

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4027027号
(P4027027)

(45) 発行日 平成19年12月26日(2007.12.26)

(24) 登録日 平成19年10月19日(2007.10.19)

(51) Int. Cl.	F I		
C09D 11/00 (2006.01)	C O 9 D 11/00		
B41J 2/01 (2006.01)	B 4 1 J 3/04	1 O 1 Y	
B41M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00	E	
C09C 1/56 (2006.01)	C O 9 C 1/56		
C09C 3/06 (2006.01)	C O 9 C 3/06		

請求項の数 20 (全 41 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-272934 (P2000-272934)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成12年9月8日(2000.9.8)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2001-152060 (P2001-152060A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成13年6月5日(2001.6.5)	(74) 代理人	100077698
審査請求日	平成15年12月9日(2003.12.9)		弁理士 吉田 勝広
(31) 優先権主張番号	特願平11-264641	(74) 代理人	100098707
(32) 優先日	平成11年9月17日(1999.9.17)		弁理士 近藤 利英子
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	真田 幹雄
			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	三品 伸也
			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、インクセット、インクカートリッジ、記録ユニット、画像記録装置およびインクジェット記録方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水不溶性の色材を有機高分子類で被覆してなるカプセル化色材を含む水性インクにおいて、該カプセル化色材中の有機高分子類の水不溶性の色材に対する含有率が1重量%以上20重量%以下の範囲にあり、該水不溶性の色材の一部が実質的に被覆されずに露出しており、更に(M2)₂SO₄、CH₃COO(M2)、Ph-COO(M2)、(M2)NO₃、(M2)Cl、(M2)Br、(M2)I、(M2)₂SO₃および(M2)₂CO₃(但し、M2はアルカリ金属、アンモニウムまたは有機アンモニウムを表し、Phはフェニル基を表す)から選ばれる少なくとも1種の塩を含むことを特徴とする水性インク。

【請求項2】

カプセル化色材が、自己分散性有機顔料または自己分散型カーボンブラックを有機高分子類で被覆してなる請求項1に記載の水性インク。

【請求項3】

カプセル化色材が、その赤外吸収スペクトルに自己分散性有機顔料または自己分散型カーボンブラックに固有の表面官能基に基づく吸収ピークを有している請求項2に記載の水性インク。

【請求項4】

カプセル化色材が、樹脂を除去したときにもその赤外吸収スペクトルに新たな吸収ピークが出現しないものである請求項2または3に記載の水性インク。

【請求項5】

自己分散性有機顔料または自己分散型カーボンブラックが、その粒子表面に少なくとも1種の親水性基を有し、該親水性基が直接もしくは他の原子団を介して粒子表面に結合している請求項2～4のいずれか1項に記載の水性インク。

【請求項6】

親水性基が、 $-COOM_1$ 、 $-SO_3M_1$ および $-PO_3H(M_1)_2$ （式中の M_1 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。）からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項5に記載の水性インク。

【請求項7】

他の原子団が、炭素原子数1～12のアルキレン基、置換もしくは未置換のフェニレン基または置換もしくは未置換のナフチレン基である請求項5に記載の水性インク。

10

【請求項8】

有機高分子類が、ノニオン性もしくはアニオン性基を含有している請求項1～7のいずれか1項に記載の水性インク。

【請求項9】

自己分散性有機顔料または自己分散型カーボンブラックの親水性基が、カルボキシル基である請求項5に記載の水性インク。

【請求項10】

有機高分子類の数平均分子量が、2000以上である請求項1～9のいずれか1項に記載の水性インク。

【請求項11】

20

カプセル化色材またはカプセル化顔料の平均粒径が、50nm～180nmである請求項1～10のいずれか1項に記載の水性インク。

【請求項12】

塩を、インク全重量に対して0.05～10重量%含む請求項1～11のいずれか1項に記載の水性インク。

【請求項13】

塩を、インク全重量に対して0.1～5重量%含む請求項12に記載の水性インク。

【請求項14】

ブラック用、イエロー用、マゼンタ用およびシアン用インクを有するカラー記録用インクセットにおいて、少なくとも1種のインクが、請求項1～13のいずれか1項に記載の水性インクであることを特徴とするインクセット。

30

【請求項15】

請求項1～13のいずれか1項に記載の水性インクを収容しているインクタンク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16】

請求項1～13のいずれか1項に記載の水性インクを収容しているインク収容部および該インクを吐出させるため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17】

請求項1～13のいずれか1項に記載の水性インクを収容しているインク収容部および該インクを吐出させるための記録ヘッドを備えていることを特徴とする画像記録装置。

40

【請求項18】

請求項1～13のいずれか1項に記載の水性インクを記録媒体表面に向けて飛翔させて記録媒体表面に付着させる工程を有することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項19】

インクを飛翔させるためのエネルギーが、熱エネルギーである請求項18に記載のインクジェット記録方法。

【請求項20】

インクを飛翔させるためのエネルギーが、力学的エネルギーである請求項18に記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

50

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水性ボールペン、万年筆、水性サインペンなどの筆記具や、サーマルジェット方式やピエゾ方式などのオンデマンドタイプのインクジェットプリンタ用に好適に使用できるインク（記録液）、インクセット、インクカートリッジ、記録ユニット、画像記録装置およびインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来技術】

従来より、優れた発色性や安定性を求められるインクの色材として染料が利用されてきている。しかし、染料は上記長所を有しているものの、形成される画像の耐水性、耐光性などの問題を有しており、改善が要求されている。近年、これらの問題点を改良するために、染料の代わりに有機顔料やカーボンブラックなどの水不溶性の色材を用いたインクが数多く提案されている。

10

【0003】

しかしながら、染料の代わりに有機顔料やカーボンブラックなどの色材を用いたところで、形成される画像の耐擦過性（例えば、指で擦る、マーカーペンを使用するなどした場合に擦れや滲みを起こさない性質）は不十分なままである。この問題を解決するために、以下に示すようにマイクロカプセルを使用する方法が開示されている。

【0004】

例えば、水に不溶な溶媒に色材を溶解または分散させた後に、水中で界面活性剤を用いて乳化分散し、一般的な方法でカプセル化した色材をインクに用いる手法が特開平1-170672号公報に開示されている。また、ポリマー粒子中に染料インクを内包したインクを用いる技術が特開昭62-95366号公報に開示されている。また、特開平9-151342号公報には、アニオン性マイクロカプセル化顔料中の顔料の含有割合が35~80重量%の範囲にある記録液用水性分散液が開示されている。

20

【0005】

【発明が解決しようとしている課題】

本発明者らは、上記マイクロカプセル化された有機顔料やカーボンブラックを含むインクについて種々の検討を行った。その結果、このようなインクにより形成された画像は、確かに耐光性などの画像堅牢性を維持したまま耐擦過性が向上しているものの、マイクロカプセル化した有機顔料を用いる場合には、彩度の低下が起り、また、マイクロカプセル化したカーボンブラックを用いる場合には、印字濃度（OD）の低下が起り、より高品位の画像を得るうえでこの彩度の低下あるいは印字濃度の低下は解決すべき課題であるとの結論を得るに至った。

30

【0006】

本発明者らの検討によれば、上記の問題は、有機顔料やカーボンブラックを有機高分子類で被覆するための弊害であることが確認できた。すなわち上記問題点は以下の2点が原因であると考えられる。

（1）有機顔料やカーボンブラックを有機高分子類で被覆するために、顔料の発色性が悪くなる。

40

（2）被覆工程での残留物などの影響でインクの表面張力が低下し、インク中の有機顔料やカーボンブラックが記録媒体中により深く浸透し易くなる。

これらの2点を解決するためには、有機高分子類による被覆率を低下させることが考えられるが、ただ単純に該被覆率を低下させるのみでは有機顔料またはカーボンブラックがインク媒体中で十分に、且つ微細に分散されづらくなるといった、新たな問題を生じる可能性がある。よって画像堅牢性を確かに維持したまま耐擦過性を向上させることができ、また、ODの低下も伴わない点では好ましい方法ではあるものの、上記の如き新たな問題を生じる可能性があるために、現実的には採用し難い方法である。

【0007】

また、例えば、上記のようなマイクロカプセル化した有機顔料やカーボンブラックを含む

50

インクを用いて、イエロー、マゼンタ、シアンなどとのインクセットとしてカラー画像の印字を行なった場合、記録媒体上で異なる色間の境界において色が滲んだり、インクが不均一に混合され、画像の品位が低下する現象（以降、「ブリーディング」と称する）が認められることがあった。

【0008】

このようなブリーディングについては、所謂界面活性剤の添加によってインクの記録媒体中への浸透性を向上させるアイデア（例えば、特開昭55-65269号公報など）や、インクの液媒体として揮発性溶剤を主体として用いるアイデア（例えば、特開昭55-66976号公報）などが提案されている。しかし、これらの先行技術についても画像濃度の低下、インクの吐出安定性の低下をもたらす

ことがあった。本発明者らはこれらを鑑みて、有機顔料またはカーボンブラックを含むインクに関して、単独もしくは他のカラーインクとともに用いた場合に、顔料の発色性を改良し、且つ記録媒体の種類が変化しても画像品位の変化の少ないインクを開発することが必要であることを認識した。

【0009】

従って、本発明の目的は、画像品位に与える記録媒体の影響を緩和し、高品位の画像を安定的に与えることができ且つ安定性に優れたインクを提供することにある。

また、本発明の目的は、記録媒体によらず高品位な画像を形成することができ、また、その高品位な画像を安定に形成することのできるインクを提供することにある。

また、本発明の他の目的は、上記水性インクを使用した、ブリーディングを有効に抑えることのできるインクセットを提供することにある。

また、本発明の他の目的は、画像品位に与える記録媒体の影響を緩和し、高品位な画像を安定して形成できる画像形成装置、画像形成方法およびそれらに用いられるインクカートリッジおよび記録ユニットなどの機器を提供することにある。

さらにまた、本発明の目的は、画像の彩度や濃度の改善を図ることができ、且つインクジェット用インクに対しても好適に用いられる色材を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成することのできる本発明の一実施形態にかかる水性インクは、水不溶性の色材を有機高分子類で被覆してなるカプセル化色材を含む水性インクにおいて、該カプセル化色材中の有機高分子類の水不溶性の色材に対する含有率が1重量%以上20重量%以下の範囲にあり、該水不溶性の色材の一部が実質的に被覆されずに露出しており、更に $(M2)_2SO_4$ 、 $CH_3COO(M2)$ 、 $Ph-COO(M2)$ 、 $(M2)NO_3$ 、 $(M2)Cl$ 、 $(M2)Br$ 、 $(M2)I$ 、 $(M2)_2SO_3$ および $(M2)_2CO_3$ （但し、M2はアルカリ金属、アンモニウムまたは有機アンモニウムを表し、Phはフェニル基を表す）から選ばれる少なくとも1種の塩を含むことを特徴とするものである。

【0012】

また、上記の目的を達成することのできる本発明の他の実施形態にかかるインクは、カプセル化色材が、自己分散性有機顔料または自己分散型カーボンブラックを有機高分子類で被覆してなる上記のインクである。

【0014】

上記した各形態を採用することによって、耐擦過性や耐マーカ性に優れていると共に、画像濃度や彩度も十分に高い画像を得ることができるものである。

また、上記の目的を達成することのできる本発明の他の実施形態にかかるインクは、カプセル化色材が、その赤外吸収スペクトルに自己分散性有機顔料または自己分散型カーボンブラックに固有の表面官能基に基づく吸収ピークを有している上記いずれかのインクである。

【0015】

さらに、上記の目的を達成することのできる本発明の他の実施形態にかかるインクは、カプセル化色材が、樹脂を除去したときにもその赤外吸収スペクトルに新たな吸収ピーク

10

20

30

40

50

が出現しないものである上記いずれかのインクである。上記した各形態を採用することによって、耐擦過性や耐マーカー性に優れ、濃度や彩度においても高い品質を有する画像を安定して形成することができるものである。

【0016】

さらに、上記した各形態にかかるインクに対して、例えば、 $(M2)_2SO_4$ 、 $CH_3COO(M2)$ 、 $Ph-COO(M2)$ 、 $(M2)NO_3$ 、 $(M2)Cl$ 、 $(M2)Br$ 、 $(M2)I$ 、 $(M2)_2SO_3$ および $(M2)_2CO_3$ (但し、M2はアルカリ金属、アンモニウムまたは有機アンモニウムを表し、Phはフェニル基を表す)から選ばれる少なくとも1種の塩を添加する。このことによってインクが記録媒体に付着した後の、該インク中の色材(固体)と水性媒体(液体)との分離をより速やかに生じさせることができるため、画像の濃度や彩度のより一層の向上を図ることができる。

10

【0017】

次に上記の目的を達成することのできる本発明の一実施形態にかかるインクセットは、例えば、ブラック用、イエロー用、マゼンタ用およびシアン用インクを有するカラー記録用インクセットにおいて、少なくとも1種のインクが、上記のいずれかのインクであることを特徴とするものである。かかる形態を採用することによって、耐擦過性や耐マーカー性に優れていると共に画像濃度や彩度も十分に高い画像を得ることができる。

【0018】

また、該インクに対して、例えば、 $(M2)_2SO_4$ 、 $CH_3COO(M2)$ 、 $Ph-COO(M2)$ 、 $(M2)NO_3$ 、 $(M2)Cl$ 、 $(M2)Br$ 、 $(M2)I$ 、 $(M2)_2SO_3$ および $(M2)_2CO_3$ (但し、M2はアルカリ金属、アンモニウムまたは有機アンモニウムを表し、Phはフェニル基を表す)から選ばれる少なくとも1種の塩を添加する。このことによって、インクが記録媒体に付着した後の、該インク中の色材(固体)と水性媒体(液体)との分離をより速やかに生じさせることができるため、画像の濃度や彩度のより一層の向上を図ることができる。さらにまた、ブリードも有効に緩和することができる。

20

【0019】

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形態にかかるインクカートリッジは、例えば、上記のいずれかのインクを収容しているインクタンクを備えていることを特徴とするものである。

【0020】

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形態にかかる記録ユニットは、例えば、上記のいずれかのインクを収容しているインク収容部および該インクを吐出させるためのヘッド部を備えていることを特徴とするものである。

30

【0021】

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形態にかかるインクジェット記録方法は、例えば、上記のいずれかのインクを記録媒体表面に向けて飛翔させて記録媒体表面に付着させる工程を有することを特徴とするものである。

【0024】**【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さらに詳細に説明する。

40

本発明のインクは、水不溶性の色材を有機高分子類で被覆してなるカプセル化色材を含む水性インクにおいて、該カプセル化色材中の有機高分子類の水不溶性の色材に対する含有率が1重量%以上20重量%以下の範囲にあることを特徴とし、特に、色材を自己分散性有機顔料または自己分散型カーボンブラックとし、これらの色材を有機高分子類で被覆してなるカプセル化顔料含有水性インクにおいて、該カプセル化顔料中の有機高分子類の水不溶性の色材に対する含有率が1重量%以上20重量%以下の範囲にあることを特徴としている。また、本発明のインクは水不溶性の色材を有機高分子類で被覆してなるカプセル化色材を含む水性インクにおいて、該色材の一部が実質的に被覆されずに露出していることを特徴とし、特に、色材を自己分散性有機顔料または自己分散カーボンブラックとし、これらの色材を有機高分子類で被覆してなるカプセル化顔料含有水性インクにおいて、該

50

顔料粒子の表面の一部が実質的に被覆されずに露出していることを特徴としている。

【0025】

本発明で使用する水不溶性の色材としては、下記に例示した有機顔料またはカーボンブラックが挙げられる。これらは、通常は公知の分散剤と共に用いられるが、本発明においては、分散剤を用いることなく良好な分散性を示すように、これらの有機顔料およびカーボンブラックを公知の方法によって自己分散性にした自己分散性有機顔料または自己分散型カーボンブラックが好適に用いられる。

【0026】

有機顔料としては、具体的には、例えば、トルイジンレッド、トルイジンマルーン、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、ピラゾロンレッドなどの不溶性アゾ顔料；リトールレッド、ヘリオボルドー、ピグメントスカーレット、パーマネントレッド2Bなどの溶性アゾ顔料；アリザリン、インダントロン、チオインジゴマルーンなどの建染染料からの誘導体；フタロシアニンプルー、フタロシアニングリーンなどのフタロシアニン系顔料；キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタなどのキナクリドン系顔料；ペリレンレッド、ペリレンスカーレットなどのペリレン系顔料；イソインドリノンイエロー、イソインドリノンオレンジなどのイソインドリノン系顔料；ベンズイミダゾロンイエロー、ベンズイミダゾロンオレンジ、ベンズイミダゾロンレッドなどのイミダゾロン系顔料；ピランスロンレッド、ピランスロンオレンジなどのピランスロン系顔料；チオインジゴ系顔料；縮合アゾ系顔料；フラバンスロンイエロー、アシルアミドイエロー、キノフタロンイエロー、ニッケルアゾイエロー、銅アゾメチンイエロー、ペリノンオレンジ、アンスロンオレンジ、ジアンスラキノニルレッド、ジオキサジンバイオレットなどのその他の顔料が挙げられる。

【0027】

また、有機顔料をカラーインデックス(C.I.)ナンバーにて示すと、例えば、C.I.ピグメントイエロー12、13、14、17、20、24、74、83、86、93、109、110、117、120、125、137、138、147、148、151、153、154、166、168；C.I.ピグメントオレンジ16、36、43、51、55、59、61；C.I.ピグメントレッド9、48、49、52、53、57、97、122、123、149、168、175、176、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、238、240；C.I.ピグメントバイオレット19、23、29、30、37、40、50；C.I.ピグメントブルー15、15:1、15:4、15:6、22、60、64；C.I.ピグメントグリーン7、36；C.I.ピグメントブラウン23、25、26などが挙げられる。勿論、上記以外でも従来公知の有機顔料が使用可能である。

【0028】

カーボンブラックとしては、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などのカーボンブラック顔料が挙げられる。具体的には、例えば、レイヴァン(Raven)7000、レイヴァン5750、レイヴァン5250、レイヴァン5000、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、イヴァン1190ULTRA-II、レイヴァン1170、レイヴァン1255(以上、コロンプリア製)、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、キャボット製)、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FW18、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、デグッサ製)、No.25、No.33、No.40、No.47、No.52、No.900、N

10

20

30

40

50

o. 2300、MCF-88、MA600、MA7、MA8、MA100（以上、三菱化学製）などを使用することができるが、これらに限定されるものではなく、従来公知のカーボンブラックを使用することが可能である。

【0029】

本発明で使用する自己分散性顔料としては、前記の如き顔料粒子の表面に少なくとも1種の親水性基を有し、該親水性基が直接もしくは他の原子団を介して粒子表面に結合している顔料が挙げられる。上記親水性基としては、 $-COOM1$ 、 $-SO_3M1$ および $-PO_3H(M1)_2$ （式中のM1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す。）などのアニオン性基が挙げられる。

【0030】

また、上記したような種々の親水性基は、有機顔料またはカーボンブラックの表面に直接結合させてもよい。あるいは他の原子団を、有機顔料またはカーボンブラック粒子表面と該親水性基との間に介在させ、親水性基を有機顔料またはカーボンブラック粒子の表面に間接的に結合させてもよい。この場合、上記したような親水性基が他の原子団を介して有機顔料またはカーボンブラック粒子表面に結合しているものが好ましい。

【0031】

ここで他の原子団の具体例としては、例えば、炭素原子数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、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およびナフチレン基の置換基としては、例えば、アルキル基（例えば、メチル基など）が挙げられる。また、他の原子団と親水性基の組み合わせの具体例としては、例えば、 $-C_2H_4-COOM1$ 、 $-Ph-SO_3M1$ 、 $-Ph-COOM1$ など（但し、Phはフェニル基を表す）が挙げられる。上記のアニオン性基のうちでも特に $-COOM1$ 、 $-SO_3M1$ 基を有する有機顔料およびカーボンブラックは、インクを構成する水性媒体中において分散性が良好であるので好ましい。

【0032】

上記M1で表わされるアルカリ金属としては、例えば、Li、Na、K、Rb、Csなどが挙げられる。有機アンモニウムとしては、例えば、メチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、エチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、エタノールアンモニウム、ジエタノールアンモニウム、トリエタノールアンモニウムなどが挙げられる。

【0033】

上記の自己分散性を有する顔料のうち、例えば、カーボンブラックを自己分散性にする好ましい方法は、カーボンブラックを次亜塩素酸ソーダで酸化処理する方法が挙げられ、この方法によってカーボンブラック粒子の表面に $-COONa$ 基を導入することができる。

【0034】

自己分散性有機顔料または自己分散型カーボンブラックなどの水不溶性の色材を有機高分子類で被覆してマイクロカプセル化する方法としては、従来公知のすべての方法を用いることが可能である。従来公知の方法として、化学的製法、物理的製法、物理化学的方法、機械的製法などが挙げられる。具体的には、

- ・界面重合法（2種のモノマーもしくは2種の反応物を、分散相と連続相に別々に溶解しておき、両者の界面において両物質を反応させて壁膜を形成させる方法）；
- ・in-situ重合法（液体または気体のモノマーと触媒、もしくは反応性の物質2種を連続相核粒子側のどちらか一方から供給して反応を起こさせ壁膜を形成させる方法）；

【0035】

- ・液中硬化被膜法（芯物質粒子を含む高分子溶液の滴を硬化剤などにより、液中で不溶化して壁膜を形成する方法）；
- ・コアセルベーション（相分離）法（芯物質粒子を分散している高分子分散液を、高分子濃度の高いコアセルベート（濃厚相）と希薄相に分離させ、壁膜を形成させる方法）；
- ・液中乾燥法（芯物質を壁膜物質の溶液に分散した液を調製し、この分散液の連続相が混和しない液中に分散液を入れて、複合エマルジョンとし、壁膜物質を溶解している媒質を

10

20

30

40

50

徐々に除くことで壁膜を形成させる方法)；

【0036】

・融解分散冷却法(加熱すると液状に溶融し常温では固化する壁膜物質を利用し、この物質を加熱液化し、その中に芯物質粒子を分散し、それを微細な粒子にして冷却し壁膜を形成させる方法)；

・気中懸濁被覆法(粉体の芯物質粒子を流動床によって気中に懸濁し、気流中に浮遊させながら、壁膜物質のコーティング液を噴霧混合させて、壁膜を形成させる方法)；

・スプレードライニング法(カプセル化原液を噴霧してこれを熱風と接触させ、揮発分を蒸発乾燥させ壁膜を形成させる方法)；

【0037】

・酸析法(アニオン性基を含有する有機高分子化合物類のアニオン性基の少なくとも一部を塩基性化合物で中和することで水に対する溶解性を付与し色材と共に水性媒体中で混練した後、酸性化合物で中性または酸性にし有機化合物類を析出させ色材に固着せしめた後に中和し分散させる方法)；

・転相乳化法(水に対して分散能を有するアニオン性有機高分子類と色材とを含有する混合体を有機溶媒相とし、前記有機溶媒相に水を投入するかもしくは、水に前記有機溶媒相を投入する方法)、
などが挙げられる。

【0038】

マイクロカプセルの壁膜物質を構成する材料として使用される有機高分子類としては、例えば、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、ポリウレア、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、多糖類、ゼラチン、アラビアゴム、デキストラン、カゼイン、タンパク質、天然ゴム、カルボキシポリメチレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、セルロース、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリスチレン、(メタ)アクリル酸の重合体または共重合体、(メタ)アクリル酸エステルの重合体または共重合体、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、アルギン酸ソーダ、脂肪酸、パラフィン、ミツロウ、水ロウ、硬化牛脂、カルナバロウ、アルブミンなどが挙げられる。

【0039】

これらの中ではカルボン酸基またはスルホン酸基などのアニオン性基を有する有機高分子類を使用することが可能である。また、ノニオン性有機高分子としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートまたはそれらの(共)重合体)、2-オキサゾリンのカチオン開環重合体などが挙げられる。特に、ポリビニルアルコールの完全ケン物は、水溶性が低く、熱水には解け易いが冷水には解けにくいという性質を有しており特に好ましい。

【0040】

また、マイクロカプセルの壁膜物質を構成する有機高分子類の量は、有機顔料またはカーボンブラックなどの水不溶性の色材に対して1重量%以上20重量%以下である。有機高分子類の量を上記の範囲にすることによって、カプセル中の有機高分子類の含有率が比較的低位のために、有機高分子類が顔料表面を被覆することに起因する顔料の発色性の低下を抑制することが可能となる。有機高分子類の量が1重量%未満ではカプセル化の効果を発揮しづらくなり、逆に20重量%を越えると、顔料の発色性の低下が著しくなる。さらに他の特性などを考慮すると有機高分子類の量は水不溶性の色材に対し5~10重量%の範囲が好ましい。

【0041】

すなわち、色材の一部が実質的に被覆されずに露出しているために発色性の低下を抑制することが可能となり、また、逆に、色材の一部が露出せずに実質的に被覆されているため

10

20

30

40

50

に顔料が被覆されている効果を同時に発揮することが可能となるのである。また、本発明に用いる有機高分子類の数平均分子量としては、カプセル製造面などから、2000以上であることが好ましい。ここで「実質的に露出」とは、例えば、ピンホール、亀裂などの欠陥などに伴う一部の露出ではなく、意図的に露出している状態を意味するものである。

【0042】

さらに、色材として自己分散性の顔料である有機顔料または自己分散性のカーボンブラックを用いれば、カプセル中の有機高分子類の含有率が比較的低くても、顔料の分散性が向上するために、十分なインクの保存安定性を確保することが可能となるので本発明にはより好ましい。

【0043】

なお、マイクロカプセル化の方法によって、それに適した有機高分子類を選択することが好ましい。例えば、界面重合法による場合は、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリビニルピロリドン、エポキシ樹脂などが適している。in-situ重合法による場合は、(メタ)アクリル酸エステルの重合体または共重合体、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミドなどが適している。液中硬化法による場合は、アルギン酸ソーダ、ポリビニルアルコール、ゼラチン、アルブミン、エポキシ樹脂などが適している。コアセルベーション法による場合は、ゼラチン、セルロース類、カゼインなどが適している。また、微細で、且つ均一なマイクロカプセル化顔料を得るためには、勿論前記以外にも従来公知のカプセル化法すべてを利用することが可能である。

【0044】

マイクロカプセル化の方法として転相法または酸析法を選択する場合は、マイクロカプセルの壁膜物質を構成する有機高分子類としては、アニオン性有機高分子類を使用する。転相法は、水に対して自己分散能または溶解能を有するアニオン性有機高分子類と、自己分散性有機顔料または自己分散型カーボンブラックなどの色材との複合物または複合体、あるいは自己分散性有機顔料または自己分散型カーボンブラックなどの色材、硬化剤およびアニオン性有機高分子類との混合体を有機溶媒相とし、該有機溶媒相に水を投入するか、あるいは水中に該有機溶媒相を投入して、自己分散(転相乳化)化しながらマイクロカプセル化する方法である。上記転相法において、有機溶媒相中に、インク用のビヒクルや添加剤を混入させて製造しても何等問題はない。特に、直接インク用の分散液を製造できることからいえば、インクの液媒体を混入させる方がより好ましい。

【0045】

一方、酸析法は、アニオン性基含有有機高分子類のアニオン性基の一部または全部を塩基性化合物で中和し、自己分散性有機顔料または自己分散型カーボンブラックなどの色材と、水性媒体中で混練する工程および酸性化合物でpHを中性または酸性にしてアニオン性基含有有機高分子類を析出させて、顔料に固着する工程とからなる製法によって得られる含水ケーキを、塩基性化合物を用いてアニオン性基の一部または全部を中和することによりマイクロカプセル化する方法である。このようにすることによって、微細で顔料を多く含むアニオン性マイクロカプセル化顔料を含有する水性分散液を製造することができる。

【0046】

また、上記に挙げたようなマイクロカプセル化の際に用いられる溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルキルアルコール類；ベンゾール、トルオール、キシロールなどの芳香族炭化水素類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；クロロホルム、二塩化エチレンなどの塩素化炭化水素類；アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；メチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類などが挙げられる。なお、上記の方法により調製したマイクロカプセルを遠心分離または濾過などによりこれらの溶剤中から一度分離して、これを水および必要な溶剤とともに攪拌、再分散を行い、目的とする本発明のインクを得る。以上の如き方法で得られるカプセル化顔料の平均粒径は50nm~180nmであることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0047】

また、本発明の色材中の有機高分子類の含有率は、色材濃度および不揮発分濃度から容易に求めることが可能である。また、色材の一部が実質的に被覆されずに露出しているか否かは以下の方法にて判定することが可能である。例えば、分散安定性のpH依存性が被覆前後で実質的に差異がなければ一部が実質的に被覆されずに露出していると判断できる。また、別の方法としては、表面官能基の存在量を滴定方法などを用いることで、一部が実質的に被覆されずに露出しているか否かを判断することが可能となる。また、さらに赤外吸収スペクトル(IR)を用いて、吸収スペクトルからも、水不溶性の色材の一部が有機高分子類によって実質的に被覆されずに露出しているか否かを判定することができる。この点を図28を用いて詳述する。

10

【0048】

図28において、(a)は有機高分子類で被覆していない自己分散型カーボンブラック(キャボジェットCaboJet300;キャボット社製)の赤外吸収スペクトルの一部である。該自己分散型カーボンブラックは、表面官能基としてフェニレン基を介してカルボキシル基が結合しており、(a)に示した吸収ピークは、この自己分散型カーボンブラックの表面官能基に特有のものである。

【0049】

一方、(b)は該自己分散型カーボンブラックを樹脂で被覆したカプセル化色材であって、有機高分子類の該色材に対する割合を20重量%であるカプセル化色材の赤外吸収スペクトルの一部であり、また、(c)は、該自己分散型カーボンブラックを有機高分子類で被覆したカプセル化色材であって、有機高分子類の該色材に対する割合が40重量%であるカプセル化色材の赤外吸収スペクトルの一部である。そして(b)から明らかのように、有機高分子類の割合が20重量%のカプセル化色材に関しては、自己分散型カーボンブラックの表面官能基に固有の吸収ピークが、その強度は弱いものの観察されるのに対して、(c)では、当該ピークは完全に消失している。

20

【0050】

このことから、色材に対する有機高分子類の割合が20重量%のカプセル化色材は、自己分散型カーボンブラックの一部が有機高分子類で被覆されずに露出していること、および色材に対する有機高分子類の割合が40重量%のカプセル化色材は、自己分散型カーボンブラックの表面が完全に被覆されてしまっていることがわかるものである。換言すれば、本発明にかかるカプセル化色材は、色材を被覆している有機高分子類を溶剤などを用いて除去しても、IRスペクトルに関して、全く新たな吸収ピークが生じることはない点の一つの特徴として挙げられる。

30

【0051】

本発明においては、顔料の発色性の低下を抑制することに加えて、2色以上のインクを用いてカラー画像を形成する場合、異なる色のインク同士の境界部のブリーディングを有効に阻止するために、インク中に、 $(M2)_2SO_4$ 、 $CH_3COO(M2)$ 、 $Ph-COO(M2)$ 、 $(M2)NO_3$ 、 $(M2)Cl$ 、 $(M2)Br$ 、 $(M2)I$ 、 $(M2)_2SO_3$ および $(M2)_2CO_3$ から選ばれる少なくとも1種を添加する。ここでM2は前記M1と同じである。

40

【0052】

上記の塩のうち、硫酸塩(例えば、硫酸カリウムなど)および安息香酸塩(例えば、安息香酸アンモニウムなど)は、上記インクの特性、例えば、このインクをインクジェット用インクとして用いる場合に、インク吐出特性に与える影響が軽微であるために好ましい。また、上記の塩の含有量を、インク全重量に対して好ましくは0.05~10重量%、より好ましくは0.1~5重量%とした場合に、本発明のインクは最も優れた高画像濃度、高発色および高品位な画像を与える。

【0053】

このように、自己分散性有機顔料または自己分散型カーボンブラックなどを有機高分子類で被覆してなるカプセル化顔料を含有するインク中に、上記したような特定の塩を共存さ

50

せることによって、記録媒体の種類によって画像濃度および発色性が大きく悪化することがなく、また、画像品質が大きく変化することのない、安定的に高品位の画像を形成できるインクを得ることができる。

【0054】

このようなインクが上記したような特性を発揮する詳細なメカニズムは現時点においては明らかでない。しかし、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、ブリストウ法によって求められるKa値に関して、本発明のインクは、塩を添加しない以外は同一の組成を有するインクと比較して、大きなKa値を示すとの知見を本発明者らは持っている。Ka値の増大は、インクの記録媒体への浸透性が向上したことを示すものであり、これまでの当業者の常識として、インクの浸透性の向上は、画像濃度の低下を意味するものであった。すなわち、インクの浸透とともに色材も記録媒体内部に浸透してしまい、結果として画像濃度が低下してしまうというのがこれまでの当業者の認識である。

10

【0055】

そして、このようなインクに関する種々の知見から総合的に判断すると、本発明のインク中に含まれる上記特定の塩は、記録媒体（例えば、紙）上に付与された後のインク中の液媒体と固形分との分離（固液分離）を極めて速やかに引き起こすという特異的な作用を生じさせていると考えられる。つまり、インクが記録媒体に付与された際に固液分離が遅ければ、Kaの値の大きいインク、あるいはインク浸透性の大きな記録媒体上では、インクは色材とともに等方的に記録媒体中に拡散し、その結果、文字のシャープネス（文字品位）が損なわれると同時に、記録媒体の奥までインクが浸透するために画像濃度も低下することが予測される。

20

【0056】

しかし、本発明のインク、特に前記塩を加えたインクは、そのような現象が観察されないことから、記録媒体に付与された際の固液分離が速やかに起こり、その結果、インクのKa値の増加にも関わらず、高画像濃度、高発色および高品位な画像を与えるものと推察される。また、浸透性が比較的高い記録媒体であっても、本発明のインクの場合には、文字品位の低下や画像濃度の低下といった現象が起こりづらい理由もこれと同じと考えられる。以下、この点を図10および図11に基づきさらに説明する。

【0057】

図10(A)～(C)および図11(A)～(C)は、各々、上記特定の塩を含むインクおよび含まないインクを、各々インクジェット記録方式によってオリフィスから吐出させ、浸透性の高い記録媒体に付与した際に、そこで生じる固液分離の様子を模式的、且つ概念的に示した説明図である。

30

【0058】

すなわち、インクが着弾した直後には、双方のインクともに、図10(A)および図11(A)に示すように塩の添加の有無に関わらず、インク1001または1101が記録媒体表面に乗った状態である。時間T1経過後、塩を添加したインク1001は、図10(B)に示すように、固液分離が速やかに起こり、インク中の固体成分の殆どが豊富に含まれる領域1005と、インク中の液媒体とが分離し、分離した液媒体の浸透先端1007が記録媒体1003内部へと進んでいく。一方、塩を添加しないインク1101は、図11(B)に示すように、塩を添加したインク程には固液分離が速やかに起こらないために、固液分離しない状態1105で、記録媒体1103内部へと浸透していく。

40

【0059】

時間T2経過後、塩を添加したインク1001は図10(C)に示すように、液媒体の浸透先端1007がさらに紙内部へと浸透していくが、領域1005は記録媒体の表面とその近傍に留まったままで維持される。一方、塩を添加していないインク1101は、図11(C)に示すように、この時点において漸く、固液分離が始まり、インク中の固形分の浸透先端1107と液媒体の浸透先端1109との間に差が生じてくるものの、インク中の固形分含有領域1111は記録媒体の深部にまで到達している。なお、上記説明における時間T1およびT2は、塩の有無による固液分離の相違を概念的に捉えるための目安の

50

時間である。

【0060】

以上の説明から明らかなように、インクに特定の塩を添加することで、記録媒体表面においてインクの固液分離が速やかに起こるため、インク着弾後、比較的速い段階で固液分離が始まるとともに、顔料などが記録媒体上に残り、液媒体などが記録媒体内部へと浸透するようになるために、上記効果を生じるものであると推察している。すなわち、特定の塩をインクに添加することにより、形成される画像の画像濃度および画像品位が、記録媒体の浸透性の大小などによって影響され難くなっていると考えられる。そして、上記した特定の塩の中でも、前記したように硫酸塩（例えば、硫酸カリウムなど）および安息香酸塩（例えば、安息香酸アンモニウムなど）は、有機顔料またはカーボンブラックを有機高分子類で被覆してなるカプセル化顔料との相性が良く、具体的には記録媒体に付与したときの固液分離効果が特に優れるため、種々の記録媒体に特に優れた品質の記録画像を形成することができる。

10

【0061】

次に、本発明にインクに用いられる水性媒体について説明する。水性媒体としては、例えば、水、あるいは水と水溶性有機溶剤との混合溶媒が挙げられる。水としては脱イオン水を使用することが望ましい。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い。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*-ブチルアルコールなどの炭素数1~4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などのアミド類；アセトン、ジアセトンアルコールなどのケトンまたはケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなど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などのアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むポリオール類；ポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの低級アルキルエーテルアセテート；グリセリン；エチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（またはエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテル類；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどの多価アルコール；*N*-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどが挙げられる。上記のごとき水溶性有機溶剤は、単独でもあるいは混合物としても使用することができる。

20

30

【0062】

本発明のインク中に含有される水溶性有機溶剤の量は特に限定されないが、インク全重量に対して、3~50重量%の範囲が好適である。また、インクに含有される水の量は、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。本発明のインクの必須成分は上記の通りであるが、その他、各種アルカリ化剤などのpH調整剤、界面活性剤、防腐防黴剤、粘度調整剤、酸化防止剤などを必要に応じて添加することができる。

40

【0063】

本発明のインクは、筆記具用インクやインクジェット記録用インクに用いることができる。インクジェット記録方式としては、インクに力学的エネルギーを作用させ、インク液滴を吐出する記録方式およ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液滴を吐出する記録方式があり、それらの記録方式の何れにも本発明のインクは特に好適である。

【0064】

本発明のインクをインクジェット記録用に用いる場合には、該インクは、インクジェットヘッドから吐出可能である特性を有することが好ましい。インクジェットヘッドからの吐出性という観点からは、該インクの特長としては、例えば、粘度が1~15cPs、表面

50

張力が 25 mN/m (dyn/cm) 以上、特に粘度が $1 \sim 5 \text{ cP}$ 、表面張力が $25 \sim 50 \text{ mN/m}$ (dyn/cm) とすることが好ましい。

【0065】

また、インクの記録媒体への浸透性を表わす尺度として、ブリストウ法によって求められる K_a 値がある。すなわち、インクの浸透性を 1 m^2 当たりのインク量 V で表わすと、インク液滴を吐出してから所定時間 t が経過した後におけるインクの記録媒体への浸透量 V ($\text{mL/m}^2 = \mu\text{m}$) は、下記に示すブリストウの式によって示される。

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

10

【0066】

ここで、インク液滴が記録媒体表面に付着した直後には、インクは記録媒体表面の凹凸部分（記録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、記録媒体内部へは殆ど浸透していない。その間の時間がコンタクトタイム (t_w) であり、コンタクトタイムに記録媒体の凹凸部に吸収されたインク量が V_r である。そして、インクが付着した後、コンタクトタイムを超えると、該コンタクトタイムを超えた時間、すなわち ($t - t_w$) の $1/2$ 乗に比例した分だけ記録媒体への浸透量が増加する。 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。そして、 K_a 値はブリストウ法による液体の動的浸透性試験装置（例えば、商品名：動的浸透性試験装置 S、東洋精機製作所製など）などを用いて測定することが可能である。

20

【0067】

そして、前記した本発明のインクにおいて、この K_a 値を 1.5 未満とすることが画像濃度および発色性の向上、さらに記録画像品質をより一層向上させるうえで好ましく、 $0.2 \sim 1.5$ とすることがより好ましい。すなわち、 K_a 値が 1.5 未満である場合に、本発明のインクは、インクの記録媒体への浸透過程の早い段階で固液分離が起こり、高画像濃度で、フェザリングが極めて少ない高品質な画像を形成することができるからであると思われる。

【0068】

なお、本発明におけるブリストウ法による K_a 値は、普通紙（例えば、キヤノン製の電子写真方式を用いた複写機やページプリンタ（レーザビームプリンタ）や、インクジェット記録方式を用いたプリンタ用として用いられる PB 紙や電子写真方式を用いた複写機用の紙である PPC 用紙など）を記録媒体として用いて測定した値である。また、測定環境は、通常のオフィス環境、例えば、温度 $20 \sim 25$ 、湿度 $40 \sim 60\%$ を想定している。

30

【0069】

そして、本発明のインクに上記したような特性を担持させられる好ましい水性媒体の組成としては、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、チオジグリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、イソプロピルアルコール、アセチレンアルコールなどを含む水性媒体が挙げられる。特に、上記したように K_a 値を 1.5 未満とする場合には、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、川研ファインケミカル製）などの界面活性剤や浸透性溶剤などを、適宜所定量添加することによって達成できる。

40

【0070】

本発明のインクセットは、ブラック用、イエロー用、マゼンタ用およびシアン用インクを有するカラー記録用インクセットにおいて、少なくとも 1 種のインクが、前記本発明のインクであり、特に前記の塩を含んだインクであることが好ましい。そしてこのようなインクセットを用いてカラー記録を行なった場合、ブリーディングの発生を極めて有効に抑えることができる。なお、このようなインクセットがブリーディングを有効に抑制できる理由は明らかでないが、自己分散型の有機顔料またはカーボンブラックなどの水不溶性の色材を有機高分子類で被覆してなるカプセル化顔料を含む水性のインクに塩を共存させたことの効果として、塩を含有するインクが記録媒体に付着した後の固液分離とそれに引き続

50

く着色剤の固化が速やかに起こる結果、カラー画像の境界部において隣接する他の色に滲み出にくくなっているためと考えられる。勿論、隣接するインクのいずれかに塩を含有していれば上述の効果を発揮するが、全てに塩を含有していても構わない。

【0071】

さらに前述したように必要に応じて調色などを目的として従来公知の染料や顔料を添加することも本発明の技術思想に含まれる。染料としては、例えば、酸性染料、直接染料、反応染料、食用染料などを用いることができる。例えば、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適度な色調と濃度を有するものであれば、大抵のものを用いることができる、また、これらのうちのいずれかを混合して用いることも可能である。アニオン性染料の具体例を以下に挙げる。

10

【0072】

(イエロー染料)

C . I . ダイレクトイエロー 8、11、12、27、28、33、39、44、50、58、85、86、87、88、89、98、100、110、132 ; 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 など。

【0073】

(レッド染料)

C . I . ダイレクトレッド 2、4、9、11、20、23、24、31、39、46、62、75、79、80、83、89、95、197、201、218、220、224、225、226、227、228、229 ; 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 など。

20

【0074】

(ブルー染料)

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 など。

30

(ブラック染料)

C . I . アシッドブラック 2、4、8、51、52、110、115、156 ; C . I . フードブラック 1、2 など。

【0075】

本発明のインクに関する説明は以上である。次に、本発明のインクを好適に用いることができるインクジェット記録技術について説明する。インクジェット記録装置として、第一に、インクの吐出手段として熱エネルギーを利用した装置の主要部であるヘッド構成例を図1および図2に示す。

40

【0076】

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、シリコンまたはプラスチック板などと、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、炭化シリコンなどで形成される保護層16、アルミニウム、金、アルミニウム - 銅合金などで形成される電極17 - 1、17 - 2、 HfB_2 、 TaN 、 $TaAl$ など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、酸化アルミニウムなどで形成される蓄熱層19、シリコン、アルミニウム

50

、窒化アルミニウムなどの放熱性の良い材料で形成される基板 20 より成り立っている。

【0077】

上記ヘッド 13 の電極 17 - 1 および 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に気泡が発生し、その発生する圧力でメニスカス 23 が突出し、インクがヘッド 13 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。

【0078】

図 3 には、図 1 に示したようなヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。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一よ

10

【0079】

図 4 に、このような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、また、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。

【0080】

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。さらに、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 およびインク吸収体 63 によって吐出回復部 64 が構成され、ブレード 61 およびインク吸収体 63 によって吐出口面に水分、塵埃などの除去が行われる。

20

【0081】

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であり、66 は、記録ヘッド 65 を搭載して記録ヘッド 65 の移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ 66 は、ガイド軸 67 と摺動可能に係合し、キャリッジ 66 の一部は、モーター 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 による記録領域およびその隣接した領域の移動が可能となる。51 は、被記録材を挿入するための給紙部、52 は、不図示のモーターにより駆動される紙送りローラーである。

30

【0082】

これらの構成により、記録ヘッドの 65 の吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行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。

40

【0083】

なお、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 65 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 およびブレード 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。

【0084】

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。

50

【 0 0 8 5 】

図5は、記録ヘッドにインク供給部材、例えば、チューブなど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。

【 0 0 8 6 】

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からインク液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好ましい。

10

【 0 0 8 7 】

また、インク吸収体を用いず、インク収容部が内部にバネなど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。

20

【 0 0 8 8 】

次に、第二に、インクの吐出手段として力学的エネルギーを利用したインクジェット記録装置の形態として、複数のノズルを有するノズル形成基板と、ノズルに対向して配置される圧電材料と導電材料からなる圧力発生素子と、この圧力発生素子の周囲を満たすインクを備え、印加電圧により圧力発生素子を変位させ、インクの微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例を図7に示す。

【 0 0 8 9 】

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液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などを支持固定するための基板84とから構成されている。

30

【 0 0 9 0 】

図7において、インク流路80は、感光性樹脂などで形成され、オリフィスプレート81は、ステンレス、ニッケルなどの金属を電鍍やプレス加工による穴あけなどにより吐出口85が形成されており、振動板82は、ステンレス、ニッケル、チタンなどの金属フィルムおよび高弾性樹脂フィルムなどで形成され、圧電素子83は、チタン酸バリウム、PZTなどの誘電体材料で形成される。

【 0 0 9 1 】

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、ひずみ応力を発生させ、そのエネルギーが圧電素子83に接合された振動板82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液滴（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記録装置に組み込んで使用される。記録装置の細部の動作は先述と同様に言うもので差し支えない。

40

【 0 0 9 2 】

次に、本発明のインクを用いたブラック用、シアン用、マゼンタ用、イエロー用インクなどを有するカラー記録用インクセットを用いてカラー画像を記録する場合には、例えば、前記図3に示したマルチ記録ヘッドを4つキャリッジ上に並べた記録ヘッド90を用いることができる。図9はその一例であり、91、92、93および94は、各々イエロー、

50

マゼンタ、シアンおよびブラックのインクを吐出するための記録ユニットである。該記録ユニット 9 1、9 2、9 3 および 9 4 は、前記した記録装置のキャリッジ上に配置され、記録信号に応じて各色のインクを吐出する。

【 0 0 9 3 】

また、図 9 では記録ユニットを 4 つ使用した例を示したが、これに限定されず、例えば、図 8 に示したように 1 つの記録ヘッドで上記の 4 色のインクを各々含むインクカートリッジ 8 6、8 7、8 8 および 8 9 から供給される各色のインクを各々個別に吐出させることができるようにインク流路を分けて構成した記録ヘッドに取り付けて記録を行う形態も挙げられる。

【 0 0 9 4 】

次に本発明に好適に使用できる記録装置および記録ヘッドの他の具体例を説明する。図 1 2 は、本発明に係る吐出時に気泡を大気と連通する吐出方式の液体吐出ヘッドとしての液体吐出ヘッドおよびこのヘッドを用いる液体吐出装置としてのインクジェットプリンタの一例の要部を示す概略斜視図である。

【 0 0 9 5 】

図 1 2 においては、インクジェットプリンタは、ケーシング 1 0 0 8 内に長手方向に沿って設けられる記録媒体としての用紙 1 0 2 8 を図 1 2 に示す矢印 P で示す方向に間欠的に搬送する搬送装置 1 0 3 0 と、搬送装置 1 0 3 0 による用紙 1 0 2 8 の搬送方向 P に略直交する方向 S に略平行に往復運動せしめられる記録部 1 0 1 0 と、記録部 1 0 1 0 を往復運動させる駆動手段としての移動駆動部 1 0 0 6 とを含んで構成されている。

【 0 0 9 6 】

移動駆動部 1 0 0 6 は、所定の間隔をもって対向配置される回転軸に配されるプーリ 1 0 2 6 a および 1 0 2 6 b に巻きかけられるベルト 1 0 1 6 と、ローラユニット 1 0 2 2 a および 1 0 2 2 b に略平行に配置され記録部 1 0 1 0 のキャリッジ部材 1 0 1 0 a に連結されるベルト 1 0 1 6 を順方向および逆方向に駆動させるモータ 1 0 1 8 とを含んで構成されている。

【 0 0 9 7 】

モータ 1 0 1 8 が作動状態とされてベルト 1 0 1 6 が図 1 2 の矢印 R 方向に回転したとき、記録部 1 0 1 0 のキャリッジ部材 1 0 1 0 a は図 1 2 の矢印 S 方向に所定の移動量だけ移動される。また、モータ 1 0 1 8 が作動状態とされてベルト 1 0 1 6 が図 1 2 の矢印 R 方向とは逆方向に回転したとき、記録部 1 0 1 0 のキャリッジ部材 1 0 1 0 a は図 1 2 の矢印 S 方向とは反対の方向に所定の移動量だけ移動されることとなる。さらに、移動駆動部 1 0 0 6 の一端部には、キャリッジ部材 1 0 1 0 a のホームポジションとなる位置に、記録部 1 0 1 0 の吐出回復処理を行うための回復ユニット 1 0 2 6 が記録部 1 0 1 0 のインク吐出口配列に対向して設けられている。

【 0 0 9 8 】

記録部 1 0 1 0 は、インクジェットカートリッジ（以下、単にカートリッジと記述する場合がある）1 0 1 2 Y、1 0 1 2 M、1 0 1 2 C および 1 0 1 2 B が各色、例えば、イエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックごとにそれぞれ、キャリッジ部材 1 0 1 0 a に対して着脱自在に備えられる。

【 0 0 9 9 】

図 1 3 は上述のインクジェット記録装置に搭載可能なインクジェットカートリッジの一例を示す。本例におけるカートリッジ 1 0 1 2 は、シリアルタイプのものであり、インクジェット記録ヘッド 1 0 0 と、インクなどの液体を収容する液体タンク 1 0 0 2 とで主要部が構成されている。

【 0 1 0 0 】

インクジェット記録ヘッド 1 0 0 は液体を吐出するための多数の吐出口 8 3 2 が形成されており、インクなどの液体は、液体タンク 1 0 0 2 から図示しない液体供給通路を介して液体吐出ヘッド 1 0 0 の共通液室（図 1 4 参照）へと導かれるようになっている。カートリッジ 1 0 1 2 は、インクジェット記録ヘッド 1 0 0 と液体タンク 1 0 0 2 とを一体的に

10

20

30

40

50

形成し、必要に応じて液体タンク 1002 内に液体を補給できるようにしたものであるが、この液体吐出ヘッド 100 に対し、液体タンク 1002 を交換可能に連結した構造を採用するようにしてもよい。

【0101】

このような構成のインクジェットプリンタに搭載され得る上述の液体吐出ヘッドの具体例を以下にさらに詳しく説明する。

図 14 は本発明の基本的な形態を示す液体吐出ヘッドの要部を模式的に示す概略斜視図であり、図 15 ~ 図 18 は図 14 に示した液体吐出ヘッドの吐出口形状を示す正面図である。なお、電気熱変換素子を駆動するための電気的な配線などは省略している。

【0102】

本例の液体吐出ヘッドにおいては、例えば、図 14 に示されるような、ガラス、セラミックス、プラスチックあるいは金属などからなる基板 934 が用いられる。このような基板の材質は、本発明の本質ではなく、流路構成部材の一部として機能し、インク吐出エネルギー発生素子、および後述する液流路、吐出口を形成する材料層の支持体として、機能し得るものであれば、特に限定されるものではない。そこで、本例では、Si 基板（ウエハ）を用いた場合で説明する。吐出口は、レーザー光による形成方法の他、例えば、後述するオリフィスプレート（吐出口プレート）935 を感光性樹脂として、MPA（Mirror Projection Aliner）などの露光装置により形成することもできる。

【0103】

図 14 において 934 は電気熱変換素子（以下、ヒータと記述する場合がある）931 および共通液室部としての長溝状の貫通口からなるインク供給口 933 を備える基板であり、インク供給口 933 の長手方向の両側に熱エネルギー発生手段であるヒータ 931 がそれぞれ 1 列ずつ千鳥状に電気熱変換素子の間隔が、例えば、300 dpi で配列されている。この基板 934 上にはインク流路を形成するためのインク流路壁 936 が設けられている。このインク流路壁 936 には、さらに吐出口 832 を備える吐出口プレート 935 が設けられている。

【0104】

ここで、図 14 においてはインク流路壁 936 と吐出口プレート 935 とは、別部材として示されているが、このインク流路壁 936 を例えば、スピコートなどの手法によって基板 934 上に形成することによりインク流路壁 936 と吐出口プレート 935 とを同一部材として同時に形成することも可能である。本例では、さらに、吐出口面（上面）935a 側は撥水処理が施されている。

【0105】

本例では、図 12 の矢印 S 方向に走査しながら記録を行うシリアルタイプのヘッドを用い、例えば、1200 dpi で記録を行う。駆動周波数は 10 kHz であり、一つの吐出口では最短時間間隔 100 μs ごとに吐出を行うことになる。

【0106】

また、ヘッドの実例寸法の一例としては、例えば、図 15 に示すように、隣接するノズルを流体的に隔離する隔壁 936a は、幅 $w = 14 \mu\text{m}$ である。図 18 に示すように、インク流路壁 936 により形成される発泡室 1337 は、 $N1$ （発泡室の幅寸法） $= 33 \mu\text{m}$ 、 $N2$ （発泡室の長さ寸法） $= 35 \mu\text{m}$ である。ヒータ 931 のサイズは $30 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ でヒータ抵抗値は 53 であり、駆動電圧は 10.3 V である。また、インク流路壁 936 および隔壁 936a の高さは $12 \mu\text{m}$ で、吐出口プレート厚は $11 \mu\text{m}$ のものを使用できる。

【0107】

吐出口 832 を含む吐出口プレートに設けられた吐出口部 940 の断面のうち、インクの吐出方向（オリフィスプレート 935 の厚み方向）に交差する方向で切断してみた断面の形状は概略星形となっており、鈍角の角を有する 6 つの起部 832a と、これら起部 832a の間に交互に配されかつ鋭角の角を有する 6 つの伏部 832b とから概略構成されている。すなわち、吐出口の中心 O から局所的に離れた領域としての伏部 832b をその頂

10

20

30

40

50

部、この領域に隣接する吐出口の中心Oから局所的に近い領域としての起部832aをその基部として、図14に示すオリフィスプレートの厚み方向（液体の吐出方向）に6つの溝が形成されている。（溝部の位置については図16の1141参照）

【0108】

本例においては、吐出口部940は、例えば、その厚み方向に交差する方向で切断した断面が一辺27 μm の二つの正三角形を60度回転させた状態で組み合わせた形状となっており、図16に示すT1は8 μm である。起部832aの角度はすべて120度であり、伏部832bの角度はすべて60度である。

【0109】

従って、吐出口の中心Oと、互いに隣接する溝の中心部（溝の頂部と、この頂部に隣接する2つの基部とを結んでできる図形の中心（重心））を結んで形成される多角形の重心Gとが一致するようになっている。本例の吐出口832の開口面積は400 μm^2 であり、溝部の開口面積（溝の頂部と、この頂部に隣接する2つの基部とを結んでできる図形の面積）は1つあたり約33 μm^2 となっている。図17は図16に示した吐出口の部分のインク附着状態を示す模式図である。

10

【0110】

次に、上述の構成のインクジェット記録ヘッドによる液体の吐出動作について図19～図26を用いて説明する。

図19～図26は、図14～図18に記載の液体吐出ヘッドの液体吐出動作を説明するための断面図であり、図18に示す発泡室1337のX-X断面図である。この断面において吐出口部940のオリフィスプレート厚み方向の端部は、溝1141の頂部1141aとなっている。

20

【0111】

図19はヒータ上に膜状の気泡が生成した状態を示し、図20は図19の約1 μs 後、図21は図19の約2 μs 後、図22は図19の約3 μs 後、図23は図19の約4 μs 後、図24は図19の約5 μs 後、図25は図19の約6 μs 後、図26は図19の約7 μs 後の状態をそれぞれ示している。なお、以下の説明において、「落下」または「落とし込み」、「落ち込み」とは、いわゆる重力方向への落下という意味ではなく、ヘッドの取り付け方向によらず、電気熱変換素子の方向への移動をいう。

【0112】

まず、図19に示すように、記録信号などに基づいたヒータ931への通電に伴いヒータ931上の液流路1338内に気泡101が生成されると、約2 μs 間に図20および図21に示すように急激に体積膨張して成長する。気泡101の最大体積時における高さは吐出口面935aを上回るが、このとき、気泡の圧力は大気圧の数分の1から10数分の1にまで減少している。

30

【0113】

次に、気泡101の生成から約2 μs 後の時点で気泡101は上述のように最大体積から体積減少に転じるが、これとほぼ同時にメニスカス102の形成も始まる。このメニスカス102も図22に示すようにヒータ931側への方向に後退、すなわち落下してゆく。

【0114】

ここで、本例においては、吐出口部に複数の溝1141を分散させて有していることにより、メニスカス102が後退する際に、溝1141の部分ではメニスカス後退方向FMとは反対方向FCに毛管力が作用する。その結果、仮に何らかの原因により気泡101の状態に多少のバラツキが認められたとしても、メニスカスの後退時のメニスカスおよび主液滴（以下、液体またはインクと記述する場合がある）Iaの形状が、吐出口中心に対して略対称形状となるように補正される。

40

【0115】

そして、本例では、このメニスカス102の落下速度が気泡101の収縮速度よりも速いために、図23に示すように気泡の生成から約4 μs 後の時点で気泡101が吐出口832の下面近傍で大気に連通する。このとき、吐出口832の中心軸近傍の液体（インク）

50

はヒータ931に向かって落ち込んでゆく。これは、大気に連通する前の気泡101の負圧によってヒータ931側に引き戻された液体(インク)Iaが、気泡101の大気連通後も慣性でヒータ931面方向の速度を保持しているからである。

【0116】

ヒータ931側に向かって落ち込んでいった液体(インク)は、図24に示すように気泡101の生成から約5 μ s後の時点でヒータ931の表面に到達し、図25に示すようにヒータ931の表面を覆うように拡がってゆく。このようにヒータ931の表面を覆うように拡がった液体はヒータ931の表面に沿った水平方向のベクトルを有するが、ヒータ931の表面に交差する、例えば、垂直方向のベクトルは消滅し、ヒータ931の表面上に留まろうとし、それよりも上側の液体、すなわち吐出方向の速度ベクトルを保つ液体を下方向に引っ張ることになる。

10

【0117】

その後、ヒータ931の表面に拡がった液体と上側の液体(主液滴)との間の液体部分Ibが細くなってゆき、気泡101の生成から約7 μ s後の時点で図26に示すようにヒータ1の表面の中央で液体部分Ibが切断され、吐出方向の速度ベクトルを保つ主液滴Iaとヒータ931の表面上に拡がった液体Icとに分離される。このように分離の位置は液流路1338内部、より好ましくは吐出口832よりも電気熱変換素子931側が望ましい。

【0118】

主液滴Iaは吐出方向に偏りがなく、吐出ヨレすることなく、吐出口832の中央部分から吐出され、記録媒体の被記録面の所定位置に着弾される。また、ヒータ931の表面上に拡がった液体Icは、従来であれば主液滴の後続としてサテライト滴となって飛翔するものであるが、ヒータ931の表面上に留まり、吐出されない。

20

【0119】

このようにサテライト滴の吐出を抑制することができるため、サテライト滴の吐出により発生し易いスプラッシュを防止することができ、霧状に浮遊するミストにより記録媒体の被記録面が汚れるのを確実に防止することができる。なお、図23~26において、Idは溝部に付着したインク(溝内のインク)を、また、Ieは液流路内に残存しているインクを表している。

【0120】

このように、本例の液体吐出ヘッドでは、気泡が最大体積に成長した後の体積減少段階で液体を吐出する際に、吐出口の中心に対して分散した複数の溝により、吐出時の主液滴の方向を安定化させることができる。その結果、吐出方向のヨレのない、着弾精度の高い液体吐出ヘッドを提供することができる。また、高い駆動周波数での発泡ばらつきに対しても吐出を安定して行うことができることによる、高速高精細印字を実現することができる。

30

【0121】

特に、気泡の体積減少段階でこの気泡を始めて大気と連通させることで液体を吐出することにより、気泡を大気に連通させて液滴を吐出する際に発生するミストを防止できるので、所謂、突然不吐の要因となる、吐出口面に液滴が付着する状態を抑制することもできる。

40

【0122】

また、本発明に好適に使用できる、吐出時に気泡を大気と連通する吐出方式の記録ヘッドの他の実施形態として、例えば、日本特許登録第2783647号公報に記載のように、いわゆるエッジシュータータイプが挙げられる。

【0123】

本発明は、特にインクジェット記録方式の中でも熱エネルギーを利用して飛翔的液滴を形成し、記録を行うインクジェット方式の記録ヘッド、記録装置において、優れた効果をもたらすものである。

【0124】

50

その代表的な構成や原理については、例えば、米国特許第4723129号明細書、同第4740796号明細書に開示されている基本的な原理を用いて行うものが好ましい。この方式はいわゆるオンデマンド型、コンティニユアス型のいずれにも適用可能であるが、特に、オンデマンド型の場合には、液体（インク）が保持されているシートや液路に対応して配置されている電気熱変換体に、記録情報に対応して核沸騰を越える急速な温度上昇を与える少なくとも一つの駆動信号を印加することによって、電気熱変換体に熱エネルギーを発生せしめ、記録ヘッドの熱作用面に膜沸騰を生じさせて、結果的にこの駆動信号に一对一に対応した液体（インク）内の気泡を形成できるので有効である。この気泡の成長、収縮により吐出用開口を介して液体（インク）を吐出させて、少なくとも一つの滴を形成する。この駆動信号をパルス形状とすると、即時適切に気泡の成長収縮が行なわれるので、特に応答性に優れた液体（インク）の吐出が達成でき、より好ましい。

10

【0125】

このパルス形状の駆動信号としては、米国特許第4463359号明細書、同第4345262号明細書に記載されているようなものが適している。なお、上記熱作用面の温度上昇率に関する発明の米国特許第4313124号明細書に記載されている条件を採用すると、さらに優れた記録を行なうことができる。

【0126】

記録ヘッドの構成としては、上述の各明細書に開示されているような吐出口、液路、電気熱変換体の組み合わせ構成（直線状液流路または直角液流路）の他に、熱作用部が屈曲する領域に配置されている構成を開示する米国特許第4558333号明細書、米国特許第4459600号明細書を用いた構成も本発明に含まれるものである。

20

【0127】

加えて、複数の電気熱変換体に対して、共通するスリットを電気熱変換体の吐出部とする構成を開示する特開昭59-123670号公報や熱エネルギーの圧力波を吸収する開孔を吐出部に対応させる構成を開示する特開昭59-138461号公報に基づいた構成としても本発明は有効である。

【0128】

さらに、記録装置が記録できる最大記録媒体の幅に対応した長さを有するフルラインタイプの記録ヘッドとしては、上述した明細書に開示されているような複数記録ヘッドの組み合わせによってその長さを満たす構成や、一体的に形成された1個の記録ヘッドとしての構成のいずれでもよいが、本発明は、上述した効果を一層有効に発揮することができる。

30

【0129】

加えて、装置本体に装着されることで、装置本体との電気的な接続や装置本体からのインクの供給が可能になる交換自在のチップタイプの記録ヘッド、あるいは記録ヘッド自体に一体的にインクタンクが設けられたカートリッジタイプの記録ヘッドを用いた場合にも本発明は有効である。

【0130】

また、本発明の記録装置の構成として設けられる、記録ヘッドに対しての回復手段、予備的な補助手段などを付加することは本発明の効果を一層安定できるので好ましいものである。これらを具体的に挙げれば、記録ヘッドに対してのキャッピング手段、クリーニング手段、加圧あるいは吸引手段、電気熱変換体あるいはこれとは別の加熱素子あるいはこれらの組み合わせによる予備加熱手段、記録とは別の吐出を行う予備吐出モードを行うことも安定した記録を行うために有効である。

40

【0131】

さらに、記録装置の記録モードとしては黒色などの主流色のみの記録モードだけではなく、記録ヘッドを一体的に構成するか複数個の組み合わせによってでもよいが、異なる色の複色カラー、または混色によるフルカラーの少なくとも一つを備えた装置にも本発明は極めて有効である。

【0132】

以上説明した本発明の実施例においては、インクを液体として説明しているが、室温やそ

50

れ以下で固化するインクであって、室温で軟化するもの、もしくは液体であるもの、あるいは上述のインクジェット方式ではインク自体を30以上70以下の範囲内で温度調整を行ってインクの粘性を安定吐出範囲にあるように温度制御するものが一般的であるから、使用記録信号付与時にインクが液状をなすものであればよい。

【0133】

加えて、積極的に熱エネルギーによる昇温をインクの固形状態から液体状態への状態変化のエネルギーとして使用せしめることで防止するか、またはインクの蒸発防止を目的として放置状態で固化するインクを用いるかして、いずれにしても熱エネルギーの記録信号に応じた付与によってインクが液化し、液状インクとして吐出するものや、記録媒体に到達する時点では既に固化し始めるものなどのような、熱エネルギーによって初めて液化する性質のインクの使用も本発明には適用可能である。このような場合インクは、特開昭54-56847号公報あるいは特開昭60-71260号公報に記載されるような、多孔質シート凹部または貫通孔に液状または固形物として保持された状態で、電気熱変換体に対して対向するような形態としてもよい。本発明においては、上述した各インクに対して最も有効なものは、上述した膜沸騰方式を実行するものである。

10

【0134】

さらに加えて、本発明に係る記録装置の形態としては、ワードプロセッサやコンピュータなどの情報処理機器の画像出力端末として一体または別体に設けられるものの他、リーダーと組み合わせた複写装置、さらには送受信機能を有するファクシミリ装置の形態を採るものであってもよい。

20

【0135】

次に、上述した液体吐出ヘッドを搭載する液体吐出装置の概略について説明する。図27は、本発明の液体吐出ヘッドを装着して適用することのできる液体吐出装置の一例であるインクジェット記録装置600の概略斜視図である。

【0136】

図27において、インクジェットヘッドカートリッジ601は、上述した液体吐出ヘッドとこの液体吐出ヘッドに供給するインクを保持するインクタンクとが一体となったものである。このインクジェットヘッドカートリッジ601は、駆動モータ602の正逆回転に連動して駆動力伝達ギア603、604を介して回転するリードスクリュー605の螺旋溝606に対して係合するキャリッジ607上に搭載されており、駆動モータ602の動力によってキャリッジ607とともにガイド608に沿って矢印a、b方向に往復移動される。被記録材Pは、図示しない被記録材搬送手段によってプラテンローラ609上を搬送され、紙押え板610によりキャリッジ607の移動方向にわたってプラテンローラ609に対して押圧される。

30

【0137】

リードスクリュー605の一端の近傍には、フォトブラ611、612が配設されている。これらはキャリッジ607のレバー607aのこの域での存在を確認して駆動モータ602の回転方向切り換えなどを行うためのホームポジション検知手段である。

【0138】

支持部材613は、上述のインクジェットヘッドカートリッジ601の吐出口のある前面（吐出口面）を覆うキャップ部材614を支持するものである。また、インク吸引手段615は、キャップ部材614の内部にインクジェットヘッドカートリッジ601から空吐出などされて溜まったインクを吸引するものである。このインク吸引手段615によりキャップ内開口部（不図示）を介してインクジェットヘッドカートリッジ601の吸引回復が行われる。インクジェットヘッドカートリッジ601の吐出口面を払拭するためのクリーニングブレード617は、移動部材618により前後方向（上記キャリッジ607の移動方向に直交する方向）に移動可能に設けられている。これらクリーニングブレード617および移動部材618は、本体支持体619に支持されている。クリーニングブレード617は、この形態に限らず、他の周知のクリーニングブレードであってもよい。

40

【0139】

50

液体吐出ヘッドの吸引回復操作にあたって、吸引を開始させるためのレバー620は、キャリッジ607と係合するカム621の移動に伴って移動し、駆動モータ602からの駆動力がクラッチ切り換えなどの公知の伝達手段で移動制御される。インクジェットヘッドカートリッジ601の液体吐出ヘッドに設けられた発熱体に信号を付与したり、前述した各機構の駆動制御を司ったりするインクジェット記録制御部は装置本体側に設けられており、ここには図示しない。

【0140】

上述の構成を有するインクジェット記録装置600は、図示しない被記録材搬送手段によりプラテンローラ609上を搬送される被記録材P'に対し、インクジェットヘッドカートリッジ601は被記録材P'の全幅にわたって往復移動しながら記録を行う。

10

【0141】

【実施例】

以下、参考例、実施例および比較例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。なお、以下の記載で、「部」または「%」とあるものは特に断らない限り重量基準である。

【0142】

(参考例1)

まず、自己分散性顔料の調製を行なった。表面積が $230\text{ m}^2/\text{g}$ で、DBP吸油量が $70\text{ ml}/100\text{ g}$ のカ-ポンブラック10部とp-アミノ-安息香酸3.41部を水72部によく混合した後、これに硝酸1.62部を滴下して、70 で攪拌した。ここにさらに数分後、5部の水に1.07部の亜硝酸ナトリウムを溶かした溶液を加え、さらに1時間攪拌した。得られたスラリーを濾紙(商品名:東洋濾紙No2;アドバンティス社製)で濾過し、濾取した顔料粒子を十分に水洗し、90 のオ-ブンで乾燥させた。

20

【0143】

次いで、顔料粒子を内包するマイクロカプセルを以下のように調製した。まず、n-ブチルメタクリレート175部、n-ブチルアクリレート10.7部、 -ヒドロキシエチルメタクリレート37.5部、メタクリル酸26.8部、t-ブチルパーオキシオクトエート20部からなる混合液を作製し、さらにメチルエチルケトン250部に窒素雰囲気下で攪拌しながら75 に加熱し、上記混合液を2時間かけて滴下し、さらに温度を維持したまま15時間反応させて樹脂溶液を作製した。

【0144】

次いで、この樹脂溶液11.6部、ジエタノールアミン1.6部、前記顔料30部を加え、純水を加え、総量150部とし平均粒径0.5mmのジルコニアビーズ500gを加え、ペイントシェーカーで4時間混練した。最後にジルコニアビ-ズを濾別して樹脂と顔料からなる分散液を得た。

30

次にさらに純水を加えて、2倍に希釈し攪拌しながら1規定の塩酸を樹脂が不溶化し色材に固着するまで滴下した。なお、この時のpHは3~5であった。次いで、吸引濾過し塩を水洗して含水ケーキを得た。この後、攪拌しながら、pHが8.5~9.5となるようにジエタノールアミン10%水溶液を加えた。さらに1時間攪拌した後不揮発分濃度が15%となるように分散液Dを調整した。

【0145】

さらに樹脂溶液を11.6部から5.8部に変更した以外全く同様の方法にて分散液Cを、樹脂溶液を2.9部に変更した以外全く同様の方法にて分散液Bを、樹脂溶液を1.2部に前記顔料を60部に変更した以外全く同様の方法にて分散液Aをそれぞれ作製した。各分散液のカプセル色材中の樹脂の含有量はA~Dの順にそれぞれおよそ1%、5%、10%、20%であった。

40

【0146】

分散液A:カプセル化顔料中の顔料に対する有機高分子類の含有率=1%

分散液B:カプセル化顔料中の顔料に対する有機高分子類の含有率=5%

分散液C:カプセル化顔料中の顔料に対する有機高分子類の含有率=10%

分散液D:カプセル化顔料中の顔料に対する有機高分子類の含有率=20%

50

【 0 1 4 7 】

それぞれの分散液の水分を蒸発させた固形分のみの赤外吸収スペクトルを、バイオラドラボラトリー (Bio-Rad Laboratories) 社製のフーリエ変換赤外分光光度計 (FTS - 135 / UMA 500) を用いて測定し、その赤外吸収スペクトル (以降「FT - IR」と略す、なお、FTは「フーリエ変換」を意味する) のピーク強度比測定結果から、上記分散液中の顔料粒子の表面が実質的に一部が露出していることが確認できた。

【 0 1 4 8 】

以下の成分を混合 (総量 100 部) し、十分攪拌して溶解後、ポアサイズ 3 μm のマイクロフィルター (富士フィルム製) にて加圧濾過して本参考例のブラックインクを調製した。

(ブラックインク 1)

- ・顔料分散液 A : 33.7 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
- ・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 (株) 社製) 0.2 部
- ・水 : 残部

【 0 1 4 9 】

(ブラックインク 2)

顔料分散液 A の代わりに顔料分散液 B 35.1 部を用いた以外は全く同様にブラックインクを作製した。

(ブラックインク 3)

顔料分散液 A の代わりに顔料分散液 C 37.0 部を用いた以外は全く同様にブラックインクを作製した。

【 0 1 5 0 】

(ブラックインク 4)

顔料分散液 A の代わりに顔料分散液 D 41.7 部を用いた以外は全く同様にブラックインクを作製した。

(比較インク 1)

顔料分散液 A の代わりに、前記自己分散型カーボンブラックを 15 wt % の割合で含んでいる顔料分散液 33 部を用いた以外は、前記ブラックインク 1 と同様にして比較インク 1 としてのブラックインクを作製した。

【 0 1 5 1 】

(比較インク 2)

上記参考例 1 で述べた分散液 D の調製工程中、樹脂溶液の量を 11.6 部から 17.5 部に代えた以外は分散液 D の調製方法と同様にしてカプセル化顔料を含む分散液を得た。この分散液 47.6 部を顔料分散液 A の代わりに用いた以外は、上記ブラックインク 1 と同様にして比較インク 2 としてのブラックインクを調製した。

【 0 1 5 2 】

上記比較インク 1 のカプセル化顔料中の顔料に対する有機高分子類の含有率は 0 %、上記比較インク 2 のカプセル化顔料中の顔料に対する有機高分子類の含有率は 30 % である。また、比較インク 1 および 2 の色材の有機高分子類による被覆状況を、前述の FT - IR 測定で観察した結果、比較インク 1 は勿論顔料粒子の表面全部が露出しており、また、比較インク 2 は実質的に顔料粒子の表面が露出していないことが確認できた。

【 0 1 5 3 】

このようにして得たブラックインク 1 ~ 4 および比較インク 1、2 について以下の評価を実施した。すなわち、熱エネルギーを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 (商品名: BJC - 4000; キ

10

20

30

40

50

ヤノン（株）社製）を用いて下記の評価を行った。その結果を下記表 1 に示す。

【 0 1 5 4 】

1) 印字濃度

上記各インクを上記インクジェット記録装置を用い、5種類のコピー用普通紙 A、B、C、D および E に印字を行い、その時の印字濃度をマクベス製印字濃度測定器を用い測定し、下記の基準で評価した。なお、コピー用紙は以下に示すものを用いた。

【 0 1 5 5 】

1) 印字濃度

上記各インクを上記インクジェット記録装置を用い、5種類のコピー用普通紙 A、B、C、D および E に印字を行い、その時の印字濃度をマクベス製印字濃度測定器を用い測定し、下記の基準で評価した。なお、コピー用紙は以下に示すものを用いた。

A : キヤノン（株）社製 PPC用紙NSK

B : キヤノン（株）社製 PPC用紙NDK

C : ゼロックス（株）社製 PPC用紙4024

D : フォックスリバー（株）社製 PPC用紙プロバーボンド

E : ノイジドラ（株）社製 キヤノン用PPC用紙

a ; コピー用普通紙 A、B、C、D および E の印字濃度の 5 紙平均が 1 . 3 5 以上。 20

b ; コピー用普通紙 A、B、C、D および E の印字濃度の 5 紙平均が 1 . 2 5 以上 1 . 3 5 未満。

c ; コピー用普通紙 A、B、C、D および E の印字濃度の 5 紙平均が 1 . 2 5 未満。

【 0 1 5 6 】

2) 耐擦過性

上記各インクを上記インクジェット記録装置を用い、5種類のコピー用普通紙 A、B、C、D および E に印字を行い 1 日放置した後、荷重 4 0 g / c m² の分銅を用いて擦過性試験を行ない、下記の基準で評価した。

a ; 全ての紙で汚れが目立たない。

b ; 一部の紙で汚れが目立つ。 30

c ; 全ての紙で汚れが目立つ。

上記評価結果を表 1 に示す。

【 0 1 5 7 】

表 1 : 評価結果

	印字濃度	耐擦過性
ブラックインク 1	a	b
ブラックインク 2	b	a
ブラックインク 3	b	a
ブラックインク 4	b	a
比較インク 1	a	c
比較インク 2	c	a

上記表 1 の結果からわかるように、本参考例のインクは、例えば、インクジェット記録方法によって記録を行なった場合の印字濃度が高く、且つ良好な耐擦過性を示す。

【 0 1 5 8 】

(参考例 2)

顔料粒子を内包するマイクロカプセルを以下のように調製した。参考例 1 で用いたカーボンブラックを固形分濃度 1 5 % で総量 1 k g となるように充分水に分散させた。次にこの分散液に希硫酸を添加し顔料を析出させた。(p H はおよそ 3 程度) 次にその溶液にポパール (クラレ製) 2 0 % 水溶液 1 5 0 g を攪拌しながら滴下し、さらに水酸化アンモニウム水溶液中で中和処理を施し、分散液 H を得た。さらにポパール水溶液を 1 5 0 g から 7 5 g に変更した以外全く同様の方法にて分散液 G を、ポパール水溶液を 3 7 . 5 g に変更した以外全く同様の方法にて分散液 F を、ポパール水溶液を 7 . 5 g に変更した以外全く同様の方法にて分散液 E をそれぞれ作製した。各分散液のカプセル色材中の顔料に対する樹脂の含有量は E ~ H の順にそれぞれおよそ 1 % 、 5 % 、 1 0 % 、 2 0 % であった。

10

【 0 1 5 9 】

分散液 E : カプセル化顔料中の顔料に対する有機高分子類の含有率 = 1 %

分散液 F : カプセル化顔料中の顔料に対する有機高分子類の含有率 = 5 %

分散液 G : カプセル化顔料中の顔料に対する有機高分子類の含有率 = 1 0 %

分散液 H : カプセル化顔料中の顔料に対する有機高分子類の含有率 = 2 0 %

それぞれの分散液の水分を蒸発させた固形分のみ F T - I R 測のピーク強度比測定結果から上記分散液中の顔料粒子の表面が実質的に一部が露出していることが確認できた。なお、各分散液のカプセル色材中の顔料に対する樹脂の含有量は E ~ H の順にそれぞれおよそ 1 % 、 5 % 、 1 0 % 、 2 0 % であった。

20

【 0 1 6 0 】

以下の成分 (総量 1 0 0 部) を混合し、十分攪拌して溶解後、ポアサイズ 3 μ m のマイクロフィルター (富士フィルム製) にて加圧濾過して本参考例のブラックインクを調製した。

(ブラックインク 5)

・顔料分散液 E :	3 3 . 7 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
・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 E H ; 川研ファインケミカル (株) 社製)	0 . 2 部
・水 :	残部

30

【 0 1 6 1 】

(ブラックインク 6)

顔料分散液 E の代わりに顔料分散液 F 3 5 . 1 部を用いた以外は全く同様にブラックインクを作製した。

(ブラックインク 7)

顔料分散液 E の代わりに顔料分散液 G 3 7 . 0 部を用いた以外は全く同様にブラックインクを作製した。

40

【 0 1 6 2 】

(ブラックインク 8)

顔料分散液 E の代わりに顔料分散液 H 4 1 . 7 部を用いた以外は全く同様にブラックインクを作製した。

(比較インク 3)

顔料分散液 E の代わりにカプセル化を施さない自己分散顔料分散液 3 3 部を用いた以外はブラックインク 5 と同様にして比較インク 3 としてのブラックインクを作製した。

【 0 1 6 3 】

50

(比較インク4)

ポパール水溶液を225g用いた以外は上記分散液Hと同様の方法でカプセル化顔料分散液を調製した。この分散液47.6部を、顔料分散液Eの代わりに用いた以外はブラックインク5と同様にして比較インク4としてのブラックインクを作製した。

【0164】

なお、上記比較インク3および4に用いたカプセル化顔料中の顔料に対する有機高分子類の含有率は各々0%および30%であった。また、有機高分子類による顔料の被覆状況をFT-IRを用いて観察したところ、比較インク3は顔料粒子の表面全部が露出しており、また、比較インク4は実質的に顔料粒子の表面が露出していないことが確認できた。

このようにして得たブラックインク5～8および比較インク3、4について上記参考例1と同様の方法ならびに評価基準で評価した。その結果を下記表2に示す。

【0165】

表2：評価結果

	印字濃度	耐擦過性
ブラックインク5	a	b
ブラックインク6	b	a
ブラックインク7	b	a
ブラックインク8	b	a
比較インク3	a	c
比較インク4	c	a

上記表2の結果からわかるように、本参考例のインクは、例えば、インクジェット記録方法によって記録を行なった場合の印字濃度が高く、且つ良好な耐擦過性を示す。

【0166】

(参考例3)

顔料粒子を内包するマイクロカプセルを以下のように調製した。まず、n-ブチルメタクリレート17.5部、n-ブチルアクリレート10.7部、-ヒドロキシエチルメタクリレート37.5部、メタクリル酸26.8部、t-ブチルパーオキシオクトエート20部からなる混合液を作製し、さらにメチルエチルケトン250部に窒素雰囲気下で攪拌しながら75℃に加熱し、上記混合液を2時間かけて滴下し、さらに温度を維持したまま15時間反応させて樹脂溶液を作製した。

【0167】

次いで、この樹脂溶液11.6部、ジエタノールアミン1.6部、カーボン顔料(MA-600：三菱化学社製)30部を加え、純水を加え、総量150部とし平均粒径0.5mmのジルコニアビーズ500gを加え、ペイントシェーカーで4時間混練した。最後にジルコニアビーズを濾別して樹脂と顔料からなる分散液を得た。

【0168】

次にさらに純水を加えて、2倍に希釈し攪拌しながら1規定の塩酸を樹脂が不溶化し、顔料粒子に固着するまで滴下した。なお、この時のpHは3～5であった。次いで、吸引濾過し塩を水洗して含水ケーキを得た。この後、攪拌しながら、pHが8.5～9.5となるようにジエタノールアミン10%水溶液を加えた。さらに1時間攪拌した後不揮発分濃度が15%となるように分散液Lを調整した。

【 0 1 6 9 】

さらに樹脂溶液を 1 1 . 6 部から 5 . 8 部に変更した以外全く同様の方法にて分散液 K を、樹脂溶液を 2 . 9 部に変更した以外全く同様の方法にて分散液 J を、樹脂溶液を 1 . 2 部に前記顔料を 6 0 部に変更した以外全く同様の方法にて分散液 I をそれぞれ作製した。各分散液のカプセル色材中の顔料に対する樹脂の含有量は I ~ L の順にそれぞれおおよそ 1 %、5 %、1 0 %、2 0 %であった。

分散液 I : カプセル化顔料中の顔料に対する有機高分子類の含有率 = 1 %

分散液 J : カプセル化顔料中の顔料に対する有機高分子類の含有率 = 5 %

分散液 K : カプセル化顔料中の顔料に対する有機高分子類の含有率 = 1 0 %

分散液 L : カプセル化顔料中の顔料に対する有機高分子類の含有率 = 2 0 %

それぞれの分散液の水分を蒸発させた固形分のみでの FT - IR のピーク強度比測定結果から上記分散液中の顔料粒子の表面が実質的に一部が露出していることが確認できた。

【 0 1 7 0 】

以下の成分を混合 (総量 1 0 0 部) し、十分攪拌して溶解後、ポアサイズ 3 μ m のマイクロフィルター (富士フィルム製) にて加圧濾過して本参考例のブラックインクを調製した。

(ブラックインク 9)

・顔料分散液 I : 3 3 . 7 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
 ・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 E H ; 川研ファ
 インケミカル (株) 社製) 0 . 2 部
 ・水 : 残部

【 0 1 7 1 】

(ブラックインク 1 0)

顔料分散液 I の代わりに顔料分散液 J 3 5 . 1 部を用いた以外は全く同様にブラックインクを作製した。

(ブラックインク 1 1)

顔料分散液 I の代わりに顔料分散液 K 3 7 . 0 部を用いた以外は全く同様にブラックインクを作製した。

【 0 1 7 2 】

(ブラックインク 1 2)

顔料分散液 I の代わりに顔料分散液 L 4 1 . 7 部を用いた以外は全く同様にブラックインクを作製した。

(比較インク 5)

顔料分散液 I の代わりにカプセル化を施さない分散液 3 3 部を用いた以外は全く同様にブラックインクを作製した。

(比較インク 6)

上記参考例 3 で述べた分散液 L の調整工程において、樹脂溶液を 1 1 . 6 部用いる代わりに 1 7 . 5 部用いた以外は、分散液 L と同様にしてカプセル化顔料の分散液を調製した。この分散液 4 7 . 6 部を顔料分散液 I の代わりに用いた以外はブラックインク 9 と同様にして比較インク 6 としてのブラックインクを作製した。

【 0 1 7 3 】

上記比較インク 5 および 6 中のカプセル化顔料中の顔料に対する有機高分子類の含有率は、各々 0 % および 3 0 % であった。また、有機高分子類による顔料の被覆状況を FT - IR で観察したところ、比較インク 5 は勿論顔料粒子の表面全部が露出しておりまた、比較インク 6 は実質的に顔料粒子の表面が露出していないことが確認できた。こうして得たブラックインク 9 ~ 1 2、比較インク 5 および 6 について、上記参考例 1 と同様の方法な

10

20

30

40

50

らびに評価基準で評価した。その結果を下記表 3 に示す。

【 0 1 7 4 】

表 3 : 評価結果

	印字濃度	耐擦過性
ブラックインク 9	a	b
ブラックインク 10	b	a
ブラックインク 11	b	a
ブラックインク 12	b	a
比較インク 5	a	c
比較インク 6	c	a

10

上記表 3 の結果からわかるように、本参考例のインクは、例えば、インクジェット記録方法によって記録を行なった場合の印字濃度が高く、且つ良好な耐擦過性を示す。

20

【 0 1 7 5 】

(実施例 1)

以下の成分 (総量 100 部) を混合し、十分攪拌して溶解後、ポアサイズ 3 μm のマイクロフィルター (富士フィルム製) にて加圧濾過してブラックインク 13 を調製した。

(ブラックインク 13)

- ・顔料分散液 A : 33.7 部
- ・安息香酸アンモニウム : 1 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
- ・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 E H ; 川研ファインケミカル (株) 社製) 0.2 部
- ・水 : 残部

30

【 0 1 7 6 】

(ブラックインク 14)

顔料分散液 A の代わりに顔料分散液 B 35.1 部を用いた以外は全く同様にブラックインク 14 を作製した。

(ブラックインク 15)

顔料分散液 A の代わりに顔料分散液 C 37.0 部を用いた以外は全く同様にブラックインク 15 を作製した。

40

【 0 1 7 7 】

(ブラックインク 16)

顔料分散液 A の代わりに顔料分散液 D 41.7 部を用いた以外は全く同様にブラックインク 16 を作製した。

(比較インク 7)

顔料分散液 A の代わりに、前記自己分散型カーボンブラックを 15 重量% の濃度となるように水に分散させた顔料分散液 33 部を用いた以外は前記ブラックインク 13 と同様にして比較インク 7 としてのブラックインクを作製した。

50

【 0 1 7 8 】

(比較インク 8)

前記参考例 1 で述べた分散液 D の調製工程中、樹脂溶液の量を 1 1 . 6 部から 1 7 . 5 部に代えた以外は、分散液 D の調製方法と同様にしてカプセル化顔料を含む分散液を得た。この分散液 4 7 . 6 部を顔料分散液 A の代わりに用いた以外は上記ブラックインク 1 3 と同様にして比較インク 8 としてのブラックインクを作製した。

【 0 1 7 9 】

上記比較インク 7 および 8 中のカプセル化顔料中の顔料に対する有機高分子類の含有率は、各々 0 重量% および 3 0 重量% であった。また、有機高分子類による顔料の被覆状況を FT - IR で観察したところ、比較インク 7 は顔料粒子の表面全部が露出しており、比較インク 8 は顔料粒子の表面が実質的に露出していないことが確認できた。

10

【 0 1 8 0 】

このようにして得たブラックインク 1 3 ~ 1 6 および比較インク 7 および 8 を上記参考例 1 と同様の方法ならびに評価基準で評価した。また、本実施例に関しては、以下に記載の方法でブリーディングについても評価した。その結果を下記表 4 に示す。

【 0 1 8 1 】

3) ブリーディング

評価に際して以下のインクセットを用いた。

(イエローインク)

以下の成分を混合し、十分攪拌して溶解後、ポアサイズ 0 . 2 μ m のマイクロフィルター (富士写真フィルム製) にて加圧濾過し、イエローインクを調製した。・アセチレングリコールエチレンオキサイド付

20

加物 (商品名: アセチレノール E H、川研ファインケミカル製)	1 部
・ジエチレングリコール	1 0 部
・グリセリン	5 部
・C . I . ダイレクトイエロー 8 6	3 部
・水	残部

【 0 1 8 2 】

(マゼンタインク)

以下の成分を用いて上記イエローインク 1 と同様にしてマゼンタインクを調製した。

30

・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 E H、川研ファインケミカル製)	1 部
・ジエチレングリコール	1 0 部
・グリセリン	5 部
・C . I . アシッドレッド 3 5	3 部
・水	残部

【 0 1 8 3 】

(シアンインク)

以下の成分を用いて上記イエローインク 1 と同様にしてシアンインクを調製した。

40

・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 E H、川研ファインケミカル製)	1 部
・ジエチレングリコール	1 0 部
・グリセリン	5 部
・C . I . アシッドブルー 9	3 部
・水	残部

【 0 1 8 4 】

上記で調製したイエロー、マゼンタ、シアンのインクと前記のブラックインク 1 3 ~ 1 6

50

ならびに比較インク7および8の各々を組み合わせたインクセットを用い以下の評価を行った。

印字画像は10cm四方の正方形内に、5×5のマス目で仕切り、ブラックインクと各カラーインクで交互にベタ印字したものにより、ブラック印字部とカラー印字部との境界のブリーディングを以下の基準にて評価した。

a：2色間の境界線が鮮明で、境界部にしみや混色が見られない。

b：2色間の境界線が存在することが明らかであるが、一部の紙で境界部に多少のしみや混色が見られる。

c：2色間の境界線が識別不能である。

上記評価結果を表4に示す。

【0185】

表4：評価結果

	印字濃度	耐擦過性	ブリーディング
ブラックインク13	a	b	a
ブラックインク14	a	a	a
ブラックインク15	a	a	a
ブラックインク16	b	a	a
比較インク7	a	c	a
比較インク8	c	a	a

【0186】

上記表4の結果からわかるように、本発明のインクは、例えば、インクジェット記録方法によって記録を行った場合の文字品位および印字濃度が高く、且つ良好な擦過性を有し、さらにブリーディングを効果的に抑制することが明らかである。以上カーボンブラックを用いた実施例を用いて、本発明を具体的に説明したが、勿論、本発明は色材として有機顔料を用いても同等の効果を発揮する。

【0187】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、例えば、下記の効果を得られる。

(1) 画像品位に与える記録媒体の影響を緩和し、高品位の画像を安定的に与えることができるインクが提供される。

(2) 印字物の耐擦過性に優れ、また、それが記録媒体に種類に依存し難いインクが提供される。

(3) ブリーディングを有効に抑えることのできるインクセットが提供される。

(4) 画像品位に与える記録媒体の影響を緩和し、高品位な画像を安定して形成できるインク、インクセット、インクカートリッジ、記録ユニット、画像記録装置、インクジェット記録方法および色材が提供される。

【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実施形態を示す縦断面図。

【図2】図1のA-B線断面図。

【図3】マルチヘッドの概略説明図。

【図4】インクジェット記録装置の一実施形態を示す概略斜視図。

【図5】インクカートリッジの一実施形態を示す縦断面図。

10

20

30

40

50

【図 6】記録ユニットの一例を示す斜視図。

【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斜視図。

【図 8】4つのインクカートリッジが取り付けられた記録ヘッドの概略説明図。

【図 9】4つの記録ヘッドがキヤリッジ上に並べられている構成を示す概略説明図。

【図 10】塩を含む顔料インクを記録媒体に付与した時の固液分離の過程を示す模式図。

【図 11】塩を含まない顔料インクを記録媒体に付与した時の固液分離の過程を示す模式図。

【図 12】液体吐出ヘッドを搭載可能なインクジェットプリンタの一例の要部を示す概略斜視図。

【図 13】液体吐出ヘッドを備えたインクジェットカートリッジの一例を示す概略斜視図 10

【図 14】液体吐出ヘッドの一例の要部を模式的に示す概略斜視図。

【図 15】液体吐出ヘッドの一例の一部を抽出した概念図。

【図 16】図 15 に示した吐出口の部分の拡大図。

【図 17】図 16 に示した吐出口の部分のインク付着状態を示す模式図。

【図 18】図 15 における主要部の模式図。

【図 19】図 18 中の X - X 斜視断面形状に対応し図 20 ~ 図 26 と共に液体吐出ヘッドの液体吐出動作を経時的に説明するための概略断面図。

【図 20】図 18 中の X - X 斜視断面形状に対応し図 19 および図 21 ~ 図 26 と共に液体吐出ヘッドの液体吐出動作を経時的に説明するための概略断面図。 20

【図 21】図 18 中の X - X 斜視断面形状に対応し図 19、図 20 および図 22 ~ 図 26 と共に液体吐出ヘッドの液体吐出動作を経時的に説明するための概略断面図。

【図 22】図 18 中の X - X 斜視断面形状に対応し図 19 ~ 図 21 および図 23 ~ 図 26 と共に液体吐出ヘッドの液体吐出動作を経時的に説明するための概略断面図。

【図 23】図 18 中の X - X 斜視断面形状に対応し図 19 ~ 図 22 および図 24 ~ 図 26 と共に液体吐出ヘッドの液体吐出動作を経時的に説明するための概略断面図。

【図 24】図 18 中の X - X 斜視断面形状に対応し図 19 ~ 図 23 および図 25、図 26 と共に液体吐出ヘッドの液体吐出動作を経時的に説明するための概略断面図。

【図 25】図 18 中の X - X 斜視断面形状に対応し図 19 ~ 図 24 および図 26 と共に液体吐出ヘッドの液体吐出動作を経時的に説明するための概略断面図。 30

【図 26】図 18 中の X - X 斜視断面形状に対応し図 19 ~ 図 25 と共に液体吐出ヘッドの液体吐出動作を経時的に説明するための概略断面図。

【図 27】本発明の液体吐出ヘッドを装着して適用することのできる液体吐出装置の一例であるインクジェット記録装置 600 の概略斜視図。

【図 28】有機高分子類による被覆状態の異なる3種類のカプセル化色材のフーリエ変換赤外吸収スペクトルの一部を示すチャート。

【符号の説明】

13 : ヘッド

14 : 流路 (ノズル)

15 : 発熱素子基板 40

16 : 保護層

17 - 1、17 - 2 : 電極

18 : 発熱抵抗体層

19 : 蓄熱層

20 : 基板

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 : マルチノズル 50

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	10
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	20
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	
86、87、88、89	: インクカートリッジ	
90	: 記録ヘッド	
91、92、93、94	: 記録ユニット	30
600	: インクジェット記録装置	
601	: インクジェットヘッドカートリッジ	
602	: 駆動モータ	
603、604	: 駆動力伝達ギア	
605	: リードスクリュー	
606	: 螺旋溝	
607	: キャリッジ	
607a	: レバー	
608	: ガイド	
609	: プラテンローラ	40
610	: 紙押え板	
611、612	: フォトカプラ	
613	: 支持部材	
614	: キャップ部材	
615	: インク吸引手段	
616	: キャップ内開口部	
617	: クリーニングブレード	
618	: 移動部材	
619	: 本体支持体	
620	: (吸引開始)レバー	50

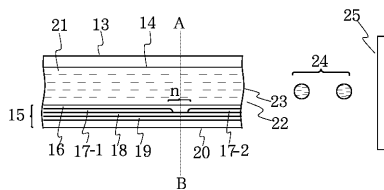
6 2 1	: カム	
8 3 2	: 吐出口	
8 3 2 a	: 起部	
8 3 2 b	: 伏部	
9 3 1	: 電気熱変換素子 (ヒータ、インク吐出エネルギー発生素子)	
9 3 3	: インク供給口 (開口部)	
9 3 4	: 基板	
9 3 5	: オリフィスプレート (吐出口プレート)	
9 3 5 a	: 吐出口面	
9 3 6	: インク流路壁	10
9 3 6 a	: 隔壁	
9 4 0	: 吐出口部	
1 3 3 7	: 発泡室	
1 3 3 8	: 液流路	
1 1 4 1	: 溝	
1 1 4 1 a	: 頂部	
1 0 0	: インクジェット記録ヘッド	
1 0 1	: 気泡	
1 0 2	: メニスカス	
1 0 0 2	: 液体タンク	20
1 0 0 6	: 移動駆動部	
1 0 0 8	: ケーシング	
1 0 1 0	: 記録部	
1 0 1 0 a	: キャリッジ部材	
1 0 1 2	: カートリッジ	
1 0 1 2 Y、M、C、B	: インクジェットカートリッジ	
1 0 1 4	:	
1 0 1 6	: ベルト	
1 0 1 8	: モータ	
1 0 2 0	: 駆動部	30
1 0 2 2 a、1 0 2 2 b	: ローラユニット	
1 0 2 4 a、1 0 2 4 b	: ローラユニット	
1 0 2 6	: 回復ユニット	
1 0 2 6 a、1 0 2 6 b	: プーリ	
1 0 2 8	: 用紙	
1 0 3 0	: 搬送装置	
2 7 0 1	: カーボンブラック	
2 7 0 3	: 水分子	
2 7 0 5	: カウンターイオン	
2 7 0 7	: カリウムイオン	40
2 7 0 9	: ナトリウムイオン	
C	: 濡れインク	
F M	: メニスカス後退方向	
F C	: メニスカス後退方向と反対方向	
G	: 重心	
I	: インク	
I a	: 主液滴 (液体、インク)	
I b、I c	: 液体 (インク)	
I d	: 溝部に付着したインク (溝内のインク)	
I e	: 液流路内に残存しているインク	50

- L : 液室 (インク供給口) から吐出口に向かう線
- N 1 : 発泡室の幅寸法
- N 2 : 発泡室の長さ寸法
- O : 吐出口の中心
- P' : 被記録材
- P : 用紙の搬送方向
- R : ベルトの回転方向
- S : 用紙の搬送方向と略直交する方向
- T 1 : 吐出口伏部寸法
- w : 隔壁の幅寸法
- 1 0 0 1 : 塩を含む顔料インク
- 1 0 0 3 : 記録媒体
- 1 0 0 5 : インク中の固体成分の殆どが豊富に含まれる領域
- 1 0 0 7 : 溶剤の浸透先端
- 1 1 0 1 : 塩を含まない顔料インク
- 1 1 0 3 : 記録媒体
- 1 1 0 5 : 固液分離しない状態の顔料インク
- 1 1 0 7 : インク中の固形分の浸透先端
- 1 1 0 9 : 溶剤の浸透先端
- 1 1 1 1 : インク中の固形分含有領域

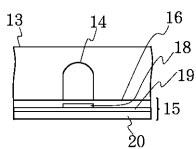
10

20

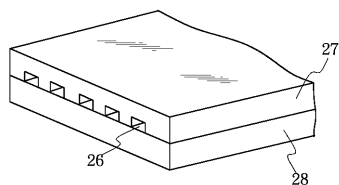
【 図 1 】



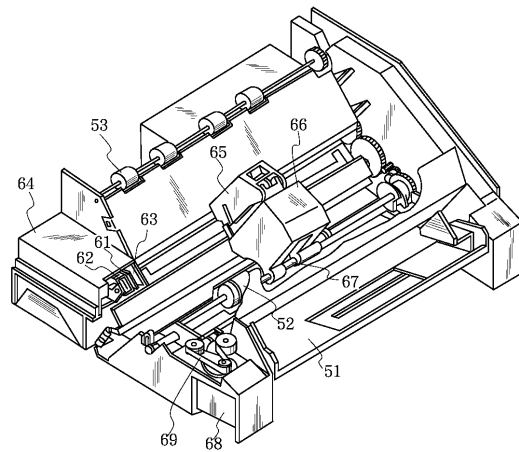
【 図 2 】



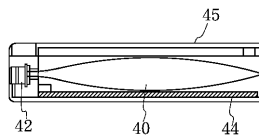
【 図 3 】



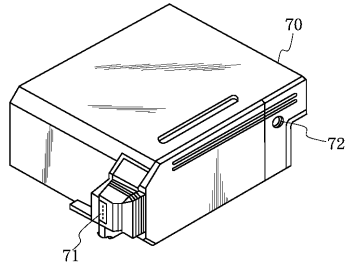
【 図 4 】



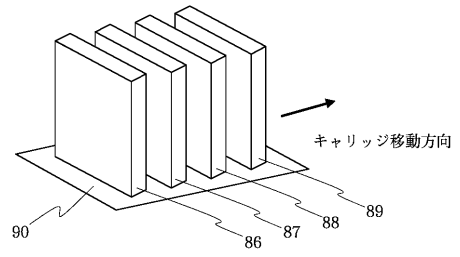
【 図 5 】



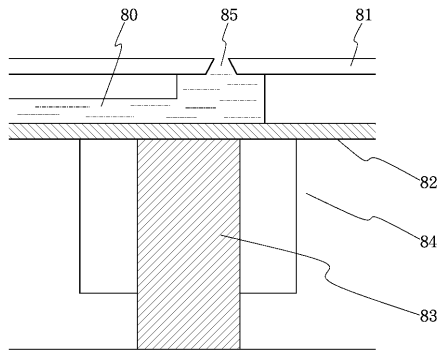
【図6】



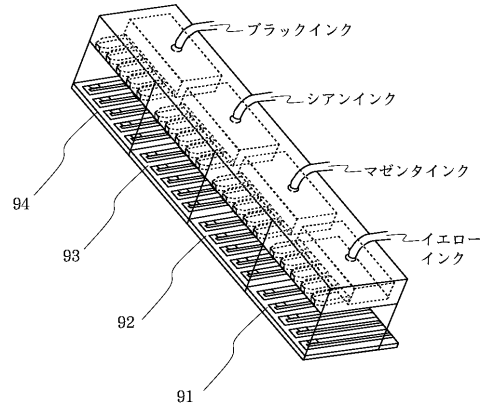
【図8】



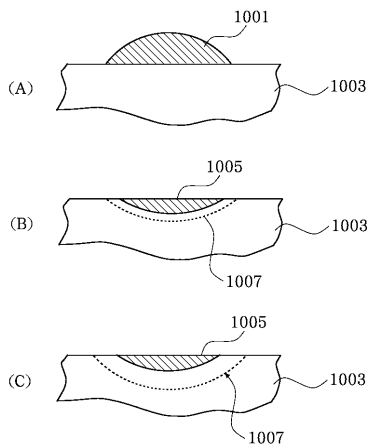
【図7】



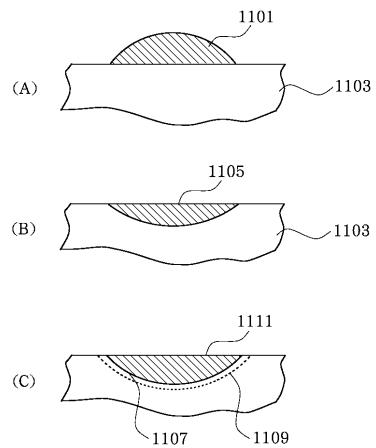
【図9】



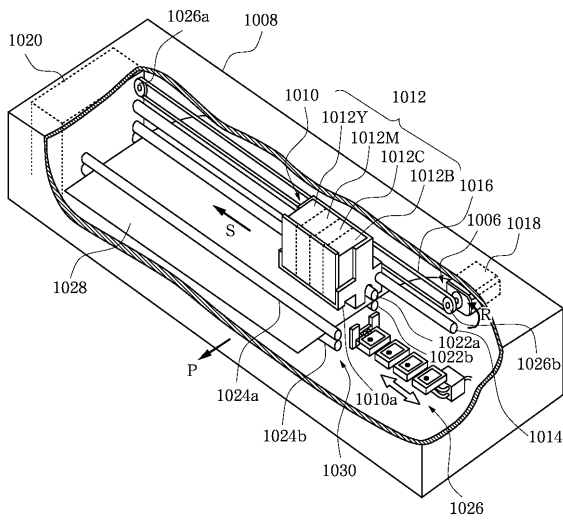
【図10】



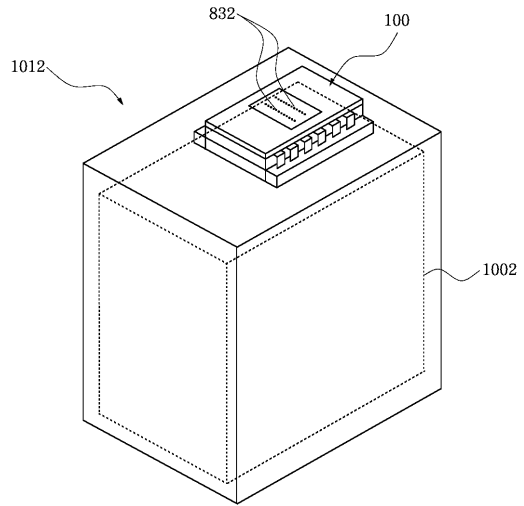
【図11】



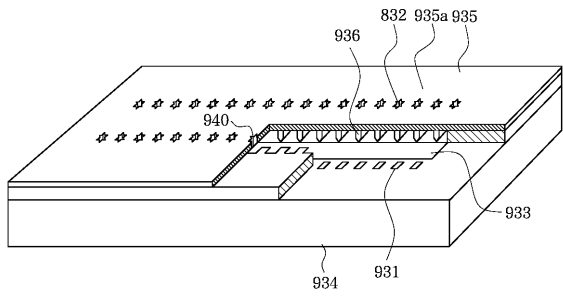
【 図 1 2 】



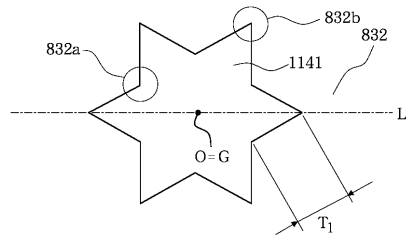
【 図 1 3 】



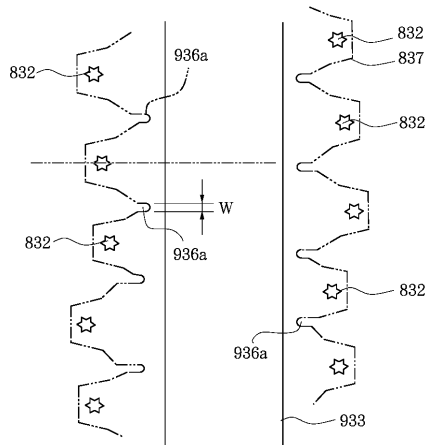
【 図 1 4 】



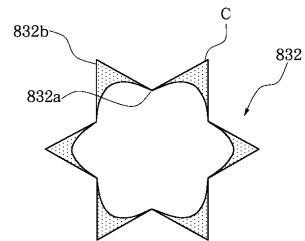
【 図 1 6 】



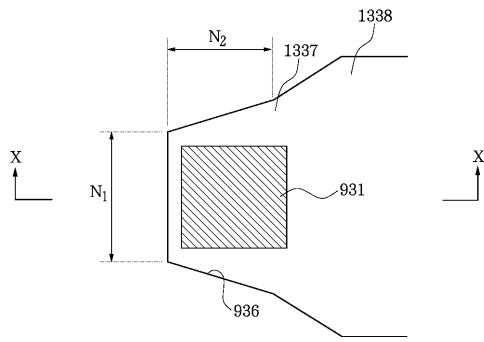
【 図 1 5 】



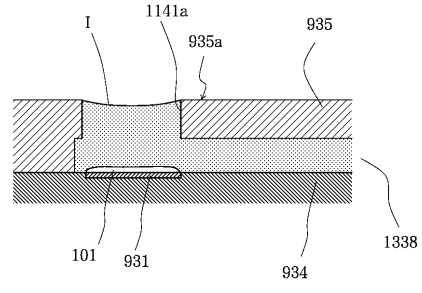
【 図 1 7 】



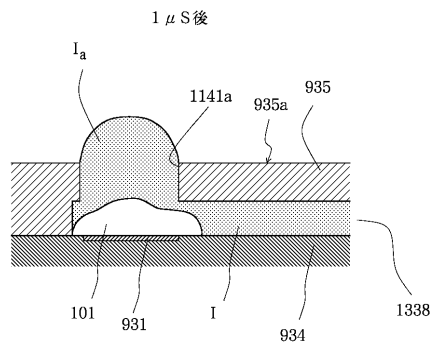
【 図 1 8 】



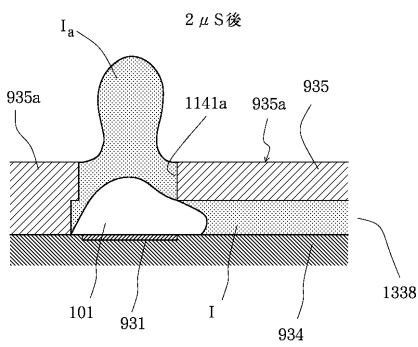
【 図 1 9 】



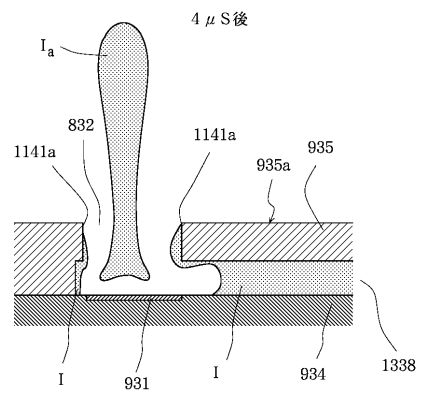
【 図 2 0 】



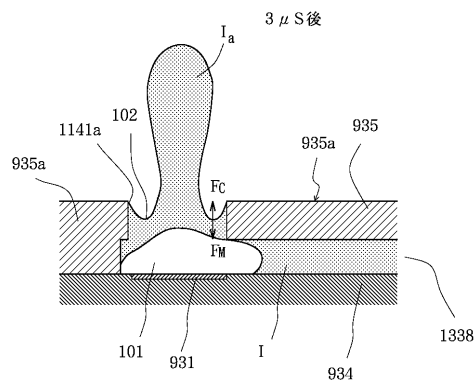
【 図 2 1 】



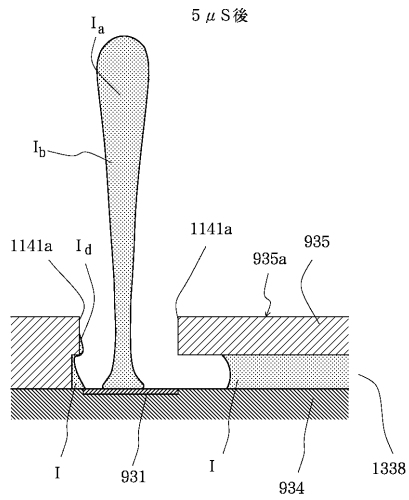
【 図 2 3 】



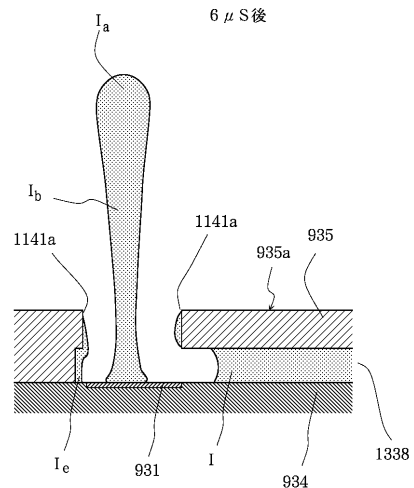
【 図 2 2 】



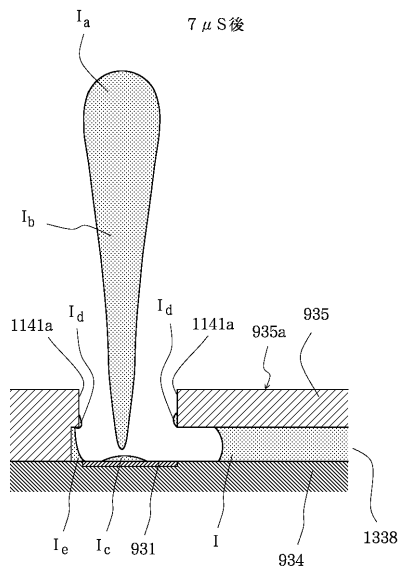
【 図 2 4 】



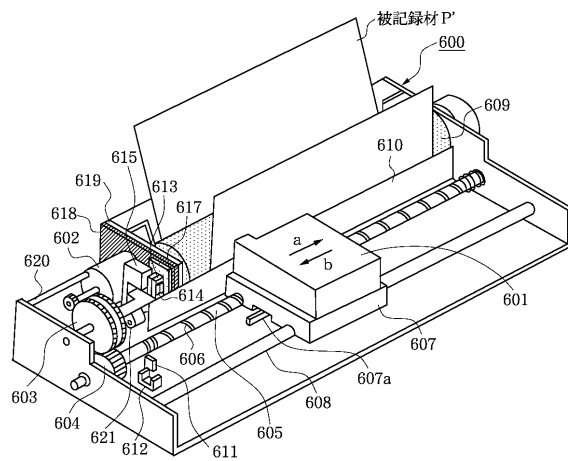
【 図 2 5 】



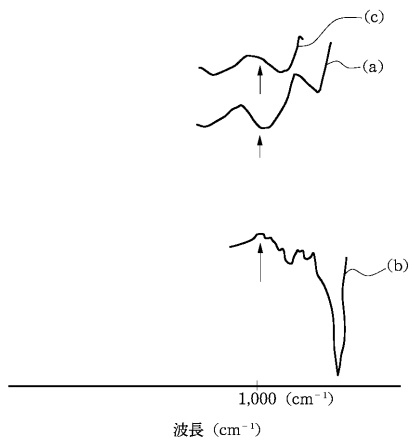
【 図 2 6 】



【 図 2 7 】



【 図 2 8 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 C 3/10 (2006.01) C 0 9 C 3/10

(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 佐藤 真一
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 木村 敏康

(56)参考文献 特許第3862441(JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D 11/00