各インクセットを構成している各々の色のインクで英数文字を印字し、印字１時間後に、紙を４５度の角度に傾けて０．７５ｍｌの水道水をピペッターで紙の上部からたらし、英数文字の上を水が流れるようにした。その時の英数文字の様子を目視にて観察して耐水性の評価を行った。評価基準は以下の通りとした。
◎：水道水が流れ落ちていった部分に、全く字汚れ、滲み等が見られない。
○：水道水が流れ落ちていった部分に、僅かに字汚れ、滲みが見られるが問題はない。
△：水道水が流れ落ちていった部分に、若干の字汚れ、滲み等が見られる。
×：水道水が流れ落ちていった部分の字汚れ、滲みがひどい。
【００７８】
（３）　ブラックインクとカラーインクとの間のブリーディング
上記の普通紙２紙に各インクセット中のブラックインクでベタ部を印字し、その直後にそれと隣接するようにイエロー、又はマゼンタ、又はシアンインクで各色のインクのベタ部を印字した。得られたベタ印字の境界部分を目視にて観察して、ブラックインクとカラーインクとの間のブリーディングの評価を行った。評価基準は以下の通りとした。
◎：全ての境界部でブリーディングが認められない。
○：僅かにブリーディングが見られるが、あまり気にならない。
△：若干のブリーディングが見られる。
×：殆ど全ての境界部でブリーディングがひどい。
【００７９】
（４）　ブラックインクの長期吐出安定性
各インクセット中のブラックインクを、２５℃において、１００時間の連続印字試験を行い、印字の乱れ、欠け、不吐出等の有無を観察し、長期の吐出安定性の評価を行った。評価基準は以下の通りとした。
○：１００時間の試験中に印字の乱れ、欠け、不吐出が全くない。
×：１００時間の試験が完了する前に、印字の乱れが発生し、更に一部のノズルが不吐出となった。
【００８０】
【表２】
表２：評価結果

| | | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| BKインクの耐光性 | | | ○ | ○ | ○ | △ | × | ○ | ○ |
| インクセットを構成する各インクの耐水性 | PB紙 | BK | ◎ | ◎ | ◎ | △ | × | ◎ | ◎ |
| | | Y | △ | ◎ | ◎ | △ | △ | ◎ | ◎ |
| | | M | × | △ | △ | × | × | △ | △ |
| | | C | × | ○ | ○ | × | × | ○ | ○ |
| | XX紙 | BK | ◎ | ◎ | ◎ | △ | × | ◎ | ◎ |
| | | Y | △ | ◎ | ◎ | △ | △ | ◎ | ◎ |
| | | M | × | △ | △ | × | × | △ | △ |
| | | C | × | ○ | ○ | × | × | ○ | ○ |
| BKインクとカラーインクの間のブリーディング | | PB紙 | △ | △ | △ | × | △ | × | △ |
| | | XX紙 | ○ | ○ | ○ | × | ○ | × | ○ |
| BKインクの吐出安定性 | | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × |

但し、表中のＰＢ紙は、キヤノン製コピー用紙：ＰＢ　ＰＡＰＥＲを表わし、ＸＸ紙は、ゼロックス製：４０２４ＰＡＰＥＲを表わす。

【００８１】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、印字濃度が高い優れた耐水性、耐光性を有する印字品位が良好なブラックインク画像が得られる、インクの長期保存安定性、ヘッド部のフェイス面に対する濡れ性、目詰まり性、発一性、印字耐久性等のインク特性に優れたブラックインクを有し、更に、カラー画像を形成した場合に、このブラックインクと他の色のインクとの間のブリーディングが有効に防止されたインクジェット記録用インクセットが提供される為、良好な印字品位を有する耐水性、耐光性に優れたカラー画像が得られる。

【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】記録ユニットの一例を示す斜視図である。

【符号の説明】

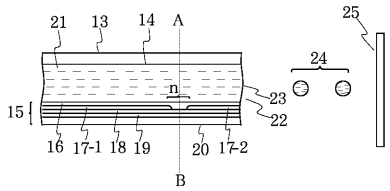
１３：ヘッド

１４：インク溝

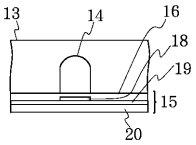
１５：発熱ヘッド

１６：保護膜
１７：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（微細孔）
２３：メニスカス
２４：インク小滴
２５：被記録材
２６：マルチ溝
２７：ガラス板
２８：発熱ヘッド
４０：インク袋
４２：栓
４４：インク吸収体
４５：インクカートリッジ
５１：給紙部
５２：紙送りローラー
５３：排紙ローラー
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
６７：ガイド軸
６８：モーター
６９：ベルト
７０：記録ユニット
７１：ヘッド部
７２：大気連通口

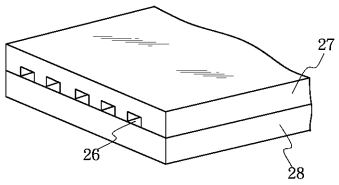
【図１】



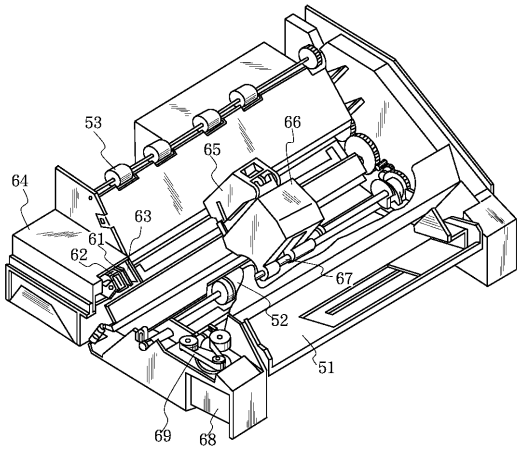

【図２】



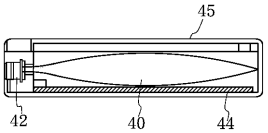

【図３】



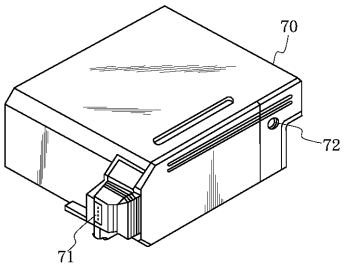

【図４】




【図５】




【図６】



フロントページの続き

(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
(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　服部　能史
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０６－１００８１１（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１３６３１１（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１８３０４６（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１２０９５０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09D 11/00