(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3618825号

(P3618825)

(45)発行日　平成17年2月9日(2005.2.9)　(24)登録日　平成16年11月19日(2004.11.19)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
B41M 5/00	B41M	5/00	A
B41J 2/01	B41M	5/00	E
B41J 2/21	B41J	3/04	101Y
// C09D 11/00	B41J	3/04	101A
C09D 11/02	B41J	3/04	101Z

請求項の数 24　(全 27 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7-147415
(22)出願日　平成7年6月14日(1995.6.14)
(62)分割の表示　特願平6-316578の分割
原出願日　平成6年12月20日(1994.12.20)
(65)公開番号　特開平8-174997
(43)公開日　平成8年7月9日(1996.7.9)
審査請求日　平成13年12月20日(2001.12.20)

(73)特許権者　000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
(74)代理人　100090538
弁理士　西山　恵三
(74)代理人　100096965
弁理士　内尾　裕一
(72)発明者　倉林　豊
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　高橋　勝彦
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】液体組成物、インクセット、画像形成方法、画像形成装置及びブリーディングの低減方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

アニオン性染料又はアニオン性化合物及び顔料を含むインクジェット用インクと共にインクジェット画像の形成に用いられる液体組成物であって、

該液体組成物は、ＧＰＣ法による分子量分布のピークの位置が互いに異なっている２種類のカチオン性物質を含み、且つ、該インクジェット用インクと記録媒体上に互いに接触するように付与されてインクジェット画像を形成するものであることを特徴とする液体組成物。

【請求項２】

前記分子量分布のピークの位置の１つが分子量１０００以下の範囲にあり、且つ他の分子量分布のピークの位置が分子量１５００以上の範囲にある請求項１に記載の液体組成物。

【請求項３】

前記カチオン性物質を０．０５～２０重量％の範囲で含有する請求項１に記載の液体組成物。

【請求項４】

前記カチオン性物質が少なくとも２種類以上の化合物からなる請求項１乃至３の何れかに記載の液体組成物。

【請求項５】

前記カチオン性物質のうち少なくとも一種が界面活性剤である請求項１乃至４の何れかに記載の液体組成物。

【請求項６】
前記液体組成物のｐＨが３～８である請求項１乃至５の何れかに記載の液体組成物。
【請求項７】
請求項１乃至６の何れかに記載の液体組成物と、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、レッド、ブルー、グリーンの少なくとも１つのインクとを組み合わせたことを特徴とするインクセット。
【請求項８】
請求項１乃至６の何れかに記載の液体組成物と、イエロー、マゼンタ、シアンの３色のインクとを組み合わせたことを特徴とするインクセット。
【請求項９】
請求項１乃至６の何れかに記載の液体組成物と、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの４色のインクとを組み合わせたことを特徴とするインクセット。
【請求項１０】
アニオン性化合物が分子量１０００以上の高分子物質である請求項７乃至９の何れかに記載のインクセット。
【請求項１１】
アニオン性化合物が界面活性剤である請求項項７乃至１０の何れかに記載のインクセット。
【請求項１２】
該インクジェット用インクのｐＨが、７～１０であり、該液体組成物のｐＨが３～８である請求項７乃至１１の何れかに記載のインクセット。
【請求項１３】
（ｉ）アニオン性染料又はアニオン性化合物と顔料とを含んでいるインクジェット用インクをインクジェット法で記録媒体に付与する工程；及び
（ｉｉ）請求項１乃至６の何れかに記載の液体組成物をインクジェット法で記録媒体に付与する工程；を有することを特徴とする画像形成方法。
【請求項１４】
該インクジェット用インクのｐＨが７～１０であり、該インクジェット用液体組成物のｐＨが３～８である請求項１３に記載の画像形成方法。
【請求項１５】
請求項１乃至６の何れかに記載の液体組成物を記録媒体の少なくとも画像形成領域に付着させる工程（Ａ）と、少なくともアニオン性化合物を含有するインクをインクジェット方式により前記記録媒体に付与する工程（Ｂ）を含むことを特徴とする画像形成方法。
【請求項１６】
工程（Ａ）を工程（Ｂ）に先立って行う請求項１５に記載の画像形成方法。
【請求項１７】
工程（Ａ）を工程（Ｂ）の後に行う請求項１５に記載の画像形成方法。
【請求項１８】
前記インクジェット方式がオンデマンド型インクジェット方式である請求項１３乃至１７の何れかに記載の画像形成方法。
【請求項１９】
前記液体組成物をインクジェット方式により記録媒体に付着させる請求項１３乃至１８の何れかに記載の画像形成方法。
【請求項２０】
前記インクジェット方式がインクに熱エネルギーを作用させるインクジェット方式である請求項１３乃至１９のいずれかに記載の画像形成方法。
【請求項２１】
請求項７乃至１２の何れかに記載のインクセットとインクジェット手段とを有することを特徴とする画像形成装置。
【請求項２２】

請求項１乃至６の何れかに記載の液体組成物を収容している液体組成物の収納部及び該液体組成物の吐出手段を有する第１の記録ユニットと、少なくともアニオン性化合物を含有するインクを収容しているインクの収納部及び該インクの吐出手段を有する第２の記録ユニットとを備えていることを特徴とする画像形成装置。

【請求項２３】

記録媒体上に形成されている第１のインクジェット画像と、該第１のインクジェット画像に隣接し、該第１のインクジェット画像とは異なる色の第２のインクジェット画像との間のブリーディングを低減する方法であって、

（ｉ）少なくとも２色のインクジェット用インクの各々を該記録媒体の、該第１及び第２のインクジェット画像が形成されるべき位置にインクジェット法で付与する工程；及び、

（ｉｉ）請求項１乃至６の何れかに記載の液体組成物を該記録媒体にインクジェット法で付与する工程、を有することを特徴とするブリーディング低減方法。

【請求項２４】

該インクジェット用インクのｐＨが７～１０であり、該液体組成物のｐＨが３～８である請求項２３に記載のブリーディング低減方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は、インクによるカラー画像の形成において生じるブリーディングを低減し、耐水性のある画像を得る技術に関し、特に液体組成物、インクセット、画像形成方法、画像形成装置及びブリーディングの低減方法に関し、とりわけインクジェット方式を利用した画像形成方法及びその装置、更には、これ等に適用する液体組成物及びインクセットに関する。

【０００２】

【従来の技術】

インクジェット記録方法は、インクの小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて記録を行うものである。特に、特公昭６１－５９９１１号公報、特公昭６１－５９９１２号公報、特公昭６１－５９９１４号公報において開示された吐出エネルギー供給手段として電気熱変換体を用い熱エネルギーをインクに与えて気泡を発生させることにより液滴を吐出させる方法によれば、記録ヘッドの高密度マルチオリフィス化が容易に実現でき、高解像度、高品質の画像を高速で記録できる。

【０００３】

しかしながら、従来のインクジェット記録に用いられるインクは一般に水を主成分とし、これに乾燥防止、目詰まり防止等の目的でグリコール等の水溶性高沸点溶剤を含有したものが一般的で、このようなインクを用いて普通紙に記録を行った場合、十分な定着性が得られなかったり、記録紙表面の填料やサイズ剤の不均一な分布によると推定される不均一画像が発生したりした。また特にカラー画像を得ようとした場合には、複数の色のインクが紙に定着する以前に次々と重ねられることから、異色の画像の境界部分では色が滲んだり、不均一に混ざり合って（以下、この現象をブリーデイングと呼ぶことにする）満足すべき画像が得られなかった。

【０００４】

定着性を高める手段として特開昭５５－６５２６９号公報には、インク中に界面活性剤等の浸透性を高める化合物を添加することが開示されている。又特開昭５５－６６９７６号公報には揮発性溶剤を主体としたインクを用いることが開示されている。

【０００５】

しかし、前者の方法ではインクの記録紙への浸透性が高まる結果、定着性、ブリーディングについてはある程度向上するものの、インクとともに色材も記録紙の奥深くまで浸透してしまうために画像濃度、彩度が低下したりするなどの不都合が発生するほか、インクの横方向に対する広がりも発生し、その結果、エッジのシャープさが低下したり、解像度が低下したりする問題も発生した。一方、後者の場合には、前者の不都合に加え、記録ヘッ

ドのノズル部での溶剤の蒸発による目詰まりが発生しやすく好ましくないものであった。
【０００６】
さらに、上述した問題点を改善するために、記録インクの噴射に先だって記録媒体上に画像を良好にせしめる液体を付着させる方法が提案されている。
【０００７】
例えば特開昭６３－６０７８３号公報には、塩基性ポリマーを有する液体を付着させた後、アニオン染料を含有するインクを記録する方法が開示されており、特開昭６３－２２６８１号公報には、反応性化学種を含む第１の液体と該反応性化学種と反応を起こす化合物を含む液体を記録媒体上で混合する記録方法が開示されており、更に、特開昭６３－２９９９７１号公報には１分子あたり２個以上のカチオン性基を有する有機化合物を含有する液体を付着させた後、アニオン染料を含有したインクを記録する方法が開示されている。又特開昭６４－９２７９号公報には、コハク酸等を含有した酸性液体を付着させた後、アニオン性染料を含有したインクを記録する方法が開示されている。
【０００８】
さらに特開昭６４－６３１８５号公報には、染料を不溶化させる液体をインクの記録に先だって付与するという方法が開示されている。
【０００９】
しかし上記いずれの方法も染料自体の析出により画像のにじみの抑制や耐水性を向上させようとするものであり、前述したカラーインク間のブリーディング抑制効果も不十分であり、又析出した染料が記録紙上で不均一に分布しやすいために記録紙のパルプ繊維に対する被覆性が悪く画像の均一感が低下することになる。
【００１０】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は上記実情に鑑みて下記５点の課題を解決するためになされたものである。すなわち普通紙に対するインクジェット記録を行う場合、
（１）良好な定着性を有しながら文字品位も良好であること、
（２）十分な画像濃度が得られ、ベタ画像の均一性が高いこと、
又、特に普通紙に対するカラー画像形成時において、
（３）ブリーディングを防止すること、
（４）色再現性が良好であり、高精細な画像が得られること、
（５）記録画像の耐水性を完全にすること、
である。
【００１１】
【課題を解決するための手段及び作用】
上記の目的は、以下の本発明によって達成される。
【００１２】
すなわち本発明は、アニオン性染料又はアニオン性化合物及び顔料を含むインクジェット用インクと共にインクジェット画像の形成に用いられる液体組成物であって、該液体組成物は、ＧＰＣ法による分子量分布のピークの位置が互いに異なっている２種類のカチオン性物質を含み、且つ、該インクジェット用インクと記録媒体上に互いに接触するように付与されてインクジェット画像を形成するものであることを特徴とするものである。
【００１３】
又本発明にかかるインクセットは、上記の液体組成物と、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、レッド、ブルー、グリーンの少なくとも１つのインクとを組み合わせたことを特徴とするものである。
【００１４】
更に本発明にかかる画像形成方法は、（ｉ）アニオン性染料又はアニオン性化合物と顔料とを含んでいるインクジェット用インクをインクジェット法で記録媒体に付与する工程；及び（ｉｉ）上記液体組成物をインクジェット法で記録媒体に付与する工程；を有することを特徴とするものである。また、本発明にかかる画像形成方法は、上記液体組成物を記

録媒体の少なくとも画像形成領域に付着させる工程（Ａ）と、少なくともアニオン性化合物を含有するインクをインクジェット方式により前記記録媒体に付与する工程（Ｂ）を含むことを特徴とするものである。また更に、本発明にかかる画像形成装置は、上記インクセットとインクジェット手段とを有することを特徴とするものである。

【００１５】

更には、本発明にかかるブリーディング低減方法の一実施態様は、記録媒体上に形成されている第１のインクジェット画像と、該第１のインクジェット画像に隣接し、該第１のインクジェット画像とは異なる色の第２のインクジェット画像との間のブリーディングを低減する方法であって、（ｉ）少なくとも２色のインクジェット用インクの各々を該記録媒体の、該第１及び第２のインクジェット画像が形成されるべき位置にインクジェット法で付与する工程；及び、（ｉｉ）上記液体組成物を該記録媒体にインクジェット法で付与する工程、を有することを特徴とするものである。

【００１６】

次に本発明の作用について述べる。

【００１７】

本発明では、上述した液体組成物とインクが記録紙上あるいは記録紙に浸透した位置で混合する結果、反応の第一段階として液体組成物中に含まれている低分子量カチオン性物質とインクに使用しているアニオン性基を有する水溶性染料又は顔料インクに使用しているアニオン性化合物がイオン的相互作用により会合を起こし瞬間的に溶液相から分離を起こす。この結果顔料インクにおいては分散破壊が起こり、顔料の凝集体ができる。

【００１８】

次に反応の第二段階として、上述した染料と低分子量カチオン性物質の会合体又は顔料の凝集体が液体組成物中に含まれるカチオン性物質の高分子成分により吸着されるために染料インクにおいては、会合で生じた染料の凝集体、又は、顔料インクにおいては、顔料の凝集体のサイズが更に大きくなり、記録紙の繊維間に隙間に入り込みにくくなり、その結果として固液分離した液体部分のみが記録紙中にしみこむことになり印字品位と定着性の両立が達成される。

【００１９】

特に、色材として顔料を用いた場合、記録紙表面でインク中の顔料が凝集することで、その隠蔽力が増加して、発色性及び画像濃度の向上が著しい。

【００２０】

同時に上述したようなメカニズムにより生成した低分子カチオン性物質とアニオン性染料、又は、顔料インク中のアニオン性化合物と顔料とカチオン性物質の高分子成分とで形成される凝集体は粘性が大きくなり、液媒体の動きと共に移動することがないので、前述したフルカラーの画像形成時のように隣接したドットが異色のインクで形成されていたとしても互いに混じり合うようなことはなく、ブリーディングも起こらない。又、上記凝集体は本質的に水不溶性であり形成された画像の耐水性は完全なものとなる。

【００２１】

又本発明を実施するにあたっては、従来技術のように分子量の大きいカチオン性高分子物質を使用する必要がない。したがって、カチオン性物質を含む液体組成物の粘度が増大することがないので、該液体組成物をインクジェット記録ヘッド、特にオンデマンド型のサーマルインクジェット記録ヘッドを使用して記録媒体に付着させようとした場合に、周波数応答性、安定した吐出体積、安定した吐出速度等の吐出特性に対して有利であり、また、多価の金属塩を使用する必要がないので、コゲーションの問題も発生しない等の利点も本発明の別の効果として挙げられる。

【００２２】

【好ましい実施態様】

つぎに本発明の好ましい実施態様について述べ、本発明をさらに詳細に説明する。

【００２３】

まず、液体組成物について述べる。

【００２４】
本発明で述べる液体組成物に含有される必須成分は、
（１）低分子量カチオン性物質及び、
（２）カチオン性高分子物質、
である。
【００２５】
又本発明の実施形態であるインクは
（３）少なくともアニオン性基を有する水溶性染料、を含み、又、本発明の別の実施形態であるインクは、
（４）顔料とアニオン性化合物、
を少なくとも含有する。
【００２６】
上記物質の本発明における作用効果は上述したとおりであり、（１）の低分子量カチオン性物質とインクに含まれる（３）の少なくともアニオン性基を有する水溶性染料、又は、顔料インク中のアニオン性化合物がイオン的相互作用により会合体を形成する。この会合体形成反応速度はきわめて速い必要がある。
【００２７】
（１）の低分子量カチオン性物質としては、ＧＰＣを使用して測定した分子量分布のピークが分子量：１０００以下の領域に少なくとも１つ存在するものが好ましい。
【００２８】
（１）の低分子量カチオン性物質の好ましい具体例を以下に列挙する。尚、本発明においては低分子量カチオン性物質は分子量の分布においては、単分散に近いものが多く使用できる、分子量の分布がない化合物については通常の化学式から求められる分子量を分子量分布のピークの位置を考える。
【００２９】
１級乃至２級乃至３級アミン塩型の化合物、具体的にはラウリルアミン、ヤシアミン、ステアリルアミン、ロジンアミン等の塩酸塩、酢酸塩等の他、第４級アンモニウム塩型の化合物、具体的にはラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム、セチルトリメチルアンモニウムクロライド等があり、更にピリジニウム塩型化合物、具体的にはセチルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムブロマイド等、更には、イミダゾリン型カチオン性化合物、具体的には２－ヘプタデセニル－ヒドロキシエチルイミダゾリン等があり、更に第二級アルキルアミンのエチレンオキシド付加物、具体的にはジヒドロキシエチルステアリルアミン等が好ましい例として挙げられる。
【００３０】
さらに本発明では、あるｐＨ領域においてカチオン性を示す両性界面活性剤も使用できる。
【００３１】
より具体的には、アミノ酸型両性界面活性剤、ＲＮＨＣＨ２　－ＣＨ２　ＣＯＯＨ型の化合物があり、ベタイン型の化合物、具体的にはステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタイン等がある。もちろんこれらの両性界面活性剤を使用する場合にはそれらの等電点以下のｐＨになるように液体組成物を調整するか、記録媒体上でインクと混合した場合に該等電点以下のｐＨになるように調整するかのいずれかの方法をとる必要がある。
【００３２】
以上、低分子量カチオン性化合物の例を挙げたが、本発明で使用することのできる化合物は必ずしもこれらに限定されないことは言うまでもない。
【００３３】
（２）のカチオン性高分子物質としては、ＧＰＣを使用して測定した分子量分布のピークが、分子量：１５００以上の領域（更に好ましくは、分子量：１５００～１００００の領

域）に少なくとも１つ存在するものが好ましい。
【００３４】
次に（２）のカチオン性高分子物質の本発明における作用及び効果については、上述した通り、液体組成物とインクの反応の第２段階として、上述した染料又は顔料インク中のアニオン性化合物と低分子カチオン性物質の会合体を分子中に吸着せしめ、会合で生じた染料の凝集体のサイズをさらに大きくして記録紙の繊維間の隙間に入り込みにくくすることにより、固液分離した液体部分のみを記録紙中にしみこませることで印字品位と定着性の両立を達成することにある。
【００３５】
（２）のカチオン性高分子物質の具体例としては、ポリアリルアミン、ポリアミンスルホン、ポリビニルアミン、キトサン及びこれらの塩酸、酢酸等の酸による中和物又は部分中和物を挙げることが出来るが、これらに限定されることが言うまでもない。これらの高分子物質の分子量分布のピークの位置が１５００以上１００００以下に少なくとも１つ存在すれば、本発明を実施する際にその効果は十分である。
【００３６】
尚、本発明における高分子物質の分子量とは、特に断わらない限り、ＧＰＣ（ゲルパーミエイションクロマトグラフィ）を使用して求めた平均分子量のことを指し、ポリエチレンオキサイド換算の重量平均分子量のことをいう。
【００３７】
また（２）のカチオン性高分子物質の別の具体例として、ノニオン性高分子物質の一部をカチオン化した化合物を用いても良い。
【００３８】
具体的には、ビニルピロリドンとアミノアルキルアルキレート４級塩との共重合体、アクリルアマイドとアミノメチルアクリルアマイド４級塩との共重合体等を挙げることができるが、もちろんこれらの化合物に限定されないことは言うまでもない。
【００３９】
更に、上述したカチオン性の高分子物質は水溶性であれば申し分ないが、ラテックスやエマルションの様な分散体であってもかまわない。
【００４０】
液体組成物中に含有されるこれらの成分の量としては、重量基準で０．０５～２０重量％が好適な範囲であり、より好ましくは０．５～５重量％の範囲であるが、各々使用する物質の組合せにより、最適な範囲を決定する必要がある。又液体組成物中の、（１）の低分子量カチオン性物質と（２）の高分子物質の混合割合は、重量基準で１０：１～１：１０、好ましくは５：１～１：５の範囲である。この割合が１０：１を超えると、印字物の耐水性が低下しやすく、逆に１：１０以下ではブリーディングの抑制が不十分で、画像のエッジシャープネスが低下しやすい。
【００４１】
つぎに前記液体組成物を構成するその他の成分について具体的に述べる。
【００４２】
前記液体組成物は前述した（１）、（２）の成分の他に通常、水、水溶性有機溶剤及びその他の添加剤からなる。水溶性有機溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、１、２、６－ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、エタノール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の１価アルコール類の他、グリセリン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、１、３－ジメチルイミダゾリジノン、トリエタ

ノールアミン、スルホラン、ジメチルサルホキサイド等が用いられる。
【００４３】
上記水溶性有機溶剤の含有量について特に制限はないが、液体全重量の５～６０重量％、さらに好ましくは、５～４０重量％が好適な範囲である。
【００４４】
この他、必要に応じて、粘度調整剤、ｐＨ調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止止剤、蒸発促進剤等の添加剤を配合してもかまわない。界面活性剤の選択は、液体の浸透性を調整する上で特に重要である。
【００４５】
本発明で述べる液体組成物とは、記録インクの色調を変えない範囲の色調を有するものである。この液体組成物の物性として好適な範囲は２５℃付近で、ｐＨは３～１２、好ましくは３～８、より好ましくは３～５であり、表面張力は１０～６０ｄｙｎ／ｃｍ、好ましくは１０～４０ｄｙｎ／ｃｍであり、粘度は１～３０ｃｐｓである。
【００４６】
次に、本発明で使用する記録インク（３）について説明する。
【００４７】
本発明で使用する記録インク（３）は、上述したアニオン性基を有する水溶性染料と水、水溶性有機溶剤及びその他の成分、例えば粘度調整剤、ｐＨ調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤等を必要に応じて含む。
【００４８】
本発明で使用するアニオン性基を有する水溶性染料としては、カラーインデックス（ＣＯＬＯＵＲ　ＩＮＤＥＸ）に記載されている水溶性の酸性染料、直接染料、反応性染料であれば特に限定はない。又、カラーインデックスに記載のないものでも、アニオン性基、例えばスルホン基、カルボキシル基等を有するものであれば特に制限はない。ここで言う水溶性染料の中には、溶解度のｐＨ依存性があるものも含まれる。
【００４９】
インクに使用する水溶性有機溶剤としては、前記液体組成物に使用される水溶性有機溶剤が同様に使用できる。該水溶性有機溶剤の含有量の好適な範囲についても同様である。又、インクの好適な物性範囲についても、前記液体組成物の場合とまったく同様である。
【００５０】
又、さらに本発明の効果を一層効果的に実施するために、インクに以上説明した成分の他に、アニオン性の界面活性剤あるいはアニオン性の（好ましくは分子量：１０００以上の）高分子物質を添加してもよい。あるいは、前記両性界面活性剤をその等電点以上のｐＨに調整して使用しても良い。アニオン性界面活性剤の例としては、カルボン酸塩型、硫酸エステル型、スルホン酸塩型、燐酸エステル型等、一般に使用されているものは使用出来る。又、アニオン性高分子の例としては、アルカリ可溶型の樹脂、具体的には、ポリアクリル酸ソーダ、あるいは高分子の一部にアクリル酸を共重合したもの等を挙げることが出来るが、もちろんこれらに限定されない。
【００５１】
次に、本発明で使用するインクの別の実施形態である記録インク（４）について説明する。
【００５２】
記録インク（４）は、顔料及びアニオン性化合物の他、水、水溶性有機溶剤及びその他の成分、例えば粘度調整剤、ｐＨ調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤等を必要に応じて含む。ここでアニオン性化合物は、顔料の分散剤であっても良いし、顔料の分散剤がアニオン性化合物でない場合、分散剤とは別のアニオン性化合物を添加してもよい。勿論、分散剤が、アニオン性化合物である場合でも、更に他のアニオン性化合物を添加してもよい。
【００５３】
本発明で使用することができる顔料に特に限定はないが、具体的には以下に説明する顔料

が好適に使用される。

【００５４】

まず、ブラック顔料インクに使用されるカーボンブラックとしては、ファーネス法、チャネル法で製造されたカーボンブラックで、一次粒径が、１５から４０ミリミクロン、ＢＥＴ法による比表面積が、５０から３００平方メートル／ｇ、ＤＢＰ吸油量が、４０から１５０ｍｌ／１００ｇ、揮発分が０．５から１０％、ｐＨ値が２から９を有し、例えば、Ｎｏ．２３００、Ｎｏ．９００、ＭＣＦ８８、Ｎｏ．４０、Ｎｏ．５２、ＭＡ７、ＭＡ８、Ｎｏ．２２００Ｂ（以上三菱化成製）、ＲＡＶＥＮ１２５５（コロンビア製）、ＲＥＧＡＬ４００Ｒ、ＲＥＧＡＬ６６０Ｒ、ＭＯＧＵＬ Ｌ（キャボット製）、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ ＦＷ１、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ ＦＷ１８、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ Ｓ１７０、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ Ｓ１５０、Ｐｒｉｎｔｅｘ ３５、Ｐｒｉｎｔｅｘ Ｕ（デグッサ）等の市販品を使用することが出来る。また、本発明のために新たに試作されたものでもよい。イエローインクに使用される顔料としては、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｙｅｌｌｏｗ １、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｙｅｌｌｏｗ ２、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｙｅｌｌｏｗ ３、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｙｅｌｌｏｗ １３、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｙｅｌｌｏｗ １６、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｙｅｌｌｏｗ ８３、マゼンタインクとして使用される顔料としては、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ５、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ ７、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ １２、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ４８（Ｃａ）、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ ４８（Ｍｎ）、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ ５７（Ｃａ）、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ １１２、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ １２２、シアンインクとして使用される顔料としては、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ １、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ ２、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ ３、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ １５：３、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ １６、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ ２２、Ｃ．Ｉ．Ｖａｔ Ｂｌｕｅ ４、Ｃ．Ｉ．Ｖａｔ Ｂｌｕｅ ６等が挙げられるが、本発明のために新たに製造されたものでも使用可能である。上述した顔料はインク全量に対して、１～２０重量％、好ましくは、２～１２重量％の範囲で用いることが好ましい。

【００５５】

本発明で使用するインク中の顔料の分散剤は、水溶性樹脂ならどんなものでも使用可能だが、重量平均分子量は１０００から３００００の範囲が好ましい。さらに、好ましくは、３０００から１５０００の範囲である。具体的には、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、α、β－エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族アルコールエステル等の疎水性単量体、または、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマール酸、フマール酸誘導体から選ばれる二つ以上の単量体からなるブロック共重合体、グラフト共重合体、あるいは、ランダム共重合体、また、これらの塩等が挙げられる。これらの樹脂は、塩基を溶解させた水溶液に可溶でアルカリ可溶型樹脂である。さらに、親水性単量体からなるホモポリマーまた、それらの塩でも良い。また、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等の水溶性樹脂も使用することが可能である。しかし、アルカリ可溶型の樹脂を用いた場合の方が、分散液の低粘度化が可能で、分散も容易であるという利点がある。前記、水溶性樹脂は、インク全量に対して、０．１から５重量％の範囲で使用されることが好ましい。

【００５６】

更に本発明のインクは、好ましくは、インク全体が中性又は、アルカリ性に調製されていることが、前記水溶性樹脂の溶解性を向上させ、一層の長期保存安定性に優れたインクとすることができるので望ましい。ｐＨが７から１０の範囲にあれば更に好ましい。

【００５７】

また、ｐＨ調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剤、有機酸や、鉱酸があげられる。

【００５８】
以上のごとき、顔料及び水溶性樹脂は水溶性媒体中に分散または溶解される。
【００５９】
本発明のインク（４）において好適な水性媒体は、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒であり、水としては種々のイオンを含有する一般の水ではなく、イオン交換水（脱イオン水）を使用するのが好ましい。
【００６０】
また、その他、水と混合して使用される水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール等の炭素数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等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、１、２、６－ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレシ基が２－６個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン、エチレングリコールモノメチル（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）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；Ｎメチル－２－ピロリドン、２－ピロリドン、１、３－ジメチル－２－イミダゾリジノン等があげられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でもジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましい。
【００６１】
さらに、吐出安定性を得るためにはエタノール、あるいは、イソプロピルアルコールを１％以上添加することが効果的である。これはこれら溶剤を添加することによって記録液の薄膜抵抗体上での発泡をより安定に行うことができるからと考えられる。しかし、これら溶剤を過剰に加えると印字物の印字品位が損なわれるという欠点が生じるため、これら溶剤の適切な濃度は３－１０重量％であることがわかった。さらにこれら溶剤の効果として、分散液にこれら溶剤を添加することにより、分散時における泡の発生を押え、効率的な分散が行えることがあげられる。
【００６２】
本発明のインク中の上記水溶性有機溶剤の含有量は、一般にはインク全重量の３－５０重量％の範囲であり、好ましくは、３－４０重量％の範囲であり、使用する水はインク全重量の１０－９０重量％、好ましくはは３０－８０重量％の範囲である。
【００６３】
分散剤が、アニオン性高分子ではない場合、上述した顔料を含むインクに更に、アニオン性化合物を添加する必要がある。本発明で好適に使用されるアニオン性化合物としては、顔料分散剤の項で説明したアルカリ可溶性樹脂等の高分子物質の他、低分子アニオン性界面活性剤が挙げられる。
【００６４】
低分子アニオン性界面活性剤の具体的な例としては、スルホコハク酸ラウリルニナトリウム、スルホコハク酸ポリオキシエチレンラウロイルエタノールアミドエステルニナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸ニナトリウム、カルボキシル化ポリオキシエチレンラウリルエーテルナトリウム塩、カルボキシル化ポリオキシエチレンラウリルエーテルナトリウム塩、カルボキシル化ポリオキシエチレントリデシルエーテルナトリウム塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、アルキル硫酸トリエタノールアミン等が挙げられるがこれらに限定されるわけではない。

【００６５】
以上のようなアニオン性物質の好適な使用量としては、インク全量に対して、０．０５から１０重量％の範囲であり、更に好適には、０．０５から５重量％である。
【００６６】
又、本発明のインクは、上記の成分のほかに必要に応じて所望の物性値を持つインクとするために、界面活性剤、消泡剤、防腐剤等を添加することができ、さらに、市販の水溶性染料などを添加することもできる。
【００６７】
界面活性剤としては脂肪酸塩類、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等の陰イオン界面活性剤、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等の非イオン性界面活性剤があり、これらの１種または２種以上を適宜選択して使用できる。その使用量は分散剤により異なるがインク全量に対して０．０１から５重量％が望ましい。この際、インクの表面張力は３０ｄｙｎｅ／ｃｍ以上になるように活性剤の添加する量を決定することが好ましい。なぜなら、インクの表面張力がこれより小さい値を示すことは、本発明のような記録方式においてはノズル先端のぬれによる印字ヨレ（インク滴の着弾点のズレ）等好ましくない事態を引き起こしてしまうからである。
【００６８】
本発明のインク（４）の作成方法としては、はじめに、分散樹脂、水を少なくとも含有する水溶液に顔料を添加し、撹拌した後、後述の分散手段を用いて分散を行い、必要に応じて遠心分離処理を行い、所望の分散液を得る。次に、この分散液に上記に掲げたような成分を加え、撹拌してインクとする。
【００６９】
又、アルカリ可溶型樹脂を使用する場合、樹脂を溶解させるために塩基を添加することが必要である。樹脂を溶解させるアミンあるいは塩基の量を、樹脂の酸価から計算によって求めたアミンあるいは塩基量の１倍以上添加することが必要である。このアミンあるいは塩基の量は以下の式によって求められる。
【００７０】
アミンあるいは塩基の量（ｇ）＝（樹脂の酸価＊アミンあるいは塩基の分子量＊樹脂量（ｇ））／５６００
【００７１】
更に、顔料を含む水溶液を分散処理する前にプレミキシングを３０分間以上行うと分散効率が良い。このプレミキシング操作は、顔料表面の濡れ性を改善し、顔料表面への分散剤の吸着を促進するものである。
【００７２】
アルカリ可溶型樹脂を使用した場合の分散液に添加される塩基類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミンメチルプロパノール、アンモニア等の有機アミン、あるいは水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩基が好ましい。
【００７３】
一方、本発明に使用する分散機は、一般に使用される分散機なら如何なるものでも良いが、例えば、ボールミル、サンドミルなどが挙げられる。
【００７４】
その中でも、高速型のサンドミルが好ましく、例えば、スーパーミル、サンドグラインダー、ビーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノールミル、パールミル、コボルミル（いずれも商品名）等が挙げられる。
【００７５】
本発明を実施するにあたって使用する記録媒体については特に制限されるものではなく、従来から使用されているコピー用紙、ボンド紙等のいわゆる普通紙が好適に使用される。

もちろんインクジェット記録用に特別に作成したコート紙やＯＨＰ用透明フィルムも好適に使用されるし、一般の上質紙や光沢紙にも好適に使用可能である。

【００７６】

本発明の画像形成方法としては、記録媒体上で前記液体組成物とインクが共存できる方法であれば良く、液体組成物とインクのいずれを先に記録媒体に付与するかは問題ではない。

【００７７】

本発明で言う画像の形成領域とは、インクのドットが付着する領域のことであり、画像形成領域の近傍とは、インクのドットが付着する領域の外側の１から５ドット程度離れた領域のことを指す。

【００７８】

液体組成物を記録媒体に付着せしめる方法としては、スプレー、ローラー等によって、記録媒体の全面に付着せしめる方法が考えられるが、インクが付着する画像形成領域及び画像形成領域の近傍にのみ選択的且つ均一に付着せしめることが可能なインクジェト方式により行われるのが好ましい。

【００７９】

液体組成物を記録媒体に付着せしめてから、インクを付着させるまでの時間については特に制限されるものではないが、本発明をより一層効果的に実施するためには、数秒以内、特に好ましくは１秒以内であることが好ましい。これは、インクを先に記録媒体に付着させてから、液体組成物を付着させる場合についても同様である。

【００８０】

無色又は淡色の液体組成物を記録媒体に付着せしめる方法としては、種々のインクジェット方式を用いることができるが、特に好ましいのは、熱エネルギーによって発生した気泡を用いて液滴を吐出する、いわゆるオンデマンド型のサーマルインクジェット方式である。

【００８１】

なお、本発明に用いるカチオン性化合物の分子量分布はあらかじめ各々単独でＧＰＣ測定を行っても良いし、液体組成物そのものの分子量分布を測定した後、少なくともアニオン性基を有する染料が含まれる十分な量のインクと前記液体組成物をビーカー内で混合撹拌し、沈殿物を取り除いた後に再びＧＰＣ測定を行い、インク混合前とインクを混合して沈殿物を取り除いた後のＧＰＣの測定結果を比較して、インク中の染料によって沈殿して系内から取り除かれた成分の分子量分布から求めても良い。

【００８２】

次いで、本発明に用いる記録装置について説明する。本発明には記録ヘッドの記録インクに記録信号を与え、発生した熱エネルギーにより液滴を吐出する、いわゆるオンデマンド型のサーマルインクジェット方式が好ましい。その装置の主要部である記録ヘッドの構成を図１、図２、図３に示す。

【００８３】

ヘッド１３はインクを流路を形成したガラス、セラミック、又はプラスチック等と感熱記録に用いられる発熱抵抗体を有する発熱ヘッド１５（図ではヘッドが示されているが、これに限定されるものではない）とを接着して得られる。発熱ヘッド１５は酸化シリコン等で形成される保護膜１６、アルミニウム電極１７－１、１７－２、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層１８、蓄熱層１９、アルミナ等の放熱性のよい基板２０よりなっている。

【００８４】

記録インク２１は吐出オリフィス２２まで来ており、圧力Ｐによりメニスカス２－３を形成している。

【００８５】

ここで、電極１７－１、１７－２に電気信号が加わると、発熱ヘッド１５のｎで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク２１に気泡が発生し、その圧力でメニスカスが吐出し、オリフィス２２より記録液滴２４となり、被記録材２５に向って飛翔する。

図３には図１に示したノズルを多数並べた記録ヘッドの概略図を示す。該記録ヘッドは多数の流路を有するガラス板等２７と図１において説明したものと同様の発熱ヘッド２８を密着して作られる。

【００８６】

尚、図１はインク流路に沿ったヘッド１３の断面図であり、図２は図１のＡ－Ｂ線での断面図である。

【００８７】

図４に、該ヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の１例を示す。

【００８８】

図４において、６１はワイピング部材としてのブレードで、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カレンチレバーの形態をなす。ブレード６１は記録ヘッドによる記録領域に隣接した位置に配置され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出口面と当接し、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、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。前記ブレード６１、キャップ６２、吸収体６３によって吐出回復部６４が構成され、ブレード６１、及び吸収体６３によってインク吐出口面に水分、塵等の除去が行われる。

【００８９】

６５は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、６６は記録ヘッド６５を搭載して記録ヘッド６５の移動を行う為のキャリッジである。キャリッジ６６はガイド軸６７と揺動可能に係合し、キャリッジ６６の一部はモータ６８によって駆動されるベルト６９と接続（図示せず）している。これによりキャリッジ６６はガイド軸６７に沿った移動が可能となり、記録ヘッド６５による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【００９０】

５１は被記録材を挿入するための給送部、５２はモータ（図示せず）により駆動される送りローラーである。これらの構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ被記録材が給送され、記録が進行するにつれて、排紙ローラー５３を配した排出部へ排出される。

【００９１】

上記構成において記録ヘッド６５が記録終了等でホームポジションに戻る際、ヘッド回復部６４のキャップ６２は記録ヘッド６５の移動経路から退避しているが、ブレード６１は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド６５の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ６２が記録ヘッド６５の吐出口面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ６２は記録ヘッドの移動経路中に吐出するように移動する。

【００９２】

記録ヘッド６５がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ６２及びブレード６１は前記したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド６５の吐出口面はワイピングされる。

【００９３】

前記の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりではなく、記録ヘッドが記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【００９４】

図５は、ヘッドにインク供給部材、例えばチューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで４０は供給用インクを収容したインク収容部、例えばインク袋であり、その先端にはゴム製の栓４２が設けられている。この栓４２に針（図示せず）を挿入することにより、インク袋４０中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。４４は廃インクを受容する吸収体である。

【００９５】

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。

【００９６】

本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、前記の如きヘッドとインクカートリッジが別体となったものに限らず、図６に示すごときそれらが一体となったものも好適に用いられる。

【００９７】

図６において、７０は記録ユニットであって、この中にインクを収容したインク収容部、例えばインク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部７１からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としては、例えばポリウレタンを用いることができる。７２は記録ユニット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で示す記録ヘッドに変えて用いられるものであって、キャリッジ６６に対し着脱自在になっている。尚、本発明に使用する記録装置において、上記ではインクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出するインクジェット記録装置を例に挙げたが、そのほか圧電素子を使用するピエゾ方式のインクジェット記録装置でも同様に利用できる。

【００９８】

さて、本発明の画像形成方法を実施する場合には、例えば、前記図３に示した記録ヘッドを５つキャリッジ上に並べた記録装置を使用する。図７はその一例である。８１、８２、８３、８４はそれぞれイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各色の記録インクを吐出するための記録ヘッドである。又、８５は液体組成物を吐出するヘッドである。該ヘッドは前記した記録装置に配置され、記録信号に応じて、各色の記録インクを吐出する。又、液体組成物はそれに先立ち、少なくとも各色の記録インクが記録紙に付着する部分にあらかじめ付着させておく。図７では記録ヘッドを５つ使用した例を示したが、これに限定されるものではなく、図８に示した様に１つの記録ヘッドでイエローインク、マゼンタインク、シアンインク、ブラックインク、液体組成物を液流路を分けて行う場合も好ましい。

【００９９】

もちろん、液体組成物とインクの記録順が上記した順序とは逆になるようなヘッドの配置をとっても良い。

【０１００】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を示して、本発明を更に具体的に説明する。

【０１０１】

（液体組成物の作成）

以下に示す成分を混合溶解した後、ポアサイズが０．２２ミクロンのメンブレンフィルター（商品名；フロロポアフィルター、住友電工製）にて加圧濾過し、液体組成物ＡからＧを得た。

【０１０２】

（液体組成物Ａの組成）

ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド（商品名；エレクトロストリッパーＱＥ、花王（株）製／Ｍｗ＝３４０）　２部

ポリアミンスルホン塩酸塩（商品名；ＰＡＳ－Ａ－１／日東紡績（株）製）／分子量分布のピークの位置　２０００）　１０部

チオジグリコール　１０部

イオン交換水　８５部

【０１０３】

（液体組成物Ｂの組成）

ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド（商品名；エレクトロストリッパーＱＥ、花王（株）製／Ｍｗ＝３４０）　２部

ポリアミンスルホン塩酸塩（商品名；ＰＡＳ－Ａ－５／日東紡績（株）製／分子量分布の

ピークの位置　３５００）　６部
チオジグリコール　１０部
イオン交換水　８２部
【０１０４】
（液体組成物Ｃの組成）
ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド（商品名；エレクトロストリッパーＱＥ、花王（株）製／Ｍｗ＝３４０）　２部
ポリアリルアミン塩酸塩（商品名；ＰＡＳ－９２／日東紡績（株）製／分子量分布のピークの位置　５０００）　４部
チオジグリコール　１０部
イオン交換水　８４部
【０１０５】
（液体組成物Ｄの組成）
ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド（商品名；エレクトロストリッパーＱＥ、花王（株）製／Ｍｗ＝３４０）　２部
ポリアリルアミン塩酸塩（自社合成）／分子量分布のピークの位置　８５００３部
チオジグリコール　１０部
イオン交換水　８５部
（＊）ポリアリルアミンは、機能材料、Ｖｏｌ．５，２９（１９８６）に記載の方法に基づき合成を行った。以下、他の実施例についても同様である。
【０１０６】
（液体組成物Ｅの組成）
ポリアリルアミン（自社合成）分子量分布のピーク位置　８００　３部
ポリアミンスルホン塩酸塩（商品名；ＰＡＳ－Ａ－１／日東紡績（株）製／分子量分布のピークの位置　２０００）　１０部
チオジグリコール　１０部
イオン交換水　７７部
（＊）アリルアミンオリゴマーも、機能材料、Ｖｏｌ．５，２９（１９８６）に記載の方法に基づき合成を行った。以下、他の実施例についても同様である。
【０１０７】
（液体組成物Ｆの組成）
ポリアリルアミン（自社合成）／分子量分布のピークの位置　６５０　５部
ポリアリルアミン塩酸塩（自社合成）／分子量分布のピークの位置　８５００３部
チオジグリコール　１０部
イオン交換水　７２部
【０１０８】
（液体組成物Ｇの組成）
ベンジルトリ－ｎ－ブチルアンモニウムクロライド（東京化成工業製　試薬グレード／Ｍｗ＝３１１）　３部
ポリアリルアミン塩酸塩（自社合成）／分子量分布のピークの位置　８５００３部
チオジグリコール　１０部
イオン交換水　８４部
【０１０９】
（記録インクの作成）
（記録インク１の作成）
下記成分を混合し、更にポアサイズが０．２２ミクロンのメンブレンフィルター（商品名；フロロポアフイルター、住友電工製）にて加圧濾過し、記録インク１のイエローインク、シアンインク、マゼンタインク、ブラックインクを得た。
【０１１０】
（記録インク１のイエローインク／Ｙ１）

Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー１４２　２部
チオジグリコール　１０部
アセチレノールＥＨ（川研ファインケミカル製アセチレングリコールＥＯ付加物）
０．０５部
イオン交換水　８７．９５部
【０１１１】
（記録インク１のシアンインク／Ｃ１）
上記イエローインクＹ１におけるＣ．Ｉ．ダイレクトイエロー　８６をＣ．Ｉ．ダイレクトブルー１９９　２．５部に変え、イオン交換水を８７．４５部に変えた以外はＹ１と同じ組成にした。
【０１１２】
（記録インク１のマゼンタインク／Ｍ１）
上記シアンインクＣ１におけるＣ．Ｉ．ダイレクトブルー１９９をＣ．Ｉ．アシッド９２　２．５部に変えた以外はＣ１と同じ組成にした。
【０１１３】
（記録インク１のブラックインク／Ｂｋ１）
上記マゼンタインクＭ１におけるＣ．Ｉ．アシッド　９２　２．５部をＣ．Ｉ．フードブラック　２　４．０部に変え、イオン交換水を８５．９５部に変えた以外はＭ１と同じ組成にした。
【０１１４】
（記録インク２の作成）
記録インク１の各色に各々ジョンソン（株）製スチレン－アクリル共重合体（商品名；ジョンクリル６１Ｊ；Ｍｗ＝１００００）を０．５部加えてイオン交換水の量を記録液全量が１００部になるように調製した以外は、記録インク１のＹ１、Ｍ１、Ｃ１、Ｂｋ１と全く同様にして記録インク２のイエローＹ２、シアンＣ２、マゼンタＭ２、ブラックＢｋ２の各色を作成した。
【０１１５】
（記録インク３の作成）
記録インク１の各色に各々三洋化成工業（株）製アニオン性界面活性剤（商品名；ビューライトＥＳＳ；ポリオキシエチレンアルキル（Ｃ１２～Ｃ１６）スルホコハク酸二ナトリウム（２Ｅ．Ｏ．））を１．０部加えて、イオン交換水の量を記録液全量が１００部になるように調製した以外は、記録インク１のＹ１、Ｍ１、Ｃ１、Ｂｋ１と全く同様にして記録インク３のイエローＹ３、シアンＣ３、マゼンタＭ３、ブラックＢｋ３の各色インクを作成した。
【０１１６】
（記録インク４の作成）
（記録インク４のイエロー／Ｙ４）
アルカリ可溶性樹脂（スチレン－アクリル酸－エチルアクリレート；酸価１６０；重量平均分子量８０００）を分散剤として用いて以下のイエロー分散体を作成した。尚、上記アルカリ可溶性樹脂の中和剤としては、モノエタノールアミンを使用した。アルカリ可溶性樹脂水溶液Ｐ１（固形分２０重量％）　３５部
Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー　８３　２４部
トリエチレングリコール　１０部
ジエチレングリコール　１０部
エチレングリコールモノブチルエーテル　１．０部
イソプロピルアルコール　０．５部
イオン交換水　１３５部
以上の成分をバッチ式縦型サンドミル（アイメックス製）に仕込み、１ｍｍ径のガラスビーズをメディアとして充填し、水冷しつつ３時間分散処理を行った。この分散液を遠心分離機にかけ、粗大粒子を除去して、平均粒子径１００ミリミクロンの分散体を得た。

【０１１７】
上記分散体にイオン交換水１００部を加えた後、充分に撹拌してｐＨ９．５のイエローインクＹ４を得た。
【０１１８】
（記録インク４のシアン／Ｃ４）
Ｙ４を作成したのと同じアルカリ可溶性樹脂水溶性Ｐ１を使用して、下記成分を混合後、Ｙ４を作成したのと同一条件で分散処理を行った。
【０１１９】
アルカリ可溶性樹脂水溶液Ｐ１（固形分２０重量％）　３０部
Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３　２４部
トリエチレングリコール　１０部
ジエチレングリコール　１０部
エチレングリコールモノブチルエーテル　１．０部
イソプロピルアルコール　３部
イオン交換水　１３５部
得られた分散体の平均粒子径は、１２０ミリミクロンであった。
【０１２０】
上記分散液に水１００部を加え、充分に撹拌して、ｐＨ９．２のシアンインクＣ４を得た。
【０１２１】
（記録インク４のマゼンタ／Ｍ４）
Ｙ４を作成したのと同じアルカリ可溶性樹脂水溶液Ｐ１を使用して、下記成分を混合後、Ｙ４を作成したのと同一条件で分散処理を行った。
【０１２２】
アルカリ可溶性樹脂水溶液Ｐ１（固形分２０重量％）　２０部
Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド　１２２　２４部
グリセリン　１５部
イソプロピルアルコール　３部
イオン交換水　１３５部
得られた分散体の平均粒子径は、１１５ミクロンであった。
【０１２３】
上記分散液に水１００部を加え、充分に撹拌して、ｐＨ９．４のマゼンタインクＭ４を得た。
【０１２４】
（記録インク４のブラックインク／Ｂｋ４の作成）
下記成分を混合し、ウオーターバスで７０℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。
【０１２５】
スチレン－アクリル酸－アクリル酸エチル共重合体（酸価１６０；重量平均分子量８０００）　１．５部
モノエタノールアミン　１．２部
イオン交換水　８１．５部
この溶液にカーボンブラックＭＣＦ８８（三菱化成製）１０部、イソプロピルアルコール１部を加え、３０分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。
【０１２６】
分散機　サンドグラインダー（五十嵐機械製）
粉砕メディア　ジルコニウムビーズ
粉砕メディアの充填率　５０％（体積）
粉砕時間　３時間
更に遠心分離処理（１２０００ｒｐｍ、２０分間）を行ない、粗大粒子を除去して分散液とした。

【０１２７】
次に、下記成分を混合し、ｐＨ９．５の記録インク４のブラックインクＢｋ４を得た。
【０１２８】
上記分散液　３０部
グリセリン　１０部
エチレングリコール　５部
Ｎ－メチルピロリドン　５部
イソプロピルアルコール　２部
イオン交換水　４８部
【０１２９】
（記録インク５の作成）
記録インク４における分散剤を同量のポリビニルピロリドンＰＶＰ　Ｋ－１５（インターナショナルスペシャリティケミカルス製／Ｍｗ＝７０００）に置き換えた以外は全く同様にしてイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのインクを作成した。
【０１３０】
次に上記で得られたインクに三洋化成工業（株）製アニオン性界面活性剤（商品名；ビューライトＥＳＳ；ポリオキシエチレンアルキル（Ｃ１２～Ｃ１６）スルホコハク酸二ナトリウム（２Ｅ．Ｏ．））を上記各色のインク１００部に対して、１．０部添加した後、充分に撹拌して、記録インク５のイエローＹ５、シアンＣ５、マゼンタＭ５、ブラックＢｋ５を得た。
【０１３１】
次に、上記のようにして得られた液体組成物及びインクを用いて、キヤノンＰＰＣ用紙に記録を行なった。使用したインクジェット記録装置としては、図４に示したのと同様の記録装置を用い、図７に示した５つの記録ヘッドを用いてカラー画像を形成した。尚、ここで用いた記録ヘッドは、３６０ｄｐｉの記録密度を有し、駆動周波数は、５ＫＨｚとした。又、１ドットあたりの吐出体積は、イエローインク、マゼンタインク、シアンインク及び液体組成物については、４０ｐｌ／ｄｏｔのヘッドを使用し、ブラックインクについては、記録剤として染料を使用した場合のインクについては８０ｐｌ／ｄｏｔヘッドを使用して、記録剤として顔料を使用したインクについては、６０ｐｌ／ｄｏｔのヘッドを使用した。
【０１３２】
次ページ第１表に記した液体組成物と記録インク及び両者の印字順の組合せを変えて、夫々印字を行った。
【０１３３】
【表１】

第　1　表

実施例	液体組成物	インク	印字プロセス
1	A	1	Aを先打ち
2	A	1	Aを後打ち
3	A	4	Aを先打ち
4	A	4	Aを後打ち
5	B	1	Bを先打ち
6	B	1	Bを後打ち
7	B	4	Bを先打ち
8	B	4	Bを後打ち
9	C	1	Cを先打ち
１０	C	1	Cを後打ち
１１	C	4	Cを先打ち
１２	C	4	Cを後打ち
１３	D	1	Dを先打ち
１４	D	1	Dを後打ち
１５	D	4	Dを先打ち
１６	D	4	Dを後打ち
１７	E	1	Eを先打ち
１８	E	1	Eを後打ち
１９	E	2	Eを先打ち
２０	E	2	Eを後打ち
２１	E	3	Eを先打ち
２２	E	3	Eを後打ち
２３	E	4	Eを先打ち
２４	E	4	Eを後打ち
２５	E	5	Eを先打ち
２６	E	5	Eを後打ち

【０１３４】
【表２】

（第１表のつづき）

実施例	液体組成物	インク	印字プロセス
２７	Ｆ	１	Ｆを先打ち
２８	Ｆ	１	Ｆを後打ち
２９	Ｆ	２	Ｆを先打ち
３０	Ｆ	２	Ｆを後打ち
３１	Ｆ	３	Ｆを先打ち
３２	Ｆ	３	Ｆを後打ち
３３	Ｆ	４	Ｆを先打ち
３４	Ｆ	４	Ｆを後打ち
３５	Ｆ	５	Ｆを先打ち
３６	Ｆ	５	Ｆを後打ち
３７	Ｇ	１	Ｇを先打ち
３８	Ｇ	１	Ｇを後打ち
３９	Ｇ	２	Ｇを先打ち
４０	Ｇ	２	Ｇを後打ち
４１	Ｇ	３	Ｇを先打ち
４２	Ｇ	３	Ｇを後打ち
４３	Ｇ	４	Ｇを先打ち
４４	Ｇ	４	Ｇを後打ち
４５	Ｇ	５	Ｇを先打ち
４６	Ｇ	５	Ｇを後打ち

【０１３５】
記録画像の評価は、以下の方法で行った。
【０１３６】
１．画像濃度
ベタ画像を液体組成物とブラックのインクで形成し、１２時間放置後の反射濃度を反射濃度計マクベスＲＤ９１５（マクベス社製）にて測定した。評価基準は以下の通りである。
◎：反射濃度が１．３０以上
○：反射濃度が１．２５以上～１．３０未満
△：反射濃度が１．１５以上～１．２５未満
×：反射濃度が１．１５未満
【０１３７】
２．定着性
液体組成物とイエロー、マゼンタのインクを用いて、レッドのベタ画像を形成した後、別の白紙をその自重で記録画像の上に重ね、紙の裏側に記録した画像の転写がなくなり、地汚れが発生しなくなるまでの時間を記録終了時を時間ゼロとして測定して、定着性の尺度とした。評価基準は以下の通りである。
◎：定着性が２０秒未満

○：定着性が２０秒以上～３０秒未満
△：定着性が３０秒以上～４０秒未満
×：定着性が４０秒以上
【０１３８】
３．文字品位
液体組成物とブラックインクを用いて、ブラックの英数文字を印字し、目視にて評価した。フェザリングがほとんど目立たないものを◎とし、フェザリングがやや目立つが実用上問題ないレベルのものを○とし、それ以下のレベルのものについては、×とした。
【０１３９】
４．ブリーディング
キヤノン製カラーバブルジェットプリンターＢＪＣ－８２０Ｊ（商品名）の印字モードＥ（１Ｐａｓｓ、片方向印字）と同じ印字モードで、液体組成物とイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色のベタ部を隣接して印字し、各色の境界部でのブリーディングの程度を目視により観察した。ブリーディングがほとんど発生しないものを◎とし、ややブリーディングが発生するが、実質上問題無いレベルであるものを○とし、それ以外のレベルの物は×とした。
【０１４０】
５．耐水性
イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色のベタ画像及び英数文字を印字し、１時間放置した後、水温２０℃の水道水中へ１０秒間浸漬した。その後、水からとりだし、そのまま風乾し、目視にて耐水性を評価した。イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのうち、耐水性の最も低いインクを耐水性の評価結果とした。耐水性の評価基準は以下の通りである。
◎：余白部分への記録剤の流れ出しがなく、地汚れがほとんどみられない。英数文字のにじみもほとんど発生していない。
○：余白部分への記録剤の流れだしがやや発生し、英数文字がややにじんではいるが実使用上問題ないレベルである。
×：余白部分への記録剤の流れだしがひどく、地汚れが著しい。又、英数文字のにじみもひどい。
【０１４１】
尚、本発明の実施例１及び比較例１を通じて、液体組成物の記録媒体への付着領域は、インクの画像形成領域と同一領域であり、印字のデューティは液体組成物、インクのどちらも全て１００％である。
【０１４２】
印字評価結果を第２表にまとまた。
【０１４３】
（比較例）
記録インク１から５のインクを用いて、液体組成物を使用しなかったことを除けば、実施例と全く同様の印字試験及び評価を行った。その結果を第３表に示す。
【０１４４】
【表３】

第　２　表

実施例	画像濃度	定着性	文字品位	ブリーディング	耐水性
１	◎	◎	◎	◎	◎
２	◎	◎	○	◎	◎
３	◎	◎	◎	◎	◎
４	◎	◎	◎	◎	◎
５	◎	◎	◎	◎	◎
６	◎	◎	○	◎	◎
７	◎	◎	◎	◎	◎
８	◎	◎	◎	◎	◎
９	◎	◎	◎	◎	◎
１０	◎	◎	○	◎	◎
１１	◎	◎	◎	◎	◎
１２	◎	◎	◎	◎	◎
１３	◎	◎	◎	◎	◎
１４	◎	◎	◎	◎	◎
１５	◎	◎	○	◎	◎
１６	◎	◎	◎	◎	◎
１７	◎	○	◎	◎	◎
１８	◎	○	○	◎	◎
１９	◎	○	◎	◎	◎
２０	◎	○	◎	◎	◎
２１	◎	◎	◎	◎	◎
２２	◎	◎	○	◎	◎
２３	◎	○	◎	◎	◎
２４	◎	○	◎	◎	◎
２５	◎	◎	◎	◎	◎
２６	◎	◎	◎	◎	◎

【０１４５】
【表４】

（第２表のつづき）

実施例	画像濃度	定着性	文字品位	ブリーディング	耐水性
２７	◎	○	◎	◎	◎
２８	◎	○	○	◎	◎
２９	◎	○	◎	◎	◎
３０	◎	○	◎	◎	◎
３１	◎	◎	○	◎	◎
３２	◎	◎	◎	◎	◎
３３	◎	○	◎	◎	◎
３４	◎	○	◎	◎	◎
３５	◎	◎	◎	◎	◎
３６	◎	◎	◎	◎	◎
３７	◎	○	◎	◎	◎
３８	◎	○	○	◎	◎
３９	◎	○	◎	◎	◎
４０	◎	○	◎	◎	◎
４１	◎	◎	◎	◎	◎
４２	◎	◎	○	◎	◎
４３	◎	○	◎	◎	◎
４４	◎	○	◎	◎	◎
４５	◎	◎	◎	◎	◎
４６	◎	◎	◎	◎	◎

【０１４６】
【表５】

第　３　表

比較例	画像濃度	定着性	文字品位	ブリーディング	耐水性
1	◎	△	◎	×	×
2	◎	△	◎	×	×
3	△	◎	×	×	×
4	×	×	◎	×	◎
5	×	×	◎	×	◎

【０１４７】
【発明の効果】

以上説明したように、普通紙に対するカラーインクジェット記録を行う場合に本発明を実施することで、高速定着、高印字品位、ブリードレス、完全耐水性を満足した画像を得ることが可能となった。

【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部の縦断面図である。

【図２】インクジェット記録装置のヘッド部の横断面図である。

【図３】インクジェット記録装置のヘッド部の外観斜視図である。

【図４】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【図５】インクカートリッジの縦断面図である。

【図６】記録ユニットの斜視図である。

【図７】本発明の実施例で使用した複数の記録ヘッドが配列した記録部を示した斜視図である。

【図８】本発明に使用する別の記録ヘッドの斜視図である。

【符号の説明】

１３　ヘッド

１５、２８　発熱ヘッド

２１　インク

２５　記録媒体

４０　インク袋

４４　インク吸収体

４５　インクカートリッジ

６１　ワイピング部材

６５　記録ヘッド

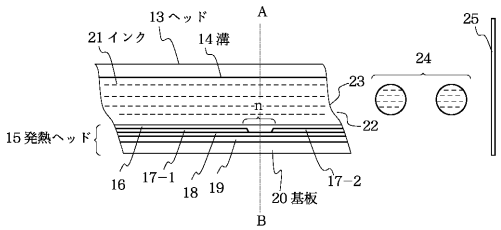
６６　キャリッジ

７０　記録ユニット

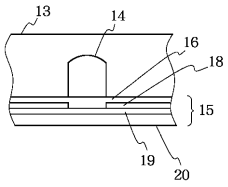
７１　ヘッド部

７２　大気連通孔

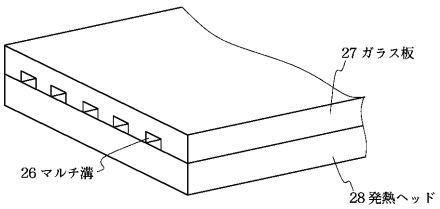
【図１】


13 ヘッド
A
21 インク
14 溝
25
24
23
22
15 発熱ヘッド
16
17−1
18
19
20 基板
17−2
B

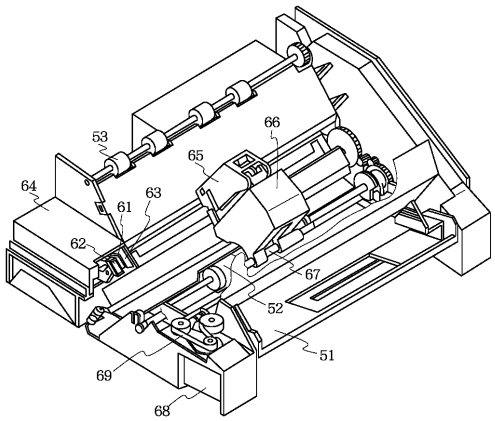
【図２】


13
14
16
18
15
19
20

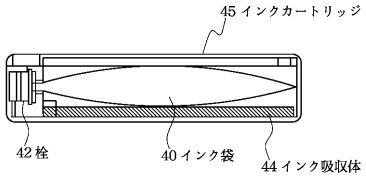
【図３】


27 ガラス板
26 マルチ溝
28 発熱ヘッド

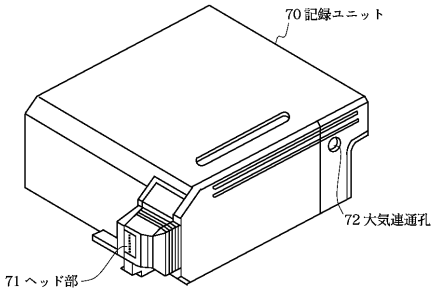
【図４】


53
66
65
64
63
61
62
67
52
51
69
68

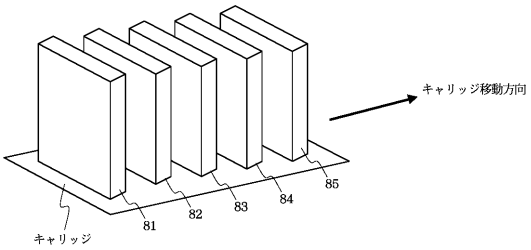
【図５】


45 インクカートリッジ
42 栓
40 インク袋
44 インク吸収体

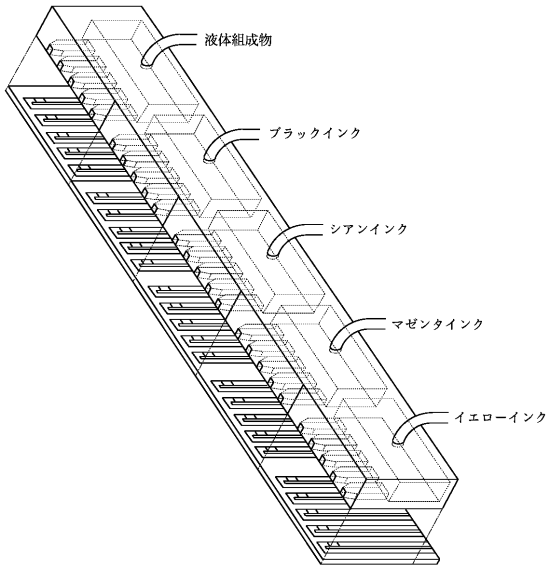
【図６】


70 記録ユニット
72 大気連通孔
71 ヘッド部

【図７】


キャリッジ移動方向
85
84
83
82
81
キャリッジ

【図８】


液体組成物
ブラックインク
シアンインク
マゼンタインク
イエローインク

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7] FI
C09D 11/00
C09D 11/02

(72)発明者 城田 勝浩
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 村井 啓一
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 野田 定文

(56)参考文献 特開昭６３－１６２２７５（ＪＰ，Ａ）
特開平４－２５９５９０（ＪＰ，Ａ）
特開平６－９２０１０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２９９９７１（ＪＰ，Ａ）
特開平７－３１４８８６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
B41M 5/00
B41J 2/01
C09D 11/00