(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3787425号
(P3787425)
(45)発行日　平成18年6月21日(2006.6.21)　(24)登録日　平成18年3月31日(2006.3.31)

(51)Int.Cl.		F I		
C09D 11/02	(2006.01)	C09D	11/02	
B41J 2/01	(2006.01)	B41J	3/04	101Y
C09C 1/56	(2006.01)	C09C	1/56	
C09D 11/00	(2006.01)	C09D	11/00	

請求項の数 20　(全 20 頁)

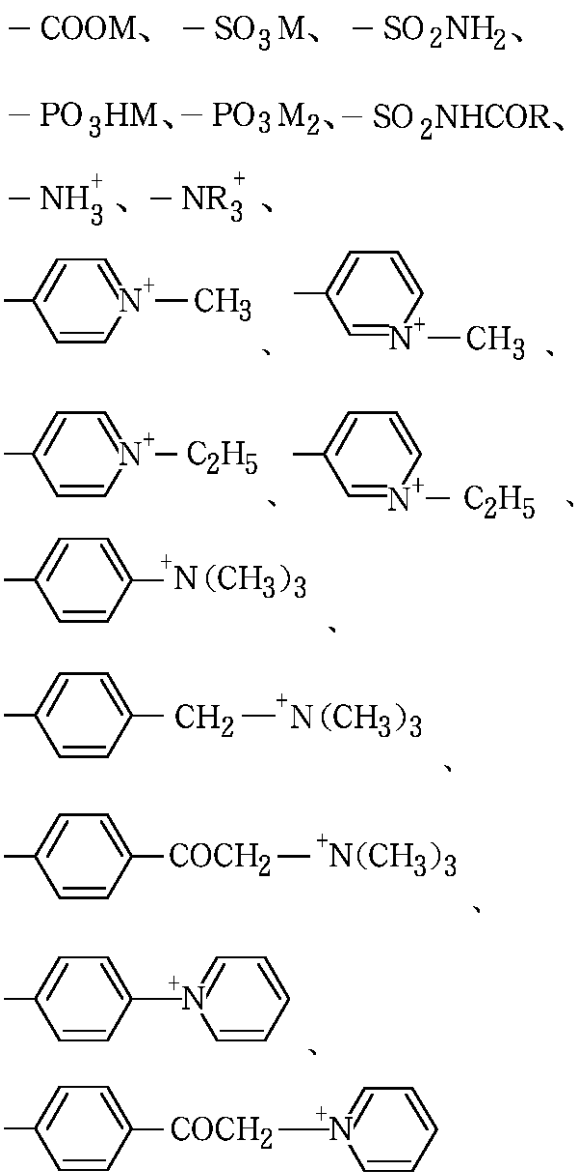
(21)出願番号　特願平9-308439
(22)出願日　平成9年11月11日(1997.11.11)
(65)公開番号　特開平10-195360
(43)公開日　平成10年7月28日(1998.7.28)
審査請求日　平成12年8月23日(2000.8.23)
審判番号　不服2004-12930(P2004-12930/J1)
審判請求日　平成16年6月24日(2004.6.24)
(31)優先権主張番号　特願平8-315673
(32)優先日　平成8年11月13日(1996.11.13)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
(74)代理人　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　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　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】水性顔料インク、これを用いたインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
カーボンブラックの表面に、少なくとも１種の親水性基が他の原子団を介して結合している自己分散型カーボンブラックを少なくとも含む色材と、トリメチロールプロパンと、水と水溶性有機溶剤とからなる水性媒体とを含有していることを特徴とする水性顔料インク。
【請求項２】
他の原子団が、炭素原子数１～１２のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基である請求項１に記載の水性顔料インク。
【請求項３】
他の原子団を介して結合している親水性基が、下記に列記した親水性基の中から選択される請求項１又は請求項２に記載の水性顔料インク。



（但し、式中のＭは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わし、Ｒは炭素原子数１～１２のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基を表わす。）

【請求項４】

他の原子団が、置換もしくは未置換のフェニレン基であって、該親水性基がスルホン基又はカルボキシル基である請求項１に記載の水性顔料インク。

【請求項５】

親水性基が、塩基性基である請求項１又は請求項２に記載の水性顔料インク。

【請求項６】

色材が、水性顔料インク全重量に対して０．１～１５重量％の範囲で含まれる請求項１又は請求項２に記載の水性顔料インク。

【請求項７】

色材が、水性顔料インク全重量に対して１～１０重量％の範囲で含まれる請求項１又は請求項２に記載の水性顔料インク。

【請求項８】

トリメチロールプロパンが、水性顔料インク全重量に対して１～３０重量％の範囲で含まれる請求項１又は請求項２に記載の水性顔料インク。

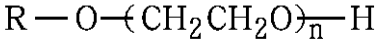
【請求項９】

トリメチロールプロパンが、水性顔料インク全重量に対して１～１０重量％の範囲で含まれる請求項１又は請求項２に記載の水性顔料インク。

【請求項１０】

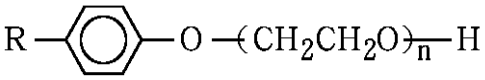
更に、下記構造式（１）～（４）で表わされる少なくとも１種の界面活性剤を含む請求項１又は請求項２に記載の水性顔料インク。

構造式（1）



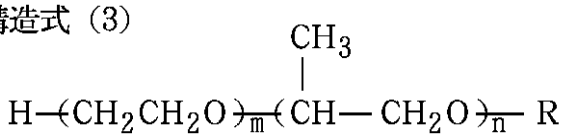
（但し、上記構造式（１）中、Ｒはアルキル基を表わし、ｎは整数を表わす。）

構造式（2）



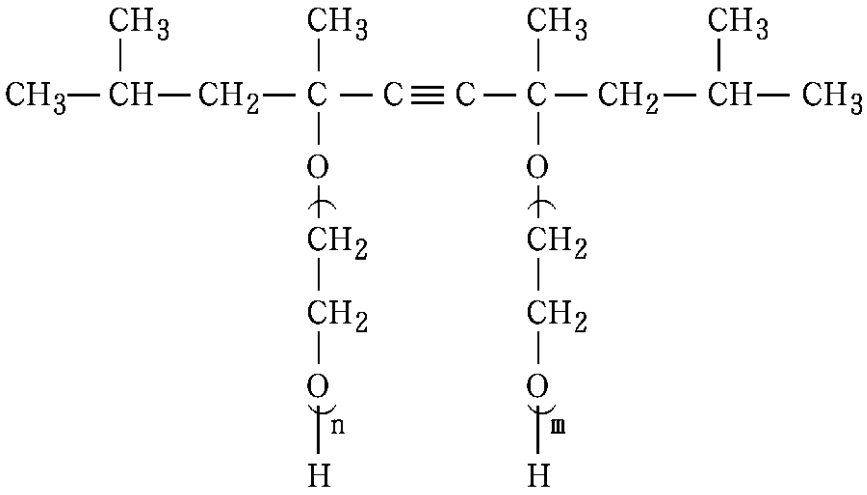
（但し、上記構造式（２）中、Ｒはアルキル基を表わし、ｎは整数を表わす。）

構造式（3）



（但し、上記構造式（３）中、Ｒは水素原子又はアルキル基を表わし、ｍ及びｎは、夫々整数を表わす。）

構造式（4）



（但し、上記構造式（４）中、ｍ及びｎは、夫々整数を表わす。）

【請求項１１】

界面活性剤が、水性顔料インク全重量に対して０．０１～５．０重量％の範囲で含まれる請求項１０に記載の水性顔料インク。

【請求項１２】

水性顔料インクが、インクジェット記録用である請求項１～１１のいずれか１項に記載の水性顔料インク。

【請求項１３】

インクジェット記録方法によりインクを被記録材に付与して記録を行うインクジェット記録方法において、上記インクとして請求項１２に記載の水性顔料インクを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項１４】

インクジェット記録方法が、インクに熱エネルギーを作用させてインク吐出を行う請求項１３に記載のインクジェット記録方法。
【請求項１５】
インクジェット記録方法が、インクに力学的エネルギーを作用させてインク吐出を行う請求項１３に記載のインクジェット記録方法。
【請求項１６】
インクを収容したインク収容部、インクを吐出させるためのヘッド部を備えた記録ユニットにおいて、上記インクとして請求項１２に記載の水性顔料インクを用いることを特徴とする記録ユニット。
【請求項１７】
インクを収容したインク収容部を備えたインクカートリッジにおいて、上記インクとして請求項１２に記載の水性顔料インクを用いることを特徴とするインクカートリッジ。
【請求項１８】
インクを収容したインク収容部と、インクを吐出させるためのヘッド部とを有する記録ユニットを備えたインクジェット記録装置において、上記インクとして請求項１２に記載の水性顔料インクを用いることを特徴とするインクジェット記録装置。
【請求項１９】
インクを収容したインク収容部を有するインクカートリッジと、インクを吐出させるためのヘッド部とを備えたインクジェット記録装置において、上記インクとして請求項１２に記載の水性顔料インクを用いることを特徴とするインクジェット記録装置。
【請求項２０】
更に、インクカートリッジに収容されたインクをヘッド部に供給するためのインク供給部を有する請求項１９に記載のインクジェット記録装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、水性顔料インク、とりわけ、顔料として自己分散型カーボンブラックを含む水性顔料インクに関し、更には、かかるインクを適用して記録を行うインクジェット記録方法及びかかるインクを使用したインクジェット機器に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、印刷インクの黒色着色剤として、耐水性や耐光性等の堅牢性に優れたカーボンブラックが広く用いられているが、カーボンブラックを水性インクの色材として用いるためには、水性媒体中にカーボンブラックが安定して分散することが要求される。一般に、カーボンブラックは分散性がよくないため、均一分散系を得るためには、分散剤を添加してカーボンブラックを水性媒体中に分散させる方法が採られている。しかしながら、この分散剤を使用する方法によっても充分に満足し得る分散性が得られず、このため、カーボンブラックを分散させたインクでは特に長期保存安定性に劣るという問題があった。
【０００３】
一方、一般に、インクをインクジェット記録に用いる場合には、インクがインクジェット記録ヘッドの微細な先端から安定な液滴となって吐出されるようにすることが要求されるため、インクジェット記録ヘッドのオリフィスの乾燥によってインクの固化等が発生しないことが必要となる。しかしながら、上記した分散剤が含有されたインクをインクジェット記録に用いた場合には、分散剤を形成している樹脂がオリフィス等に付着した後、再溶解されずに、目詰まりやインクの不吐出等が生じる場合がある。又、分散剤を含む水性顔料インクは粘稠であり、長時間にわたる連続吐出及び高速印字を行う際にノズル先端までの経路で抵抗を起こし、吐出が不安定になり、スムーズな記録が困難になるという問題があった。
【０００４】
これに対して、上記の問題を解決するために、特開平５－１８６７０４号公報や特開平８

－３４９８号公報で述べられているように、カーボンの表面に水溶性基を導入することによって、分散剤を使用することなく安定に分散させることができる自己分散型カーボンブラックが開発されている。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、インクジェット記録用インクにおいて、上記したような自己分散型カーボンブラックを色材として用いた場合、本発明者らの知見によれば、空白のある文章や画像を記録している途中に、空白に対応するノズルにインク吐出の休止期間ができた場合には、インク吐出の再開時に、最初の吐出に乱れが生じたり、不吐出になることがある。更には、同一ノズルから長時間にわたるインクの連続吐出を行うとき、吐出インクの記録媒体上での着弾精度が悪化することがある。

【０００６】

そこで、本発明の目的は、これら従来技術の課題を解決し、長期の保存安定性に優れ、特にインクジェット記録に適用した場合にノズル詰まりを起こさず、更には、休止後に吐出させた場合のインク吐出安定性（以下、「間欠吐出安定性」とも呼ぶ）や、同一ノズルから長時間にわたるインクの連続吐出を行うとき、吐出インクの記録媒体上での良好な着弾精度を維持するという、長時間にわたる連続吐出における吐出安定性（以下、「吐出耐久」とも呼ぶ）に優れた水性顔料インクを提供することにある。

更に、本発明の他の目的は、前記水性顔料インクを適用して、高品位で堅牢性に優れた画像を安定して記録し得るインクジェット記録方法及びインクジェット用機器を提供することにある。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

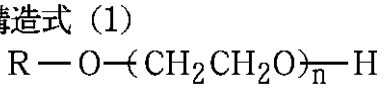
上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、カーボンブラックの表面に、少なくとも１種の親水性基が他の原子団を介して結合している自己分散型カーボンブラックを少なくとも含む色材と、トリメチロールプロパンと、水と水溶性有機溶剤とからなる水性媒体とを含有していることを特徴とする水性顔料インク、インクジェット用の水性顔料インク、これらを用いたインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置である。

【０００８】

本発明の水性顔料インクにおいて、より好ましい態様は、上記いずれかの構成に更に、下記構造式（１）～（４）で表わされる界面活性剤のいずれかを含有する水性顔料インクである。

【化１２】

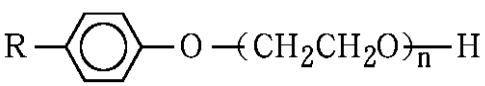
構造式 (1)



（但し、上記構造式（１）中、Ｒはアルキル基を表わし、ｎは整数を表わす。）

【化１３】

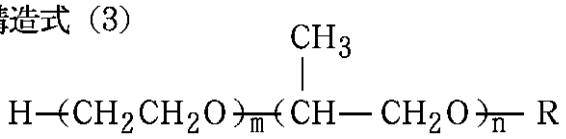
構造式 (2)



（但し、上記構造式（２）中、Ｒはアルキル基を表わし、ｎは整数を表わす。）

【化１４】

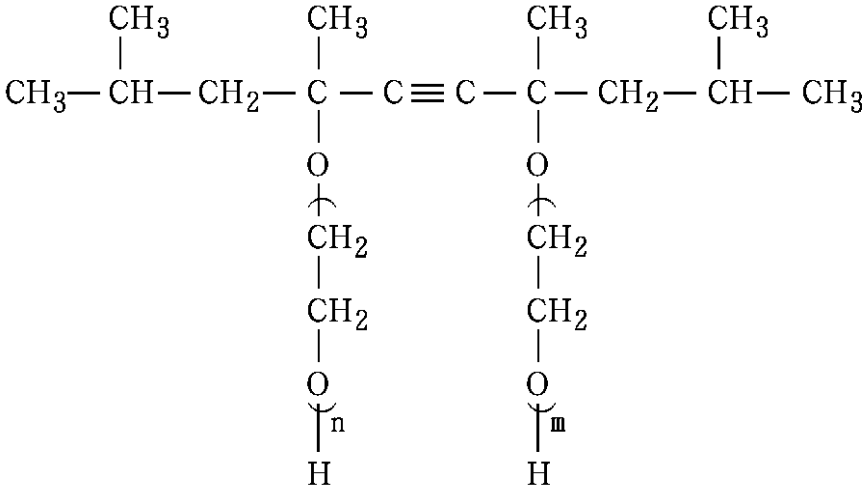
構造式（3）



（但し、上記構造式（３）中、Ｒは水素原子又はアルキル基を表わし、ｍ及びｎは整数を表わす。）

【化１５】

構造式（4）



（但し、上記構造式（４）中、ｍ及びｎは、夫々整数を表わす。）

【０００９】

【発明の実施の形態】

次に、好ましい実施の形態を挙げて、本発明をより詳細に説明する。

本発明の水性顔料インクは、少なくとも特定のカーボンブラックを含んだ色材と水性媒体と特定の保湿剤とからなり、更に好ましくは、これに特定の界面活性剤を添加した、顔料を分散させるための分散剤を含まない態様の水系インクである。以下、本発明の顔料インクを構成する材料について夫々説明する。

本発明の水性顔料インクにおいては、先ず、色材として、少なくとも一種の親水性基がカーボンブラックの表面に他の原子団を介して結合している自己分散型カーボンブラックを用いる。この結果、従来のインクの様に、カーボンブラックを分散させるための分散剤が不要となる。本発明で使用する自己分散型カーボンブラックとしては、イオン性を有するものが好ましく、アニオン性に帯電したものやカチオン性に帯電したものが好適である。

【００１０】

アニオン性に帯電したカーボンブラックの場合、表面に結合されている親水性基が、例えば、－ＣＯＯＭ、－SO_3Ｍ、－PO_3ＨＭ、－PO_3M_2、－SO_2NH_2、－SO_2ＮＨＣＯＲ等（但し、式中のＭは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わし、Ｒは炭素原子数１～１２のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基を表わす。）である場合が挙げられる。本発明においては、これらの中で、特に、－ＣＯＯＭ、－SO_3Ｍがカーボンブラック表面に結合してアニオン性に帯電しているものを用いることが好ましい。

【００１１】

又、上記親水性基中の「Ｍ」は、アルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、有機アンモニウムとしては、モノ乃至トリメチルアンモニウム、モノ乃至トリエチルアンモニウム、モノ乃至トリメタノールアンモニウムが挙げられる。アニオン性に帯電したカーボンブラックを得る方法としては、カーボンブラック表面に

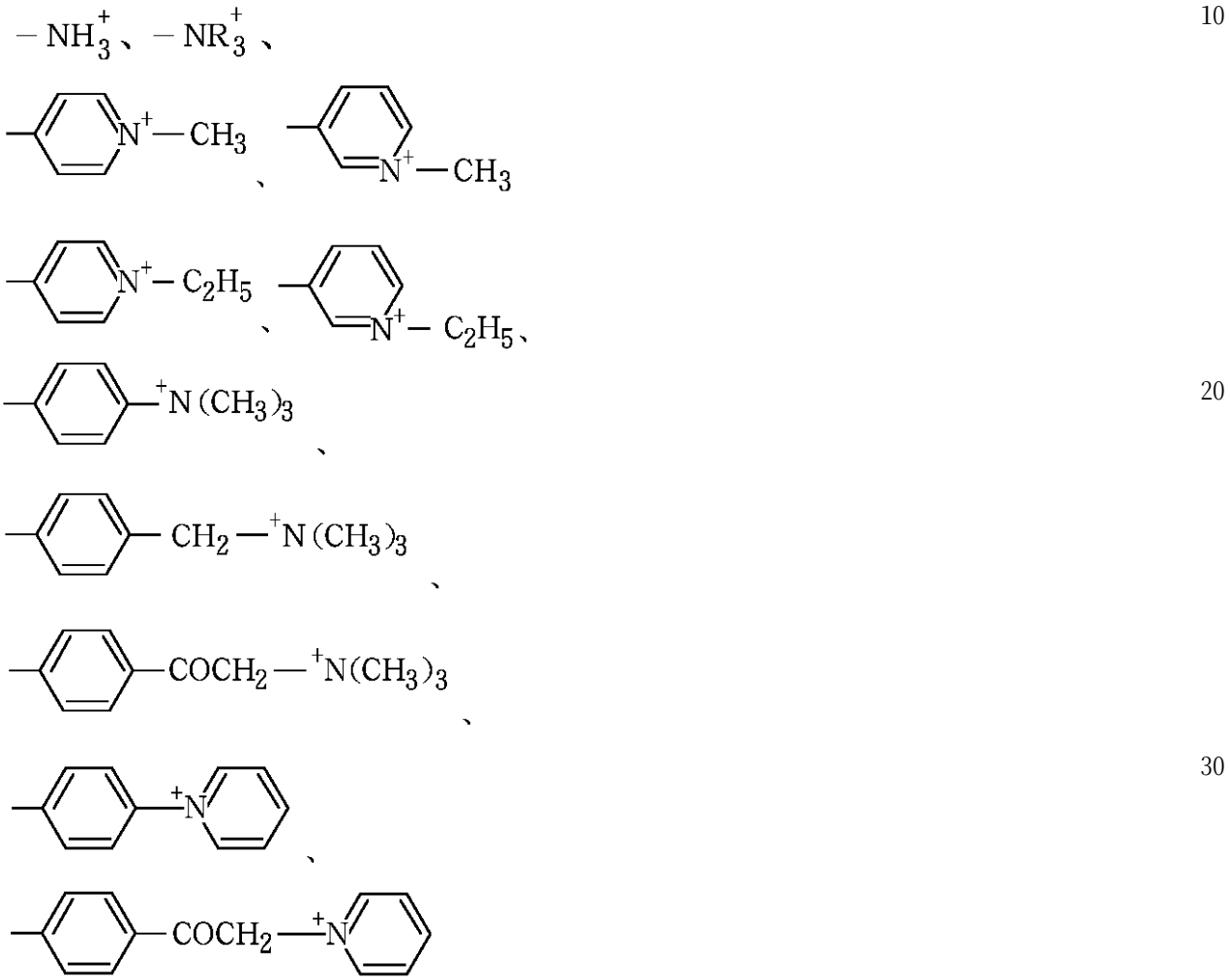
－ＣＯＯＮａを導入する方法として、例えば、カーボンブラックを次亜塩素酸ソーダで酸化処理する方法が挙げられるが、勿論、本発明はこれらに限定されるわけではない。

【００１２】

カチオン性に帯電したカーボンブラックの場合、他の原子団を介して結合した親水性基が、例えば、第４級アンモニウム基である場合が好ましく、より好ましくは、下記に挙げる第４級アンモニウム基のいずれかがカーボンブラック表面に結合されたものが色材として好ましく使用できる。

【００１３】

【化１６】

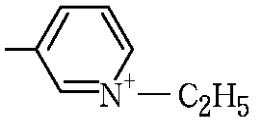


【００１４】

上記した様な親水基が結合されたカチオン性に帯電している自己分散型カーボンブラックを製造する方法としては、例えば、下記に示す構造のＮ－エチルピリジル基を結合させる方法を例に取って説明すると、カーボンブラックを３－アミノ－Ｎ－エチルピリジウムブロマイドで処理する方法が挙げられる。勿論、本発明はこれに限定されない。

【００１５】

【化１７】



【００１６】

本発明においては、親水性基が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

のを用いる。他の原子団としては、例えば、炭素原子数１～１２のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基が挙げられる。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親水性基の具体例としては、上記に挙げたものの他、例えば、－C_2H_4ＣＯＯＭ、－ＰｈＳO_3Ｍ、－ＰｈＣＯＯＭ等（但し、Ｐｈはフェニル基を表わす）が挙げられるが、勿論、本発明はこれらに限定されない。

【００１７】

本発明の水性顔料インクに用いる自己分散型カーボンブラックは、カーボンブラック表面の親水性基によってカチオン性もしくはアニオン性に帯電しており、そのイオンの反発によって水分散性を有し、又、その親水性基により親水性も向上している。そのため、長期間放置されても、顔料の粒径や粘度が増大したりすることなく水性媒体中に安定して分散された水性顔料インクが得られる。

【００１８】

又、本発明において、上記した自己分散型カーボンブラックは、１種類に限定されるものではなく、２種以上を混合して使用して色調を調整してもよい。又、本発明の顔料インク中における自己分散型カーボンブラックの添加量としては、インク全重量に対して、好ましくは０．１～１５重量％、より好ましくは１～１０重量％の範囲とする。更に、自己分散型カーボンブラックに加えて染料を使用してインクの色調を調整してもよい。

【００１９】

本発明の水性顔料インクは、上記した色材として用いる自己分散型カーボンブラックと共に、特定の保湿剤が含有されていることを特徴とする。

本発明者らが、自己分散型カーボンブラックとの相性がよく、且つ、自己分散型カーボンブラックを含有した水性顔料インクの間欠吐出安定性を向上し得る保湿剤について鋭意研究した結果、特定の保湿剤を使用すれば、ノズルの目詰まりの防止、吐出安定性の向上、特に間欠吐出安定性及び吐出耐久を格段に向上させることができることがわかった。

【００２１】

本発明においては、保湿剤としてトリメチロールプロパンを用いる。即ち、トリメチロールプロパンと自己分散型カーボンブラックとは特に相性が良く、トリメチロールプロパンをインク中に含有させた場合に、インクを長期間保存した場合の安定性及び間欠吐出を行った場合の吐出の安定性において、特に優良な効果を示す。特に、カーボンブラックの表面に、炭素原子数１～１２のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基を介して親水性基が結合された自己分散型カーボンブラックと、トリメチロールプロパンとを組み合わせた場合に良好な効果が得られる。

又、上記の様な保湿剤の含有量としては、水性顔料インク全量に対して、好ましくは１～３０重量％、より好ましくは１～１０重量％の範囲とする。

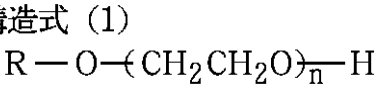
【００２２】

本発明の水性顔料インクにおいては、上記した保湿剤に加えて更に特定の界面活性剤を含有させると、より吐出安定性の向上、インクの被記録材への定着性の向上が図られる。

本発明の水性顔料インクに含有させる界面活性剤としては、具体的には下記の構造式（１）～（４）で表されるものが挙げられる。

【化１９】

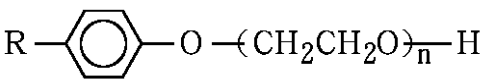
構造式（1）



（但し、上記構造式（１）中、Ｒはアルキル基を表わし、ｎは整数を表わす。）

【化２０】

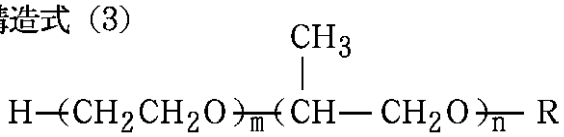
構造式（2）



（但し、上記構造式（２）中、Ｒはアルキル基を表わし、ｎは整数を表わす。）

【化２１】

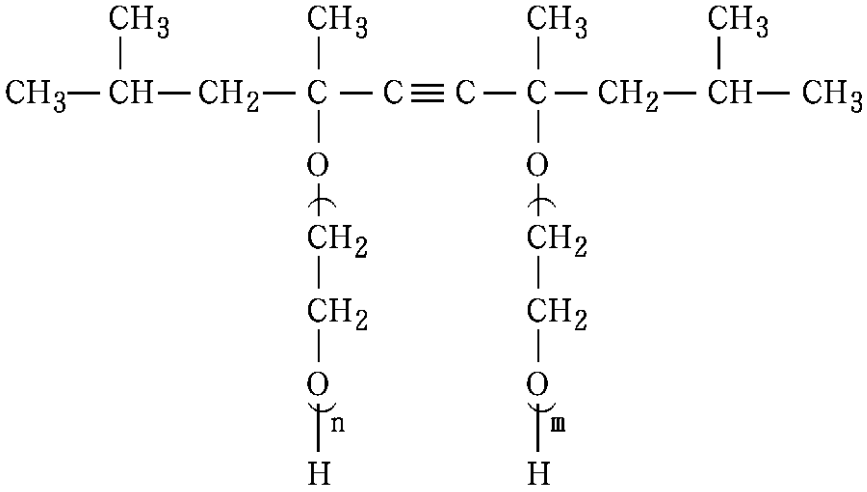
構造式（3）



（但し、上記構造式（３）中、Ｒは水素原子又はアルキル基を表わし、ｍ及びｎは、夫々整数を表わす。）

【化２２】

構造式（4）



（但し、上記構造式（４）中、ｍ及びｎは、夫々整数を表わす。）

【００２３】

本発明の水性顔料インクにおいて、上記した界面活性剤を添加する場合の含有量としては、水性顔料インク全量に対して、好ましくは０．０１～５．０重量％、より好ましくは０．１～０．３重量％の範囲とすることが望ましい。０．０１重量％未満では、一般に被記録材に対する浸透性が少な過ぎて、インクの被記録材に対する定着性の向上、更には、インクの吐出安定性の向上効果が得られにくい。一方、５重量％より多いと、印字した際の印字品位が悪くなり、インクとして適さない場合がある。

又、本発明の水性顔料インクをインクジェット記録に用いる場合には、インクの表面張力が、３０ｄｙｎ／ｃｍ以上になるように、界面活性剤の添加量を決定することが望ましい。インクジェット記録方式において、インクの表面張力が３０ｄｙｎ／ｃｍよりも低い場合には、ノズル先端の濡れによる印字ヨレ（インクの着弾点のズレ）等が生じる恐れがある。

【００２４】

本発明の水性顔料インクに含まれる水性媒体は、水と水溶性有機溶剤との混合溶媒からなるが、水溶性有機溶剤としては、インクの乾燥防止効果を有するものが特に好ましく、又、水は、種々のイオンを含有する一般の水ではなく、脱イオン水を使用することが望ましい。

【００２５】

本発明で使用する水溶性有機溶剤としては、具体的には、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。上記のごとき水溶性有機溶剤は、単独でも或いは混合物としても使用することができる。

【００２６】

本発明の水性顔料インク中に含有される上記したような水溶性有機溶剤の含有量は、特に限定されないが、インク全重量に対して、好ましくは３～５０重量％の範囲である。又、インクに含有される水の含有量は、インク全重量に対して、好ましくは５０～９５重量％の範囲である。

特に、トリメチロールプロパンを使用した時には、上記有機溶剤とトリメチロールプロパンとの比が重量基準で５：１～１：２の範囲となるようにすることが好ましい。

又、本発明の水性顔料インクは、所望の物性値を有するインクとするために、上記した成分の他に必要に応じて、消泡剤、防腐剤、防カビ剤等を添加することができ、更に、市販の水溶性染料等を添加することもできる。

【００２７】

以上のように本発明の水性顔料インクは、インクジェット記録で用いられる際に、特に効果的である。インクジェット記録方法としては、インクに力学的エネルギーを作用させてインクを吐出する記録方法、及びインクに熱エネルギーを加えてインクの発泡によりインクを吐出するインクジェット記録方法があり、それらのインクジェット記録方法に本発明の水性顔料インクは特に好適である。

【００２８】

次に、上記した本発明の水性顔料インクを用いて記録を行うのに好適な、本発明のインクジェット記録装置の一例を以下に説明する。

先ず、熱エネルギーを利用したインクジェット記録装置の主要部であるヘッド構成の一例を図１及び図２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線での切断面図である。ヘッド１３はインクを通す流路（ノズル）１４を有するガラス、セラミック、シリコン又はプラスチック板等と発熱素子基板１５とを接着して得られる。発熱素子基板１５は酸化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコン等で形成される保護層１６、アルミニウム、金、アルミニウム－銅合金等で形成される電極１７－１及び１７－２、HfB_2、ＴａＮ、ＴａＡｌ等の高融点材料から形成される発熱抵抗体層１８、熱酸化シリコン、酸化アルミニウム等で形成される蓄熱層１９、シリコン、アルミニウム、窒化アルミニウム等の放熱性のよい材料で形成される基板２０よりなっている。

【００２９】

上記ヘッド１３の電極１７－１及び１７－２にパルス状の電気信号が印加されると、発熱素子基板１５のｎで示される領域が急速に発熱し、この表面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がヘッドのノズル１４を通して吐出し、吐出オリフィス２２よりインク小滴２４となり、被記録材２５に向かって飛翔する。

図３には、図１に示したヘッドを多数並べたマルチヘッドの一例の外観図を示す。このマ

ルチヘッドは、マルチノズル２６を有するガラス板２７と、図１に説明したものと同じような発熱ヘッド２８を接着して作られている。

【００３０】

図４に、この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固定されており、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。

【００３１】

６２は記録ヘッド６５の突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置され、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。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によって吐出口面に水分、塵埃等の除去が行われる。

【００３２】

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と摺動可能に系合し、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。

【００３３】

５１は被記録材を挿入するための紙給部、５２は不図示のモーターにより駆動される紙送りローラーである。これらの構成により記録ヘッドの６５吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行につれて排紙ローラー５３を配した排紙部へ排紙される。以上の構成において記録ヘッド６５が記録終了してホームポジションへ戻る際、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。その結果、記録ヘッド６５の吐出口がワイピングされる。

【００３４】

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。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の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。

【００３５】

図５は、記録ヘッドにインク供給部材、例えば、チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで４０は供給用インクを収納したインク収容部、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する。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好ましい。

【００３６】

本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、上述のように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に示すような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り、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オリフィスを有するヘッド部７１からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としてはポリウレタンを用いることが本発明にとって好ましい。
又、インク吸収体を用いず、インク収容部が内部にバネ等を仕込んだインク袋であるような構造でもよい。
７２はカートリッジ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４に示す記録ヘッド６５に換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。

【００３７】
次に、力学的エネルギーを利用したインクジェット記録装置の好ましい一例としては、複数のノズルを有するノズル形成基板と、ノズルに対向して配置される圧電材料と導電材料からなる圧力発生素子と、この圧力発生素子の周囲を満たすインクを備え、印加電圧により圧力発生素子を変位させ、インクの小液滴をノズルから吐出させるオンデマンドインクジェット記録ヘッドを挙げることができる。その記録装置の主要部である記録ヘッドの構成の一例を図７に示す。

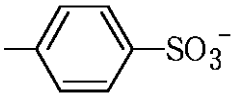
【００３８】
ヘッドは、インク室（不図示）に連通したインク流路８０と、所望の体積のインク滴を吐出するためのオリフィスプレート８１と、インクに直接圧力を作用させる振動板８２と、この振動板８２に接合され、電気信号により変位する圧電素子８３と、オリフィスプレート８１、振動板８２等を指示固定するための基板８４とから構成されている。

【００３９】
図７において、インク流路８０は、感光性樹脂等で形成され、オリフィスプレート８１は、ステンレス、ニッケル等の金属を電鋳やプレス加工による穴あけ等により吐出口８５が形成され、振動板８２はステンレス、ニッケル、チタン等の金属フィルム及び高弾性樹脂フィルム等で形成され、圧電素子８３は、チタン酸バリウム、ＰＺＴ等の誘電体材料で形成される。
以上のような構成の記録ヘッドは、圧電素子８３にパルス状の電圧を与え、歪み応力を発生させ、そのエネルギーが圧電素子８３に接合された振動板を変形させ、インク流路８０内のインクを垂直に加圧しインク滴（不図示）をオリフィスプレート８１の吐出口８５より吐出して記録を行うように動作する。
このような記録ヘッドは、図４に示したものと同様なインクジェット記録装置に組み込んで使用される。インクジェット記録装置の細部の動作は、先述と同様に行うもので差しつかえない。

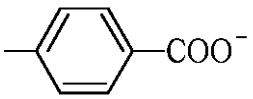
【００４０】
【実施例】
次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、下記実施例により限定されるものではない。尚、文中「部」及び「％」とあるのは、特に断りのない限り重量基準である。

【００４１】
顔料分散液１
市販の酸性カーボンブラック「ＭＡ－７７」（ｐＨ３．０、三菱化成社製）３００ｇを水１０００ｍｌによく混合した後、これに次亜塩素酸ソーダ（有効塩素濃度１２％）４５０ｇを滴下して、１００～１０５℃で１０時間撹拌した。得られたスラリーを東洋濾紙Ｎｏ．２（アドバンティス社製）で濾過し、顔料粒子を充分に水洗した。この顔料ウエットケーキを水３０００ｍｌに再分散し、電導度０．２μｓまで逆浸透膜で脱塩した。更に、この顔料分散液（ｐＨ＝８～１０）を顔料濃度１０重量％に濃縮した。以上の方法により、表面に、親水性の－ＣＯＯ⁻基が直接結合したアニオン性に帯電した自己分散型カーボンブラックが分散された顔料分散液１を得た。

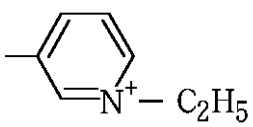
【００４２】
顔料分散液２
表面積が２３０ｍ^2／ｇでＤＢＰ吸油量が７０ｍｌ／１００ｇのカーボンブラック１０ｇと、ｐ－アミノベンゼンスルホン酸３．４１ｇとを水７２ｇによく混合した後、これに硝酸１．６２ｇを滴下して７０℃で撹拌した。数分後、５ｇの水に１．０７ｇの亜硝酸ナトリウムを溶かした溶液を加え、更に１時間撹拌した。得られたスラリーを東洋濾紙Ｎｏ．２（アドバンティス社製）で濾過して、顔料粒子を充分に水洗し、９０℃のオーブンで乾燥させた後、この顔料に水を足して顔料濃度１０重量％の顔料水溶液を作製した。以上の方法により、下記式で表したように、表面に、フェニル基を介して親水性基が結合したアニオン性に帯電した自己分散型カーボンブラックが分散された顔料分散液２を得た。
【化２３】



【００４３】
顔料分散液３
水５．３ｇに濃塩酸５ｇを溶かした溶液に、５℃においてｐ－アミノ安息香酸１．５８ｇを加えた。この溶液を、アイスバスで撹拌することにより常に１０℃以下に保ち、５℃の水８．７ｇに亜硝酸ナトリウム１．７８ｇを加えた溶液を加えた。更に、１５分撹拌した後、表面積が３２０ｍ^2／ｇでＤＢＰ吸油量が１２０ｍｌ／１００ｇのカーボンブラック２０ｇを混合した状態のまま加えた。その後、更に１５分撹拌した。得られたスラリーを東洋濾紙Ｎｏ．２（アドバンティス社製）で濾過し、顔料粒子を充分に水洗し、１１０℃のオーブンで乾燥させた後、この顔料に水を足して顔料濃度１０重量％の顔料水溶液を作製した。以上の方法により、下記式で表したように、表面に、フェニル基を介して親水性基が結合したアニオン性に帯電した自己分散型カーボンブラックが分散した顔料分散液３を得た。
【化２４】



【００４４】
顔料分散液４
表面積が２３０ｍ^2／ｇでＤＢＰ吸油量が７０ｍｌ／１００ｇのカーボンブラック１０ｇと３－アミノ－Ｎ－エチルピリジニウムブロマイド３．０６ｇを水７２ｇによく混合した後、これに硝酸１．６２ｇを滴下して７０℃で撹拌した。数分後、水５ｇに１．０７ｇの亜硝酸ナトリウムを溶かした溶液を加え、更に１時間撹拌した。得られたスラリーを東洋濾紙Ｎｏ．２（アドバンティス社製）で濾過し、顔料粒子を充分に水洗し、１１０℃のオーブンで乾燥させ、更に、この顔料に水を足して顔料濃度１０重量％の顔料水溶液を作製した。以上の方法により、下記式で表した親水性基が、表面に直接結合したカチオン性に帯電した自己分散型カーボンブラックが分散された顔料分散液４を得た。
【化２５】



【００４５】
参考例１
以下の成分を混合し、充分撹拌して溶解した後、ポアサイズ３．０μｍのミクロフィルター（富士フイルム製）にて加圧濾過し、本発明のインクを調製した。
・顔料分散液１　３０部
・トリメチロールプロパン　６部
・グリセリン　６部
・ジエチレングリコール　６部
・水　５２部
【００４６】
実施例１
以下の成分を混合し、充分撹拌して溶解した後、ポアサイズ３．０μｍのミクロフィルター（富士フイルム製）にて加圧濾過し、本発明のインクを調製した。
・顔料分散液２　３０部
・トリメチロールプロパン　６部
・アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物（商品名：アセチレノールＥＨ、川研ファインケミカル製）　０．１５部
・グリセリン　５部
・エチレングリコール　５部
・水　５３．８５部
【００４７】
実施例２
以下の成分を混合し、充分撹拌して溶解した後、ポアサイズ３．０μｍのミクロフィルター（富士フイルム製）にて加圧濾過し、本発明のインクを調製した。
・顔料分散液２　３０部
・トリメチロールプロパン　６部
・グリセリン　６部
・エチレングリコール　６部
・水　５２部
【００４８】
実施例３
以下の成分を混合し、充分撹拌して溶解した後、ポアサイズ３．０μｍのミクロフィルター（富士フイルム製）にて加圧濾過し、本発明のインクを調製した。
・顔料分散液３　３０部
・トリメチロールプロパン　６部
・テトラデシル硫酸ナトリウム　０．１部
・グリセリン　６部
・チオジグリコール　６部
・水　５１．９部
【００４９】
参考例２
以下の成分を混合し、充分撹拌して溶解した後、ポアサイズ３．０μｍのミクロフィルター（富士フイルム製）にて加圧濾過し、本発明のインクを調製した。
・顔料分散液４　３０部
・トリメチロールプロパン　６部
・アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物（商品名：アセチレノールＥＨ、川研ファインケミカル製）　０．１５部
・グリセリン　５部
・ジエチレングリコール　５部
・水　５３．８５部

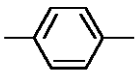
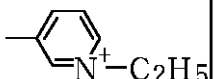
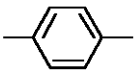
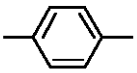
【００５０】
実施例４
以下の成分を混合し、充分撹拌して溶解した後、ポアサイズ３．０μｍのミクロフィルター（富士フイルム製）にて加圧濾過し、本発明のインクを調製した。
・顔料分散液３　３０部
・トリメチロールプロパン　２部
・アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物（商品名：アセチレノールＥＨ、川研ファインケミカル製）　０．１部
・グリセリン　６部
・チオジグリコール　６部
・水　５５．９部

【００５１】
実施例５
以下の成分を混合し、充分撹拌して溶解した後、ポアサイズ３．０μｍのミクロフィルター（富士フイルム製）にて加圧濾過し、本発明のインクを調製した。
・顔料分散液３　３０部
・トリメチロールプロパン　１０部
・アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物（商品名：アセチレノールＥＨ、川研ファインケミカル製）　０．１部
・グリセリン　６部
・ジエチレングリコール　６部
・水　４７．９部

【００５２】
比較例１
以下の成分を混合し、充分撹拌して溶解した後、ポアサイズ３．０μｍのミクロフィルター（富士フイルム製）にて加圧濾過し、比較例のインクを調製した。
・顔料分散液１　３０部
・エチルアルコール　６部
・２－メチルピロリドン　６部
・水　５８部

【００５３】
以下の表１に参考例１、２、実施例１～５及び比較例１のブラックインクの主な特徴をまとめて示した。
【表１】

表１：参考例、実施例及び比較例のブラックインクの主な特徴

	カーボンブラック表面と親水性基との間に介する他の原子団	カーボンブラック表面に結合した親水性基	保湿剤 インク100部に対するトリメチロールプロパン含有量	界面活性剤 種類とインク100部に対する含有量
参考例1	なし	$-COO^-$	6部	なし
実施例1		$-SO_3^-$	6部	アセチレノールEH 0.15部
実施例2		$-SO_3^-$	6部	なし
実施例3		$-COO^-$	6部	テトラデシル硫酸ナトリウム 0.1部
参考例2	なし		6部	アセチレノールEH 0.15部
実施例4		$-COO^-$	2部	アセチレノールEH 0.1部
実施例5		$-COO^-$	10部	アセチレノールEH 0.1部
比較例1	なし	$-COO^-$	なし	なし

【００５４】

［評価］

上記の参考例１、２、実施例１～５及び比較例１のインクを用いて、記録信号に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ＢＪＣ４０００（キヤノン製）を用いて下記評価を行った。その結果を表２に示す。

【００５５】

（１）間欠吐出の安定性

▲１▼１０秒間連続吐出→▲２▼一定時間休止→▲３▼連続吐出

上記の間欠動作を行った場合、▲３▼の最初の吐出で吐出方向の乱れが発生するか否かは▲２▼の休止時間で決まるので、この時間を段階的に変えることにより間欠吐出の安定性を測定し、以下の基準で評価した。尚、評価は環境温度１５℃で湿度１０％で行った。

○：３１秒以上休止しても安定に吐出した。

△：２１～３０秒休止しても安定に吐出した。

×：２０秒以下の休止時間でしか安定吐出しなかった。

【００５６】

（２）吐出耐久

上記各インクを、２５℃において１００時間の連続印字試験を行い、飛翔インクの着弾点のズレ、不吐出等の有無を観察し、長期の吐出安定性の評価を下記の基準で行った。

○：飛翔インクの着弾点のズレ、不吐出が全く見られない。

△：吸引回復可能な１～２ノズルからの飛翔インクの着弾点のズレが見られる。不吐出は

見られない。
×：飛翔インクの着弾点のズレ、不吐出が見られる。
【００５７】
（３）保存安定性
１００ｍｌのインクを１００ｍｌのショット社製のガラス瓶に入れ、６０℃の恒温槽に３ヶ月放置した後、瓶の蓋を下にして立たせ、瓶の底の付着物（ブツ）の量及び大きさを目視にて以下の基準で評価した。
○：ほとんどブツが発生しない。
△：ブツが発生する。
×：多量にブツが発生する。
【００５８】
【表２】

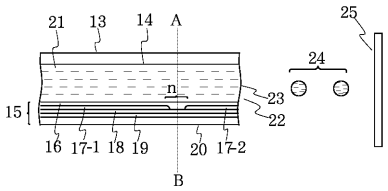
表２：参考例、実施例及び比較例の評価結果

	間欠吐出の安定性	吐出耐久	保存安定性
参考例１	○	○	○
実施例１	○	○	○
実施例２	○	△	○
実施例３	○	○	○
参考例２	△	○	○
実施例４	○	△	○
実施例５	○	○	○
比較例１	×	×	○

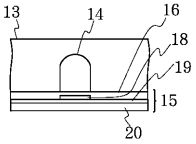
【００５９】
【発明の効果】
以上説明したように、本発明によれば、長期保存安定性、間欠吐出の安定性、吐出耐久及びノズルの目詰まり防止性に優れた水性顔料インクが提供される。
又、本発明によれば、更なる間欠吐出の安定性の向上及び吐出耐久に優れた水性顔料インクが提供され、画像濃度の高い優れた品位の、耐光性や耐水性等の堅牢性の高い画像を安定して記録し得るインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置が提供される。
【図面の簡単な説明】
【図１】インクジェット記録装置のヘッドの一例を示す縦断面図である。
【図２】インクジェット記録装置のヘッドの一例を示す横断面図である。
【図３】図１に示したヘッドをマ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概略斜視図である。
【図５】インクカートリッジの一例を示す縦断面図である。
【図６】記録ユニットの一例を示す斜視図である。
【図７】インクジェット記録ヘッドの別の構成例を示す概略断面図である。
【符号の説明】
１３：ヘッド
１４：インク溝
１５：発熱ヘッド

１６：保護膜
１７－１、１７－２：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
８０：インク流路
８１：オリフィスプレート
８２：振動板
８３：圧電素子
８４：基板
８５：吐出口

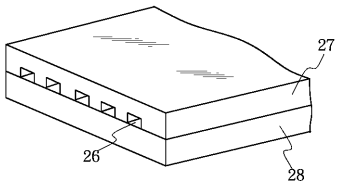
【図１】



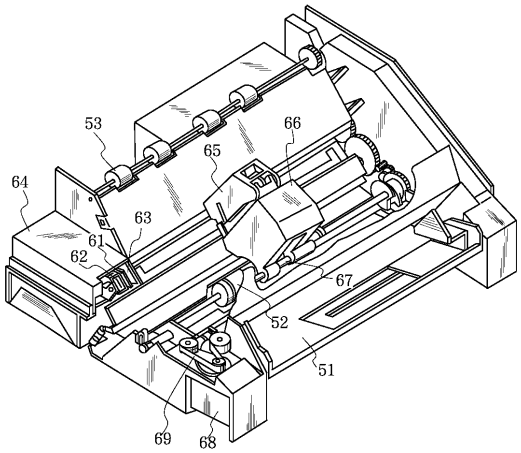
【図２】



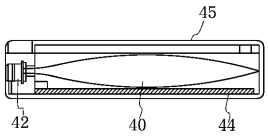
【図３】



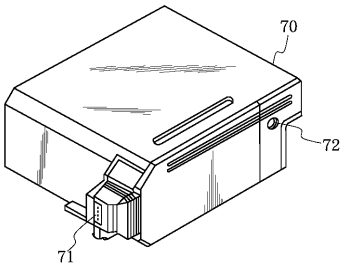
【図４】



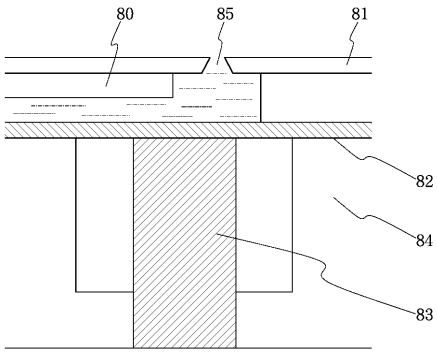
【図５】



【図６】



【図７】



フロントページの続き

(72)発明者　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　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

合議体
審判長　原　健司
審判官　原田　隆興
審判官　岩瀬　眞紀子

(56)参考文献　国際公開第９６／１８６９５号パンフレット（WO，Ａ１）
特開平８－１４３８０３号公報（ＪＰ，Ａ）
特開平７－２２４２４０号公報（ＪＰ，Ａ）
特開平７－３１００３７号公報（ＪＰ，Ａ）
特開平５－１２５３０６号公報（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09D11/02
B41J2/01
C09C1/56
C09D11/00