(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2004 年12 月2 日 (02.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/104118 A1

(51) 国際特許分類[7]: C09D 11/00, B41M 5/00, B41J 2/01

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006965

(22) 国際出願日: 2004 年5 月21 日 (21.05.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-143601 2003 年5 月21 日 (21.05.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シャープ株式会社 (SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町２２番２２号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

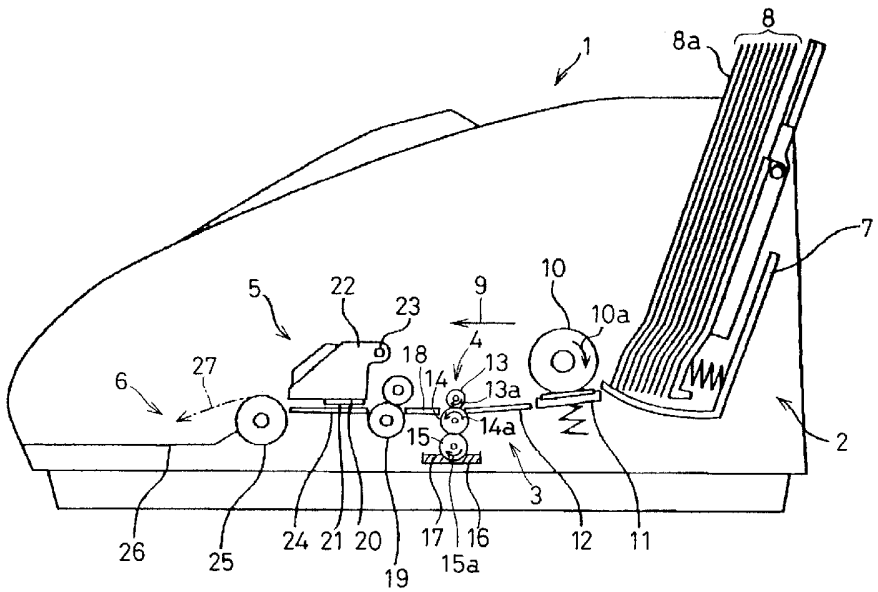
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 椿 頼尚 (TSUBAKI, Yoritaka) [JP/JP]; 〒6310804 奈良県奈良市神功１－４－７０ Nara (JP). 青木 百美 (AOKI, Momomi) [JP/JP]; 〒6392204 奈良県御所市南十三９７－１１ Nara (JP). 加本 貴則 (KAMOTO, Takanori) [JP/JP]; 〒6391108 奈良県大和郡山市稗田町１８１－１６ Nara (JP). 中津 裕美 (NAKATSU, Hiromi) [JP/JP]; 〒6610976 兵庫県尼崎市潮江１－１６－１－１３０７ Hyogo (JP). 鈴木 清太 (SUZUKI, Seita) [JP/JP]; 〒6391001 奈良県大和郡山市九条町４３５－１０ Nara (JP).

(74) 代理人: 西教 圭一郎, 外 (SAIKYO, Keiichiro et al.); 〒5410051 大阪府大阪市中央区備後町３丁目２番６号 敷島ビル Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: INK-JET RECORDING INK, INK-JET RECORDING METHOD, RECORDING MEDIUM, AND INK-JET RECORDING DEVICE

(54) 発明の名称: インクジェット記録用インク、インクジェット記録方法および記録物ならびにインクジェット記録装置



(57) Abstract: By an ink-jet printing, a clear recorded image having high image density is formed on a plain paper without ink bleed and set-off due to high-speed printing. An ink-jet recording ink is prepared as follows. An ink containing a colorant, an aqueous organic solvent, and water as essential components is used. The contents of the essential components and the kind and content of a given component are set. With respect to a plain paper coated with an auxiliary agent containing a cationic resin/inorganic particles, the initial contact angle (θ_0) is more than 48 degrees and the contact angle variation ($\Delta\theta$/100 msec) from the drip to 100 msec after is 2.0 or more and 20.0 or less degrees. Using this ink an image is recorded on the plain paper coated with the auxiliary agent.

(57) 要約: 本発明の目的は、インクジェット記録方式において、高速印刷により、インクのにじみ、裏写りなどが発生することなく、鮮明で画像濃度の高い記録画像を普通紙上に形成することである。着色剤、水溶性有機溶剤および水を

[続葉有]

WO 2004/104118 A1

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

必須成分として含むインクにおいて、必須成分の含有量および任意成分の種類と含有量を適宜選択することにより、カチオン性樹脂および／または無機微粒子を含有する補助液を塗布した普通紙に対して、初期接触角（θ_0）が４８度以上および滴下から１００ｍｓｅｃ後までの接触角の変化量（$\Delta\theta$／１００ｍｓｅｃ）が２．０度以上２０．０度以下になるインクジェット記録インクを調製し、このインクを用いて、前記の補助液が塗布された普通紙上に画像を記録する。

明 細 書

インクジェット記録用インク、インクジェット記録方法および記録物ならびにインクジェット記録装置

技術分野

[0001] 本発明は、インクジェット記録用インク、インクジェット記録方法および記録物ならびにインクジェット記録装置に関する。

背景技術

[0002] 最近のインクジェット記録技術では、高集積高精細のノズルを有するヘッドの作製技術の進展に伴い、微小インク液滴の吐出により2400dpi相当以上の高解像の画像を高速印刷することが可能になっている。特に、記録媒体の表面にインク受容層を設けたインクジェット専用紙に記録を行うと、非常に解像度の高い高画質品位の記録画像を得ることができる。しかしながら、最近のインクジェット記録技術をもってしても、普通紙にカラー記録を行うと、隣接するインクドットの境界部においてにじみ(特にフェザリングとよばれるひげ状のにじみ)が発生し、記録画像の鮮明性が損なわれるとともに、インクが普通紙の表層部に留まらず、内部にまで浸透する裏写りが発生し、記録画像の画像濃度が低下する。したがって、得られる記録画像の画質品位は低くなりがちである。

このような問題に鑑み、種々のインクジェット記録方法またはインクジェット記録用インクが提案されている。たとえば、全てのインク吐出孔から同時にインク液滴を吐出するのではなく、インク吐出孔を複数の群に分け、各群毎に間隔を開けてインク液滴を吐出させ、近接するインクドットを同時ではなく別々に記録することによって、にじみなどを防ぐインクジェット記録方法が提案されている(たとえば、特開平4−259566号公報参照)。しかしながら、この方法では、インクの裏写りを防止するための対策は全く講じられていない。また、インクと記録媒体の取り合わせによっては、にじみが発生するのを充分に避けることができない。さらに、この方法には、記録速度が極端に遅くなるという欠点がある。

また、記録媒体としてサイジングされた紙を用い、かつインク組成物としてサイジン

グされた紙に対する、滴下5秒後の接触角が40度以下であるインクを用いるインクジェット記録方法が提案されている(たとえば、特開平6−92008号公報参照)。しかしながら、インクジェット記録におけるインクは、数十ミリ秒という極めて短い時間で普通紙などの記録媒体に浸透するものであるのに対し、記録媒体へ滴下して5秒を経過した後の接触角を規定することは、にじみ、裏写りなどの発生防止に有効ではない。実際、このようなインクを用いても、にじみ、裏写りなどを充分に防止することはできない。

また、紙に対する動的接触角(前進接触角)が30度以上(好ましくは30ー60度)であるインク(たとえば、特開平6−136307号公報参照)、紙に対する前進張力が5dyne／cm以下であり、かつ動的接触角(前進接触角)が10ー80度であるインク(たとえば、特開平6−136308号公報参照)などが提案されている。これらの従来技術では、紙に対するインクの動的接触角を、紙に対するインクの浸透性(濡れ性)を示す指標として捉え、特定範囲の動的接触角を有するインクが、紙に対する浸透性に優れ、にじみ、裏写りなどの防止に有効であると定義する。しかしながら、これらの従来技術における動的接触角は、インクが紙に接触した直後の初期動的接触角(θ_0)に相当するものであり、このような動的接触角が特定の範囲にあるすべてのインクが、普通紙に対して適切な浸透性を示すわけではない。このことは、本発明の実施例の結果から明らかである。たとえば、後記の表3によれば、普通紙(記録媒体d)に対する初期動的接触角(θ_0)が48ー78度であるインク組成物(インクNo. 2ー6)を用いて普通紙(記録媒体d)に記録を行うと、画像濃度が低下しかつにじみが発生することが判る。

また、20℃、65%RHにおけるステキヒトサイズ度が10秒以下の普通紙に対して、ブリストー法による濡れ時間が0. 2秒以下、前進接触角が40ー70度であるインクが提案されている(たとえば、特開平10-330666号公報参照)。通常、視認可能な大きさの液滴が紙に浸透するに際しては、紙の表面粗さ(表面の凹凸)が大きな影響をおよぼす。液滴の紙への浸透と紙の表面粗さとの関係を示す指標が、ブリストー法による濡れ時間である。しかしながら、現在のインクジェット記録技術では、マイクロリットル量の極微小インク液滴を吐出するので、インク液滴の浸透性が紙の表面粗さに影

響されることは非常に少ない。また、普通紙には多種多様なパルプ原料、サイズ剤などが用いられるので、ステキヒトサイズ度が一定の範囲であっても、インク液滴を吸収するという観点での表面粗さが一律であるとは限らない。したがって、インクジェット記録において、インク液滴の浸透性をブリストー法による濡れ時間のみで規定するのは非常に困難である。一方、特開平10-330666号公報の前進接触角も、初期動的接触角に相当するものであり、特開平6−136307号公報および4の場合と同様に、インク液滴の浸透性を正しく表わすものではない。このため、特開平10-330666号公報のインクを用いても、普通紙の種類によっては、にじみを防止することができない。

また、普通紙上での動的接触角の時間変化率が0．5ー3．5度／秒である顔料インクが提案されている(たとえば、特開2000−144028号公報参照)。しかしながら、インクジェット記録におけるインクは、前述のように極めて短い時間で普通紙に浸透するものであるから、動的接触角の秒単位の変化率を規定することは、にじみ、裏写りなどの発生防止に有効ではない。実際、特開2000−144028号公報の第12頁に記載の表1によれば、光学濃度(画像濃度)の低下およびフェザリングの発生を充分に防止できないことが明らかである(実施例1ー3および実施例6ー8)。

さらに、前述の従来のインクを用い、高速でインクジェット記録を実施すると、個々のインクが有する欠点が一層顕著に顕在化し、満足の行く画質品位を有する記録画像を得ることができない。

一方、最近のインクジェット記録では、普通紙に、画質品位が一層向上した記録画像を高速印刷で記録することが求められ、特に、にじみの発生を一層確実に防止することが要望されている。

発明の開示

[0003] 本発明の目的は、記録媒体上に、記録媒体が普通紙であっても、鮮明性および画像濃度が高く、極めて良好な画質品位を有する記録画像を高速印刷で形成することができるインクジェット記録用インク、インクジェット記録方法およびインクジェット記録装置を提供することである。

本発明の他の目的は、記録媒体上、特に普通紙上に、鮮明性および画像濃度が高い高画質品位の記録画像を形成した記録物を提供することである。

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、従来のインクジェット記録技術のように、記録媒体へのインクの浸透性を記録媒体に対する初期動的接触角または動的接触角の秒単位の変化量のみで規定するのではなく、動的接触角のmsec単位の変化量を含めた形で規定し、また記録媒体にも特定の処理を施して一様なインク吸収特性を付与することによって、記録媒体の種類に関係なく、所望の画質品位を有する記録画像を形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は、着色剤、水溶性有機溶剤および水を必須成分とするインク組成物であって、カチオン性樹脂および／または無機微粒子を含有する補助液を塗布した記録媒体に対する初期動的接触角（θ_0）が48度以上好ましくは50度以上かつ動的接触角の変化量（$\Delta\theta$／100msec）が2．0ー20．0度（2．0度以上、20．0度以下）であることを特徴とするインクジェット記録用インクである。

本発明に従えば、カチオン性樹脂および／または無機微粒子を含有する補助液を塗布することにより特定のインク吸収特性を付与された記録媒体に対して、初期動的接触角（θ_0）および該記録媒体に接触してから100msecまでの動的接触角の変化量が特定の範囲にあるインクを用いてインクジェット記録を行うことによって、記録媒体の種類を問わず、にじみ、裏写りなどの発生が充分に防止され、鮮明性に優れ、画像濃度が高く、画質品位が顕著に良好な記録画像を形成することができ、記録画像の画質品位は高速印刷を行っても高い水準で維持される。

また本発明のインクジェット記録用インクは、着色剤、水溶性有機溶剤および水とともに、水分散性樹脂および／または非イオン性界面活性剤を含有することを特徴とする。

本発明に従えば、着色剤、水溶性有機溶剤および水とともに、非イオン性界面活性剤および／または水分散性樹脂を用いることによって、初期動的接触角（θ_0）および動的接触角変化量を前述の範囲に調整するのが非常に容易になる。

また本発明のインクジェット記録用インクは、前述の着色剤が顔料であることを特徴とする。

また本発明のインクジェット記録用インクは、前述の顔料が自己分散顔料であることを特徴とする。

本発明に従えば、本発明のインクジェット記録用インクに含まれる着色剤が顔料であることが好ましく、自己分散顔料であることが特に好ましい。これによって、にじみ、裏写りなどの発生がさらに防止され、得られる記録画像の鮮明性および画像濃度、ひいては画質品位がさらに向上する。

また本発明のインクジェット記録用インクは、前述の補助液に含まれるカチオン性樹脂がポリエチレンイミンであることを特徴とする。

本発明に従えば、記録媒体を処理する補助液に含まれるカチオン性樹脂がポリエチレンイミンであることが特に好ましい。これによって、にじみ、裏写りなどの発生がさらに防止され、得られる記録画像の鮮明性および画像濃度、ひいては画質品位がさらに向上する。

本発明は、インク組成物を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録方法において、記録媒体に、前述のうちのいずれかのインクジェット記録用インクとともに、カチオン性樹脂および／または無機微粒子を含有する補助液を付着させることを特徴とするインクジェット記録方法である。

本発明に従えば、特定の初期動的接触角（θ_0）および動的接触角の変化量を有するインクと、カチオン性樹脂および／または無機微粒子を含有する補助液とを、記録媒体上に存在させることによって、記録媒体の種類を問わず、にじみ、裏写りなどが発生することなく、優れた鮮明性を有し、画像濃度が高く、画質品位が極めて良好な記録画像を、高速印刷で形成することができる。

本発明は、前述のインクジェット記録方法によって記録画像が形成された記録媒体であることを特徴とする記録物である。

本発明に従えば、記録媒体、特に普通紙上に、前述のような高画質品位の記録画像が形成されたインクジェット記録物が提供される。

本発明は、記録媒体を供給する記録媒体供給手段と、記録媒体供給手段によって供給される記録媒体を搬送する記録媒体搬送手段と、記録媒体搬送手段によって搬送される記録媒体に前述のインクジェット記録用インクを付着させて記録を行う印刷手段と、印刷手段によって記録画像が形成された記録媒体を排出する排出手段とを含むインクジェット記録装置において、

カチオン性樹脂および／または無機微粒子を含有する補助液を記録媒体に付着させる補助液転写手段を含むことを特徴とするインクジェット記録装置である。

また本発明のインクジェット記録装置は、前述の補助液転写手段が、

記録媒体搬送手段に含まれるように、または

記録媒体搬送手段と印刷手段との間に設けられることを特徴とする。

本発明に従えば、前述のインクジェット記録方法を実施するのに適したインクジェット装置が提供される。この装置を用いることによって、前述のような高画質品位の記録画像を高速印刷で記録媒体、特に普通紙上に形成することができる。

図面の簡単な説明

[0004] 本発明の目的、特色、および利点は、下記の詳細な説明と図面とからより明確になるであろう。

図1は、本発明のインクジェット記録装置の構成を模式的に示す断面図である。

図2は、画像評価において、にじみの評価基準を示す図面である。

発明を実施するための最良の形態

[0005] 以下図面を参考にして本発明の好適な実施例を詳細に説明する。

[インクジェット記録用インク]

本発明のインクジェット記録用インク(以後単に「インク」と呼ぶ)はカチオン性樹脂および／または無機微粒子を含有する補助液を塗布した記録媒体に対する初期動的接触角(θ_0)が48度以上、好ましくは50度以上、さらに好ましくは50ー85度であり、かつ動的接触角の変化量($\Delta\theta$／100msec)が2ー20．0度、好ましくは5ー15度であることを特徴とする。

初期動的接触角(θ_0)が48度未満では、記録媒体上でのインクの横方向へのモーメントが高くなり、記録媒体を構成する繊維にそって横方向への浸透が生じ、ドットが大きくなり過ぎ、色濃度が低くなり、鮮明な記録画像が得られ難くなるので好ましくない。

動的接触角の変化量が2度未満では、インクの記録媒体上での乾燥性が低下し、記録媒体に付着したインクが他の物品との接触によってその物品に転写され、記録媒体上に形成された記録画像が損なわれる可能性がある。20度を超えると、にじみ

および裏写りの発生が顕著になり、さらには異なる色のインクが記録媒体上で混じり合う混色が発生し、記録画像の鮮明性および画像濃度が著しく低くなる。

本発明において、動的接触角は25℃、60%RHの環境下にDAT装置(Fibro社製)によって測定した。「初期動的接触角(θ_0)」は、前述の補助液を0．25g／m^2の割合で塗布し、室温で乾燥させた普通紙に2μlのインク液滴を滴下した直後の動的接触角である。また、「動的接触角の変化量(Δθ／100msec)」は、前述の補助液を0．25g／m^2の割合で塗布し、室温で乾燥させた普通紙にインク液滴2μlを滴下した直後から100msec後まで間に、10msecごとに測定した動的接触角の総和である。この総和には、インク液滴を滴下した直後および100msec後の動的接触角が含まれている。なお、接触角は、液層内角度とも称される。

本発明のインクは、着色剤および水溶性有機溶剤および水を必須成分とする組成物である。すなわち、本発明インクは、着色剤および水溶性有機溶剤を含み、かつ残部が水であるインク組成物である。

本発明のインクは、着色剤、水溶性有機溶剤および水とともに、水分散性樹脂および／または非イオン性界面活性剤を含んでいてもよい。

着色剤としては、染料および顔料を使用できる。

染料としては公知の水溶性染料を使用でき、たとえば、酸性染料、直接染料、反応性染料などが挙げられる。染料の具体例をカラーインデックスナンバー(CI)で示すと、アシッドブルー7、9、29、45、92、249、ダイレクトブルー1、2、6、15、22、25、71、76、79、86、90、98、163、165、199、202、リアクティブブルー1、2、7、14、15、23、32、38、41、63、80、95などの青系染料、アシッドレッド1、8、13、14、18、26、27、35、37、42、52、82、87、89、92、97、106、111、114、115、134、186、249、254、289、ダレクトレッド1、4、9、13、17、20、28、31、39、80、81、83、89、225、227、ダイレクトオレンジ26、29、62、102、リアクティブレッド1、14、17、25、26、32、37、44、46、55、60、66、74、79、96、97、141、147、181などの赤系染料、アシッドイエロー1、7、17、23、42、44、79、142、ダイレクトイエロー1、12、24、26、33、44、50、86、120、132、142、144、リアクティブイエロー1、5、11、13、14、20、21、22、25、40、47、51、55、65、67などの黄色系染料、

フードブラック2、ダイレクトブラック19、22、32、38、51、56、71、74、75、77、154、168、171、リアクティブブラック3、4、7、11、12、17などの黒色染料などが挙げられる。これらの中でも、耐水性、耐光性、人体に対する安全性などに優れるものが好ましい。染料は1種を単独で使用できまたは2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。染料の含有量は特に制限されず、染料そのものの種類、記録媒体に塗布される補助液の組成、染料以外にインク中に含まれる成分とその含有量などの各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できるけれども、インク中における常温下での染料の溶解安定性、得られる記録画像の画像濃度などを考慮すると、通常はインク全量の0．1ー10重量％、好ましくは0．1ー8重量％である。

顔料としては、公知の無機顔料および有機顔料を使用できる。無機顔料としては、たとえば、酸化チタン、酸化鉄、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されるカーボンブラックなどが挙げられる。また、有機顔料の具体例をカラーインデックスナンバー（CI）で示すと、たとえば、ピグメントブルー1、2、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、17、22、21、22、60、64などの青系顔料、ピグメントレッド1、2、3、5、10、16、23、30、31、48:1、48:2、49:1、52、53:1、57:1、58:4、63、122、209、ピグメントバイオレッド19などの赤系顔料、ピグメントイエロー3、12、13、14、15、23、55、74、83、93、95、97、128、138、150、154、167、180、193などの黄色系顔料などが挙げられる。これらの中でも、人体に対する安全性が高いものを使用するのが好ましい。

また、本発明においては、水との親和性が良好な自己分散顔料を使用してもよい。自己分散顔料は、顔料に化学的処理および／または物理的処理を施し、顔料表面を親水性に改質することによって製造できる。化学的処理には公知の方法を採用することができ、たとえば、酸処理（例えば、大気下、湿式で、発煙硫酸やクロロスルホン酸で直接処理する方法）、シラン化合物などのカップリング剤による処理、顔料表面に親水性ポリマーをグラフト化する処理などが挙げられる。物理的処理にも公知の方法を採用でき、たとえば、反応性プラズマガス中での暴露（具体的には、真空下で低圧酸素ガスのグロー放電プラズマ中に暴露する方法）、顔料と有機溶剤との混合物にハイスピードミキサーなどで高速せん断を加える方法などが挙げられる。なお、表

面に処理の際に、分解または変色する顔料があるので、処理条件を最適化すると共に、表面処理に対して耐性のある顔料を選定することが重要である。

顔料は1種を単独で使用できまたは2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

顔料の含有量は特に制限されず、顔料そのものの種類、記録媒体に塗布される補助液の組成、顔料以外にインク中に含まれる成分とその含有量などの各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できるけれども、増粘によるインクの吐出安定性の低下、得られる記録画像の画像濃度などを考慮すると、通常はインク全量の0．1ー10重量％、好ましくは0.1ー8重量％である。

このような着色剤の中でも、得られる記録画像の鮮明性などを考慮すると、顔料が好ましく、表面処理を施され、表面に親水性が付与された顔料（自己分散顔料）が特に好ましい。

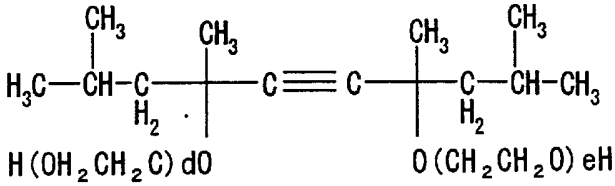
水溶性有機溶剤は、たとえば、インクの記録媒体に対する浸透性および塗工性を向上させるために使用される。水溶性有機溶剤としては公知のものを使用でき、たとえば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、チオジグリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、1，5ーペンタンジオール、1，4ーブタンジオール、1，2ーヘキサンジオール、1，3ープロパンジオールなどのグリコール類、グリセリン、1，2，6ーヘキサントリオールなどの3価以上の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテルなどのグリコールエーテル類、スルホラン、ジメチルスルホキシドなどの硫黄含有化合物、2ーピロリドン、Nーメチルピロリドン、εーカプロラクタムなどの窒素含有ヘテロ環化合物、γーブチロラクトンなどの酸素含有ヘテロ環化合物、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、トリエタノールアミン、モルホリンなどの多官能化合物などが挙げられる。

これら水溶性有機溶剤のうちでもジエチレングリコール、1，2－ヘキサンジオール、1，5－ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール等のグリコール類、グリセリン等の3価以上の多価アルコール類およびトリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類が、好適に使用できる。水溶性有機溶剤は、1種を単独で使用できまたは2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。水溶性有機溶剤の含有量は特に制限されず、水溶性有機溶剤そのものの種類、記録媒体に塗布される補助液の組成、水溶性有機溶剤以外にインク中に含まれる成分とその含有量などの各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できるけれども、記録媒体に対して適度な浸透性および乾燥性を付与することを考慮すると、通常インク全量の10ー70重量%、好ましくは10ー50重量%である。ただし、水溶性有機溶剤よりも水を多く含む補助液を得ようとする場合は、水溶性有機溶剤の含有量は、補助液全量の10ー40重量%、好ましくは10ー30重量%である。

水分散性樹脂は、たとえば、着色剤の記録媒体上での定着性を向上させるために用いられる。水分散性樹脂としては、公知のものを使用でき、たとえば、水に分散可能な、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、スチレンーアクリル共重合体、マレイン酸樹脂、ポリウレタン樹脂などが挙げられる。市販の水分散性樹脂を使用することもでき、たとえば、日本ペイント(株)製のマイクロジェル(商品名、水分散性スチレンーアクリル系樹脂)、大日本インキ化学工業(株)製のボンコート(商品名、水分散性スチレンーアクリル系樹脂)、東洋紡績(株)製のバイロナール(商品名、水分散性ポリエステル樹脂)、ジョンソンポリマー社製のジョンクリル(商品名、エマルジョンタイプ)などが挙げられる。これらの中でも、水分散性ポリエステル樹脂、水分散性アクリル樹脂などが好ましい。水分散性樹脂は1種を単独で使用できまたは必要に応じて2種以上を併用できる。水分散性樹脂の含有量は特に制限されず、水分散性樹脂そのものの種類、記録媒体に塗布される補助液の組成、水分散性樹脂以外にインク中に含まれる成分とその含有量などの各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できるけれども、水分散性樹脂の添加効果が充分に発揮され、かつインクの吐出安定性、保存安定性(保存時にインク成分の凝集・沈殿などが起こらないこと)などを損なわないようにするには、通常はインク全量の0．01ー30重量%、好ましくは0．1ー20重量%である。

非イオン性界面活性剤は、たとえば、インクの記録媒体に対する浸透性をさらに向上させることなどを目的として用いられる。非イオン性界面活性剤としては公知のものを使用でき、その中でも、たとえば、一般式(1)

[化1]

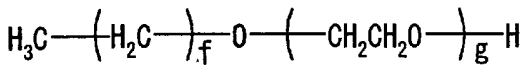


(1)

〔式中、dおよびeはそれぞれ、0≦d+e≦30の関係を満たす0または0ー30の整数を示す。〕

で表されるアセチレングリコール・エチレンオキシド付加物(本明細書では、エチレンオキシド含有アセチレン系非イオン界面活性剤とも言う)、一般式(2)

[化2]

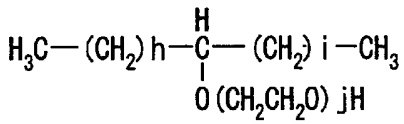


(2)

〔式中、fは11ー13の整数を示す。gは3ー30の整数を示す。〕

で表されるエチレンオキシド化合物、一般式(3)

[化3]

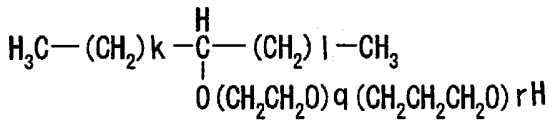


(3)

〔式中、hおよびiはそれぞれ0ー11の整数を示す。jは3ー50の整数を示す。〕

で表されるエチレンオキシド化合物、一般式(4)

[化4]



(4)

〔式中、qは5ー9の整数を示す。rは2ー5の整数を示す。kおよびlはそれぞれ、9≦k

＋l≦11の関係を満たす0ー11の整数を示す。〕

で表されるエチレンオキシド・プロピレンオキシド化合物、一般式(5)

$$HO(CH_2CH_2O)_s(CH_2CH_2CH_2O)_t(CH_2CH_2O)_uH \quad (5)$$

〔式中、sは0ー18の整数を示す。tは2ー15の整数を示す。uは0ー18の整数を示す。〕

で表されるエチレンオキシド・プロピレンオキシド化合物などのエチレンオキシド含有非イオン性界面活性剤が好ましい。

特に好ましい非イオン性界面活性剤は、一般式(1)で表されるアセチレングリコール・エチレンオキシド付加物である。

本発明では、市販の非イオン性界面活性剤を使用することもでき、たとえば、サーフィノール(商品名、エアープロダクツ社製)、ソフタノールEP(商品名、(株)日本触媒製)などが挙げられる。なお、サーフィノールは日信化学(株)からも市販されている。非イオン性界面活性剤は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。非イオン性界面活性剤の含有量は特に制限されず、非イオン性界面活性剤そのものの種類、記録媒体に塗布される補助液の組成、非イオン性界面活性剤以外にインク中に含まれる成分とその含有量などの各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できるけれども、通常はインク全量の0．001ー5重量%、好ましくは0．001ー3重量%である。

さらに本発明インクは、水溶性樹脂、浸透剤、湿潤剤、pH調整剤、親水親油バランスに優れる溶剤、低沸点有機溶剤などから選ばれる1種または2種以上を含んでいてもよい。

水溶性樹脂は、たとえば、着色剤を高い彩度で発色させること、着色剤を定着させた記録媒体が他の記録媒体などと擦過する際に着色剤が剥落するのを防止すること(耐擦過性の向上)などを目的として用いられる。また、着色剤が充分な親水性を持たない有機顔料である場合には、該有機顔料の分散剤としても機能する。水溶性樹脂としては、顔料の高彩度発色、耐擦過性の向上などに有効な公知のものを使用でき、たとえば、カルボキシル基を有する酸価50ー300(好ましくは25ー80)の親水性樹脂、スチレン単位および／またはα－メチルスチレン単位を35%以上含有する重

量平均分子量が2000ー20000（好ましくは2500ー15000）の親水性重合体などが挙げられる。より具体的には、たとえば、スチレンーアクリル酸共重合体、スチレンーαーメチルスチレンーアクリル酸共重合体、スチレンーアクリル酸ーアクリル酸エステル（好ましくはアルキル部分の炭素数が1ー4程度のアクリル酸アルキルエステル）共重合体、スチレンーメタクリル酸ーアクリル酸エステル（好ましくはアルキル部分の炭素数が1ー4程度のアクリル酸アルキルエステル）共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどが挙げられる。また、水溶性樹脂として、規制重合型水溶性樹脂を使用できる。規制重合型水溶性樹脂とは、顔料の官能基と水素結合または共有結合が可能な官能基を分子の末端または中間に有し、かつ分子末端に親水基を有し、たとえば、交互共重合体、ブロック共重合体などのような、構成単位が規則正しく配列する構造を有する水溶性樹脂である。規制重合型水溶性樹脂の具体例としては、たとえば、ソルスパースS20000、S27000、S12000、S22000、S24000GR、S26000、S28000、S13240、S5000（いずれも商品名、ゼネカ社製）などが挙げられる。水溶性樹脂は1種を単独で使用できまたは2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。水溶性樹脂の含有量は特に制限されず、広い範囲から適宜選択できるけれども、耐擦過性を向上させる効果を充分に発揮させること、増粘によるインク成分の凝集、沈降などを防止することなどを考慮すると、通常はインク全量の1ー15重量％、好ましくは2ー8重量％である。

浸透剤は、インクの表面表力を低下させる作用を有し、たとえば、インクの記録媒体上での乾燥を速め、記録媒体上で着色剤、特に顔料を均一に分散させて定着させ、また記録媒体が普通紙である場合に、インクのにじみが発生するのを防止するといった効果を示す。浸透剤としてはインクの表面張力を低下させる作用を有する公知の化合物を使用でき、たとえば、エチレングリコールーnーブチルエーテル、ジエチレングリコールーnーブチルエーテル、トリエチレングリコールーnーブチルエーテル、プロピレングリコールーnーブチルエーテル、ジプロピレングリコールーnーブチルエーテルなどのグリコールエーテル類、パーフルオロアルキルスルホン酸塩（たとえば、アンモニウム塩、カリウム塩）、パーフルオロアルキルカルボン酸塩（たとえば、カリウム塩）などのアニオン性フッ素系界面活性剤、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノ

ール、パーフルオロアルキルアルコキシレート、フッ素化アルキルエステルなどの非イオン性フッ素系界面活性剤などが挙げられる。なお、ここに例示するグリコールエーテル類の一部は、水溶性有機溶剤のグリコールエーテル類と一部重複する。重複するグリコールエーテル類は水溶性有機溶剤および浸透剤のいずれにも使用できる。浸透剤は1種を単独で使用できまたは2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。浸透剤の含有量は特に制限されず、広い範囲から適宜選択できるけれども、記録媒体上でのインクの乾燥を速めること、にじみ防止効果を充分に発揮させることなどを考慮すると、通常はインク全量の0．1ー5重量％、好ましくは0．5ー4重量％である。

湿潤剤は、たとえば、保存中のインクにおいてインク成分特に着色剤が凝集、沈降するのを防止すること（保存安定性の向上）、着色剤の記録媒体への定着性をさらに向上させること、インクの乾燥による吐出ノズルの目詰まりを防止することなどを目的として用いられる。湿潤剤としては、たとえば、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ヘプタエチレングリコール、オクタエチレングリコール、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ーヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどが挙げられる。ここに例示する湿潤剤の一部は、水溶性有機溶剤のグリコール類および多価アルコール類と重複する。重複する湿潤剤は水溶性有機溶剤および湿潤剤の両方に使用できる。湿潤剤の含有量は特に制限されず、広い範囲から適宜選択できるけれども、通常はインク全量の0．5ー40重量％である。

pH調整剤は、たとえば、インクの乾燥による吐出ノズルなどの目詰まりを防止することなどを目的として用いられる。pH調整剤としては、たとえば、尿素、2ーピロリドン、Nーメチルー2ーピロリドン、1，3ージメチルーイミダゾリジノン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの窒素含有化合物が挙げられる。ここに例示するpH調整剤の一部は水溶性有機溶剤と重複する。重複するpH調整剤は、水溶性有機溶剤およびpH調整剤の両方に使用できる。pH調整剤の含有量は特に制限されず、広い範囲から

適宜選択できるけれども、通常はインク全量の1ー10重量%である。

親水親油バランスに優れる溶剤としては、たとえば、水溶性有機溶剤として例示したグリセリンのほかに、ジグリセリン、ポリグリセリンなどが挙げられる。このような溶剤は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。その含有量は特に制限されず、広い範囲から適宜選択できるけれども、通常はインク全量の2ー20重量%である。

低沸点有機溶剤としては公知のものを使用でき、その中でも、一価アルコールが好ましい。一価アルコールとしては、たとえば、メタノール、エタノール、nープロパノール、isoープロパノール、nーブタノール、secーブタノール、tertーブタノール、isoーブタノール、nーペンタノールなどの1級、2級、3級アルコールが挙げられる。低沸点有機溶剤は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。低沸点有機溶剤の含有量は特に制限されず、広い範囲から適宜選択できるけれども、通常はインク全量の0．5ー10重量%、好ましくは1．5ー6重量%である。

さらに本発明のインクには、インクの諸物性を改善するために、必要に応じて適当な物性調整剤を添加することができる。物性調整剤としては、例えば、粘度調整剤、防カビ剤、防腐剤などが挙げられる。

本発明のインクは、着色剤および水溶性有機溶剤の適量、ならびに必要に応じて水溶性樹脂、浸透剤、湿潤剤、pH調整剤、親水親油バランスに優れる溶剤、低沸点有機溶剤、その他の物性調整などのそれぞれ適量を用い、また全量が100重量%になる量の水を用い、これらの成分を水に溶解または分散させ、さらに必要に応じて、常圧、減圧または加圧下にろ過を行うことによって調製することができる。

溶解または分散は、通常の分散機を用いて行われる。該分散機としては、たとえば、ディスパ、サンドミル、ホモジナイザ、ボールミル、ビーズミル、ペイントシェーカ、超音波分散機などが挙げられる。また、攪拌用の羽根を備えている攪拌機、高速の分散機、乳化機などを用いてもよい。

ろ過には、たとえば、孔径0．8μm以下のフィルタ、孔径0．45μm以下のフィルタなどが用いられる。

本発明においては、必須成分である着色剤および水溶性有機溶剤の種類および

含有量を適宜選択し、さらに必要に応じて任意成分を適宜選択して本発明のインクに添加することによって、初期動的接触角および動的接触角の変化量を所定の値に調整することができる。

任意成分の中でも、特に、非イオン性界面活性剤および／または水分散性樹脂を添加し、その含有量を好ましくは前述のそれぞれの含有量範囲から適宜選択することによって、初期動的接触角および動的接触角の値を調整することが一層容易になる。

具体的には、たとえば、着色剤として顔料または自己分散顔料、水溶性有機溶剤としてグリコール類（好ましくは2種以上のグリコール類）と多価アルコール類、またはグリコール類と多価アルコール類とグリコールエーテル類、非イオン性界面活性剤および必要に応じて水分散性樹脂をそれぞれ用い、多価アルコール類100重量部に対して、他の水溶性有機溶剤をそれらの合計量として通常100ー700重量部、好ましくは120ー450重量部、より好ましくは150ー400重量部用い、これらの成分を水に分散させることによって、所定の初期動的接触角および動的接触角の変化量を有する本発明のインクを得ることができる。

本発明インクの初期動的接触角および動的接触角の変化量を測定するために、記録媒体に塗布される補助液は、カチオン性樹脂および／または無機微粒子および水を含む組成物である。

カチオン性樹脂としては公知のカチオン性基を有する樹脂を使用でき、たとえば、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリビニルピロリドン、これらの誘導体などが挙げられる。カチオン性樹脂の分子量は特に制限されないけれども、20000ー2000000程度の重量平均分子量を有するものが好ましい。カチオン性樹脂は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。カチオン性樹脂の含有量は特に制限されず、カチオン性樹脂そのものの種類、補助液中のカチオン性樹脂以外の成分および含有量、本発明インクの組成、記録媒体の材質などの各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できるけれども、塗布液操作性、塗布後の用紙の使用性などを考慮すると、通常は補助液全量の0．1ー20重量％、好ましくは5ー12重量％である。

無機微粒子としては特に制限されず、公知の粉末状無機化合物を使用でき、たと

えば、シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、チタニア、ジルコニア、ボリア、シリカボリア、セリア、マグネシア、シリカマグネシア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、ハイドロタルサイト、これらをカチオン化した無機微粒子などが挙げられる。無機微粒子の粒径は特に制限されないけれども、2ー10μm程度のものを使用するのが好ましい。無機微粒子は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。無機微粒子の含有量は特に制限されず、無機微粒子そのものの種類、補助液中の無機微粒子以外の成分および含有量、本発明インクの組成、記録媒体の材質などの各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できるけれども、記録媒体の種類に関係なく着色剤を発色させること、補助液の保存安定性、補助液を液体用吐出ノズルから記録媒体に吐出する場合の吐出安定性などを考慮すると、通常は補助液全量の0．1ー40質量%、好ましくは1ー30質量%、より好ましくは3ー15質量%である。

補助液は、塩を含んでいてもよい。塩は、たとえば、補助液のpH安定性などを目的として用いられる。塩としては水に溶解して電離する公知の水溶性塩を使用でき、たとえば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウムなどの塩化物、炭酸塩、酢酸塩、硫酸塩、硝酸塩、亜硫酸塩、亜硝酸塩などが挙げられる。その具体的としては、たとえば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化アンモニウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化バリウムなどの塩化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸アンモニウムなどの炭酸塩、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウムなどの酢酸塩、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アルミニウムなどの硫酸塩などが挙げられる。塩は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。塩の含有量は特に制限されず、塩そのものの種類、補助液中の塩以外の成分および含有量、本発明インクの組成、記録媒体の材質などの各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できるけれども、通常は補助液全量の0．1ー20重量%、好ましくは1ー10重量%である。また、塩を含む緩衝液を用いることができる。緩衝液の含有量は特に制限されず、所望の効果が得られるように、緩衝液の種類に応じて適宜選択すればよい。

補助液は界面活性剤を含んでいてもよい。界面活性剤は、たとえば、補助液の記録媒体への浸透性、定着性などを向上させ、補助液が塗布された記録媒体上の記

録画像の画質品位を一層向上させることなどを目的として用いられる。界面活性剤としては、紙に対する浸透性が高いものが好ましく、たとえば、脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類などのアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、アセチレンアルコール、アセチレングリコールなどの非イオン性界面活性剤などが挙げられる。これらの界面活性剤は1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。界面活性剤の含有量は特に制限されず、界面活性剤そのものの種類、補助液中の界面活性剤以外の成分および含有量、本発明インクの組成、記録媒体の材質などに応じて広い範囲から適宜選択できるけれども、通常は補助液全量の0．02ー1．0重量％、好ましくは0．05ー0．5重量％である。

補助液は、さらにグリコール類、1級アルコール類、水分散性樹脂などを含んでいてもよい。これらは、本発明インクの成分として挙げたのと同様のものを使用できる。グリコール類および／または1級アルコール類の含有量は特に制限されないけれども、通常は補助液全量の5ー20重量％である。水分散性樹脂の含有量も特に制限されないけれども、通常は補助液全量の固形分量で3ー10重量％である。

補助液は、カチオン性樹脂および／または無機微粒子、ならびに必要に応じて塩、界面活性剤、グリコール類、1級アルコール類、水分散性樹脂などのそれぞれ適量を用い、さらに前記の成分と合わせて全量が100重量％になる量の水を用い、前記の成分を水に分散および／または溶解させることにより、通常は前記の成分を1時間程度水に分散および／または溶解させることにより得ることができる。分散および溶解には、本発明のインクを分散または溶解させるのに用いられる装置を使用できる。

補助液を塗布する記録媒体としては特に制限されず、従来からインクジェット記録に適用される記録媒体を使用できる。記録媒体の具体例としては、たとえば、たとえば、普通紙、コート紙（カラーコピー用紙、インクジェット用紙など）、光沢紙などのパルプ原料を含む一般的な紙系記録媒体が挙げられる。

補助液を記録媒体に塗布するに際しては、液状物を固形物の表面に塗布する公知の方法を採用できる。該方法としては、たとえば、ハケ塗り、ロールコーター法、ブ

レードコーター法、エアナイフコーター法、バーコーター法、サイズプレス法、スプレーコート法、グラビアコーター法、カーテンコーター法などが挙げられる。インク吐出ノズルと同様の吐出ノズルから記録媒体に補助液を吐出してもよい。さらには、記録媒体を補助液に浸漬し、補助液を含浸させてもよい。記録媒体に対する補助液の塗布量は特に制限されず、補助液の組成、記録媒体の材質、インク組成などに応じて広い範囲から適宜選択できるけれども、補助液塗布後の記録媒体に形成される記録画像の画質品位、鮮明度、画像濃度などを考慮すると、通常は固形分量として1．0ー4．0g／m^2、好ましくは1．5ー3．0g／m^2である。

〔インクジェット記録方法〕

本発明のインクジェット記録方法は、インクジェット方式によってインク組成物を記録媒体に付着させて記録を行う方法であって、記録媒体に、本発明のインクジェット記録用インクとともに、カチオン性樹脂および／または無機微粒子を含有する補助液を付着させることを特徴とする。

インク組成物としては、前述の、特定範囲の初期動的接触角および動的接触角の変化量を有する本発明のインクジェット記録用インクが使用される。インクの記録媒体への付着は、公知のインクジェット方式に従って、インクを記録媒体に吐出することにより行われる。インクジェット方式としては特に制限されず、公知の方式を採用できる。たとえば、圧電素子を用いるインクジェット方式（ピエゾ方式）、インクに圧力をかけてインクの液滴を吐出するインクジェット方式、膜沸騰現象を利用して気泡を発生させ、インクを吐出するインクジェット方式（サーマル方式）などが挙げられる。これらの中でも、ピエゾ方式、サーマル方式などが好ましい。

記録媒体に付着させる補助液としては、前述の、カチオン性樹脂および／または無機微粒子を含み、さらに塩、界面活性剤、グリコール類、1級アルコール類、水分散性樹脂などを含有してもよい補助液が使用される。補助液の記録媒体への付着は、記録媒体に補助液を塗布するか、またはインクジェット記録装置のインク吐出ノズルの一部を補助液吐出ノズルに割り当て、該補助液吐出ノズルから記録媒体に補助液を吐出することにより行われる。記録媒体への補助液の塗布方法には、液状物を固形物に塗布する一般的な方法が採用でき、たとえば、ロールコーター、エアナイフコ

ーター、ブレードコーター、刷毛塗りなどが挙げられる。また、スプレーコート、ディッピングコート(浸漬)などを行うこともできる。補助液の記録媒体への付着は、インクを記録媒体に付着させる前、付着と同時または付着した後に行われるけれども、インクを記録媒体に付着させる前または付着と同時に行うのが好ましく、インクを記録媒体に付着させる前に行うのが特に好ましい。

インクと補助液との使用割合は特に制限されず、それぞれの組成中(各成分の種類および含有量)、これらを付着させる記録媒体の種類(材質など)、記録媒体の被印刷面積、インクジェット方式の種類、インクの液滴量、補助液の液滴量などの各種条件に応じて広い範囲から適宜選択できるけれども、一つの目安を挙げれば、たとえば、インクの液滴量が1ー50pl程度の場合には、インク100重量部に対して、通常は補助液を1ー10^7重量部、好ましくは10ー10^7重量部使用すればよい。

記録媒体としては、従来からインクジェット記録に使用されているものを用いることができ、たとえば、普通紙、コート紙(カラーコピー用紙、インクジェット用紙など)、光沢紙、葉書などのパルプ原料を含む一般的な紙系記録媒体、プラスチックシート、プラスチックフィルムなどが挙げられる。これらの中でも、紙系記録媒体が好ましい。

〔インクジェット記録装置〕

図1は、実施の第1形態であるインクジェット記録装置1の構成を簡略化して示す断面図である。インクジェット記録装置1は、記録媒体8を装置1内に供給するための記録媒体供給手段2と、記録媒体供給手段2によって装置1内部に供給される記録媒体8を搬送するための記録媒体搬送手段3と、記録媒体搬送手段3に含まれるように設けられ、記録媒体8に補助液を付着させるための補助液転写手段4と、記録媒体搬送手段3によって搬送されかつ補助液転写手段4によって補助液を付着させた記録媒体8に、色材を含むインク組成物を付着させて画像を記録するための印刷手段5と、印刷手段5によって記録画像が形成された記録画像8を装置1の外へ排出するための排出手段6とを含んで構成され、図1中矢符9で示す記録媒体8の搬送方向に上流側から下流側に向かってこの順序で配置される。

記録媒体給紙手段2は、記録媒体8を収容する給紙トレイ7と、給紙トレイ7の下流側に配置される給紙ローラ10とおよび分離板11を含んで構成される。

記録媒体搬送手段3は、2つのガイド板12，18と、ガイド板18の下流に配置される一対の搬送ローラ19とを含んで構成され、ガイド板12とガイド板18との間には、補助液転写手段4が設けられている。

補助液転写手段4は、支持ローラ13と、転写ローラ14と、グラビアローラ15と、インクパン16とを含んで構成され、インクパン16には、グラビアローラ15のグラビア面が補助液17に浸漬するように、補助液17が充填される。支持ローラ13と転写ローラ14とは、それぞれの面が接触しているけれども、その間を記録媒体8が通過できるように配置される。また転写ローラ14とグラビアローラ15とは接触するように配置される。

印刷手段5は、記録媒体8にインク組成物を吐出して付着させるインクヘッド20と、インクヘッド20と一体化されかつインクヘッド20を記録媒体8の印字面8aに対して移動させるためのインクキャリッジ22と、インクキャリッジ22を図面に対して垂直方向に摺動可能に支持するガイドシャフト23と、記録媒体8を載置するためのプラテン24とを含んで構成される。

排出手段6は、排出ローラ25と、排出トレイ26とを含んで構成される。

以下、本実施の形態の、インクジェット記録装置1の動作について説明する。

インクジェット記録装置1によれば、給紙トレイ7に収容される記録媒体8は、タイミング信号に応じて矢符10aの方向に回転する給紙ローラ10と分離板11とによって、一枚ずつ分離して記録媒体搬送手段3に供給され、ガイド板12を介して補助液転写手段4に搬送される。

補助液転写手段4においては、グラビアローラ15が、図示しない駆動手段によって矢符15aの方向に回転すると、インクパン16に充填されている補助液17はグラビアローラ15のグラビア面に浸透し、さらに転写ローラ14の表面に付着する。転写ローラ14の表面に付着した補助液17は、転写ローラ14がグラビアローラ15の回転に従動して矢符14aの方向に回転することによって、支持ローラ13と転写ローラ14との間を通って搬送される記録媒体8に接触し、記録媒体8の印字面8aの裏面に転写される。その際、記録媒体8は、支持ローラ13と転写ローラ14とによって押圧されるので、補助液17は、確実に、記録媒体8の印字面8aにまで浸透する。

この様にして補助液を塗布された記録媒体8は、ガイド板18を介して搬送ローラ19

に供給され、さらに搬送ローラ19によって印刷部5に搬送され、印字面8aを上にしてプラテン24上に載置される。このとき、記録媒体8の印字面8aには、インクヘッド20からインク組成物が吐出されて付着し、記録画像が形成される。記録画像が形成された記録媒体8は、排出ローラ26を介して矢符27の方向に排出され、排出トレイ26に収容される。

本実施の形態では、補助液転写手段4は、記録媒体搬送手段3に含まれるように設けられているけれども、これに限定されることなく、搬送ローラ19と印刷手段5との間に設けられてもよい。

また本実施の形態では、補助液転写手段4と搬送ローラ19との間、または搬送ローラ19と印刷手段5との間に、記録媒体8を反転させ、補助液を塗布した面にインク組成物が吐出されるようにするための、記録媒体8の反転手段を設けてもよい。このような反転手段は、公知の方法に従えばよい。

また本発明のインクジェット記録装置の別の形態では、一般的なインクジェット記録装置において、複数のインク吐出ノズルの一部を、補助液を吐出するように仕様変更してもよい。さらに、インク用吐出ノズルのほかに、補助液吐出ノズルを新たに配置するようにインクジェット記録装置の仕様を変更してもよい。

［実施例］

以下に実施例および比較例を挙げ、本発明を具体的に説明する。

実施例1および比較例1（インクの調整）

表1に示す割合（重量%）で各成分を混合し、インク組成物を調製した。No. 1ー6のインクのうち、No. 2ー6は実施例1のインクであり、No. 1は比較例1のインクである。

なお、表1において、商品名で記載されている界面活性剤および水分散性樹脂は、具体的には次のとおりである。

〔界面活性剤〕

サーフィノール2502：エチレンオキシド含有アセチレン系非イオン界面活性剤、エアープロダクツ社製、

〔水分散性樹脂〕

バイロナールMD1400:ポリエステルエマルジョン、東洋紡績(株)製

[表1]

成分		インクNo.					
		1	2	3	4	5	6
着色剤	自己分散型カーボンブラック	5	5	5	5		
	自己分散型銅フタロシアニン１５：３					5	
	銅フタロシアニン15:3(すなわち、ピグメントブルー15:3)						5
水溶性有機溶剤	ジエチレングリコール	8	8	16	16	8	8
	グリセリン	4	4	8	8	8	8
	１，２－ヘキサンジオール		8	16	36		
	トリエチレングリコールモノブチルエーテル					4	4
界面活性剤（サーフィノール２５０２）			1	1	4	1	1
水分散性樹脂（バイロナールMD１４００）							20
イオン交換水		残部					

実施例2および比較例2(記録媒体の製造)

表2に示す割合(重量%)で各成分を混合し、補助液を調製した。この補助液を、転写方式のゴムローラーによって、普通紙(商品名:NM紙、シャープ(株)製)に塗布量が8g／m^2となるように塗布し、記録媒体を製造した。

記録媒体aーdのうち、aーcは実施例2の記録媒体であり、補助液を塗布しないdは比較例2の記録媒体である。

[表2]

補助液成分		記録媒体No.			
		a	b	c	d
カチオン性樹脂	ポリエチレンイミン	8			補助液を塗布せず
	ポリビニルピロリドン		4		
無機微粒子	コロイダルシリカ			12	
水溶性有機溶剤	ジエチレングリコール	8	8		
	1，2－ヘキサンジオール	8	8		
樹脂成分	バイロナールMD1400			5	
イオン交換水		残部			

試験例1

実施例1および比較例1のインク、実施例2および比較例2の記録媒体(No. a－d)を用い、次の方法に従って、動的接触角を測定し、画像評価を行った。結果を表3に示す。

(1)動的接触角

初期動的接触角(θ_0)(°)および動的接触角の変化量Δθ／100msec(°)は、25℃、60%RHにおいて、DAT装置(Fibro社製)を用いて測定した。具体的には実施例2および比較例2の記録媒体上に実施例1および比較例1のインクの液滴(体積2μl)を滴下し、滴下から100msec後まで10msecごとに接触角θ(°)を測定し、滴下時の初期動的接触角(θ_0)および滴下から100msecまでの接触角の変化量(Δθ／100msec)を求めた。

(2)画像評価

インクインクジェットプリンタ(商品名:MC2000、セイコーエプソン(株)製)にて、実施例1のインクならびに実施例2および比較例1の記録媒体を用いて高速印刷(6枚／分)を行い、得られた記録画像について下記の評価を行った。

(画像濃度)

ベタ印字を行い、その画像濃度を測色計(商品名:X－Lite938、マクベス社製)によって測定した。画像濃度1．5以上のものを「◎」、1．4以上1．5未満のものを「○」、

1．3以上1．4未満のものを「△」、1．3以下のものを「×」と評価した。

（にじみ）

図1に示すパターンを記録し、このパターンについて、25℃、60%RHの環境下で高解像度カメラ（3−CCD Color Vision Camera Module XC−003、ソニー（株）製）による目視観察を行い、その線にじみ（ER）の度合いを次の評価基準に基づいて評価した。

○…線にじみがなく、極めてシャープである（図2Aの状態）。

△…線にじみがわずかに発生し、記録画像の鮮明度が若干低下するが、許容範囲である（図2Bの状態）。

×…線にじみがひどく、実使用上問題となる水準である（図2Cの状態）。

（乾燥性）

印刷終了直後、記録画像が形成された面に普通紙（NM紙）を15秒間押し当て、記録画像のインクが転写しないものを「○」、転写するものを「×」と評価した。

[表3]

媒体 No.	インク No.	初期動的接触角 (θ_0) (°)	動的接触角の変化量 $\Delta\theta$/100msec(°)	画像濃度	滲み	乾燥性
a	1	97	1	◎	○	×
a	2	82	5	◎	○	○
a	3	71	14	◎	○	○
a	4	59	19	○	○	○
a	5	80	6	◎	○	○
a	6	79	6	◎	○	○
b	1	98	1	◎	○	×
b	2	81	7	○	○	○
b	3	66	11	○	○	○
b	4	56	18	○	○	○
b	5	63	9	○	○	○
b	6	65	8	○	○	○
c	1	86	1	○	○	×
c	2	64	10	○	○	○
c	3	57	17	○	○	○
c	4	48	19	△	○	○
c	5	70	6	○	○	○
c	6	72	7	○	○	○
d	1	96	8	△	△	○
d	2	78	22	△	×	○
d	3	63	24	×	×	○
d	4	48	27	×	△	○
d	5	77	23	×	×	○
d	6	76	22	×	×	○

表3から、本発明の特有の構成を採る場合には、高速印刷を行っても、普通紙上に、インクにじみのない鮮明な画像を形成することができることが明らかである。

本発明は、その精神または主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形態で実施できる。したがって、前述の実施形態はあらゆる点で単なる例示に過ぎず、本発明の範囲は特許請求の範囲に示すものであって、明細書本文には何ら拘束されない。さらに、特許請求の範囲に属する変形や変更は全て本発明の範囲内のものである。

産業上の利用可能性

[0006] 本発明によれば、カチオン性樹脂および／または無機微粒子を含有する補助液を塗布することにより特定のインク吸収特性を付与された記録媒体に対して、初期動的接触角(θ_0)および該記録媒体に接触してから100msecまでの動的接触角の変化

量が特定の範囲にあるインクを用いてインクジェット記録を行うことによって、記録媒体の種類を問わず、記録媒体が普通紙であっても、にじみ、裏写りなどの発生が充分に防止され、鮮明性に優れ、画像濃度が高く、画質品位が顕著に良好な記録画像を形成することができる。さらに本発明によれば、高速印刷を行っても、得られる記録画像の画質品位はほとんど低下することがなく、非常に高い水準で維持される。

本発明によれば、着色剤、水溶性有機溶剤および水とともに、非イオン性界面活性剤および／または水分散性樹脂を用い、これらの含有量を調整することによって、初期動的接触角（θ_0）および動的接触角変化量を前述の範囲に調整するのが非常に容易になる。

本発明によれば、インク中の着色剤として顔料、好ましくは自己分散顔料を用いることによって、にじみ、裏写りなどの発生がさらに防止され、得られる記録画像の鮮明性および画像濃度、ひいては画質品位がさらに向上する。

本発明によれば、補助液中のカチオン性樹脂としてポリエチレンイミンを用いることによって、にじみ、裏写りなどの発生がさらに防止され、得られる記録画像の鮮明性および画像濃度、ひいては画質品位がさらに向上する。

本発明によれば、特定の初期動的接触角および動的接触角の変化量を有するインクと、カチオン性樹脂および／または無機微粒子を含有する補助液とを、記録媒体上に存在させることによって、記録媒体が普通紙であっても、にじみ、裏写りなどが発生することなく、優れた鮮明性を有し、画像濃度が高く、画質品位が極めて良好な記録画像を、高速印刷で形成することができるインクジェット記録方法が提供される。

本発明によれば、記録媒体、特に普通紙上に、前述のような高画質品位の記録画像が形成されたインクジェット記録物が提供される。

本発明によれば、前述のインクジェット記録方法を実施するのに適したインクジェット装置が提供される。この装置を用いることによって、前述のような高画質品位の記録画像を高速印刷で記録媒体、特に普通紙上に形成することができる。

請求の範囲

[1] 着色剤、水溶性有機溶剤および水を必須成分とするインク組成物であって、カチオン性樹脂および／または無機微粒子を含有する補助液を塗布した記録媒体に対する初期動的接触角（θ_0）が48度以上かつ動的接触角の変化量（$\Delta\theta$／100msec）が2．0ー20．0度であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

[2] 着色剤、水溶性有機溶剤および水とともに、水分散性樹脂および／または非イオン性界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

[3] 着色剤が顔料であることを特徴とする請求項1または2記載のインクジェット記録用インク。

[4] 顔料が自己分散顔料であることを特徴とする請求項3記載のインクジェット記録用インク。

[5] 補助液中のカチオン性樹脂がポリエチレンイミンであることを特徴とする請求項1ー4のうちのいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

[6] インク組成物を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録方法において、記録媒体に、請求項1ー5のうちのいずれかのインクジェット記録用インクとともに、カチオン性樹脂および／または無機微粒子を含有する補助液を付着させることを特徴とするインクジェット記録方法。

[7] 請求項6のインクジェット記録方法によって記録画像が形成された記録媒体であることを特徴とする記録物。

[8] 記録媒体を供給する記録媒体供給手段と、記録媒体供給手段によって供給される記録媒体を搬送する記録媒体搬送手段と、記録媒体搬送手段によって搬送される記録媒体に請求項1ー4のうちのいずれかのインクジェット記録用インクを付着させて記録を行う印刷手段と、印刷手段によって記録画像が形成された記録媒体を排出する排出手段とを含むインクジェット記録装置において、

カチオン性樹脂および／または無機微粒子を含有する補助液を記録媒体に付着させる補助液転写手段を含むことを特徴とするインクジェット記録装置。

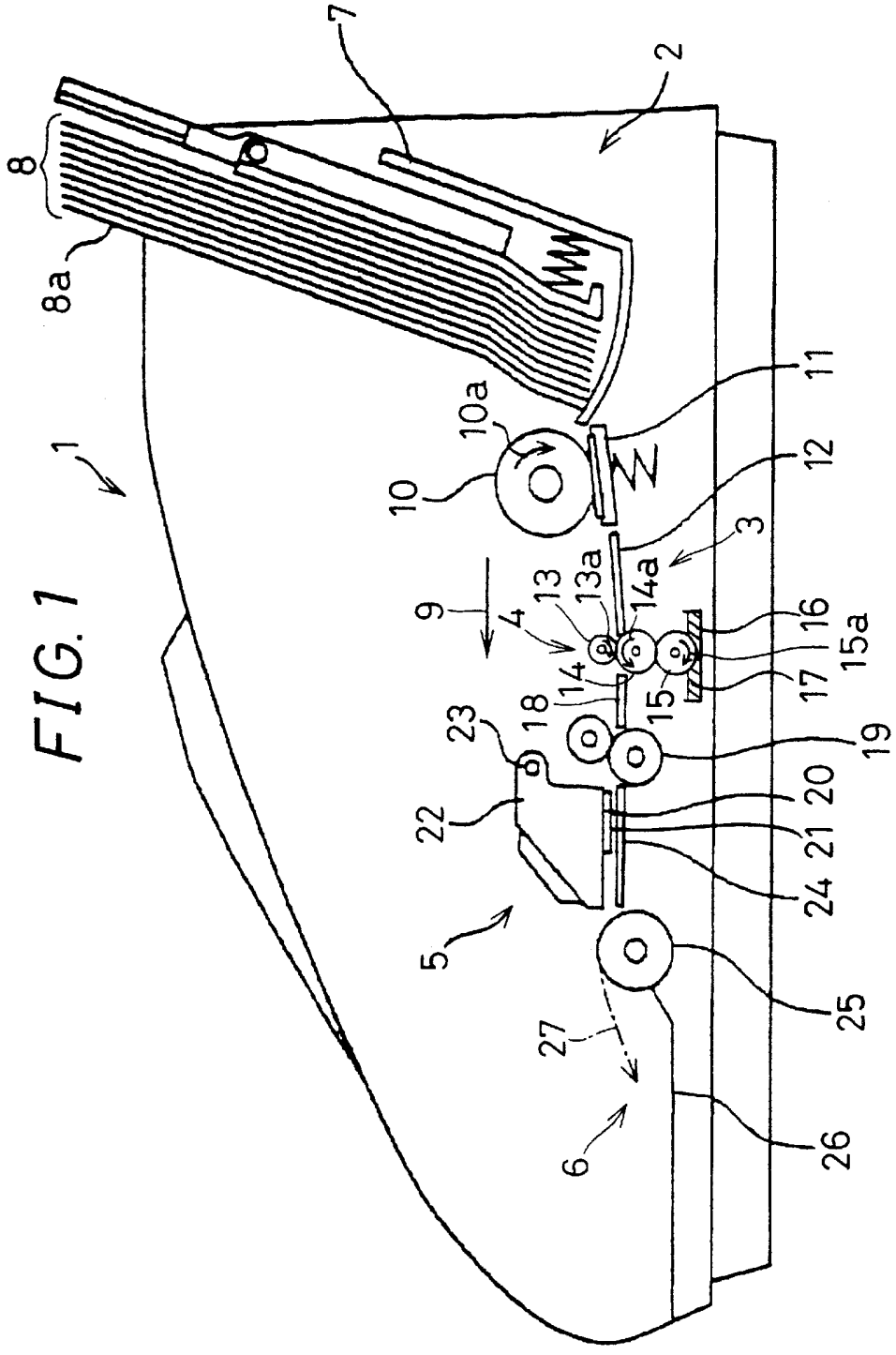
[9] 補助液転写手段が、

記録媒体搬送手段に含まれるように、または

記録媒体搬送手段と印刷手段との間に設けられることを特徴とする請求項8記載のインクジェット記録装置。

[図1]

FIG. 1


7
2
8
8a
1
10a
10
11
12
3
13a
14a
9
4
13
16
15a
17
14
15
18
23
19
20
22
21
24
5
25
27
6
26

[図2]

FIG. 2A

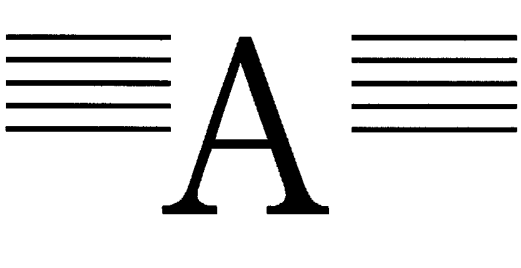


FIG. 2B

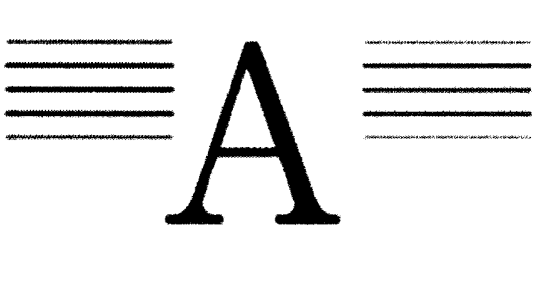
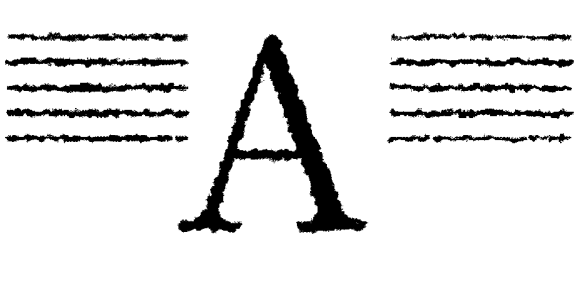


FIG. 2C



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/006965

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C09D11/00, B41M5/00, B41J2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C09D11/00-11/20, B41M5/00, B41J2/01-2/21

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-331748 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 19 November, 2002 (19.11.02), Claims; Par. Nos. [0006], [0018] to [0078]; examples (Family: none)	1-9
E,X	JP 2004-175934 A (Sharp Corp.), 24 June, 2004 (24.06.04), Claims; Par. Nos. [0058] to [0092]; examples (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 August, 2004 (16.08.04)	31 August, 2004 (31.08.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

[Concerning the search object of claims 1-9]

The inventions of the claims are specified by using parameters such that "the initial dynamic contact angle (θ_0) with respect to a recording medium coated with an auxiliary agent containing a cationic resin and/or inorganic particles is more than 48 degrees and the contact angle variation ($\Delta\theta$/100 msec) is 2.0 to 20.0 degrees". However since the parameters are not ordinarily used in the technical field, the scope of the ink-jet recording ink specified by such parameters cannot be specified even if the technical knowledge at the time of application is considered. Therefore these claims do not satisfy the requirement of clarity prescribed by PCT Article 6.

The international search has been conducted on the ink-jet recording ink which is described specifically in the description. The ink-jet recording ink contains a colorant, an aqueous organic solvent, water, an acetylene nonionic detergent containing ethylene oxide and a water-dispersing resin.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００４／００６９６５

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｃ０９Ｄ１１／００，Ｂ４１Ｍ５／００，Ｂ４１Ｊ２／０１

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｃ０９Ｄ１１／００－１１／２０，Ｂ４１Ｍ５／００，Ｂ４１Ｊ２／０１－２／２１

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　　１９２６－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２００４年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２００４年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２００４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
ＷＰＩ（ＤＩＡＬＯＧ）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｘ	ＪＰ　２００２－３３１７４８　Ａ（富士ゼロックス株式会社）２００２．１１．１９，【特許請求の範囲】，【0006】，【0018】－【0078】，【実施例】（ファミリーなし）	１－９
ＥＸ	ＪＰ　２００４－１７５９３４　Ａ（シャープ株式会社）２００４．０６．２４，【特許請求の範囲】，【0058】－【0092】，【実施例】（ファミリーなし）	１－５

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
１６．０８．２００４

国際調査報告の発送日　31.8.2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｖ　３１３３
安藤　達也

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（２００４年１月）

【請求の範囲１－９の調査対象について】

請求の範囲は、「カチオン性樹脂および／または無機微粒子を含有する補助液を塗布した記録媒体に対する初期動的接触角（θ_0）が４８度以上かつ動的接触角の変化量（$\Delta\theta$／１００ｍｓｅｃ）が２．０～２０．０度」というパラメータにより発明を特定しているが、上記パラメータは当該技術分野で通常用いられるパラメータではないため、出願時の技術常識を勘案してもそのようなパラメータで特定されるインクジェット記録用インクの範囲を特定できないから、請求の範囲はＰＣＴ第６条における明確性の要件を欠いている。

よって、調査は、明細書に具体的に開示されている着色剤、水溶性有機溶剤、水、エチレンオキシド含有アセチレン系非イオン界面活性剤、水分散性樹脂を含有するインクジェット記録用インクについて行った。