

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4817540号  
(P4817540)

(45) 発行日 平成23年11月16日 (2011.11.16)

(24) 登録日 平成23年9月9日 (2011.9.9)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C09D</b>	<b>11/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C09D</b> 11/00
<b>B41J</b>	<b>2/01</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B41J</b> 3/04 1 O 1 Y
<b>B41M</b>	<b>5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B41M</b> 5/00 E

請求項の数 17 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2001-188701 (P2001-188701)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成13年6月21日 (2001.6.21)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2002-88288 (P2002-88288A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成14年3月27日 (2002.3.27)	(74) 代理人	100123788
審査請求日	平成20年6月23日 (2008.6.23)		弁理士 宮崎 昭夫
(31) 優先権主張番号	特願2000-187019 (P2000-187019)	(74) 代理人	100127454
(32) 優先日	平成12年6月21日 (2000.6.21)		弁理士 緒方 雅昭
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100106297
			弁理士 伊藤 克博
		(74) 代理人	100106138
			弁理士 石橋 政幸
		(72) 発明者	小坂橋 規文
			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】 インクセット、該インクセットを用いたインクジェットプリント方法、記録ユニット、インクカートリッジ及びインクジェットプリント装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

それぞれが水性媒体と色材を含む第1のインク、第2のインク及び第3のインクを含むインクセットであって、

該第1のインクは、該色材としてアニオン性染料を含み、

該第2のインクは、該色材としてアニオン性染料を含み、且つ該第1のインクと比較して色材濃度が低く、

該第3のインクは、第1の顔料と、第2の顔料と、該第2の顔料を分散させるための高分子分散剤とを含み、該第1の顔料及び該第2の顔料がともに分散状態で該第3のインク中に含まれ、

該第1の顔料が少なくとも1つのアニオン性の基が直接もしくは他の原子団を介して該第1の顔料の表面に結合されている自己分散型の顔料であり、

該第2の顔料が高分子分散剤によって該水性媒体に分散させることのできる顔料であり、

該高分子分散剤がアニオン性の高分子分散剤及びノニオン性の高分子分散剤の少なくとも一方であり、

且つ、該第2のインクは、該第3のインクとプリント媒体上で液体状態で接した時に、該第3のインク中の該第1の顔料及び該第2の顔料の少なくとも一方の分散安定性を不安定化させる物質を更に含み、

該第1の顔料及び該第2の顔料の少なくとも一方の分散安定性を不安定化させる物質が

多価金属イオンあるいはその塩であることを特徴とするインクセット。

【請求項 2】

前記アニオン性の基が、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-PO_3HM$ 及び $-PO_3M_2$ の中から選択される少なくとも1つである請求項 1 に記載のインクセット

(但し、Mはそれぞれ独立して、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、あるいは有機アンモニウムを表す)。

【請求項 3】

前記他の原子団が、炭素数 1 ~ 12 のアルキレン基、置換基を有しても良いフェニレン基および置換基を有しても良いナフチレン基から選択される請求項 1 または 2 に記載のインクセット。

10

【請求項 4】

前記第 2 の顔料がその表面に高分子分散剤を吸着することにより分散されている請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のインクセット。

【請求項 5】

該第 3 のインクがブラックインクである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のインクセット。

【請求項 6】

該第 3 のインク中の該第 1 の顔料と第 2 の顔料の質量比率が  $4 / 6 \sim 9 / 1$  の範囲である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のインクセット。

20

【請求項 7】

該第 3 のインク中に該第 1 の顔料を該第 2 の顔料よりも多く含む請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のインクセット。

【請求項 8】

該第 1 の顔料及び該第 2 の顔料の少なくとも一方はカーボンブラックである請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のインクセット。

【請求項 9】

該第 3 のインクが更に染料を含んでいる請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のインクセット。

【請求項 10】

該インク類が、インクジェット記録に用いられるものである請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のインクセット。

30

【請求項 11】

(1) 水性媒体と色材としてのアニオン性染料を含む第 1 のインクをインクジェット法を用いてプリント媒体上に付着させる第一の工程、

(2) 水性媒体と色材としてのアニオン性染料を含み、且つ該第 1 のインクと比較して色材濃度が低い第 2 のインクをインクジェット法を用いてプリント媒体上に付着させる第二の工程、及び

(3) 水性媒体中に、第 1 の顔料と、第 2 の顔料と、該第 2 の顔料を分散させるための高分子分散剤とを含み、該第 1 の顔料及び該第 2 の顔料をともに分散状態で含み、該第 1 の顔料が少なくとも1つのアニオン性の基が直接もしくは他の原子団を介して該第 1 の顔料の表面に結合されている自己分散型の顔料であり、該第 2 の顔料が高分子分散剤によって該水性媒体に分散させることのできる顔料であり、該高分子分散剤がアニオン性の高分子分散剤及びノニオン性の高分子分散剤の少なくとも一方である第 3 のインクをインクジェット法を用いてプリント媒体上に付着させる第三の工程、  
を含み、

40

該第 2 のインクは、該第 3 のインクとプリント媒体上で液体状態で接した時に、該第 3 のインク中の該第 1 の顔料及び該第 2 の顔料の少なくとも一方の分散安定性を不安定化させる物質を更に含み、該第 3 のインク中の該第 1 の顔料及び該第 2 の顔料の少なくとも一方の分散安定性を不安定化させる物質が多価金属イオンあるいはその塩であり、且つ

50

該第２の工程は、該第３の工程に引き続いて、もしくは実質的に同時に該プリント媒体上で該第２のインクと該第３のインクとが液体状態で接するように行うことを特徴とするインクジェットプリント方法。

【請求項１２】

（１）水性媒体と色材としてのアニオン性染料を含む第１のインクをインクジェット法を用いてプリント媒体上に付着させる第一の工程、

（２）水性媒体と色材としてのアニオン性染料を含み、且つ該第１のインクと比較して色材濃度が低い第２のインクをインクジェット法を用いてプリント媒体上に付着させる第二の工程、及び

（３）水性媒体中に、第１の顔料と、第２の顔料と、該第２の顔料を分散させるための高分子分散剤とを含み、該第１の顔料及び該第２の顔料をともに分散状態で含み、該第１の顔料が少なくとも１つのアニオン性の基が直接もしくは他の原子団を介して該第１の顔料の表面に結合されている自己分散型の顔料であり、該第２の顔料が高分子分散剤によって該水性媒体に分散させることのできる顔料であり、該高分子分散剤がアニオン性の高分子分散剤及びノニオン性の高分子分散剤の少なくとも一方である第３のインクをインクジェット法を用いてプリント媒体上に付着させる第三の工程、  
を含み、

該第２のインクは、該第３のインクとプリント媒体上で液体状態で接した時に、該第３のインク中の該第１の顔料及び該第２の顔料の少なくとも一方の分散安定性を不安定化させる物質を更に含み、該第３のインク中の該第１の顔料及び該第２の顔料の少なくとも一方の分散安定性を不安定化させる物質が多価金属イオンあるいはその塩であり、且つ

該第３の工程は、該第２の工程に引き続いて、該プリント媒体上で該第２のインクと該第３のインクとが液体状態で接するように行うことを特徴とするインクジェットプリント方法。

【請求項１３】

該第３のインクがブラックインクである請求項１１または１２に記載のインクジェットプリント方法。

【請求項１４】

該第２のインクと該第３のインクとが液体状態で接する領域が、該第３のインクによって形成される黒色画像とカラー画像との境界領域である請求項１１～１３のいずれかに記載のインクジェットプリント方法。

【請求項１５】

請求項１０に記載のインクセットを構成している各インクを収容したインク収容部及び該インクを吐出させる為のヘッド部を備えていることを特徴とする記録ユニット。

【請求項１６】

請求項１０に記載のインクセットを構成している各インクを収容したインク収容部を備えていることを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項１７】

請求項１０に記載のインクセットを構成する各インクをそれぞれ収容したインク収容部と、これらの各インクを個別にインクジェットプリント方法によって吐出させる記録ヘッドと、を備えていることを特徴とするインクジェットプリント装置。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明はインクセット、インクジェットプリント方法、記録ユニット、インクカートリッジおよびインクジェットプリント装置に関する。

【０００２】

【従来の技術】

インクジェットプリンタ等の普及に伴ない、これら装置における一傾向として、より高品位のプリントを行うことが求められつつある。このプリント品位を決定づける主要な要因

10

20

30

40

50

の一つとしてプリント媒体上でインクドットもしくはこのインクドットの集合として実現される光学濃度（以下、単に「OD」ともいう）があることは良く知られたことである。例えば、黒文字等のキャラクタをプリントする場合、一般に、ブラックインクによりプリント媒体上に形成されるドットのODが高い程プリントされた文字はプリント媒体の地の色に対してより高いコントラストを呈しプリント品位は向上する。また、他の色の場合、例えばシアン、マゼンタ、イエローによるドットの場合にも、これらのODが高い程、その画像はより鮮明なものとなる。

【0003】

インクによりプリント媒体上に形成されるドットのODを左右する要因の一つは、プリント媒体中に浸透せずその表面に残るインク色材の量である。この点から、プリントヘッドの吐出量自体を増大させるものは知られているが、より簡易な方法として、例えばプリントヘッドの走査を複数回行い、これにより同一箇所にも複数回のインク吐出を行ってプリント媒体に付与されるインク量を増大させることが広く行われている。

【0004】

色材をプリント媒体表面に多く残留させる他の方法として、色材を不溶化させる処理液をインクとともにプリント媒体に付与し、これにより、インクの色材をプリント媒体表面に多く残し濃度を向上させる方法も提供されつつある。

【0005】

この観点から本出願人は、特開平8-281930号公報に記載のプリント装置およびプリント方法を提案している。ここでは、ブラックをプリントする領域では、この領域に対しブラックインクを吐出するとともに、所定の画素パターンで処理液を吐出することが行われている。しかもこの処理液は、ブラックインクのアニオン性に対し極性の異なるカチオン性としたシアンインクが兼ねるものであり、これにより、ブラックインクの色材を不溶化する上述した濃度増大の効果を得ることができる。さらには、他の色を同時にパターン化して印字することで色調のずれを防止しつつ濃度増大を図っている。

【0006】

なお、上述の公報に記載される発明は、以上の濃度増大によるプリント品位の向上に加え、処理液専用のプリントヘッドを必要とせず、簡易な構成により処理液による耐水性向上、フェザリングおよびブリードの防止等の効果を得ることができるものである。

【0007】

同様の技術として、ヨーロッパ特許出願にかかる公報EP A1 831135において開示されたものも知られている。ここでは、マゼンタやシアンのカラーインクについてより低濃度の淡カラーインクをブラックインクと重ねてプリントし、これらの淡カラーインク中の成分を用いてブラックインクを不溶化することが開示されている。

【0008】

一方、一般に、吐出特性、定着性等のプリント特性やプリント画像のにじみや光学反射濃度、発色性等のプリント品位などの観点から用いるインクが選択される。ところで、インクは、その含有する色材により、染料インクと顔料インクの二種類に大別されることは広く知られたところである。

【0009】

このうち顔料インクは、染料インクに比べて耐水性、耐光性に優れ、また、鮮明な文字品位を可能とする等の利点を有している。その一方で、顔料インクは染料インクと比較してプリント媒体への定着に時間がかかったり、定着後の画像の耐擦過性も十分でない場合があり、また、1吐出動作によってノズルから吐出されるインクによってプリント媒体上に形成されるインクドットのサイズが小さくなる傾向が見られる。即ち、顔料インクに含まれる顔料は、通常、主に、高分子分散剤の電気的反発力等を利用して、顔料粒子の凝集をもたらす顔料粒子間に作用する分子間力に打ち勝たせてインク中に安定に分散させているものである。従って、インク中には顔料の量に応じて高分子分散剤を添加することが好ましい。また、自己分散型の顔料を用いたインクについても提案されている。

【0010】

一方、インクジェットプリント技術において、印字品位や画像品位のより一層の向上（例えばプリント媒体上の画像の耐水性や光学濃度（OD）の向上等）を目的としてインク及び該インクと反応する処理液とを、プリント媒体上で該インクと該処理液とが反応するように該プリント媒体上に付与する方法がこれまでに提案され、また、実用化されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、顔料インクの優れた特性を活かしつつ、顔料インク特有の課題を解決すべく、研究を行った結果、以下のような知見を得た。

【0012】

顔料が高分子分散剤によって分散されている、顔料インクを普通紙上にインクジェット記録法を用いて印字すると、水分等のインクの溶媒の紙への浸透、及び空気中への蒸発により顔料同士が凝集する。この際、紙上でのインクの挙動としては、インク中に含まれる高分子分散剤の量が多い程、インクの凝集力が強くなる。その為に、高分子分散剤の含有量が多いインクによって得られるインクドット径は、該含有量が少ないインクによって得られるインクドット径よりも小さくなり、また、紙に衝突した際の歪んだ形状に近いままのドット形状となる。よって画像を形成するのに十分な記録濃度を有し、かつ白すじ等の発生がないような記録に必要なドット径のインクドットを得る為には、インクジェットヘッドからのインクの吐出体積を増加させる必要がある。しかし、このような調整を行っても、高分子分散剤が吸着した顔料粒子の凝集力が強いことによる紙中への浸透性の低下と相まって、インクのプリント媒体への定着の遅延を招き、或いは記録画像の耐擦過性を低下させることがあった。

【0013】

また、ドット径の拡大、および定着性の向上を図る為にインクのプリント媒体への浸透性の向上を目的としてインクに浸透剤を含有させることも考えた。しかしこれはドット形状の劣化（いわゆるフェザリング等のドット周囲形状の劣化）、紙の裏面へのインクの浸透（いわゆる裏抜け）等の高品位な記録画像を目指すうえでは好ましくない現象を併発する場合がある。また、色材がプリント媒体内部に浸透してしまう為、ドット径は比較的大きくなくてもインクドットのODはあまり高くない場合が多い。

【0014】

一方、自己分散型の顔料を用いたインクでは前記した分散剤によって分散させられた顔料を含むインクに比べて紙上での顔料の凝集力が弱い為か、ドット径の拡大を図ることができないが、高画質画像を得るにはまだ十分ではない。

【0015】

そこで、本発明者らは、この様に記録画像の品位を左右する様々な要素、例えばインクの定着性、インクドット径の拡大、インクドット内での濃度の均一性、インクドット自体の高い光学濃度等を高いレベルで満たすようなプリント方法として、顔料インク単独の場合と、顔料インクと、該顔料インクの顔料分散性を記録時に破壊するような該顔料インクとの反応性を有する処理液とを併用した場合におけるインクジェット記録技術について研究を精力的な検討を行なった。その検討の一環として、処理液をプリント媒体表面に付与する前後に顔料インクを該プリント媒体上の該処理液と液体状態で混合される様に付与する記録プロセスを実施した。

【0016】

ところが、その結果として得られた画像は、その品質に関して満足できない場合があり、顔料インク単独で形成した画像よりも寧ろ品位が低下する場合さえ観察された。具体的には、例えば顔料インクとして高分子分散剤によって水性媒体中に分散させた顔料を含む顔料インクと該顔料インクと反応する処理液との組み合わせでは、インクドットのエリアファクターが小さいことに起因する光学濃度（OD）の低下が認められる場合があった。このような現象の生じる理由は明らかでないが、インク中の顔料のプリント媒体上での凝集が処理液によって大幅に促進された為ではないかと考えられる。

【0017】

そのため顔料インクの打ち込み量を増やすことでエリアファクターを大きくし、ODの向上を図ることができるが、この場合、定着性が劣ることが認められることがある。また、顔料インクとして自己分散型の顔料を含む顔料インクと該顔料インクと反応するような処理液との組み合わせによって得られるプリント媒体上のドットの辺縁部分には、所謂「しみ出し」もしくは「もや」と呼ばれる現象が生じ、明確なドットが得られないことがあった。

【0018】

図1はこの「しみ出し」や「もや」が生じたドットの平面模式図であり、中心の顔料インク8と処理液6との反応部の周囲に、「しみ出し」による「もや」部7が観察される。

【0019】

図2は、この現象の発生メカニズムを推定的に説明する図である。処理液Sがプリント媒体P（特に普通紙等）に付与された後に、該処理液Sが付与された位置に自己分散型顔料を含み、高分子分散剤を含まない顔料インクIpが重ねて付与されると、反応物（2）の生成が始まる（図2（b）参照）。そして、この反応が進行すると共に、同図（c）に示すように反応物によるほぼ円形状のドットから放射状の「しみ出し」を生じ、ドット全体ではその周囲に「もや」がかかったような状態となる。このような「しみ出し」もしくは「もや」は、外見上は、周知のフェザリングと同様に認識される為プリント品位を劣下させるものである。

【0020】

上述した「しみ出し」もしくは「もや」は、化学的あるいはミクロ的には次のような現象であると推察している。分散剤無し顔料インクは、その処理液との反応において反応速度が比較的大きく、このため分散していた顔料は、瞬時に分散破壊を生じ、反応物のクラスターを生成するが、これとともに微細な粒子状の反応物をも生じさせる。そして、この粒子状の反応物は図2（c）に示す処理液のプリント媒体への浸透先端SPの拡大に伴って流れ出すため、その結果として上述の「しみ出し」や「もや」が現われるものと考えられる。

【0021】

この様に、顔料インクと処理液とを単純に組み合わせただけでは、本発明者らが予測することのできない事象が生じ、高品位なインクジェット記録画像を得ることが難しい場合があった。そして処理液を用いたインクジェット記録技術を利用して、顔料インクの利点を活かしつつ、顔料インクの欠点を改善するという所期の目的の達成の為には更なる技術開発が必要であることを本発明者らは認識した。

【0022】

また、インクジェットプリンタのビジネス分野への展開を考慮したときに、印字速度のより一層の向上が要求されてくるようになると考えられる。このような高速プリンタに於ける大きな課題の一つが、インクの記録媒体への定着性である。定着性が悪い場合、先に排出された印刷済の記録媒体表面に、後続の記録媒体が積層される過程において、先の記録媒体表面の印字を汚損したり、あるいは後続の記録媒体の裏面に、先の排出された記録媒体のインクが付着する等の事態が生じ、印字品位の低下や印刷物の美観を損ないかねない。一方、インクジェット法によるカラー画像に対する高画質化への要求もまた極めて高度化しつつある。

【0023】

本発明は上記したような新たな技術的知見に鑑みなされたものであり、顔料インクと処理液を用いたインクジェット記録技術を利用して、より高品質なカラープリントを得る為のインクセットを提供することにある。

【0024】

また、本発明は、プリント物の品位を損なうことなしに、インクの記録媒体への高速定着を可能とするカラーインクジェットプリント方法及びその装置を提供することにある。

【0025】

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様にかかるインクセットは、それぞれが水性媒体と色材を含む第1のインク、第2のインク及び第3のインクを含むインクセットであって、

該第1のインクは、色材としてアニオン性染料を含み、

該第2のインクは、色材としてアニオン性染料を含み、且つ該第1のインクと比較して色材濃度が低く、

該第3のインクは、第1の顔料と第2の顔料と、該第2の顔料を分散させるための高分子分散剤とを含み、該第1の顔料及び該第2の顔料がともに分散状態で該インク中に含まれ、

該第1の顔料が少なくとも1つのアニオン性の基が直接もしくは他の原子団を介して該第1の顔料の表面に結合されている自己分散型の顔料であり、

該第2の顔料が高分子分散剤によって該水性媒体に分散させることのできる顔料であり、

該高分子分散剤がアニオン性の高分子分散剤及びノニオン性の高分子分散剤の少なくとも一方であり、且つ、該第2のインクは、該第3のインクとプリント媒体上で液体状態で接した時に、該第3のインク中の該第1の顔料及び該第2の顔料の少なくとも一方の分散安定性を不安定化させる物質を更に含み、該第1の顔料及び該第2の顔料の少なくとも一方の分散安定性を不安定化させる物質が多価金属イオンあるいはその塩であることを特徴とするものである。

【0026】

また上記の目的を達成することのできる本発明の一実施態様にかかるカラーインクジェット記録方法は、

(1) 水性媒体と色材としてのアニオン性染料を含む第1のインクをインクジェット法を用いてプリント媒体上に付着させる第一の工程、

(2) 水性媒体と色材としてのアニオン性染料を含み、且つ該第1のインクと比較して色材濃度が低い第2のインクをインクジェット法を用いてプリント媒体上に付着させる第二の工程；及び

(3) 水性媒体中に、第1の顔料と、第2の顔料と、該第2の顔料を分散させるための高分子分散剤とを含み、該第1の顔料及び該第2の顔料をとともに分散状態で含み、

該第1の顔料が少なくとも1つのアニオン性の基が直接もしくは他の原子団を介して該第1の顔料の表面に結合されている自己分散型の顔料であり、

該第2の顔料が高分子分散剤によって該水性媒体に分散させることのできる顔料であり、

該高分子分散剤がアニオン性の高分子分散剤及びノニオン性の高分子分散剤の少なくとも一方である第3のインクをインクジェット法を用いてプリント媒体上に付着させる第三の工程、

を含み、

該第2のインクは、該第3のインクとプリント媒体上で液体状態で接した時に、該第3のインク中の該第1の顔料及び該第2の顔料の少なくとも一方の分散安定性を不安定化させる物質を更に含み、該第3のインク中の該第1の顔料及び該第2の顔料の少なくとも一方の分散安定性を不安定化させる物質が多価金属イオンあるいはその塩であり、且つ

該第2の工程は、該第3の工程に引き続いて、もしくは実質的に同時に該プリント媒体上で該第2のインクと該第3のインクとが液体状態で接するように行うことを特徴とするものである。

【0027】

そして上記の態様にかかる発明によれば、非常にODが高く、エッジシャープネスが良好であり、より高品位な画像を得ることができ、且つ耐擦過性、定着性の向上などの種々のメリットを得られるものである。なお第1の顔料と第2の顔料を含む第3のインクの付与に引き続く、あるいは実質的に同時に該第1の顔料及び該第2の顔料の少なくとも一方の分散安定性を不安定化させる物質を含む第2のインクの付与がかかる効果をもたらす理由

は明らかでない。しかし本発明をめぐる複数の実験によって、以下のような事実を本発明者は確認している。即ち、該第 1 と第 2 の顔料とを含む第 3 のインクをプリント媒体に付与すると図 3 ( a ) に示したようにプリント媒体 P の表面にインクが所定の広がりを持ったドットが形成される。そしてこのインクドットのサイズ ( 径 :  $d_1$  ) は、図 3 ( b ) に示す従来の顔料インク ( 高分子分散剤によって顔料を分散させたインクや自己分散型顔料を含むインク ) のサイズ ( 径 :  $d_2$  ) と比較して大きい (  $d_1 > d_2$  ) 。

#### 【 0 0 2 8 】

このような現象が観察される理由は明らかでないが、以下のようなメカニズムによるものと推察される。即ち高分子分散剤が吸着した第 2 の顔料と第 1 の顔料とはインク中においては電氣的に反発し、少なくとも高分子分散型顔料のみのインクに比べて顔料の凝集力が弱くなっている。このようなインクが紙面に印字されると、第 2 の顔料には高分子分散剤が吸着しているため、インク中の色材は紙の厚み方向には浸透し難い。一方紙面 ( 横 ) 方向に対しては、第 2 の顔料と高分子分散剤とを含むインクの場合はインクの溶媒の紙への浸透、蒸発による水分の減少とともに急激に高分子同士が絡み合っており、あるいは高分子が顔料間に架橋することによって、顔料が強く凝集してしまうのに対し、本態様のインクは第 1 の顔料が混在していることによって上記高分子の絡み合い、または架橋を防止あるいは抑制し、また第 1 の顔料と高分子分散剤との反発によってインク中の顔料同士の強力な分子間力が緩和され、その結果としてインクが紙面の横方向に拡散しやすくなっており、しかもその拡散は緩和されているものの顔料同士の凝集力の影響を受けているために無秩序な拡散とはなっていないものと考えられる。

#### 【 0 0 2 9 】

そしてこのようにプリント媒体面上に均一に広く拡散したインクドットに該第 1 の顔料及び該第 2 の顔料の少なくとも一方の分散安定性を不安定化させる物質を含む第 2 のインクが付与されると ( 図 2 ( b ) および ( c ) 参照 ) 、該第 3 のインクと該第 2 のインクとの界面で反応が生じることになるが、先に述べたようにインクドットが広く拡散しているため第 2 のインクと第 3 のインクとの反応領域も従来のインクの場合と比較して広く、しかもインクドットが大きく広がっていることからインクドットの厚み (  $t_1$  ) も従来のインクドットのプリント媒体表面における厚み (  $t_2$  ) と比較して薄く、第 2 のインクとの反応もごく短時間で終了するものと考えられる。これにより本態様においては定着時間の短縮や定着性の向上、さらにはインクドットのエッジシャープネスの向上がもたらされるものと推測される。そしてかかるメカニズムから、本態様の奏する効果は、第 3 のインクが第 2 のインクよりも先、もしくは実質的に同時にプリント媒体に付与される系に特有のものであることが理解されよう。

#### 【 0 0 3 0 】

また本態様において第 2 のインクをプリント媒体に対して浸透性に優れたものとした場合、定着性やインクドットのエッジシャープネスはより一層優れたものとなる。これはプリント媒体表面において第 3 のインクと第 2 のインクとが反応しつつ、第 2 のインクの浸透力により、プリント媒体に対する水を含む溶媒の浸透性が向上するためと考えられる。一般に色材をプリント媒体中に浸透させた場合には光学濃度の低下を伴うことが多いが、本態様のように第 2 のインクの付与に先立って第 3 のインクを付与する場合には OD の低下をもたらすほどには顔料がプリント媒体中に浸透することは殆どない。むしろ第 2 のインクとの反応によって色材はプリント媒体の表面とその近傍にとどまりやすくなり、その結果、OD は第 2 のインクを用いない場合と比較してもより向上するとの知見も得られている。

#### 【 0 0 3 1 】

また上記の目的を達成することのできるインクジェットプリント方法の他の一実施態様は、

( 1 ) 水性媒体と色材としてのアニオン性染料を含む第 1 のインクをインクジェット法を用いてプリント媒体上に付着させる第一の工程、

( 2 ) 水性媒体と色材としてのアニオン性染料を含み、且つ該第 1 のインクと比較して



色材濃度が低い第2のインクをインクジェット法を用いてプリント媒体上に付着させる第2の工程；及び

(3) 水性媒体中に、第1の顔料と第2の顔料と、該第2の顔料を分散させるための高分子分散剤とを含み、該第1の顔料及び該第2の顔料をともに分散状態で含み、

該第1の顔料が少なくとも1つのアニオン性の基が直接もしくは他の原子団を介して該第1の顔料の表面に結合されている自己分散型の顔料であり、

該第2の顔料が高分子分散剤によって該水性媒体に分散させることのできる顔料であり、

該高分子分散剤がアニオン性の高分子分散剤及びノニオン性の高分子分散剤の少なくとも一方である第3のインクをインクジェット法を用いてプリント媒体上に付着させる第3の工程、  
を含み、

該第2のインクは、該第3のインクとプリント媒体上で液体状態で接した時に、該第3のインク中の該第1の顔料及び該第2の顔料の少なくとも一方の分散安定性を不安定化させる物質を更に含み、該第3のインク中の該第1の顔料及び該第2の顔料の少なくとも一方の分散安定性を不安定化させる物質が多価金属イオンあるいはその塩であり、且つ 該第3の工程は、該第2の工程に引き続いて、該プリント媒体上で該第2のインクと該第3のインクとが液体状態で接するように行うことを特徴とするものである。

#### 【0032】

上記した様な本発明にかかる態様によれば、ODが非常に高く、「もや」が緩和された、より高品位な画像を得ることが出来、且つ耐擦過性、定着性の向上等の種々のメリットを得られるものである。この実施態様によってこのような効果を得られる理由は明らかでないが、本発明をめぐる数々の実験によって以下のような事実を本発明者らは確認している。即ち、該第1の顔料及び該第2の顔料の少なくとも一方の分散安定性を不安定化させる物質を更に含む第2のインクをプリント媒体に付与した後に、第2のインクを付与した部分に、第3のインクを両者が液体状態で重なる様に、あるいは接する様に付与すると、インクドットは第2のインクを付与した部分に比較的大きく拡がり、大きな径を有するインクドットとなる。該第3のインク中の該第1及び第2の顔料が、該第1の顔料及び該第2の顔料の少なくとも一方の分散安定性を不安定化させる物質を含む第2のインクと共存することによって、第2のインクと第3のインク中の第1の顔料および第2の顔料の少なくとも一方の凝集が緩和されていると推察される。

#### 【0033】

該第1の顔料及び該第2の顔料の少なくとも一方の分散安定性を不安定化させる物質を含む第2のインクと該物質によって分散安定性を不安定化させられた第3のインク中の1つの顔料との強い反応による凝集作用が、第3のインク中の他の顔料と該第2のインクとの相対的に弱い反応によって緩和され、更に、反応液中の第2の顔料同士の強力な分子間力が第1の顔料の存在によって緩和され、その結果としてインクが紙面の横方向に拡散しやすくなっていると考えられる。

#### 【0034】

また、第1の顔料のほうが第2の顔料よりも強く凝集する傾向にあるため、第2のインクに該第2の顔料の分散安定性を不安定化させる物質が含まれる場合には第2のインクと第1の顔料との反応時には「もや」はあまり観察されなく、その結果、ドット径が大きくなるにもかかわらず、エッジシャープネスが良好となると考えられる。

#### 【0035】

また、上記した様に少ないインク量でも大きなドット径を形成でき、また、第1の顔料の使用に伴って、第3のインク中に添加する高分子分散剤を少なくできることとあいまって、定着性はより一層良好なものとなる。

#### 【0036】

また、本態様において、第2のインクをプリント媒体に対する浸透性にすぐれたものとした場合、定着性やドット径はより一層優れたものとなる。これはプリント媒体に対して第

10

20

30

40

50

2のインクが速やかに浸透或いは拡散することで、プリント媒体の表面に一種のインク受容層を形成する。このインク受容層によって、第2のインクに引きつづき付与された第3のインクは反応しながら、速やかに該インクをプリント媒体中に浸透、拡散する。その結果、大きなドットが速やかに形成される。

【0037】

更に、本態様において、該第1の顔料及び該第2の顔料の少なくとも一方の分散安定性を不安定化させる物質の濃度、および付与量を最適化した第2のインクを用いることは、より一層の高画質化を図る上で好ましいものである。該第1の顔料及び該第2の顔料の少なくとも一方の分散安定性を不安定化させる物質の濃度は、第3のインク中の顔料濃度の1/3程度あれば十分ODも高いものとなり、必要以上に濃度を高くしなくともよい。また、該第1の顔料及び該第2の顔料の少なくとも一方の分散安定性を不安定化させる物質の濃度が顔料濃度より、低い方が定着性も好ましいものとなる。

10

【0038】

処理液としての機能を有する第2のインクの付与量に関しては、第3のインクに対して、1/8～1/2にすることで、ODやエッジシャープネスが良くなり、好ましい。

【0039】

上記したように、第2のインクを第3のインクに対して後から、あるいは先立って接するように重ねることで、それぞれ独自のメカニズムにより、ODが高くモヤのない、そして定着性にも優れた極めて高品位な画像を短い定着時間でプリント媒体上に形成することが可能となる。

20

【0040】

例えば、本発明に共通な実施形態であるところの処理液としての機能を有する第2のインク（第1のインクと同種のイオン性を有する染料を含み、かつ、第1のインクより染料濃度が低く、しかも該第1の顔料及び該第2の顔料の少なくとも一方の分散安定性を不安定化させる物質を含むインク）を第1のカラーインクよりも淡いカラーインクとし、これに第3の顔料インクを組合せることで、色再現範囲が広く、各階調での粒状感が少ない画像を得ることができる。この場合、第2のインクに第1のインクに含まれている染料と同じ染料を用いることでより一層の画質向上が達せられる。また第2のインク中の染料濃度が低いため、該第1の顔料及び該第2の顔料の少なくとも一方の分散安定性を不安定化させる物質との会合も少なく、より安定したインクとすることができる。また、第3のインクがBkインクの場合には、Bkの画像品位が向上し、高画質インクジェット画像が得られる。

30

【0041】

本発明にかかる記録ユニットは、上記インクセットを構成している各インクがインクジェット記録に用いられるものであり、これら各インクを収容したインク収容部及び各インクを吐出させる為のヘッド部を備えていることを特徴とする記録ユニットである。

【0042】

本発明にかかるインクカートリッジは、上記インクセットを構成する各インクを収容したインク収容部を備えていることを特徴とするインクカートリッジである。

【0043】

また、本発明にかかるインクジェットプリント装置は、上記のインクセットに含まれる各インクをそれぞれ収容したインク収容部と、これらの各インクを個別にインクジェットプリント方法によって吐出させる記録ヘッドと、を備えていることを特徴とするインクジェットプリント装置である。

40

【0044】

【発明の実施の形態】

（第一の実施態様）

本発明は、

（1）水性媒体中にアニオン性染料を色材として含む第1のインク、

（2）水性媒体中にアニオン性染料を色材として含む、該第1のインクと比較して色材濃

50

度が低く、且つ、該第 3 のインクとプリント媒体上で液体状態で接した時に、該第 3 のインク中の該第 1 の顔料及び該第 2 の顔料の少なくとも一方の分散安定性を不安定化させる物質を含んでいる第 2 のインク、及び

( 3 ) 第 1 の顔料と第 2 の顔料と、該第 2 の顔料を分散させるための高分子分散剤とを含み、該第 1 の顔料及び該第 2 の顔料がともに分散状態で該インク中に含まれ、該第 1 の顔料が少なくとも 1 つのアニオン性の基が直接もしくは他の原子団を介して該第 1 の顔料の表面に結合されている自己分散型の顔料であり、該第 2 の顔料が高分子分散剤によって該水性媒体に分散させることのできる顔料であり、該高分子分散剤がアニオン性高分子分散剤及びノニオン性の高分子分散剤の少なくとも一方である該第 3 のインクを用いる点にひとつの特徴を有しているものである。

10

なお、本発明では、第 3 のインク中の第 1 の顔料及び第 2 の顔料の少なくとも一方の分散安定性を不安定化させる物質として、多価金属イオンあるいはその塩を用いる。

#### 【 0 0 4 5 】

そして本発明の第一の実施態様にかかるインクジェットプリント方法は、

( 1 ) 第 1 のインクをインクジェット法でプリント媒体に付与する工程；  
( 2 ) 第 2 のインクをインクジェット法でプリント媒体に付与する工程；及び ( 3 ) 第 3 のインクをインクジェット法でプリント媒体に付与する工程、  
を有し、

該第 2 の工程は、該第 3 の工程に引き続いて、もしくは実質的に同時に該プリント媒体上で該第 2 のインクと該第 3 のインクとが液体状態で接するように行うことを特徴とする。

20

#### 【 0 0 4 6 】

そして第 3 のインクがブラックインクであり、第 1 及び第 2 のインクがカラーインクである場合には、第 2 のインクと第 3 のインクとを接触させる領域は、該ブラックインクによるブラック画像と該カラーインクによるカラー画像との境界領域に臨むブラック画像の縁を含むようにすると、ブラック画像とカラー画像との間のブリーディングを防ぐことができ、カラー画像の高品質化により有効となる。

#### 【 0 0 4 7 】

以下本実施態様に用いられる各インクについて説明する。

#### 【 0 0 4 8 】

( 第 1 のインク )

30

本発明にかかる第 1 のインクは、アニオン性染料を含む水性インクとすることが好ましい。アニオン性染料としては、例えばインクジェット用インクに用いられる水溶性染料、例えば、酸性染料、反応染料、直接染料や食用染料等を用いることができる。これらのアニオン性染料としては既存のものでも、新規に合成したものでもよく、画像を形成した場合に、適度な色調と濃度を有する画像が得られるものであれば大抵のものを用いることができる。又、これらのうちの何れかを混合して用いることも可能である。

#### 【 0 0 4 9 】

下記に、他のインクに用いることのできるアニオン性染料の具体例について、インクの色調別に例示する。

#### 【 0 0 5 0 】

40

( イエロー用の色材 )

・ 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；  
・ 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；  
・ C . I . リリアクティブイエロー : 2、3、17、25、37、42；  
・ C . I . フードイエロー : 3。

#### 【 0 0 5 1 】

( レッド用の色材 )

・ C . I . ダイレクトレッド : 2、4、9、11、20、23、24、31、39、46

50

、 62、75、79、80、83、89、95、197、201、218、220、224、225、226、227、228、229、230；

・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；

・C.I. リリアクティブレッド：7、12、13、15、17、20、23、24、31、42、45、46、59；

・C.I. フードレッド：87、92、94。

#### 【0052】

(ブルー用の色材)

・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；

・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、117、127、138、158、161；

・C.I. リリアクティブブルー：4、5、7、13、14、15、18、19、21、26、27、29、32、38、40、44、100。

#### 【0053】

(ブラック用色材)

・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；

・C.I. アシッドブラック：2、48、51、52、110、115、156；

・C.I. フードブラック1、2。

#### 【0054】

インク中に含有させる上記したような色材の含有量は、例えば、インクジェット記録に用いる場合には、該インクが優れたインクジェット吐出特性を備え、又、所望の色調や濃度を有するように適宜選択すればよいが、目安としては、インク全重量に対して3～50重量%の範囲が好ましい。又、インクに含有される水の量は、インク全重量に対して50～95重量%の範囲が好ましい。

#### 【0055】

更に、インクを調製する際に用いる溶媒又は分散媒としては、例えば、水、或いは水と水溶性有機溶媒との混合溶媒が挙げられる。水溶性有機溶媒としては、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グリコール類、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメ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、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の1価アルコール類の他、グリセリン、N-メチル-2-ピロリドン、1、3-ジメチルイミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルサルホキサイド等が用いられ、これらの1種以上を用いることができる。水溶性有機溶剤の含有量については特に制限はないが、第2のインクの全重量の2～5重量%、さらに好ましくは、5～40重量%が好適な範囲である。

#### 【0056】

第1のインクをインクジェット記録方法(例えば、バブルジェット法等)で記録媒体に付着させる場合には、優れたインクジェット吐出特性を有するように、カラーインクが、前述した所望の粘度、表面張力を有するように調製することが好ましい。

#### 【0057】

10

20

30

40

50

上記インクを、例えばカラーインクとする場合には、先に説明したインクの記録媒体への浸透性を表す尺度として知られているプリストウ法によって求められる  $K_a$  値が、例えば、 $5 \text{ (ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2})$  以上のインクになるように調製すれば、本発明にかかる第3のインクを黒色インクとした場合にも、記録媒体上により高品質なカラー画像を形成することができるので好ましい。即ち、このような  $K_a$  値を有するインクは記録媒体への浸透性が高いため、例えば、イエロー、マゼンタ及びシアンから選ばれる少なくとも2つの色の画像を隣接して記録するような場合においても、隣接する画像間で色のしみ（ブリーディング）を抑えることができ、又、これらのインクを重ね打ちして2次色の画像を形成する場合でも、各々のインクの浸透性が高いため、隣接する異なる色の画像との間でのブリーディングの発生を有効に抑えることができる。カラーインクの  $K_a$  値をこのような値に調製する方法としては、例えば、インク中への界面活性剤の添加、或いは、グリコールエーテル等の浸透性溶剤の添加等の従来公知の方法が適用できる。勿論、添加量は、上記  $K_a$  値との兼ね合いにおいて適宜に調節すればよい。

#### 【0058】

（第2のインク）

第2のインクは、水性媒体中にアニオン性染料と、第3のインク中に含まれる第1の顔料及び第2の顔料の少なくとも一方の分散安定性を不安定化させる物質を含む。顔料の分散安定性の不安定化とは、例えば、該顔料の凝集、沈殿、あるいはインクの増粘等である。増粘とは混合前の2つのインク（ここでは、第3のインクと第2のインク）のどちらの粘度よりも両者を混合したインクの粘度が高くなった場合の現象を意味する。この第1の顔料及び第2の顔料の少なくとも一方の分散安定性を不安定化させる物質としては、カチオン性の多価金属イオンが好ましく用いられる。カチオン性の多価金属イオンの例としては、 $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Cu}^{++}$ 、 $\text{Ni}^{++}$ 、 $\text{Mg}^{++}$ 、 $\text{Zn}^{+++}$ 、 $\text{Ba}^{++}$ 、 $\text{Al}^{+++}$ 、 $\text{Fe}^{+++}$ 、 $\text{Cr}^{+++}$ 、 $\text{Co}^{++}$ 、 $\text{Fe}^{++}$ 、 $\text{La}^{++}$ 、 $\text{Nd}^{+++}$ 、 $\text{Y}^{+++}$ が挙げられ、これらはインク中に単独で含まれていても良いが、複数種含まれていても良い。

#### 【0059】

これら多価金属イオンと結合して塩を形成し得る代表的かつ好ましい陰イオンには、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ があるが、これらに限られるものではない。

#### 【0060】

ここに記した第2のインク中の多価金属イオンまたはその塩の含有量は質量基準で約0.01～10%であることが好ましい。より好ましい塩濃度の範囲は1～5%である。更に好ましい塩濃度の範囲は1～3%である。

#### 【0061】

第2のインクには、アニオン性染料、及び第3のインク中の第1の顔料および第2の顔料の少なくとも一方の分散安定性を不安定化させる物質の他に、水性媒体を含む。この水性媒体は、水単独あるいは、水と水溶性有機溶剤とを含むものであり、更にその他の添加剤を含んでもよい。

#### 【0062】

水溶性有機溶剤としては、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グリコール類、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメ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、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の1価アルコール類の他、グリセリン、N-メチル-2-ピロリドン、1、3-ジメチルイミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルサルホキサイド等が用いられ、これらの1種以上を用いることができる。水溶性

有機溶剤の含有量については特に制限はないが、第2のインク的全質量の5～60%が好ましく、さらに好ましくは、5～40%の範囲である。

【0063】

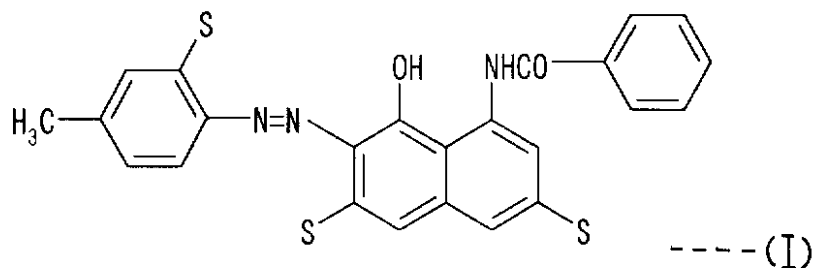
第2のインクに用いるアニオン性染料としては、第1のインクに用いられる染料と同様のものを挙げることができるが、多価金属イオンなどとの会合をより高いレベルで防ぐことができるという点で、C.I.アシッドイエロー23；C.I.アシッドレッド52、289；C.I.アシッドブルー9；C.I.リアクティブレッド180；C.I.ダイレクトブルー189、199等を好ましいものとして挙げることができる。

【0064】

更には下記構造式(I)で示されるマゼンタ染料などが好適に用い得る。これらの染料は、1種類で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また第2のインクは色材濃度が第1のインクのそれよりも低いため、多価金属イオンなどとの接触確率は相対的に低いものとなり、染料の選択自由度はより広いものとなる。また上記したように多価金属イオンの濃度も比較的低くてよいため、より染料選択自由度は高いものとなる。

【0065】

【化1】



(S = SO<sub>3</sub>X；Xはアルカリ金属(例えばNa, Li等)を表す)

そして本態様においては、該第2のインクはプリント媒体に対して高い浸透性を有する様に調整しておくことは、画像ドットのプリント媒体への定着速度の向上や定着性の改善を図る上で好ましいものである。

【0066】

(第3のインク)

第1の態様に用いることのできる第3のインクの例としては、色材として第1の顔料及び第2の顔料を水性媒体中に分散状態で含むインクであって、該第1の顔料が少なくとも1つのアニオン性の基が直接もしくは他の原子団を介して該第1の顔料の表面に結合されている自己分散型の顔料であり、該第2の顔料が高分子分散剤によって該水性媒体に分散させることのできる顔料であり、該インクは更にアニオン性の高分子分散剤及びノニオン性の高分子分散剤の少なくとも一方を含む高分子分散剤を該第2の顔料を分散させるための分散剤として含むインクである。

【0067】

以下、このインクの各成分について順次説明する。

【0068】

(第1の顔料)

自己分散型の顔料とは、水溶性高分子化合物等の分散剤を用いることなしに水、水溶性有機溶剤あるいはこれらを混合した液体に対して安定して分散状態を維持し、インクジェット記録技術を用いたオリフィスからの正常なインク吐出に支障を来すような、顔料同志の凝集体を該液体中で生じることのないような顔料を指す。

【0069】

(アニオン性自己分散CB)

このような顔料としては、例えば少なくとも1つのアニオン性基を直接もしくは他の原子団を介して顔料表面に結合させたものが好適に用いられ、具体的な例は、少なくとも1つのアニオン性基が直接あるいは他の原子団を介して表面に結合しているカーボンブラック

10

20

30

40

50

を含むものである。

【0070】

このようなカーボンブラックに結合されているアニオン性基の例としては、例えば、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-PO_3HM$ 、 $-PO_3M_2$ 等（但し、式中のMは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、または、有機アンモニウムを表わす）が挙げられる。

【0071】

上記「M」のアルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、また、「M」の有機アンモニウムとしては、モノ乃至トリメチルアンモニウム、モノ乃至トリエチルアンモニウム、モノ乃至トリメタノールアンモニウム等が挙げられる。

【0072】

これらのアニオン性基の中で、特に $-COOM$ や $-SO_3M$ はカーボンブラックの分散状態を安定化させる効果が大きい為好ましい。

【0073】

ところで上記した種々のアニオン性基は他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合したものをを用いることが好ましい。他の原子団としては、例えば、炭素原子1～12の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、置換もしくは未置換のフェニレン基又は置換もしくは未置換のナフチレン基が挙げられる。ここでフェニレン基やナフチレン基に結合していてもよい置換基の例としては、炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基等が挙げられる。

【0074】

他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合させるアニオン性基の具体例としては、例えば、 $-C_2H_4COOM$ 、 $-PhSO_3M$ 、 $-PhCOOM$ 等（但し、Phはフェニル基を表わし、及びMは上記と同様に定義される）が挙げられるが、勿論、これらに限定されることはない。

【0075】

上記した様な、アニオン性基を直接もしくは他の原子団を介して表面に結合させたカーボンブラックは例えば以下の方法によって製造することができる。

【0076】

即ち、カーボンブラック表面に $-COONa$ を導入する方法として、例えば、市販のカーボンブラックを次亜塩素酸ソーダで酸化処理する方法が挙げられる。また、例えば、カーボンブラック表面に $-Ar-COONa$ 基（但し、Arはアリール基を表す。）を結合させる方法として、 $NH_2-Ar-COONa$ 基に亜硝酸を作用させたジアゾニウム塩とし、カーボンブラック表面に結合させる方法が挙げられるが、勿論、本発明はこれに限定されるわけではない。

【0077】

ところで、本実施形態に係るインクに含有させる自己分散型の顔料（第1の顔料）はその80%以上が0.05～0.3 $\mu m$ 、特には0.1～0.25 $\mu m$ の粒径のものであるものとするのが好ましい。このようなインクの調整方法は後述する実施例に詳述した通りである。

【0078】

（第2の顔料）

本実施形態のインクに用いることのできる第2の顔料は、インクの分散媒、具体的には例えば水性媒体に対して高分子分散剤の作用によって分散させることができる顔料が挙げられる。即ち、顔料粒子の表面に高分子分散剤が吸着した結果として初めて水性媒体に対して安定に分散させ得るような顔料が好適に用いられる。そしてそのような顔料としては、例えば黒色顔料としては、例えばファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック顔料が挙げられる。このようなカーボンブラック顔料の具体例としては、例えば下記のを単独で、あるいは適宜組合わせて用いることができる。

【0079】

カーボンブラック顔料：

・レイヴァン（Raven）7000、レイヴァン5750、レイヴァン5250、レイヴァン5000ULTRA、レイヴァン3500、レイヴァン2000、レイヴァン1500、レイヴァン1250、レイヴァン1200、レイヴァン1190ULTRA-III、レイヴァン1170、レイヴァン1255（以上コロムビア社製）；

・ブラックパールズ（Black Pearls）L、リーガル（Regal）400R、リーガル330R、リーガル660R、モウグル（Mogul）L、モナク（Monarch）700、モナク800、モナク880、モナク900、モナク1000、モナク1100、モナク1300、モナク1400、ヴァルカン（Valcan）XC-72R（以上キヤボット社製）；

・カラーブラック（Color Black）FW1、カラーブラックFW2、カラーブラックFW2V、カラーブラック18、カラーブラックFW200、カラーブラックS150、カラーブラックS160、カラーブラックS170、プリンテックス（Printex）35、プリンテックスU、プリンテックスV、プリンテックス140U、プリンテックス140V、スペシャルブラック（Special Black）6、スペシャルブラック5、スペシャルブラック4A、スペシャルブラック4（以上デグッサ社製）；

・No. 25、No. 33、No. 40、No. 47、No. 52、No. 900、No. 2300、MCF-88、MA600、MA7、MA8、MA100（以上三菱化学社製）。

【0080】

他の黒色顔料としてはマグネタイト、フェライト等の磁性体微粒子やチタンブラック等を挙げることができる。

【0081】

また、以上で述べた黒色顔料以外に青色顔料、赤色顔料等も用いることができる。

【0082】

該第1及び第2の顔料を合わせた色材の量は、インク全量に対し、0.1～15重量%、より好ましくは、1～10重量%である。第1の顔料と第2の顔料の比率は、5/95～97/3、より好ましくは10/90～95/5の範囲が好ましい。さらに好ましくは、第1の顔料/第2の顔料=4/6～9/1である。さらに好ましい別の範囲は第1の顔料が第2の顔料よりも多い範囲である。このような第1の顔料が多い場合においては、インクとしての分散安定性はもちろん、ヘッドの吐出安定性、特に吐出効率や吐出口面の濡れが少ないことによる信頼性を含めた安定性が発揮される。

【0083】

また、紙上でのインクの挙動として、高分子分散剤の吸着した第2の顔料が少ないインクは効果的に紙の表面にインクが広がるため、高分子分散剤による均一な薄膜が表面に形成されると推定され、その効果により画像の耐擦過性も向上する。

【0084】

第2の顔料を水性媒体に分散させる為の高分子分散剤は、例えば第2の顔料の表面に吸着して第2の顔料を水性媒体に安定して分散させる機能を有するものが好適に用いられる。このような高分子分散剤の例としてはアニオン性高分子分散剤及びノニオン性高分子分散剤が挙げられる。

【0085】

（アニオン性高分子分散剤）

親水性基としてのモノマーと疎水性基としてのモノマーの重合体及びその塩等が挙げられる。親水性基としてのモノマーの具体例としては、例えば、スチレンスルホン酸、  
-エチレン性不飽和カルボン酸、  
-エチレン性不飽和カルボン酸誘導体、アクリル酸、アクリル酸誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸及びフマル酸誘導体等が挙げられる。

【0086】

また、疎水性基としてのモノマーの具体例としては、例えばスチレン、スチレン誘導体、ビニルトルエン、ビニルトルエン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、ブタジエン、ブタジエン誘導体、イソプレン、イソプレン誘導体、エチレン、エチレン誘

10

20

30

40

50



導体、プロピレン、プロピレン誘導体、アクリル酸のアルキルエステル、メタクリル酸のアルキルエステル等が挙げられる。

【 0 0 8 7 】

なおここで、上記重合体の塩を形成するためのカチオン性のカウンターイオンとしては、水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、スルホニウムイオン、オキシニウムイオン、スチボニウムイオン、スタンニウム、ヨードニウム等のオニウム化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、上記重合体やその塩に、ポリオキシエチレン基、水酸基、アクリルアミド、アクリルアミド誘導体、ジメチルアミノエチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、エトキシトリエチレンメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルアルコール及びアルキルエーテル等を適宜付加してもよい。

10

【 0 0 8 8 】

( ノニオン性高分子分散剤 )

ノニオン性高分子分散剤の例は、ポリビニルピロリドン、ポリプロピレングリコール、ビニルピロリドン - 酢酸ビニル共重合体等を含む。

【 0 0 8 9 】

上記した第 1 の顔料、第 2 の顔料及び高分子分散剤は、適宜その組合わせを選択し、水性媒体に分散、溶解せしめることによって本発明にかかる第 3 のインクを得ることができるが、第 1 の顔料として、少なくとも 1 つのアニオン性の基が直接もしくは他の原子団を介して顔料の表面に結合されている自己分散型の顔料を用いる場合には、高分子分散剤にアニオン性の高分子分散剤及びノニオン性の高分子分散剤から選ばれる少なくとも一方を組合わせて含有させることで、良好なインクの安定性を確保することができる。

20

【 0 0 9 0 】

第 2 の顔料とそれを分散させる高分子分散剤との第 3 のインク中での割合は質量比で、 5 : 0 . 5 ~ 5 : 2 が好ましいが、これに限られるものでない。

【 0 0 9 1 】

( 水性媒体 )

第 1 及び 2 の顔料の分散媒となる水性媒体としては、水単独、あるいは水と水溶性有機溶剤を含むものが用いられる。この水溶性有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n - ブチルアルコール、sec - ブチルアルコール、tert - ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n - ペンタノール等の炭素数 1 ~ 5 のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、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オキシエチレン又はオキシプロピレン共重合体；エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、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）エーテル等の低級アルキルエーテル類；トリエチレングリコールジメチル（又はエチル）エーテル、テトラエチレングリコールジメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級ジアルキルエーテル類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；スルホラン、N - メチル - 2 - ピロリドン、2 - ピロリドン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン等が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤は、単独でも或いは混合物としても使用することができる。

30

40

【 0 0 9 2 】

( 第 3 のインクの記録媒体への浸透性 )

50

以上説明してきた各種成分を含んでいる本実施態様のインクは、プリント媒体に対する浸透性に着目して、例えばK a 値を1 (  $\text{ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2}$  ) 未満に調整した場合、後述する処理液との併用によって、極めて均一な濃度を有し、エッジがシャープで、しかもプリント媒体への定着速度と定着性に優れた画像ドットを得ることができる。以下にインクのプリント媒体に対する浸透性について説明する。

#### 【0093】

インクの浸透性をインク滴を吐出してから時間  $t$  における  $1 \text{ m}^2$  当たりのインク浸透量  $V$  (単位はミリリットル /  $\text{m}^2 = \mu\text{m}$ ) で表すと、 $V$  は、次に示すようなプリストウ方式により表されることが知られている。

$$V = V_r + K_a (t - t_w)^{1/2}$$

10

(ただし、 $t > t_w$ )

インク滴がプリント媒体表面に滴下した直後は、インク滴は表面の凹凸部分 (プリント媒体の表面の粗さの部分) において吸収されるのが殆どで、プリント媒体内部へは殆ど浸透していない。その間の時間が  $t_w$  (ウェットタイム)、その間の凹凸部への吸収量が  $V_r$  である。インク滴の滴下後の経過時間が  $t_w$  を超えると、超えた時間 ( $t - t_w$ ) の2分の1乗に比例した分だけ浸透量  $V$  が増加する。K a はこの増加分の比例係数であり、浸透速度に応じた値を示す。

#### 【0094】

K a 値は、プリストウ法による液体の動的浸透性試験装置 S (東洋精機製作所製) を用いて測定した。本実験では、本出願人であるキヤノン株式会社の P B 用紙をプリント媒体 (記録紙) として用いた。この P B 用紙は、電子写真方式を用いた複写機や L B P と、インクジェット記録方式を用いたプリントの双方に使える記録紙である。

20

#### 【0095】

また、キヤノン株式会社の電子写真用紙である P P C 用紙に対しても、同様の結果を得ることができた。

#### 【0096】

K a 値は界面活性剤の種類、添加量などによって決まってくる。例えば、エチレンオキサイド - 2, 4, 7, 9 - テトラメチル - 5 - デシエン - 4, 7 - ジオール (ethylene oxide - 2,4,7,9-tetramethyl-5-decyen-4,7-diol) (以下、商品名「アセチレノール」(川研ファインケミカル社製) で表記する) という非イオン性界面活性剤を添加することにより、浸透性は高くなる。

30

#### 【0097】

また、アセチレノールが混合されていない (含有割合が 0 %) インクの場合は浸透性が低く、後に規定する上乘せ系インクとしての性質を持つ。また、アセチレノールが 1 % の含有割合で混合されている場合は短時間で記録紙内部に浸透する性質を持ち、後に規定する高浸透性インクとしての性質を持つ。そして、アセチレノールが 0.35 % の含有割合で混合されているインクは、両者の中間の半浸透性インクとしての性質を持つ。

#### 【0098】

#### 【表 1】

40

	K a 値 ( $\text{ml} / \text{m}^2 \cdot \text{msec}^{1/2}$ )	アセチレノール EH 含有量 (%)	表面張力 ( $\text{mN} / \text{m}$ )
上乘せ系インク	1 未満	0 以上 0.2 未満	40 以上
半浸透性インク	1 以上 5 未満	0.2 以上 0.7 未満	35 以上 40 未満
高浸透性インク	5 以上	0.7 以上	35 未満

50

上記の表 1 は、「上乘せ系インク」、「半浸透性インク」、「高浸透性インク」のそれぞれについて、K a 値、アセチレノール含有量(%)、表面張力(mN/m)を示している。プリント媒体である記録紙に対する各インクの浸透性は、K a 値が大きいものほど高くなる。つまり、表面張力が小さいものほど高くなる。

#### 【0099】

表 1 における K a 値は、前述の如くブリストウ法による液体の動的浸透性試験装置 S (東洋精機製作所製)を用いて測定したものである。実験には、前述のキヤノン株式会社の P B 用紙を記録用紙として用いた。また、前述のキヤノン株式会社の P P C 用紙に対しても、同様の結果を得ることができた。

#### 【0100】

ここで、「高浸透性インク」として規定される系のインクはアセチレノール含有割合が 0.7%以上であり、浸透性に関して良好な結果が得られた範囲のものである。そして本実施態様のインクに担持させる浸透性の基準としては、「上乘せ系インク」の K a 値、即ち  $1.0 (\text{ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2})$  未満とすることが好ましく、特に  $0.4 (\text{ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2})$  以下が好ましい。

#### 【0101】

(染料の添加)

上記した態様の第 3 のインクに染料を更に添加してもよい。即ち第 1 の顔料、第 2 の顔料及び第 2 の顔料を水性媒体に分散させるための分散剤を含むインクに対して更に染料を添加したインクは、第 2 のインクとの併用によってより優れた画像ドットを短い定着時間でプリント媒体上に形成することができる。また、第 2 の顔料の凝集力が第 1 の顔料の存在によって緩和されることは先に述べた通りであるが、染料の添加によって第 2 の顔料の凝集力がもう 1 段緩和され、インクの吸収性が普通紙等と比較して悪い記録媒体において生じ易い「ひび割れ」等のプリント画像の不均一を有効に抑えることができるものと考えられる。好ましい染料としてはアニオン性染料が挙げられる。

#### 【0102】

(アニオン性染料)

上記した様な本実施形態で利用できる水性媒体に対して可溶なアニオン性染料としては、公知の酸性染料、直接性染料、反応性染料等が好適に使用される。また、特に好ましくは、骨格構造として、ジスアゾまたはトリスアゾ骨格構造を有する染料を用いることが良い。またさらに、骨格構造の異なる 2 種以上の染料をもちいることも好ましい。使用する染料として、黒色の染料以外で、色調が大きく異ならない範囲で、シアン、マゼンタ、イエロー等の染料を用いてもかまわない。

#### 【0103】

(染料の添加量)

また、染料の添加量としては、第 3 のインクに含有されている色材全体の 5 質量%~60 質量%でよいが、第 1 及び第 2 の顔料を混合したことの効果をより有効に活用することを考慮すると、50 質量%未満とすることが好ましい。更に普通紙上での印字特性を重視したインクとする場合には 5 質量%~30 質量%とすることが好ましい。

#### 【0104】

(第 2 の実施形態)

本発明にかかるインクジェットプリント方法の第 2 の実施形態は、先に挙げた第 1 ~ 第 3 のインクを用い、

(1) 第 1 のインクをインクジェット法を用いてプリント媒体上に付着させる第一の工程、

(2) 第 2 のインクをインクジェット法を用いてプリント媒体上に付着させる第二の工程；及び

(3) 第 3 のインクをインクジェット法を用いてプリント媒体上に付着させる第三の工程、  
を含み、

10

20

30

40

50

該第 3 の工程は、該第 2 の工程に引き続いて、該プリント媒体上で該第 2 のインクと該第 3 のインクとが液体状態で接するように行うもので、これらの第 2 のインクと第 3 のインクとの付与順序のみが上記の第 1 の実施態様と異なる。

【 0 1 0 5 】

この実施形態における第 3 のインクおよび第 2 のインク（処理液）のプリント媒体への付与順序は、基本的には、上述したようにプリント媒体に第 2 のインクを付与した後に第 3 のインクが付与されるような順序であれば、上述した所定の効果を得ることができる。この付与順序を定める具体的な構成に関し、例えばシリアルタイプのヘッドを用いる場合にあっては、紙送りを挟んだ同一領域に対する複数回の走査によって上述の順序がそれぞれ実現される場合も、本発明の範囲に含まれるものである。

10

【 0 1 0 6 】

このように、本実施形態の第 3 のインクは第 2 のインクのプリント媒体への付与に引き続いて付与されるが、このインクの付与数としては 1 滴に限定されるものではない。例えば、第 2 のインクの付与に引き続いて、第 3 のインクを 2 滴付与するものとしてもよく、その場合、好ましくは、これら 2 滴のうち、先行して付与されるインクは第 1 の顔料より第 2 の顔料の割合が多く、その後付与されるインクを、逆に第 1 の顔料の方が第 2 の顔料よりも割合が多いものとすることができる。

【 0 1 0 7 】

以上のようにインクを複数滴付与する場合には、その付与されるインクの総量を、1 滴を付与する場合にほぼ等しくするのが好ましい。換言すれば、この実施形態によれば、複数の分割してインクを付与する場合、それぞれの滴の量が分割数に応じて少なくなっても、上述した所定の効果を得ることができる。

20

【 0 1 0 8 】

次に、本実施形態における第 2 のインクと第 3 のインクとが付与される時間差は、上述した付与順序と同様、基本的に上述した本実施形態の各効果が現われる限りどのような時間差であっても本発明の範囲内に含まれる。

【 0 1 0 9 】

すなわち、第 2 のインクが付与されてから第 3 のインクが付与されるまでの時間によって、第 3 のインクと第 2 のインクとの反応は種々の態様で生じる。例えば上記時間が短い場合でも、それらが重ねられて形成されるドットの周囲部、すなわちエッジ部では、顔料等と第 2 のインクの十分な反応を生じ本実施形態の各効果、特に「もや」を抑制する効果を少なくとも生じ得ることも観察されている。

30

【 0 1 1 0 】

このような点から、本明細書では、第 3 のインクと第 2 のインクとの「反応」とは全体的な反応のみならずエッジ部等一部において反応することも意味するものとする。さらに、プリント媒体中に浸透してから反応する場合も含むものとする。また、本発明においては、これらの全ての反応の態様が「液体状態で接する」という範疇に属するものと定義する。

【 0 1 1 1 】

さらに、このような構成のより具体的構成として、搬送されるプリント媒体におけるプリント領域の全幅に対応した範囲でインク吐出口を配列した、いわゆるフルマルチタイプのプリントヘッドや、プリント媒体に対して走査のための移動を行うシリアルタイプのプリントヘッドのいずれも本発明に係る上述のインクの付与を可能とするものである。

40

【 0 1 1 2 】

以上説明したプリント方法にかかる第 1 及び第 2 の実施態様に用い得るプリントヘッドのインク吐出方式としては、ピエゾ方式等、周知のいずれの方式のものも採用できるが、最も好しい形態は、熱エネルギーを利用してインク中に気泡を生じさせ、この気泡の圧力によってインクを吐出する方式のものである。

【 0 1 1 3 】

さらに、各プリントヘッドによって、インクが吐出されて重なる範囲は、通常、プリント

50

画像等を構成する画素単位で制御されるため、上記インク等は同一位置に吐出されて重ねられる。しかし、本発明の適用は、このような構成には限られない。例えば、インクのドットの一部同士が重なり、本実施形態の所定の効果が生ずる構成や、各画素のデータに対して第2のインクを間引いて付与し、隣接画素から滲み等によって流入する第2のインクと第3のインク中の顔料等が反応する構成も本発明の範囲に含まれる。

【0114】

以下、図面を参照して上記のプリント方法にかかる第1の態様及び第2の態様について、具体例を用いて更に説明する。

【0115】

本発明の上記の第1及び第2の実施形態において、例えば第3のインクをブラックのインクとしてこれにより文字等のプリントを行うときは、このブラックインクが付与される画素の全てもしくは一部に色濃度の薄い第2のインクとしてのシアン（以下、「淡C」ともいう）のインクを重ねて付与する。そして、Bkインクをアニオン系とし、淡CインクはBkインク中の顔料の分散安定性を不安定化させる物質を含むものとし、これによりBkインクと淡Cインクがプリント媒体上で混合したときに色材の凝集、沈殿、あるいはインクの増粘等を生じさせるものである。

【0116】

なお、このような高ODを実現する淡Cインクを用いる場合、淡Cインクの色材濃度が高いほど、この淡CインクとBkインクで形成されるブラックドットのODは高くなる。この結果、ブラックドットについて所定のODを得ようとする場合に、淡Cインクの濃度を高くすればBkインクの吐出量を低減することができる。但し、淡Cインクの濃度を高くしすぎると、淡CインクによるODが0.2～0.6の範囲を超え、ずれが目立つことになる。

【0117】

このような淡Cインクによるドットへの0.2～0.6の範囲という低いODの付与は、染料濃度がインク全量に対して0.5質量%や1質量%といった比較的薄いインクを用いることにより実現できる。この0.5質量%や1質量%の濃度は前述したように通常用いられるCインクの染料濃度のそれぞれ1/6、1/3の濃度であり、本明細書では、このように絶対的に濃度の低いインクを「淡インク」という。また、後述されるように同系色のインクに濃度の異なる2つのインクを用いる場合には、相対的に濃度が低く、Bkインクに重ねて用いられるインクも同様に「淡インク」と称する。

【0118】

次に、上述したBkインクとこれに重ねて付与する多価金属塩を含む淡インクの組合せを用いたインクジェットプリンタについて説明する。

【0119】

図4(a)～(d)はそれぞれこのようなインクジェットプリンタにおけるプリントヘッドの配列を模式的に示す図である。これらの図はフルラインタイプのプリントヘッドを紙送り方向に対して側方から示すものであるが、各図に示すプリントヘッドの組合せは、このようなフルラインタイプに限られることはなく、キャリッジにおいてそれぞれの図に示されるように配列されるシリアルタイプのプリントヘッドの組合せでもよいことは勿論である。

【0120】

図4(a)に示す配列は、紙送り方向において上流側から順にBkインク、淡Cインク、Cインク、マゼンタ（以下、単に「M」とも記す）インクおよびイエロー（以下、単に「Y」とも記す）インクをそれぞれ吐出するものである。この構成において、第1のインクがYインク、Mインク、Cインクであり、第2のインクが淡Cインクであり、第3のインクがBkインクである。

【0121】

この場合、ブラックの文字等をプリントするときには、上述したように、BkヘッドからのBkインクの吐出に淡Cヘッドからの淡Cインクの吐出が重ねて行われる。この場合、

淡Cインクの染料の濃度は0.3～1.5%の範囲内のものとしてすることができ、これにより、この淡CインクとBkインクそれぞれの吐出位置にずれが生じた場合でも、これによるインクドット相互のずれを目立たなくすることができる。なお、この淡Cインクの色材濃度は、このプリンタにおいて用いられるCインクの色材濃度の1/2.5～1/6に相当するものである。

#### 【0122】

また、淡Cインクは、Bkインクや他のY、M、Cのインクがアニオン性を有する染料を含んでいるのと同様にアニオン性染料を有するものであるが、一方で多価金属塩を有しており、これにより、Bkインクと淡Cインクを重ねたときにBkインク中の顔料の不溶化または凝集を生じ、Bkインクドットの濃度向上やその他のフェザリング低減、耐水性向上等の所定の効果を得ることができる。

10

#### 【0123】

さらに、淡CインクとCインクは、プリント画像の特に低濃度部における粒状感の低減や滑らかな階調変化の実現のために所定の再現濃度範囲においては重ねて付与することが行われる。これは、所定の濃度振り分けテーブルを用い、シアンに関する入力濃度データが比較的小さい範囲では、これをその値に応じて淡Cインクの濃度データに変換し、入力濃度データが大きい範囲では、淡CインクとCインクそれぞれの濃度データに振り分けて変換し、その場合に入力濃度データの値が大きい程Cインクの濃度データに振り分ける割合を多くすることによって実現することができる。このような構成を採用する場合、淡Cインクのベタ打ちによるODは、CインクのそれによるODの約1/2とするのが好ましく、この関係を実現するには、前述のようにODの間引きによる実現を含め、淡Cインクの色材濃度がCインクの色材濃度に対し、上述の如く1/2.5～1/6の範囲であることが望ましい。

20

#### 【0124】

図4(b)は、ブラックのモノクロームプリントを行うプリンタの参考ヘッド配列を示し、Bkインクおよび淡Cインクそれぞれのプリントヘッドが組合せて用いられる。

#### 【0125】

図4(c)に示す構成は、同図(a)に示す淡Cインクの代わりに低濃度のブルー（以下、単に「B」とも記す）、すなわち淡ブルーを用いるものであり、Cと同系統であるブルー系の色のインクを用いることにより、淡CインクをBkインクに重ねた場合とほぼ同様の効果を得ることができる。なお、上記ブルー系のインクとは、上述のようにブルーの色材であるブルーやシアンの色材を主な色材として含むインクであるが、シアンインクの染料とマゼンタインクの染料を含んでなるものが色再現性や粒状感を低減するうえで特に好ましい。

30

#### 【0126】

なお、上述した図4(a)、(c)および(d)に示す例では、Bkインクに重ねられるインクを淡Cインクもしくはこれと同系統の淡Bインクとしたが、重ねられる淡インクの種類はこれらに限られない。例えば、MまたはYの淡インクを用いてもそれらの色材濃度によって実現されるODを適切に定めれば、ドットずれが目立たないプリントを行うことができる。しかし、ドットのずれにおいてCもしくはBのインクドットは比較的明度が低くかつBkインクのドットにより色味が近いものであり、この点から淡Cインクもしくは淡Bインクを用いることが好ましい。さらに、Bkインクに用いる染料の不溶化による茶変や顔料の色味が少し赤っぽいところからも色調の補正およびそれに伴う反射濃度向上という観点で赤の補色であるシアンやブルーが好ましいものである。また、他のカラープリントを行う場合の粒状感低減の観点からすれば、CインクもしくはBインクは上述のように比較的明度が低いものであるためその粒状感が顕著に現われ易く、そのため、これらのインクに淡インクを用いて粒状感の低減を図ることはプリント品位の向上の点から、より好ましいことである。

40

#### 【0127】

#### 【実施例】

50

以下、上述の実施形態の具体的実施例について参考例や図面を参照して説明する。本発明はこのような実施例に限らず、これらをさらに組み合わせたり、同様な課題を内包する他の分野の技術にも応用することができる。

(実施例 1)

図 5 は第 1 実施例に係るフルラインタイプのプリント装置の概略構成を示す側面図である。

【0128】

このプリント装置 1 は、プリント媒体としての記録媒体の搬送方向（同図中矢印 A 方向）に沿って所定位置に配置された複数のフルラインタイプのプリントヘッドよりインクを吐出してプリントを行うインクジェットプリント方式を採用するものであり、後述する図 6

10

【0129】

ヘッド群 101g の各プリントヘッド 101Bk, 101C', 101C, 101M および 101Y のそれぞれは、図中 A 方向に搬送される記録紙の幅方向（図の紙面に垂直な方向）に約 7200 個のインク吐出口を 600 dpi の密度で配列し、最大 A3 サイズの記録紙に対しプリントを行うことができる。

【0130】

記録紙 103 は、搬送用モータにより駆動される一対のレジストローラ 114 の回転によって A 方向に搬送され、一対のガイド板 115 により案内されてその先端のレジ合わせが行われた後、搬送ベルト 111 によって搬送される。エンドレスベルトである搬送ベルト 111 は 2 個のローラ 112, 113 により保持されており、その上側部分の上下方向の偏位はプラテン 104 によって規制されている。ローラ 113 が回転駆動されることで、記録紙 103 が搬送される。なお、搬送ベルト 111 に対する記録紙 113 の吸着は静電吸着によって行われる。ローラ 113 は不図示のモータ等の駆動源により記録紙 103 を矢印 A 方向に搬送する方向に回転駆動される。搬送ベルト 111 上を搬送されこの間に記録ヘッド群 101g によって記録が行われた記録紙 103 は、ストッカ 116 上へ排出される。

20

【0131】

記録ヘッド群 101g の各プリントヘッドは、上記実施形態で説明した Bk インクを吐出するヘッド 101Bk、多価金属塩を含む淡 C インクを吐出するヘッド 101C' 更には C インク、M インク及び Y インクをそれぞれ吐出するヘッド 101C、101M、101Y が、記録紙 103 の搬送方向 A に沿って図示の通りに配置されている。そして、各プリントヘッドにより各色のインクを吐出することでブラックの文字やカラー画像のプリントが可能になる。ここで、ブラックの画像については、前述の実施形態で説明したように Bk インクに淡 C インクが重ねて吐出される。

30

【0132】

図 6 は図 5 に示したフルラインタイプのプリント装置 1 の制御構成を示すブロック図である。

【0133】

システムコントローラ 201 は、マイクロプロセッサをはじめ、本装置で実行される制御プログラムを格納する ROM、マイクロプロセッサが処理を行う際にワークエリアとして使用される RAM 等を有し、装置全体の制御を実行する。モータ 204 はドライバ 202 を介してその駆動が制御され、図 5 に示すローラ 113 を回転させ、記録紙の搬送を行う。

40

【0134】

ホストコンピュータ 206 は、本実施例のプリント装置 1 に対してプリントすべき情報を転送し、そのプリント動作を制御する。受信バッファ 207 は、ホストコンピュータ 206 からのデータを一時的に格納し、システムコントローラ 201 によってデータ読み込みが行われるまでデータを蓄積しておく。フレームメモリ 208 は、プリントすべきデータをイメージデータに展開するためのメモリであり、プリントに必要な分のメモリサイズを

50

有している。本実施例では、フレームメモリ208は記録紙1枚分を記憶可能なものとして説明するが、本発明はフレームメモリの容量によって限定されるものではない。

#### 【0135】

バッファ209Pは、プリントすべきデータを一時的に記憶するものであり、プリントヘッドの数およびそれぞれの吐出口数に応じた記憶容量を有している。プリント制御部210は、プリントヘッドの駆動をシステムコントローラ201からの指令により適切に制御するためのものであり、駆動周波数、プリントデータ数を制御するとともに、さらにはBkインクの吐出データに基づきこれに重ねる淡Cインクを吐出させるためのデータも作成し画像としての淡Cのデータに付加する。ドライバ211は、それぞれのインクを吐出させるためのプリントヘッド101Bk, 101C', 101C, 101M, 101Yの吐出駆動を行うものであり、プリント制御部210からの信号により制御される。

10

#### 【0136】

以上の構成において、ホストコンピュータ206からプリントデータが受信バッファ207に転送されて一時的に格納される。次に、格納されているプリントデータはシステムコントローラ201によって読み出されてバッファ209Pに展開される。また、紙詰まり、インク切れ、用紙切れ等を異常センサ222からの各種検知信号により検知することができる。

#### 【0137】

プリント制御部210は、バッファ209Pに展開された画像データのうちBkインクのデータに基づき、淡Cインクを吐出させるためのデータの作成してバッファ209Pに格納する。これにより、バッファ209Pにおいては、このブラックドットを形成するときの淡Cインクのデータと、Cインクと併用されまたは単独で用いられてシアンドットを形成する場合の淡CインクのデータとのORデータが格納されることになる。このようにして展開されたバッファ209P内のプリントデータに基づいて各プリントヘッドの吐出動作を制御する。

20

#### 【0138】

図7は、上述した淡シアン(C')インクの吐出データの生成処理を示すフローチャートである。淡シアンの吐出データは、図6に示したバッファ209Pに格納されたBkインクの吐出データに基づいて生成される。すなわち、バッファ209Pには所定の画像処理がなされた画像データに対しさらに二値化処理が施された1頁分のビットマップデータが、C、淡C、M、Y、Bkの各色毎に格納されている。これに対し、本処理では、Bkの吐出データに対し、50%の間引き率で、これに重ねる淡シアンの吐出データを作成する。本実施例で用いる淡シアンの染料濃度は、1%であり、この濃度のインクを用いて50%の間引きパターンをプリントしたときのそのパターン自体のODが0.4となるようにしたものである。また、本実施例では、フルラインタイプのヘッドを用いるため、プリント速度などの観点から、予め1頁分のデータを作成する。

30

#### 【0139】

本処理が起動されると、まず、画素位置を示すパラメータであるX、Yを初期化する(ステップS11)。ここで、Xはヘッドにおける吐出口の配列方向に対応した画素位置を示し、一方、Yは、プリント媒体の搬送方向に対応した画素位置を示す。次に、ステップS12において、処理対象である画素の位置X、YについてBkインクの吐出データPBk(X、Y)が"1"(吐出)か"0"(非吐出)か否かを判断し、"1"の場合は、ステップS13において、直前に決定したX方向において一つ前の位置の淡シアンの吐出データPC'(X-1、Y)が同様に"1"(吐出)か"0"(非吐出)か否かを判断し、"0"の場合は、ステップS14で、さらに、対象画素の1行前の対応する画素位置の淡シアンの吐出データPC'(X、Y-1)が"1"(吐出)か"0"(非吐出)か否かを判断する。ここで"0"と判断された場合には、ステップS15において、対象画素位置の淡シアンの吐出データPC'(X、Y)を"1"、すなわち吐出するデータとする。

40

#### 【0140】

以上の処理を、X方向の1行分の画素数mおよび1頁分の行数nについて行い(ステップ

50



S 1 6 ~ ステップ S 1 9 )、本処理を終了する。この処理によって、ブラックインクによってプリントされる文字、画像等を構成する画素に対して、いわゆるチェッカーパターンで淡シアンのインクを吐出し、ブラック画像に対して略間引き率が 5 0 % の淡シアンによるプリントを行うことができる。

【 0 1 4 1 】

なお、以上説明した図 7 に示す処理を始めとする画像処理や二値化処理は、上記実施例ではプリンタにおいて行うものとしたが、これに限られることなく、例えばホストコンピュータ 2 0 6 においてプリンタドライバによって実行されるものであっても良いことは勿論である。

【 0 1 4 2 】

また、上記実施例では、淡シアンインクをブラックインクに重ねて付与する場合として、全てのブラックの画像等としたが、例えば、特に高い O D 値を必要とする文字などのキャラクタをプリントする場合のみ淡シアンインクを重ねて付与するようにしても良い。

【 0 1 4 3 】

本実施例では、ヘッド 1 0 1 B k から吐出されるブラックインクについては、浸透速度の遅いインク（以下、本実施例では「上乘せ系インク」という）を用い、ヘッド 1 0 1 C ' , 1 0 1 C , 1 0 1 M , 1 0 1 Y からそれぞれ吐出される淡シアンおよびシアン、マゼンタ、イエローの各インクは浸透速度の速いそれぞれインク（以下、本実施例では「高浸透性インク」という）を用いる。

【 0 1 4 4 】

先に述べたようにアセチレノールの含有割合が多いほど、経過時間に対するインクの浸透量が多く、浸透性が高いといえる。

【 0 1 4 5 】

ここで、界面活性剤をある液体に含有させる場合の条件として、その液体における界面活性剤の臨界ミセル濃度（CMC）があることが知られている。この臨界ミセル濃度とは、界面活性剤の溶液の濃度が上昇して行き急激に数十分子が会合してミセルを形成するようになるときの濃度である。上述したインクに浸透性調製のため含有されるアセチレノールは界面活性剤の一種であり、このアセチレノールにおいても同様に液体に応じて臨界ミセル濃度が存在する。

【 0 1 4 6 】

アセチレノールの含有割合を調整した場合の表面張力との関係として、ミセルを形成するようになると表面張力が低下しなくなる関係を有しており、このことから、水に対するアセチレノールの臨界ミセル濃度（CMC）は約 0 . 7 % であることが確認されている。

【 0 1 4 7 】

臨界ミセル濃度と前述の表 1 を対応させると、例えば表 1 に規定される「高浸透性インク」は、水におけるアセチレノールの臨界ミセル濃度（CMC）よりも多い割合でアセチレノールを含有するインクであることがわかる。

【 0 1 4 8 】

本実施例で使用する淡 C インクおよびその他のインクの組成は次の通りであり、それぞれの色材に溶媒を加えることによって生成されるものである。なお、各成分の割合は重量部で示したものであり、各成分の合計が 1 0 0 重量部となるようになっている（表 3 ~ 1 3 においても同様である）。

【 0 1 4 9 】

【表 2】

10

20

30

40

表2 (淡シアン (C') インク)

アシッドブルー9	1重量部
グリセリン	7重量部
ジエチレングリコール	5重量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	1重量部
硝酸マグネシウム	2重量部
水	残部

10

【0150】

【表3】

表3 (イエロー (Y) インク)

C. I. ダイレクトイエロー86	3重量部
グリセリン	5重量部
ジエチレングリコール	5重量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	1重量部
水	残部

20

【0151】

【表4】

表4 (マゼンタ (M) インク)

C. I. アシッドレッド289	3重量部
グリセリン	5重量部
ジエチレングリコール	5重量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	1重量部
水	残部

30

【0152】

【表5】

表5 (シアン (C) インク)

アシッドブルー9	3重量部
グリセリン	5重量部
ジエチレングリコール	5重量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	1重量部
水	残部

40

50

【 0 1 5 3 】

【表 6】

表 6 (ブラック (Bk) インク)

顔料分散液1	25重量部
顔料分散液2	25重量部
グリセリン	6重量部
トリエチレングリコール	5重量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	0.1重量部
水	残部

10

上記ブラックインクはその組成からも明らかなように分散剤無し顔料と高分子分散剤型顔料とを色材として用いるものであり、その顔料分散液は次のものである。

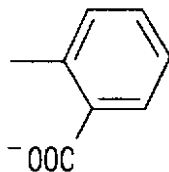
[ 顔料分散液 1 ]

水 5.3 g に濃塩酸 5 g を溶かした溶液に、5?においてアントラニル酸 1.58 g を加えた。この溶液を、アイスバスで攪拌することにより常に 10 以下に保ち、5 の水 8.7 g に亜硝酸ナトリウム 1.78 g を加えた溶液を加えた。さらに、15 分攪拌した後、表面積が  $320 \text{ m}^2 / \text{g}$  で DBP 吸油量が  $120 \text{ ml} / 100 \text{ g}$  のカーボンブラック 20 g を混合した状態のまま加えた。その後、さらに 15 分攪拌した。得られたスラリーを東洋濾紙 No. 2 (アドバンティス社製) で濾過し、顔料粒子を十分に水洗し、110 のオーブンで乾燥させた後、この顔料に水をたして顔料濃度 10 重量%の顔料水溶液を作製した。以上の方法により、下記式で表したように、表面に、フェニル基を介して親水性基が結合したアニオン性に帯電した自己分散型カーボンブラックが分散した顔料分散液を得た。

20

【 0 1 5 4 】

【化 2】



30

[ 顔料分散液 2 ]

顔料分散液 2 は次のようにして調整したものである。分散剤としてスチレン - アクリル酸 - アクリル酸エチル共重合体 (酸価 180、平均分子量 12000) 14 部と、モノエタノールアミン 4 部と水 72 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、高濃度溶液をあらかじめ作成しておき、希釈して希望の樹脂溶液を調整してもよい。この溶液に、分散剤の作用によって初めて水性媒体に分散可能なカーボンブラック (商品名: MCF - 88、pH 8.0、三菱化学製) 10 部を加え、30 分間プレミキシングを行った。次いで以下の操作を行ない、カーボンブラック (MCF - 88) が分散剤によって水性媒体に分散された顔料分散液 2 を得た。

40

分散機: サイドグラインダー (五十嵐機械製)

粉碎メディア: ジルコニアビーズ 1 mm 径

粉碎メディアの充填率: 50% (体積)

粉碎時間: 3 時間

遠心分離処理 (12000 RPM、20 分間)

50

以上の各組成からも明らかなように、アセチレノールの含有量により、ブラックのインクは上乘せ系インクに、C'（淡C）およびC、M、Yの各インクは高浸透性インクにそれぞれ設定されている。

【0155】

また、淡Cインクの色材濃度は、Cインクの色材濃度の1/3にあたる1重量%であり、これにより、この淡Cインクをベタ打ちしたときのODは、約0.57となる。そして、本実施例では、淡Cインクの吐出データをBkインクのそれに対して50%の間引き率で間引いたデータとし、そのパターンのODを約0.4とする。これにより、本実施例の装置においてBkインクと淡Cインクの吐出位置ずれが200m程度となってもそのずれを目立たなくすることができるとともにBkインクドットについて濃度が高く、シャープネスの良好なものとすることができた。

10

【0156】

淡Cのデータを間引かなくても100mの吐出位置ずれなら問題はないし、Bk画素のODも高くなるため、装置において生ずるずれの程度によっていずれかを選択すればよい。

【0157】

本実施例では、各プリントヘッドのインク吐出口は600dpiの密度で配列され、また、記録紙の搬送方向において600dpiのドット密度でプリントを行う。これにより、本実施例でプリントされる画像等のドット密度はロー方向およびカラム方向のいずれも600dpiとなる。また、各ヘッドの吐出周波数は4KHzであり、従って、記録紙の搬送速度は約170mm/secとなる。さらに、ヘッド101Bkと淡Cインクのヘッド101C'との間の距離Di（図5参照）は、40mmであり、従って、ブラックのインクが吐出されてから、淡Cインクが吐出されるまでの時間は約0.1secとなる。なお、各プリントヘッドの吐出量は、1吐出当り約18plである。

20

【0158】

以上説明したフルラインタイプのプリント装置は、プリントヘッドがプリント動作において固定された状態で用いられ、記録紙の搬送に要する時間がほぼプリントに要する時間であるため、特に高速プリントに適したものである。従って、このような高速プリント機器に本発明を適用することによって、さらにその高速プリント機能を向上でき、しかも高品位のプリントを可能とするものである。

【0159】

なお、本実施例のプリント装置は、最も一般的にはプリンタとして用いられるものであるが、これに限られず複写装置、ファクシミリ等のプリント部として構成可能であることは勿論である。

30

【0160】

（実施例2）

図8は本発明の第2の実施例に係るシリアルタイプのプリント装置5の構成を示す概略斜視図である。すなわち、第3のインク（顔料を含むインク）をプリント媒体に付与した後、第2のインク（淡Cインク）を吐出して反応させるプリント装置は、上述のフルラインタイプのものに限らず、シリアルタイプの装置にも適用できることは明らかである。なお、図5に示した要素と同様の要素には同一の符号を付しその説明の詳細は省略する。

40

【0161】

プリント媒体である記録紙103は、給紙部105から挿入されプリント部126を経て排紙される。本実施例では、一般に広く用いられる安価な普通紙を記録紙103として用いている。プリント部126において、キャリッジ107は、プリントヘッド101Bk、101C'、101C、101Mおよび101Yを搭載し、不図示のモータの駆動力によってガイドレール109に沿って往復移動可能に構成されている。プリントヘッド101Bkは、上記実施例1と同様、染料と顔料が混合したものを色材として用いるインクを吐出する。また、プリントヘッド101C'、101C、101M、101Yはそれぞれ淡シアン（C'）インク、シアン（C）インク、マゼン（M）タインク、イエロー（Y）インクをそれぞれ吐出するものであり、この順序で記録紙103にインクを吐出するよう

50

駆動される。ここで、淡シアンインクの色材濃度はシアンインクの色材濃度の約 1 / 3 である 1 % であり、これにより、淡シアンインクによる OD を約 0 . 5 7 とし B k インクにこれを重ねたときに生ずるズレが最大 1 0 0 m 程度までこれを目立たなくさせることができる。

#### 【 0 1 6 2 】

各ヘッドにはそれぞれ対応するインクタンク 1 0 8 B k , 1 0 8 C ' , 1 0 8 C , 1 0 8 M , 1 0 8 Y からインクが供給され、インク吐出時には各ヘッドの吐出口毎に設けられている電気熱変換体 ( ヒータ ) に駆動信号が供給され、これにより、インクに熱エネルギーを作用させて気泡を発生させ、この発泡時の圧力を利用してインクの吐出が行われる。各ヘッドには、それぞれ 3 6 0 d p i の密度で 6 4 個の吐出口が設けられ、これらは、記録紙 1 0 3 の搬送方向 Y とほぼ同方向、つまり、各ヘッドによる走査方向とほぼ垂直方向に配列されている。そして、各吐出口毎の吐出量は約 2 3 p l である。

10

#### 【 0 1 6 3 】

以上の構成において、各ヘッド間距離は 1 / 2 インチであり、従って、走査方向のプリント密度が 7 2 0 d p i 、各ヘッドの吐出周波数は 7 . 2 k H z であることから、ヘッド 1 0 1 B k の B k インクが吐出されてから、ヘッド 1 0 1 C ' の淡 C インクが吐出されるまでの時間は 0 . 0 2 5 s e c となる。

#### 【 0 1 6 4 】

図 9 ( a ) ~ ( c ) は、図 8 に示したようなシリアルプリント装置におけるヘッド構成のそれぞれ他の例を示し、吐出口配列を模式的に示す図である。

20

#### 【 0 1 6 5 】

同図 ( a ) に示すように、ブラックインクを吐出する吐出部を 2 つ有し ( 吐出部 1 0 1 B k 1 , 1 0 1 B k 2 ) 、これらの間に淡 C インクを吐出する吐出部 1 0 1 C ' が配設される構成であってもよい。この場合、ブラックのインクが付与された後、淡 C インクが付与される。また、その後さらにブラックインクが付与されてもよい。

#### 【 0 1 6 6 】

同図 ( a ) を始め図 9 ( b ) 、 ( c ) に示されるヘッド構成は、いくつかのインクについてのヘッド構造を一体にしたものである。図 9 ( b ) は、 ( a ) と同様に、ブラックインクの吐出部を 2 つ有する例を示すが、これら吐出部 1 0 1 B k 1 、 1 0 1 B k 2 は、淡 C インクに先行して吐出できるように配列されたものである。この構成によれば、ブラックインクが 2 滴付与されたのちに淡 C インクが付与されることになる。

30

#### 【 0 1 6 7 】

図 9 ( c ) は、図 9 ( b ) の構成に対し、M 及び Y のインク構成を異ならせたものである。M インク及び Y インクの吐出部は各々 2 つ設けられ ( 吐出部 1 0 1 M 1 、 1 0 1 M 2 、吐出部 1 0 1 Y 1 及び 1 0 1 Y 2 ) 、操作方向とは垂直に各インクの吐出部 1 0 1 B k 2 、 1 0 1 M 1 、 1 0 1 Y 1 と、吐出部 1 0 1 C 、 1 0 1 M 2 及び 1 0 1 Y 2 とを配列したものである。ここで 1 0 1 C ' と 1 0 1 C 、 1 0 1 M 1 と 1 0 1 M 2 、 1 0 1 Y 1 と 1 0 1 Y 2 は、各々淡インクと濃インクを吐出する為のものである。勿論、これら一体構造のヘッドユニットにあっては、インク毎に吐出口やこれに連通する液室などは相互に隔てられているものである。従って、各吐出部は各インクのヘッドと同様なものである。

40

#### 【 0 1 6 8 】

図 1 0 ( a ) および ( b ) は、上述したシリアルタイプの装置で用いられるヘッドユニットの他の例を示す模式図である。

#### 【 0 1 6 9 】

図 1 0 ( a ) に示す例は、B k , C , M の吐出部が縦方向に配列されるタイプであり、これら吐出部が一体に形成されている。同様に淡 C , 淡 M , Y の吐出部 1 0 1 C ' , 1 0 1 M ' , 1 0 1 Y が縦方向に配列されており、これらも一体に形成されるものである。

#### 【 0 1 7 0 】

ここで、B k インクと淡 C インクについては走査に対して同一画素に吐出されるようそれらの吐出部は対応して並行になるようユニットが形成されている。これによって、B k イ

50

ンクの次に淡Cインクを重ねて吐出することができる。

【0171】

なお、この例におけるBk、C、Mの吐出部列と淡C、淡M、Yの吐出部列はヘッドとして一体化されていてもよい。

【0172】

また、Bk、C、Mをアニオン性色材の専用吐出部列、淡C、淡M、Yを多価金属塩の専用吐出部列とすれば、それぞれの吐出部列で同時に吸引やワイピング等の回復動作を行っても、インクが混じり合っこれが反応し不溶化物が吐出部を塞ぐことはないため、回復系の構成を簡易なものとすることもできる。

【0173】

図10(b)に示す例は、3列の吐出部が一体に形成されたヘッドユニットが2つの走査方向に配列されたものである。走査により吐出が先行する側のヘッドユニットは、Bkインク、淡Cインク、淡Mインクの吐出部であり、他方のヘッドユニットはYインク、Mインク、Cインクの吐出部が配列されている。

【0174】

なお、ここまで、Bkインクを付与してからこれに対して淡Cインクを付与する形態について説明したが、Bkインクより淡Cインクを先に付与し、この淡Cインクに対してBkインクを付与するようにしてもよい。インクは全て実施例1で示したものが好ましく用いられるが、本実施例において、淡M、MおよびYとしては例えば以下のような組成のインクを用いることで、より高品質なカラー画像を形成することができる。

【0175】

【表7】

表7 (イエロー (Y) インク)

C.I.アシッドイエロー23	3重量部
グリセリン	7重量部
ジエチレングリコール	5重量部
硝酸マグネシウム	2重量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	1重量部
水	残部

【0176】

【表8】

表8 (マゼンタ (M) インク)

前記構造式(I)のマゼンタ染料	3重量部
グリセリン	7重量部
ジエチレングリコール	5重量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	1重量部
水	残部

【0177】

【表9】

表9 (淡マゼンタ (M) インク)

前記構造式 (I) のマゼンタ染料	1 重量部
グリセリン	7 重量部
ジエチレングリコール	5 重量部
アセチレノールEH (川研ファインケミカル製)	1 重量部
硝酸マグネシウム	2 重量部
水	残部

10

## (実施例3)

本発明の他の実施例を次に説明する。本実施例は、上述した実施例における淡C'インクのアセチレノールEHの含有量を2重量部とし、浸透性を更に高いものとし、これによってより一層の高速定着を図ったものである。

## 【0178】

高速定着は、プリント速度の高速化、すなわち、スループットの向上のための主要な構成である。プリントヘッドの駆動周波数やプリント媒体の搬送速度を増すことにより、直接的にはスループットの向上は可能である。しかし、プリントが完了し排紙されたプリント媒体上のインク等が未定着の場合は、その後の取扱いが不便であり、また、排紙したプリント媒体を積層する構成にあっては、未定着のインクによって他のプリント媒体を汚すおそれもある。

20

## 【0179】

すなわち、このプリント速度の高速化に寄与する種々の要因の中で、直接的に想起されるものは、上述のように、プリントが完了したプリント媒体が排紙される速度であり、これはプリント媒体の搬送速度もしくはプリントヘッドの走査速度に依っている。すなわち、いわゆるフルマルチタイプのプリントヘッドを用いる装置にあっては、プリント動作におけるプリント媒体の搬送速度がそのまま排紙速度を意味し、また、シリアルタイプのプリントヘッドを用いる装置にあっては、走査速度が結果としてプリントが完了したプリント媒体の排紙速度に結びつくことになる。そして、上記プリント媒体の搬送速度等は、プリントの解像度、すなわちドット密度を媒介として画素に対するインク吐出周期と関連するものである。すなわち、複数のプリントヘッドから吐出されるインクによって1つの画素のプリントを行う構成にあっては、上記解像度を固定して考えるとき、その画素に対する吐出周期と上記搬送速度等とが関連する。

30

## 【0180】

本実施例において、大きな浸透速度を有する処理液を用いることにより、特に、OD値向上等のため混合インクとして浸透速度の小さなものを採用した場合でも、比較的速い定着が可能となる。

## 【0181】

40

## (実施例4)

上記実施例1において、淡シアンインクを下記の淡ブル - インクに代え、またブラック (B) インクを下記の組成に代えた以外は実施例1と同様にして実験を行なった。

## 【0182】

## 【表10】

表10 [淡ブルー (B) インク]

グリセリン	7 重量部
ジエチレングリコール	5 重量部
アセチレノール EH (川研ファインケミカル製)	2 重量部
硝酸マグネシウム	2 重量部
アシッドブルー 9	0.5 重量部
前記構造式 (I) のマゼンタ染料	0.5 重量部
水	残部

10

【0183】

【表11】

表11 [ブラック (Bk) のインク]

顔料分散液 1	4.5 重量部
顔料分散液 2	5 重量部
グリセリン	6 重量部
ジエチレングリコール	5 重量部
アセチレノール EH (川研ファインケミカル製)	0.1 重量部
水	残部

20

なお、このブラックインクの  $K_a$  値は  $0.33 \text{ (ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2})$  であった。

【0184】

(実施例 5)

30

上記実施例 1 において、淡シアンインクを下記の組成の淡ブルーインクに代え、またブラックインクの組成を下記の様に代えた以外は実施例 1 と同様にして実験を行なった。

【0185】

【表12】

表12 [淡ブルー (B) インク]

グリセリン	7 重量部
ジエチレングリコール	5 重量部
アセチレノール EH (川研ファインケミカル製)	2 重量部
硝酸カルシウム	2 重量部
アシッドブルー 9	0.5 重量部
前記構造式 (I) のマゼンタ染料	0.5 重量部
水	残部

40

【0186】

【表13】



表13 [ブラック (Bk) のインク]

顔料分散液 1	4.5 重量部
顔料分散液 2	2.5 重量部
フードブラック 2	0.25 重量部
グリセリン	6 重量部
ジエチレングリコール	5 重量部
アセチレノール EH (川研ファインケミカル製)	0.1 重量部
水	残部

10

なお、このブラックインクの  $Ka$  値は  $0.33 \text{ (ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2})$  であった。

【0187】

上記実施例 4 および 5 によって得られたフルカラー画像は、実施例 1 と対比して特にその粒状感の少なさにおいて際立っていた。

【0188】

なお、上記淡ブルーのインクには 2 種の染料を用いたが、この淡ブルーインクと組み合わせるマゼンタインクを色材に前記構造式 (I) のマゼンタ染料を含むインクとし、又該淡ブルーインクと組み合わせるシアンインクをアシッドブルー 9 を含むインクとすると、いわゆる濃インクと淡インクとの間での色調の共通性のためか、得られる画像の粒状感のより一層の改善、フルカラー画像を形成した場合の画像の色調の滑らかさにおいてより好ましい効果が得られる。

20

【0189】

以上説明したフルマルチタイプのプリント装置は、プリントヘッドがプリント動作において固定された状態で用いられ、記録紙の搬送に要する時間がほぼプリントに要する時間であるため、特に高速プリントに適したものである。従って、このような高速プリント機器に本発明を適用することによって、さらにその高速プリント機能を向上でき、しかも、OD 値が高く、ブリーディングやモヤのない高品位のプリントを可能とするものである。

30

【0190】

なお、本実施例のプリント装置は、最も一般的にはプリンタとして用いられるものであるが、これに限られず複写装置、ファクシミリ等のプリント部として構成可能であることは勿論である。

【0191】

なお、本実施例の効果は、本例のようにブラックインクについて 1 つのヘッドを用いた構成に限らず、2 ヘッドとし、各ヘッドの吐出量を約 8 p l、合計で約 16 p l とした場合もほぼ同様の効果を得ることができる。

【0192】

【発明の効果】

40

本発明によれば、より高品質なカラープリントを得る為のインクセットを提供することができる。また、本発明によれば、プリント物の品位を損なうことなしに、インクの記録媒体への高速定着を可能とするカラーインクジェットプリント方法及びその装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】インクと処理液とを反応させたときの反応物の「しみ出し」現象を推定的に説明する概念図である。

【図 2】本発明の一実施形態において処理液をプリント媒体に付与した後、インクを付与して処理液とインクとを反応させたときのドット形成を推定的に説明する概念図である。

【図 3】(a) 本発明にかかるインクがプリント媒体表面に付与された状態の概略説明図

50

である。(b)従来の顔料インクがプリント媒体表面に付与された状態の概略説明図である。

【図4】インクジェットプリンタにおけるプリントヘッドの配列を模式的に示す図である。

【図5】フルラインタイプのプリント装置の概略構成を示す側面図である。

【図6】図5に示したフルラインタイプのプリント装置1の制御構成を示すブロック図である。

【図7】淡シアン(C')インクの吐出データの生成処理を示すフローチャートである。

【図8】シリアルタイプのプリント装置5の構成を示す概略斜視図である。

【図9】本発明の他の実施例に係るプリント装置のヘッド構成を示す模式図である。

10

【図10】本発明のさらに他の実施例に係るプリント装置のヘッド構成を示す模式図である。

# 【符号の説明】

P プリント媒体

S 処理液

Ip 顔料インク

SP 浸透先端

Di 顔料インクのヘッドと処理液のヘッドとの間の距離

1 プリント装置

5 プリント装置

20

6 処理液

7 もや

8 顔料インク

9 反応物

101g ヘッド群

101(Bk1、Bk2、S、C、M、Y) プリントヘッド(吐出部)

103 記録紙

104 プラテン

105 給紙部

107 キャリッジ

30

108(Bk、Bk1、Bk2、S、C、M、Y) インクタンク

109 ガイドレール

111 搬送ベルト

112、113 ローラ

114 レジストローラ

115 ガイド板

116 ストッカ

126 プリント部

201 システムコントローラ

202 ドライバ

40

204 モータ

206 ホストコンピュータ

207 受信バッファ

208 フレームメモリ

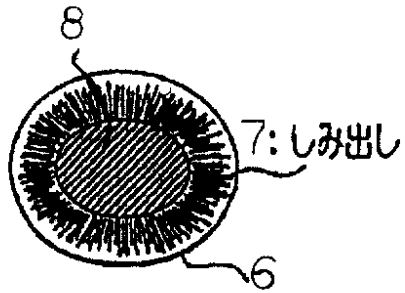
209S、209P バッファ

210 プリント制御部

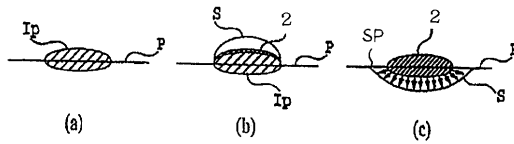
211 ドライバ

222 異常センサ

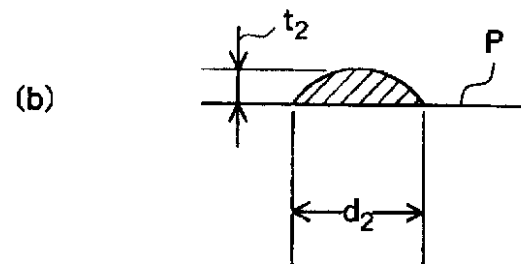
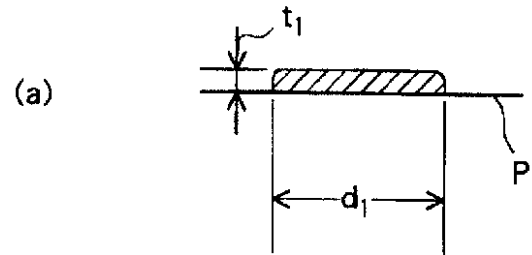
【図 1】



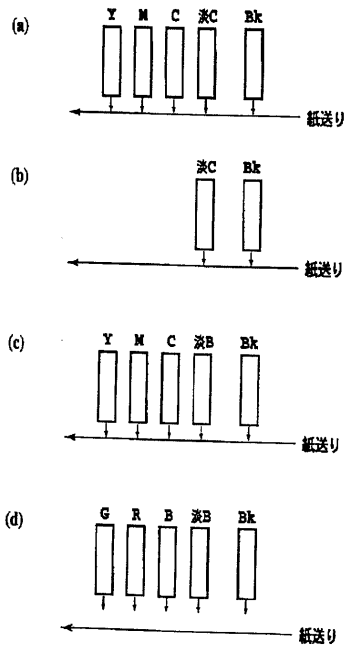
【図 2】



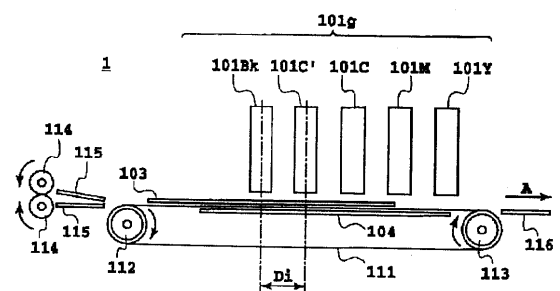
【図 3】



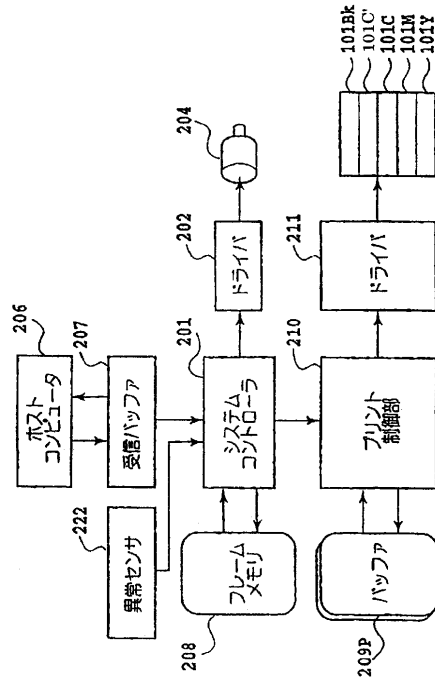
【図 4】



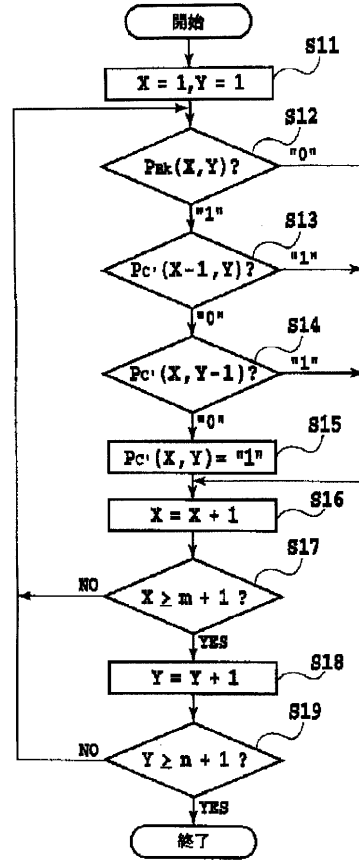
【図 5】



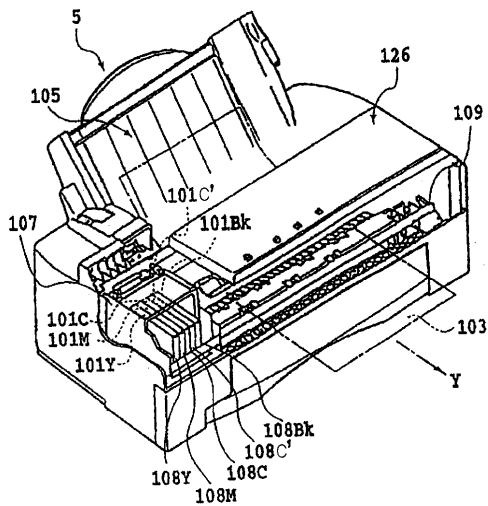
【 図 6 】



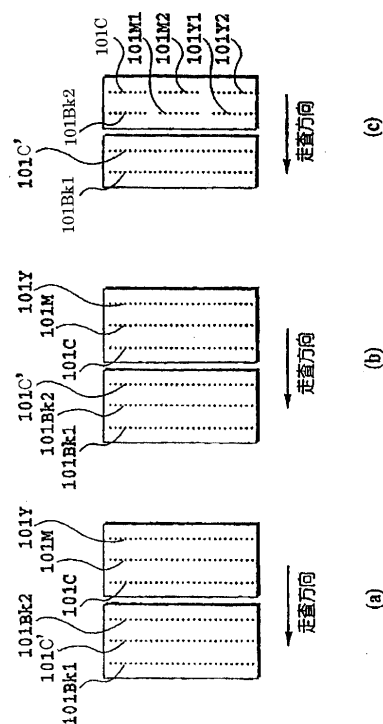
【 図 7 】



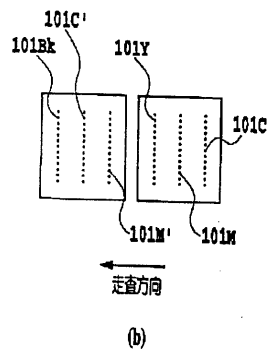
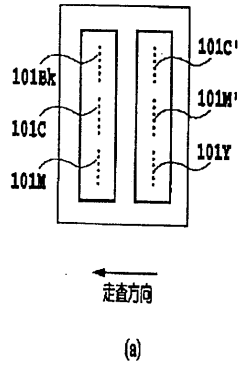
【圖 8】



【 図 9 】



【図 10】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 藤元 康德  
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 坪井 仁  
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 仁科 努

- (56)参考文献 特開平10-152635(JP,A)  
特開平06-106735(JP,A)  
特開2000-239589(JP,A)  
特開2001-294788(JP,A)  
特開2001-254039(JP,A)  
特開2001-150793(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09D 11/00