(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3702589号
(P3702589)
(45)発行日　平成17年10月5日(2005.10.5)　(24)登録日　平成17年7月29日(2005.7.29)

(51)Int.Cl.[7]　F I
B41M 5/00　B41M 5/00　A
// C09D 11/00　C09D 11/00

請求項の数 2　(全 28 頁)

(21)出願番号　特願平9-194500
(22)出願日　平成9年7月18日(1997.7.18)
(65)公開番号　特開平11-34478
(43)公開日　平成11年2月9日(1999.2.9)
審査請求日　平成14年6月17日(2002.6.17)

(73)特許権者　000002369
セイコーエプソン株式会社
東京都新宿区西新宿２丁目４番１号
(74)代理人　100095728
弁理士　上柳　雅誉
(74)代理人　100107261
弁理士　須澤　修
(72)発明者　宮林　利行
長野県諏訪市大和３丁目３番５号　セイコーエプソン株式会社内
(72)発明者　窪田　和英
長野県諏訪市大和３丁目３番５号　セイコーエプソン株式会社内

審査官　藤原　伸二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】インクジェット記録方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
記録媒体に、反応液とインク組成物とを付着させて、印字を行うインクジェット記録方法であって、
前記反応液が多価金属塩、またはポリアリルアミンもしくはその誘導体を少なくとも含んでなるものであり、
前記インク組成物が、着色剤、エポキシ基を有するコア層及びカルボキシル基を有するシェル層からなるコア・シェル型の造膜性を有する自己架橋性ポリマー微粒子、無機酸化物コロイド、水溶性有機溶剤、水を少なくとも含有してなるものであり、
前記インク組成物の前記自己架橋性ポリマー微粒子からなる水性エマルジョンのテフロン板上での接触角が７０°以上であり、
前記インク組成物の前記自己架橋性ポリマー微粒子を分散粒子とする水性エマルジョンの最低成膜温度が３０℃以下である、インクジェット記録方法。
【請求項２】
前記インク組成物の無機酸化物コロイドがコロイダルシリカである、請求項１に記載のインクジェット記録方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、インクを吐出口から小液滴として吐出、飛翔させ、紙等の記録媒体表面に付

着させて記録を行うインクジェット記録方法に関するものであり、普通紙及び再生紙での高品位印刷が可能なインクジェット記録方法に関するものである。詳しくは、本発明は、記録媒体に反応液とインク組成物とを付着させて印字を行うインクジェット記録方法に関し、にじみやカラーブリード等のない高品位で、記録媒体への高い定着性を有し、優れた耐擦過性と耐水性を有する画像を得ることの可能なインクジェット記録方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

インクジェット記録方法は、インクの小液滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置で高解像度、高品位の画像を、高速で印刷可能という特徴を有する。通常インクジェット記録に使用されるインク組成物は、水を主成分とし、これに着色成分および目詰まり防止等の目的でグリセリン等の湿潤剤を含有したものが一般的である。インクとしては、一般に各種の水溶性染料を水、または水と有機溶剤との混合液に溶解させたものが使用されているが、かかるインクで形成された画像は耐水性や耐光性が問題となる場合が多かった。これに対して、水性分散系顔料を使用したインクは耐水性、耐光性に優れるとして、種々の検討がなされている。例えば、インクジェット記録用の水性顔料インクとしては、特公昭６２－１４２６号公報に顔料と樹脂エマルジョンとを水に分散させたインクが、特開昭５５－１５７６６８号公報には水不溶の樹脂エマルジョン分散液中に顔料を分散させることが、特開平１－２１７０８８号公報には特定の造膜温度を有するエマルジョンを使用することが、特開平３－６００６８号公報及び特開平４－１８４６２号公報には同様に樹脂エマルジョンを用いたインクが開示されている。また、特開昭５６－１４７８５９号公報や特開昭５６－１４７８６０号公報、特公平４－５７０３号公報には高分子分散剤と水溶性有機溶剤とを用いた水性分散系顔料インクの提案がなされている。

【０００３】

コア・シェル型のポリマー微粒子をインクジェット記録用インクに用いる検討もなされている。例えば、特開平３－２９９２３４号公報には、平均粒径０．１μｍ以下の（メタ）アクリル酸エステル類、ビニルエステル類、スチレン類、オレフィン類の単独重合または共重合で得られたコアポリマーとフッ素ポリマーからなるシェルポリマーで構成された２層構造を持つポリマー微粒子を用いた画像記録用インクが提案されている。また、特開平８－２５９８６９号公報には、水性インクセットの成分としてコアがスチレン・ジビニルベンゼンポリマー等の高架橋を有するポリマーで、シェルが表面変性可能な構造を有する有機微粒子を用いるという提案がされている。

【０００４】

一方、インクジェット記録方法として、最近新たに、多価金属塩溶液を記録媒体に適用した後、少なくとも一つのカルボキシル基を有する染料を含むインク組成物を適用する方法が提案されている（例えば、特開平５－２０２３２８号公報）。この方法においては、多価金属イオンと染料から不溶性複合体が形成され、この複合体の存在により、耐水性があり、かつカラーブリードがない高品位の画像を得ることができるとされている（例えば、特開平６－１０６７３５号公報）。

【０００５】

また、少なくとも浸透性を付与する界面活性剤または浸透性溶剤および塩を含有するカラーインクとこの塩との作用により増粘または凝集するブラックインクとを組み合わせて使用することにより、画像濃度が高くかつカラーブリードがない高品位のカラー画像が得られるという提案もなされている（特開平６－１０６７３５号公報）。すなわち塩を含んだ第一の液と、インク組成物との二液を印字することで、良好な画像が得られるとするインクジェット記録方法が提案されている。

【０００６】

また、その他にも例えば特開平３－２４０５５７号公報　、特開平３－２４０５５８号公報に二液を印字するインクジェット記録方法が提案されている。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】
しかし、上述の従来技術は以下の問題点がある。
【０００８】
まず、従来より、着色剤として顔料を用いた水性分散系顔料インクで紙等の記録媒体上に記録を行った場合に、記録媒体上に形成された画像の定着性が十分でなく、画像を指で擦ると顔料で紙が汚れたり、また、マーカーペン等で文字等の画像をマーキングした場合には画像部分が汚れるなど、顔料が記録媒体表面から離脱しやすいという問題があった。これを改善する目的で（メタ）アクリル酸－スチレン共重合体、アクリル酸エステル－（メタ）アクリル酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン－マレイン酸共重合体、スチレン－イタコン酸エステル等の水溶性樹脂をインクに添加することも行われたが、インクの高粘度化や応答周波数の低下によって吐出性能の低下が生じるという問題や、インクジェットプリンターの記録ヘッドの撥水処理を施したノズルプレート表面を濡らしやすいことから、インクが吐出しなかったり、飛行曲がりが発生するなど吐出安定性にも問題があった。さらに、水溶性樹脂のインクへの添加は画像の耐水性を得難く、また、水分の蒸発によるインクの粘度上昇が記録ヘッドのノズルの目詰まりを発生させるという問題もあった。特開平８－２５９８６９号公報においてもポリアクリル酸、ポリメタクリル酸を用いているが、これらの樹脂のインク溶媒中への溶解によって、粘度の上昇や応答周波数の低下によって吐出性能の低下や、撥水処理を施したノズルプレート表面を濡らすことからインクが吐出しなかったり、飛行曲がりが発生するなど吐出安定性についても問題がある。さらに、画像の耐水性が得られないという問題の他、色材にカーボンブラック等の顔料を用いた場合においては、耐擦過性を得るために有効な量の樹脂の添加はインクの粘度の上昇等をもたらす等の問題がある。また、特開平３－２９９２３４号公報の提案のポリマー微粒子はシェル層にフッ素系ポリマーを用いているため、インクジェットプリンターの吐出ノズル周辺部分を構成している撥水性材料を濡らし、十分な吐出安定性が得られないという問題がある。
【０００９】
また、着色剤として水溶性の染料を用いた場合は、染料が紙の繊維やインク受容層等に染着して画像が形成されているために画像の擦過性の問題は生じないが、一般に耐水性に劣り、水滴で印字体が滲んで判読できない場合もあった。
【００１０】
また、従来の顔料と樹脂エマルジョンとを水に分散させた顔料インクはインクの保存安定性及びノズルの目詰まり等の吐出安定性が不十分であった。
【００１１】
また、二液を印字するインクジェット記録方法においても、さらに性能の向上が望まれており、一つは着色成分の定着能力の改善である。インクジェット記録においては、専用記録媒体の他に普通紙や再生紙が使用されることが多く、これらの記録媒体の中には、インクが浸透しやすいものも多い。このため、ある種の媒体では高品位の画像が得られても、他の媒体では画像の滲みやカラーブリードが発生してしまうことがあり、改善が求められている。いま一つは印刷ムラである。印刷ムラとは、紙上での着色成分の偏りからくる印刷物の色濃度の乱れである。印刷ムラは、通常サイズの文字では大きな問題とはならないが、図形やグラフ等を印刷しなければならない様な用途にあっては、重要な問題となってくる。
【００１２】
したがって、本発明は、二液を印字するインクジェット記録方法において、高品位の画像が実現できる方法の提供をその目的としている。
【００１３】
より具体的には、普通紙及び再生紙において高品位の画像を実現できる二液を印字するインクジェット記録方法の提供を目的としている。
【００１４】
さらに、記録媒体への定着性を向上し、耐擦過性と耐水性に優れた画像を実現できる二液

を印字するインクジェット記録方法の提供を目的としている。
【００１５】
さらに、目詰まり安定性、吐出安定性ならびに保存安定性に優れたインクジェット記録方法の提供を目的としている。
【００１６】
【課題を解決するための手段】
上記の目的は、以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、記録媒体に、反応液とインク組成物とを付着させて、印字を行うインクジェット記録方法であって、前記反応液が多価金属塩、またはポリアリルアミンもしくはその誘導体を少なくとも含んでなるものであり、前記インク組成物が、着色剤、エポキシ基を有するコア層及びカルボキシル基を有するシェル層からなるコア・シェル型の造膜性を有する自己架橋性ポリマー微粒子、無機酸化物コロイド、水溶性有機溶剤、水を少なくとも含有してなるものであり、前記インク組成物の前記自己架橋性ポリマー微粒子からなる水性エマルジョンのテフロン板上での接触角が７０°以上であり、前記インク組成物の前記自己架橋性ポリマー微粒子を分散粒子とする水性エマルジョンの最低成膜温度が３０℃以下である、インクジェット記録方法である。
【００１７】
【作用】
上記した本発明のインクジェット記録方法の作用について以下に詳細に述べる。本発明者は、上記の技術的課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、以下の知見を得た。すなわち、記録媒体に、反応液とインク組成物とを付着させて、印字を行うインクジェット記録方法において、前記反応液に多価金属塩、またはポリアリルアミンまたはその誘導体を含んでなるものを用い、インク組成物に前記記載のポリマー微粒子を分散粒子とする水性エマルジョンと無機酸化物コロイドをインクの構成成分として用いることによって、普通紙及び再生紙において滲みやカラーブリードのない高品位印刷が得られ、室温において上記の紙等の記録媒体への定着性に優れるため、優れた耐擦過性と耐水性を有する高品位の画像を得られることを見出した。また、かかるインク組成物は前記水性エマルジョンおよび無機酸化物コロイドを添加することによる粘度への影響がなく、さらにインクジェットプリンターの吐出ノズル周辺部分を構成している撥水性材料の表面を濡らさないことから、インクが吐出しなかったり、飛行曲がりが発生することもなく、吐出安定性に優れるものであることを見出した。また、優れた保存安定性を有することも見出した。本発明はかかる知見に基づくものである。
【００１８】
本発明者は、上記の新たな事実を見出したことによって、本発明を完成するに至ったものである。
【００１９】
すなわち、多価金属塩、またはポリアリルアミンもしくはその誘導体を含んでなる反応液と着色剤、エポキシ基を有するコア層及びカルボキシル基を有するシェル層からなるコア・シェル型の造膜性を有する自己架橋性ポリマー微粒子、無機酸化物コロイド、水溶性有機溶剤と水を少なくとも含有してなるインク組成物とを記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法において、前記の反応液とインク組成物とが上質紙のみならず、あらゆる普通紙ならびに再生紙等の記録媒体表面で接触すると、反応液中の多価金属イオン、またはポリアリルアミンもしくはその誘導体が、インク組成物中の顔料等の着色剤とエポキシ基を有するコア層及びカルボキシル基を有するシェル層からなるコア・シェル型の造膜性を有する自己架橋性ポリマー微粒子と無機酸化物コロイドの分散状態を破壊し凝集させるため、この顔料等の着色剤とエポキシ基を有するコア層及びカルボキシル基を有するシェル層からなるコア・シェル型の造膜性を有する自己架橋性ポリマー微粒子と無機酸化物コロイドの凝集物は記録媒体への浸透が抑制され、記録媒体の表面近傍に残る。この際、反応液中およびインク組成物中の水及び水溶性有機溶媒は記録媒体内部へ浸透し、前記ポリマー微粒子および、無機酸化物コロイド粒子は記録媒体に強固に付着する。さらに

、この記録媒体に付着したポリマー微粒子ならびに無機酸化物コロイド粒子の近傍の水及び水溶性有機溶媒が記録媒体内部に浸透し減少していくことから、粒子同士が結合して皮膜を形成し、着色剤の定着を促進する効果を有する。すなわち、顔料等の着色剤を取り込んで、無機酸化物コロイドとポリマー微粒子が強靭な架橋性皮膜を形成する。したがって、得られる画像は、色濃度の高い、光沢性を有する、滲みや印刷ムラの少ない高品位で、かつ、指触性および耐擦性、耐水性に優れ、紙等の記録媒体との定着性に優れたものとなる。また、カラー画像においては、異なる色の境界領域での不均一な色混じり、すなわち、カラーブリードを有効に防止できるとの利点も有する。ただし、この機構の説明は、上記のエポキシ基を有するコア層及びカルボキシル基を有するシェル層からなるコア・シェル型の造膜性を有する自己架橋性ポリマー微粒子および無機酸化物コロイドを用いた場合の効果を説明するために述べたものであって、本発明はこの機構に限定して解釈されるものではない。

【００２０】

また、本発明に用いるエポキシ基を有するコア層及びカルボキシル基を有するシェル層からなるコア・シェル型の造膜性を有する自己架橋性ポリマー微粒子のシェル部表面にはカルボキシル基が偏析して存在していることからポリマー微粒子表面の親水性が高く、本発明に用いられるインク組成物はインクジェットプリンターの記録ヘッドの構成部分である撥水処理を施したノズルプレート表面を濡らさない。その結果、インクのノズルプレート表面の濡れによる吐出不良や飛行曲がりの発生などはなく、吐出安定性に優れたものとなる。さらに、このポリマー微粒子表面の高い親水性によって、本発明のインク組成物は優れた保存安定性が得られる。また、このポリマー微粒子は相互に反応する官能基を有する高分子を同一粒子内に存在するにも関わらず、それぞれの反応基がコア部とシェル部に分離して存在していることから本発明のインク組成物はインクの状態において非常に安定であることも見出した。その結果、本発明のインク組成物は保存安定性に優れたものとなる。

【００２１】

【発明の実施の形態】

Ａ．インクジェット記録方法

本発明によるインクジェット記録方法は、記録媒体に反応液とインク組成物とを印字する工程を含んでなるものである。

【００２２】

反応液とインク組成物を記録媒体に適用する順序としては、いずれが先であってもよく、すなわち反応液を記録媒体に付着させ、その後この記録媒体にインク組成物を付着させる方法、インク組成物を印字した後に反応液を付着させる方法、さらに反応液とインク組成物をその射出直前または直後に混合する方法のいずれも好適に行うことができる。

【００２３】

本発明によるインクジェット記録方法にあっては、反応液とインク組成物とが接触することで良好な印字が実現できる。

【００２４】

また、本発明においては、前記したようにエポキシ基を有するコア層及びカルボキシル基を有するシェル層からなるコア・シェル型の造膜性を有する自己架橋性ポリマー微粒子および無機酸化物コロイドと反応液中の多価金属イオン、またはポリアリルアミンもしくはその誘導体とが反応し、効率よく凝集物を形成するものと考えられることから、着色剤が多価金属イオン、またはポリアリルアミンもしくはその誘導体と凝集し難いものであっても、良好な印刷画像が実現できる。このことは、本発明による方法が着色剤の種類を選ばず、広範な種類の着色剤の利用を可能にするものであることを意味する。これは本発明の大きな利点である。

【００２５】

反応液の記録媒体への付着に関しては、インク組成物を付着させる場所にのみ選択的に反応液を付着させるという方法と、紙面全体に反応液を付着させる方法のいずれの態様であ

ってもよい。前者が反応液の消費量を必要最小限に押さえることができ経済的であるが、反応液とインク組成物双方を付着させる位置にある程度の精度が要求される。一方、後者は、前者に比べ反応液及びインク組成物の付着位置の精度の要求は緩和されるが、紙面全体に多量の反応液を付着させることとなり、乾燥の際、紙がカールしやすい。したがって、いずれの方法を採用するかは、インク組成物と反応液との組み合わせを考慮して決定されてよい。前者の方法を採用する場合、反応液の付着はインクジェット記録方法によることが可能である。

【００２６】

更に、後記するように反応液は着色剤を含み、インク組成物として機能させてもよい。

【００２７】

Ｂ．インク組成物

本発明において用いられるインク組成物は、着色剤、エポキシ基を有するコア層及びカルボキシル基を有するシェル層からなるコア・シェル型の造膜性を有する自己架橋性ポリマー微粒子、無機酸化物コロイド、水溶性有機溶剤と水を少なくとも含有してなるものである。

【００２８】

１．エポキシ基を有するコア層及びカルボキシル基を有するシェル層からなるコア・シェル型の造膜性を有する自己架橋性ポリマー微粒子

本発明に用いられるインク組成物に含まれるポリマー微粒子は、エポキシ基を有するコア層及びカルボキシル基を有するシェル層からなるコア・シェル型の微粒子であり、造膜性とともに自己架橋性を有するものである。

【００２９】

ここで、本発明における「コア・シェル型」とは「組成の異なる２種以上のポリマーが粒子中に相分離して存在する形態」を意味するものであり、従って、カルボキシル基を有するシェル部がエポキシ基を有するコア部を完全に被覆している形態に限定されるものではなく、その一部を被覆しているものも含み、また、カルボキシル基を有するポリマーの一部がコア粒子内にドメインなどを形成している形態をも含む概念である。さらに、特開平４－７６００４号公報で開示されている、エポキシ基を有するコア部とカルボキシル基を有するシェル部の中間に、エポキシ基およびカルボキシル基に対して反応性を全く有さないポリマーから構成される層を設けた３層構造体等をも含むものである。

【００３０】

上記「自己架橋性」とは硬化剤等の成分を添加しなくとも、相分離して存在していたエポキシ基を有するポリマーとカルボキシル基を有するポリマーが、乾燥、造膜に伴う圧力や変形で粒子内あるいは粒子間の区別なく反応することで膜全体が強靭な網目構造を形成することを意味するものであり、上述のように本発明のインクジェット記録用インク組成物中においては、印刷部に優れた定着性、指触性、耐擦性、及び耐水性を付与することが可能となる。ここで、造膜前に一部のエポキシ基とカルボキシル基が反応し、架橋構造が形成されている場合においても造膜性が失われていない限りはなんら問題はなく、上記「自己架橋性」の概念に含まれるものである。

【００３１】

ここで、本発明においては、かかるポリマー微粒子は水に分散された水性エマルジョンの形態で用いられるが、以下に、さらに詳しく本発明において用いられるエポキシ基を有するコア層及びカルボキシル基を有するシェル層からなるコア・シェル型の造膜性を有する自己架橋性ポリマー微粒子および該ポリマー微粒子を分散粒子とする水性エマルジョンについて述べる。

【００３２】

上記のポリマー微粒子を分散粒子とする該水性エマルジョンの調製は、特に限定はされないが、一般的には多段階の乳化重合によって行われる。ここで、コア部にエポキシ基を導入する方法としては、

エポキシ基を有する不飽和ビニル単量体として、グリシジルアクリレート、グリシジルメ

タクリレート、アリルグリシジルエーテル等をカルボキシル基を有さない他の不飽和ビニル単量体と共重合する方法、
あるいは、
カルボキシル基を有さない１種以上の不飽和ビニル単量体を重合してコア粒子を調製する際にエポキシ化合物を同時に添加し、複合化させる方法等を挙げることができるが、重合の容易さや重合安定性等の点から前者の方法が好ましい。ここで、エポキシ基を有する不飽和ビニル単量体の使用量は特に限定されないが、後述のシェル形成に使用する不飽和ビニル単量体も含めて使用される全単量体中で１～１０重量％であることが好ましい。

【００３３】

次にこのようにして得られたエポキシ基を有する粒子からなる水性エマルジョンの存在下でカルボキシル基を有するポリマーを該粒子のシェルとして、その外層部に形成させるが、ここでは、１種以上のカルボキシル基を有する不飽和ビニル単量体とエポキシ基を有さない他の不飽和ビニル単量体と共重合する方法が好ましい。ここで、カルボキシル基を有する不飽和ビニル単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマール酸、マレイン酸等を例示することができるが、エポキシ基との造膜時の反応性、さらにはインク組成物としての分散安定性や濡れ性の点からメタクリル酸を使用することが好ましい。ここで、カルボキシル基を有する不飽和ビニル単量体の使用量は特に限定されないが、コア形成に使用した不飽和ビニル単量体も含めた全単量体中で１～１０重量％であることが好ましい。

【００３４】

なお、上述のエポキシ基やカルボキシル基を含まない不飽和ビニル単量体としては、一般的に乳化重合で使用されるアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、芳香族ビニル単量体類、ビニルエステル類、ビニルシアン化合物類、ハロゲン化類、オレフィン類、ジエン類、重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性単量体類、さらには安定性付与などを目的としたアクリルアミド類、水酸基含有化合物等を例示することができ、通常はこれらを単独あるいは二種以上混合して使用する。

【００３５】

以上のようにその組成については、特に限定されないが、得られる水性エマルジョンは後述のように造膜性を有することが必要であり、この点に留意して不飽和ビニル単量体を選択する必要がある。

【００３６】

ここで、本発明のインクジェット記録用インク組成物として吐出不良や飛行曲がりを抑制するためにノズルプレート表面を濡らさないようにする必要があるが、カルボキシル基を有するポリマーをシェル層として形成させる重合の際に重合可能な二重結合を二つ以上有する架橋性単量体類を共重合させてシェル部を３次元架橋すると、理由が定かではないがノズルプレート表面が濡れ難くなりさらに好ましい吐出安定性が得られるようになる。また、このような作用効果は水性エマルジョンの２５℃におけるテフロン板への接触角が７０°以上である場合にも認められる。

【００３７】

なお、上述の乳化重合の際に使用される開始剤、界面活性剤、分子量調整剤、さらには中和剤等も特に限定されず常法に準じて使用される。

【００３８】

ここで、前述の本発明における「コア・シェル型」の概念から、上述の調製方法以外にも特開平４－７６００４号公報で開示されている方法等によって本発明のポリマー微粒子及びその水性エマルジョンを調製することもできる。

【００３９】

以上のようにして得られるポリマー微粒子は、インク組成物中での長期保存安定性の観点から沈降しないことが必要であり、その点から粒子径は０．４μｍ以下が好ましい。

【００４０】

本発明のインクジェット記録用インク組成物は室温で使用されることから、室温におい

て印字画像の速乾性、指触性、耐擦性及び耐水性を得るためには、本発明において用いるエポキシ基を有するコア層及びカルボキシル基を有するシェル層からなるコア・シェル型の造膜性を有する自己架橋性ポリマー微粒子を分散粒子とする水性エマルジョンが室温において成膜する必要がある。したがって、かかる水性エマルジョンの最低成膜温度は３０℃以下である。

【００４１】

すなわち、該水性エマルジョンの最低成膜温度が３０℃以下であれば、本発明において用いられる水性エマルジョンは室温において皮膜を形成し、その際に充分な架橋反応もおこる。

【００４２】

本発明のインクジェット記録用インク組成物におけるエポキシ基を有するコア層及びカルボキシル基を有するシェル層からなるコア・シェル型の造膜性を有する自己架橋性ポリマー微粒子の含有量はインク組成物の１～１０重量％程度が好ましく、より好ましくは１～５重量％の範囲である。インク組成物における該微粒子の含有量がインク組成物の１重量％よりも少ない場合は、画像の紙等の記録媒体への定着性が得られないため耐擦過性が得られず、また、１０重量％を超えるとインクジェット記録用インクとしての適正粘度範囲外となるため好ましくない。

【００４３】

２．無機酸化物コロイド

本発明において用いられる無機酸化物コロイド（無機酸化物ゾルとも言う）は、分散媒が水または水と良好に混合する有機溶媒からなり、分散質が無機酸化物の超微粒子からなるコロイド溶液を意味する。無機酸化物としては、高分子量の無水珪酸（SiO_2）やアルミナ（Al_2O_3）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。無機酸化物の超微粒子の粒径は１から１００ｎｍ程度が一般的であり、好ましくは、１～２０ｎｍの範囲であり、より好ましくは、１から１０ｎｍの範囲である。また、無機酸化物コロイドの分散媒は、水または水と良好な相溶性を有する有機溶媒、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ｎ－プロパノール等との混合溶媒が一般的である。無機酸化物コロイドは、上記の無機酸化物の超微粒子を水中または、上記の有機溶媒中に分散することによって得られる。上記の無機酸化物の超微粒子を水中に分散させたものは水性ゾル、有機溶媒に分散させたものをオルガノゾルと呼ばれる。

【００４４】

本発明において用いられる無機酸化物コロイドは、上記のように多価金属塩、またはポリアリルアミンおよびその誘導体との相互作用により凝集する性質を有する必要が有る。

【００４５】

このような無機酸化物コロイドとしては、市販のものを利用することも可能である。その具体例としては、高分子量の無水珪酸の超微粒子を水中に分散させたスノーテックス Ｓ、スノーテックス Ｎ、スノーテックス Ｃ、スノーテックス ＳＳ、スノーテックス ＸＳ、スノーテックス ２０、スノーテックス ３０、スノーテックス ４０（以上、日産化学製）、Ｃａｔａｌｏｉｄ ＳＩ－３５０，Ｃａｔａｌｏｉｄ ＳＩ－５００，Ｃａｔａｌｏｉｄ ＳＩ－３０，Ｃａｔａｌｏｉｄ Ｓ－２０Ｌ，Ｃａｔａｌｏｉｄ Ｓ－２０Ｈ、Ｃａｔａｌｏｉｄ Ｓ－３０Ｌ、ＣａｔａｌｏｉｄＳ－３０Ｈ，Ｃａｔａｌｏｉｄ ＳＩ－４０（以下、デュポン社製）等が挙げられる。アルミナの超微粒子を水中に分散させたアルミナゾル １００、アルミナゾル ２００、アルミナゾル ５２０（以上日産化学製）等が挙げられる。高分子量の無水珪酸を有機溶媒中に分散させたＯＳＣＡＬ－１４２３（イソプロピルアルコールゾル、；触媒化成工業製）も利用可能である。上記の市販の無機酸化物コロイド溶液のｐＨは、酸性またはアルカリ性に調整されているものが多い。これは、無機酸化物コロイドの安定分散領域が酸性側かアルカリ側に存在するためであり、市販の無機酸化物コロイド溶液をインク中に添加する場合は無機酸化物コロイドの安定分散領域のｐＨとインクのｐＨとを考慮して添加する必要が有る。

【００４６】

無機酸化物コロイドの添加量は、その種類およびその凝集物を勘案して適宜決定されてよいが、例えばインク組成物の０．１から１５重量％程度が好ましく、より好ましくは０．５～５．０重量％程度の範囲である。また、複数の無機酸化物コロイドを添加してもよい。

【００４７】

３．着色剤

本発明に用いられるインク組成物に含まれる着色剤としては、染料、顔料のいずれであってもよい。本発明にあっては、上記のように極めて広範な着色剤を利用することができる。

【００４８】

顔料としては、特別な制限なしに無機顔料、有機顔料を使用することができる。無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタクト法、ファーネスト法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ染料 （アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。

【００４９】

特に黒インクとして使用されるカーボンブラックとしては、三菱化学製のNo.2300,No.900,MCF88,No.33,No.40,No.45,No.52,MA7,MA8,MA100,No2200B 等が、コロンビア社製の Raven5750,Raven5250,Raven5000,Raven3500,Raven1255,Raven700 等が、キャボット社製のRegal 400R,Regal 330R,Rega l660R,Mogul L,Monarch 700,Monarch 800,Monarch 880,Monarch 900,Monarch 1000,Monarch 1100,Monarch 1300,Monarch 1400 等が、デグッサ社製の Color Black FW1,Color Black FW2,Color Black FW2V,Color Black FW18,Color Black FW200,Color Black S150,Color Black S160,Color Black S170,Printex 35,Printex U, Printex V,Printex 140U,Special Black 6,Special Black 5,Special Black 4A,Special Black 4 等が使用できる。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 12, C.I.Pigment Yellow 13, C.I.Pigment Yellow 14C, C.I.Pigment Yellow 16 ,C.I.Pigment Yellow 17, C.I.Pigment Yellow 73, C.I.Pigment Yellow 74, C.I.Pigment Yellow 75, C.I.Pigment Yellow 83, C.I.Pigment Yellow 93, C.I.Pigment Yellow95, C.I.Pigment Yellow97, C.I.Pigment Yellow 98, C.I.Pigment Yellow114, C.I.Pigment Yellow128, C.I.Pigment Yellow129, C.I.Pigment Yellow151, C.I.Pigment Yellow154 等が挙げられる。また、マゼンタインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Red 5, C.I.Pigment Red 7, C.I.Pigment Red 12, C.I.Pigment Red 48(Ca), C.I.Pigment Red 48(Mn), C.I.Pigment Red 57(Ca), C.I.Pigment Red 57:1, C.I.Pigment Red 112, C.I.Pigment Red 123, C.I.Pigment Red 168, C.I.Pigment Red 184, C.I.Pigment Red 202 等が挙げられる。シアンインクに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 15:34, C.I.Pigment Blue 16, C.I.Pigment Blue 22, C.I.Pigment Blue 60, C.I.Vat Blue 4 , C.I.Vat Blue 60 等が挙げられる。ただし、これらに限定されるものではない。

【００５０】

顔料の粒径は、１０μｍ以下が好ましく、さらに好ましくは０．１μｍ以下である。

【００５１】

耐光性、耐水性の面においては顔料であることが好ましい。また、顔料と染料とを併用することもできる。

【００５２】

本発明の好ましい態様によれば、これらの顔料は、分散剤で水性媒体中に分散させて得ら

れた顔料分散液としてインクに添加されるのが好ましい。顔料分散液を調製するのに用いられる分散剤としては、一般に顔料分散液を調製するのに用いられている分散剤、例えば高分子分散剤、界面活性剤を使用することができる。なお、この顔料分散液に含まれる界面活性剤が後記するインク組成物の界面活性剤としても機能するであろうことは当業者に明かであろう。高分子分散剤の好ましい例としては天然高分子が挙げられ、その具体例としては、にかわ、ゼラチン、ガゼイン、アルブミンなどのタンパク質類、アラビアゴム、トラガントゴムなどの天然ゴム類、サポニンなどのグルコシド類、アルギン酸及びアルギン酸プロピレングリコールエステル、アルギン酸トリエタノールアミン、アルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導体、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシセルロースなどのセルロース誘導体などが挙げられる。さらに、高分子分散剤の好ましい例として合成高分子が挙げられ、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸－アクリルニトリル共重合体、アクリル酸カリウム－アクリルニトリル共重合体、酢酸ビニル－アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸－アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂、スチレン－アクリル酸共重合体、スチレン－メタクリル酸共重合体、スチレン－メタクリル酸－アクリル酸エステル共重合体、スチレン－　α－メチルスチレン－アクリル酸共重合体、スチレン－　α－メチルスチレン－アクリル酸－アクリル酸エステル共重合体などのスチレン－アクリル樹脂、スチレン－マレイン酸共重合体、スチレン－無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン－アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン－マレイン酸共重合体、及び酢酸ビニル－エチレン共重合体、酢酸ビニル－脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル－マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル－クロトン酸共重合体、酢酸ビニル－アクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体及びそれらの塩が挙げられる。これらの中で、特に疎水性基を持つモノマーと親水性基を持つモノマーとの共重合体、及び疎水性基と親水性基を分子構造中に併せ持ったモノマーからなる重合体が好ましい。

【００５３】

本発明に用いられるインク組成物における顔料の含有量は、０．５～２５重量％程度が好ましく、より好ましくは２～１５重量％程度である。

【００５４】

染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料、分散染料、建染染料、可溶性建染染料、反応分散染料、など通常インクジェット記録に使用する各種染料を使用することができる。

【００５５】

４．水溶性有機溶媒

また、本発明に用いられるインク組成物は水溶性有機溶媒を含んでなる。この水溶性有機溶媒としては、好ましくは高沸点溶媒であり、その例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、１，２，６－ヘキサントリオール，ヘキシレングリコール，グリセリン，トリメチロールエタン，トリメチロールプロパン，チオグリコールなどの多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル，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，ジエチレングリコールモノブチルエーテル，トリエチレングリコールモノメチルエーテル，トリ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などの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、２－ピロリドン、Ｎ－メチル－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。

【００５６】

また、本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子のガラス転移点が３０℃以下またはポリマーエマルジョンの最低成膜温度が３０℃以下である場合、沸点が１８０℃以上の水溶性有機溶媒の使用が好ましい。上記水溶性有機溶媒の好ましい例としては、エチレングリコール（沸点：１９７℃；以下括弧内は沸点を示す）、プロピレングリコール（１８

７℃）、ジエチレングリコール（２４５℃）、ペンタメチレングリコール（２４２℃）、トリメチレングリコール（２１４℃）、２－ブテン－１，４－ジオール（２３５℃）２－エチル－１、３－ヘキサンジオール（２４３℃）、２－メチル－２，４－ペンタンジオール（１９７℃）、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（２０２℃）、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン（２５７～２６０℃）、２－ピロリドン（２４５℃）、グリセリン（２９０℃）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（２４３℃）、ジプロピレングリコールモノエチルグリコール（１９８℃）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（１９０℃）、ジプロピレングリコール（２３２℃）、トリエチレングリコルモノメチルエーテル（２４９℃）、テトラエチレングリコール（３２７℃）、トリエチレングリコール（２８８℃）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（２３０℃）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（２０２℃）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（１９４℃）等が挙げられる。本発明のより好ましい態様によれば高沸点水溶性有機溶媒として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ペンタメチレングリコール、トリメチレングリコール、２－ブテン－１，４－ジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、２－メチル－２，４－ペンタジオール、グリセリン、ジプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、および２－ピロリドンから選択されるものを使用するのが好ましい。これら水溶性有機溶媒の本発明のインク組成物中の含有量は、総量でインク組成物の１０～４０重量％、より好ましくは１０～２０重量％の範囲である。

【００５７】

さらに、本発明によるインク組成物は低沸点水溶性有機溶媒を含んでも構わない。低沸点水溶性有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、ｎ－プロピルアルコール、ｉｓｏ－プロピルアルコール、ｎ－ブタノール、ｓｅｃ－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、ｉｓｏ－ブタノール、ｎ－ペンタノールなどが挙げられる。特に、一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶媒は、インクの乾燥時間を短くする効果がある。これらの低沸点水溶性有機溶媒の添加量はインクの０．５～１０重量％が好ましく、より好ましくは１．５～６重量％の範囲である。

【００５８】

５．糖

また、本発明の好ましい態様によれば、本発明において用いられるインク組成物は、糖を含有してなるのが好ましい。この糖の添加によって、色濃度をさらに改善し、目詰まりの防止や吐出安定性が得られる。この糖としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）及び多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、ソルビット、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、α－シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式$HOCH_2(CHOH)_nCH_2OH$（ここで、ｎ＝２～５の整数を表す）で表される）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖などがあげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビットなどがあげられる。

【００５９】

これら糖類の含有量は、インクの０．１～４０重量％、より好ましくは１～３０重量％の範囲である。

【００６０】

更に、本発明の好ましい態様によれば、本発明に用いられるインク組成物は、三級アミン、水酸化アルカリ、アンモニアのいずれかを含有してなるのが好ましい。

【００６１】

本発明において用いられる三級アミンは、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエ

タノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリイソプロペノールアミン、ブチルジエタノールアミン等が挙げられる。これらは、単独で使用しても併用しても構わない。

【００６２】

これら三級アミンの本発明のインク組成物への添加量は、０．１～１０重量％、より好ましくは、０．５～５重量％である。

【００６３】

本発明において用いられる水酸化アルカリは、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムであり、本発明のインク組成物への添加量は、０．０１～５重量％であり、好ましくは０．０５～３重量％である。

【００６４】

本発明に用いられるインク組成物は、さらに界面活性剤を含有することができる。界面活性剤の例としては、アニオン性界面活性剤（例えばドデシルベンゼルスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など）、非イオン性界面活性剤（例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなど）及び、アセチレングリコール等が挙げられる。これらは単独使用または二種以上を併用することができる。

【００６５】

その他、保存安定性を向上させるために必要に応じて、インク組成物にｐＨ調整剤、防腐剤、防かび剤等を添加してもよい。

【００６６】

６．製造方法

本発明によるインク組成物は、前記成分を適当な方法で分散、混合することによって製造される。好ましくは、まず顔料と高分子分散剤と水を適当な分散機（例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、ジェットミル、オングミルなど）で混合し、均一な顔料分散液を調製し、次いで、水に、沸点が１８０℃以上の水溶性有機溶媒、糖、ｐＨ調整剤、防腐剤、防かび剤等を加えて充分溶解させた後、無機酸化物コロイドと前記のポリマー微粒子を分散粒子とするポリマーエマルジョンを加え、適当な分散機で常温で充分に攪拌してインク溶媒を調製する。前記顔料分散液を適当な分散機で攪拌しながら、前記のインク溶媒を徐々に滴下し、さらに充分攪拌する。充分に攪拌した後に、目詰まり原因となる粗大粒子及び異物を除去するためにろ過を行って目的のインク組成物を得る。

【００６７】

Ｃ．反応液

本発明において用いられる反応液は、基本的に多価金属塩、またはポリアリルアミンもしくはその誘導体と、水とを含んでなる。

【００６８】

本発明において、反応液に含まれる多価金属塩は、２価以上の多価金属イオンと、これら多価金属イオンに結合する陰イオンとから構成され、水に可溶のものを使用する。多価金属イオンの具体例としては、Ca^{2+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}、Ba^{2+}などの二価金属イオン、Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}などの三価金属イオンがあげらる。陰イオンの具体例としては、Cl^{-}、NO^{3-}、I^{-}、Br^{-}、ClO^{3-}およびCH_3COO^{-}などがあげられ、好ましくは、硝酸イオンまたはカルボン酸イオンである。ここで、カルボン酸イオンは、好ましくは炭素数１～６の飽和脂肪族モノカルボン酸及び炭素数７～１１の炭素環式モノカルボン酸からなる群から選択されるカルボン酸から誘導されるものである。炭素数１～６の飽和脂肪族モノカルボン酸の好ましい例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ヘキサン酸などが挙げられる。特に蟻酸、酢酸が好ましい。このモノカルボン酸の飽和脂肪族炭化水素基

上の水素原子は水酸基で置換されていてもよく、そのようなカルボン酸の好ましい例としては、安息香酸、ナフトエ酸等が挙げられ、より好ましくは安息香酸である。とりわけ、上記陰イオンと、Ca^{2+}またはMg^{2+}より構成される金属塩は、反応液のｐＨ、選られる印刷物の品質という２つの観点から、好適な結果を与える。

【００６９】

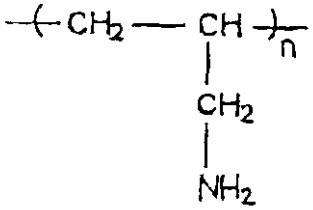
これら多価金属塩の反応液中における濃度は印字品質、目詰まり防止の効果が得られる範囲で適宜決定されてよいが、好ましくは０．１～４０重量％程度であり、より好ましくは５～２５重量％程度である。

【００７０】

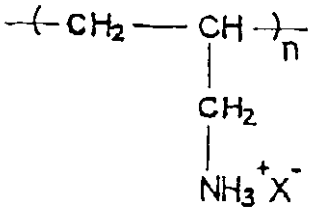
また、本発明において反応液に用いられるポリアリルアミン及びポリアリルアミン誘導体は、水に可溶で、水中でプラスに荷電するカチオン系高分子である。例えば、式（ａ）、式（ｂ）、式（ｃ）が挙げられる。

【００７１】

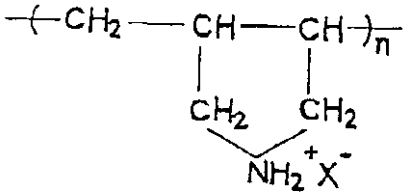
【化１】



（ａ）



（ｂ）



（ｃ）

【００７２】

（式中、X^-は塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、硝酸イオン、燐酸イオン、硫酸イオン、酢酸イオン等を表わす。）

更に、アリルアミンとジアリルアミンが共重合したポリマーやジアリルメチルアンモニウムクロライドと二酸化硫黄との共重合体を使用することができる。

【００７３】

これらポリアリルアミンの含有量は、反応液の０．５～１０重量％であることが好ましい。

【００７４】

また、本発明において反応液には、高沸点有機溶媒などの湿潤剤を含んでなることが好ま

しい。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、インク組成物の項で記載したものが挙げられる。高沸点有機溶媒は、反応液の乾燥を防ぐことによりヘッドの目詰まりを防止する。

【００７５】

高沸点有機溶媒の添加量は特に限定されないが、好ましくは０．５～４０重量％程度であり、より好ましくは２～２０重量％程度である。

【００７６】

本発明のより好ましい態様によれば、高沸点有機溶媒としてトリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンを添加するのが好ましい。これらを組み合わせて添加する場合、トリエチレングリコールモノブチルエーテルおよびグリセリンの添加量はそれぞれ１０～２０重量％程度および１～１５重量％程度が好ましい。また、この反応液は、前記の界面活性剤を添加してもよい。

【００７７】

また、この反応液は、カラー色材を添加して着色され、インク組成物の機能を兼ね備えたものとしてもよい。

【００７８】

Ｄ．インクジェト記録方法及び記録装置

反応液の記録媒体への付着に関しては、インク組成物を付着させる場所のみ選択的に反応液を付着させる方法と紙全体に反応液を付着させる方法の何れの態様であってもよい。前者が反応液の消費量を必要最小限に抑えることができ経済的であるが、反応液とインク組成物双方を付着させる位置にある程度の精度が要求される。一方、後者は、前者に比べ反応液及びインク組成物の付着位置の精度の要求は緩和されるが、紙全体に多量の反応液を付着させることになり、乾燥の際、紙がカールしやすい。したがって、何れの方法を採用するかは、インク組成物と反応液との組み合わせを考慮して決定されてよい。

【００７９】

本発明においては、上記インク組成物と反応液とは、いわゆるインクジェト記録方法によって記録媒体に適用される。すなわち、インクジェット記録ヘッドのインク吐出孔から液滴を吐出し、記録媒体に付着させて画像を形成する。

【００８０】

以下に、本発明によるインクジェット記録方法及びそれを実施するインクジェット記録装置について以下、図面を用いて説明する。

【００８１】

図１のインクジェット記録装置は、インク組成物及び反応液をタンクに収納し、インク組成物および反応液がインクチューブを介して記録ヘッドに供給される態様である。すなわち、記録ヘッド１とインクタンク２とがインクチューブ３で連通される。ここで、インクタンク２は内部が区切られてなり、インク組成物、場合によって複数のカラーインク組成物の部屋と、反応液の部屋とが設けられてなる。

【００８２】

記録ヘッド１は、キャリッジ４に沿って、モータ５で駆動されるタイミングベルト６によって移動する。一方、記録媒体である紙はプラテン８及びガイド９によって記録ヘッド１と対面する位置に置かれる。なお、この態様においては、キャップ１０が設けられてなる。このキャップ１０には吸引ポンプ１１が連結され、いわゆるクリーニング操作を行う。吸引されたインク組成物はチューブ１２を介して廃インクタンク１３に溜め置かれる。

【００８３】

記録ヘッド１のノズル面の拡大図を図２に示す。１ｂで示される部分が反応液のノズル面であって、反応液が吐出されるノズル２１が縦方向に設けられてなる。一方、１ｃで示される部分がインク組成物のノズル面であって、ノズル２２、２３、２４、２５からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。

【００８４】

更に、この図２に記載の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を図３を用いて説明

する。記録ヘッド１は矢印Ａ方向に移動する。その移動の間に、ノズル面１ｂより反応液が吐出され、記録媒体７上に帯状の反応液付着領域３１を形成する。次に、記録媒体７が紙送り方向Ｂに所定量移送される。その間、記録ヘッド１は図中で矢印Ａと逆方向に移動し、記録媒体７の左端の位置に戻る。そして、すでに、反応液が付着している反応液付着領域にインク組成物を印字し、印字領域３２を形成する。

【００８５】

また、図４に記載のような記録ヘッド１において、ノズルを全て横方向に並べて構成することも可能である。図中で、４６は反応液の吐出ノズルであり、４５は反応液とインク組成物との接触を避ける目的で設けた緩衝帯で有り、４１、４２、４３、４４はそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物の吐出ノズルである。このような態様の記録ヘッドにおいては、記録ヘッド１が矢印Ａ方向に移動する往路はノズル４６より反応液が吐出されて記録媒体上に反応液を付着し、同一箇所にノズル４１～４４のうちの所定のインクが吐出される。また、復路ではノズル４１～４４のうち所定のインクが吐出されて記録媒体上に付着し、同一箇所にノズル４６から反応液が吐出される。したがって、記録ヘッド１がキャリッジ上を往復する往路，復路いずれにおいても印字が可能である点で、図２に示される記録ヘッドを用いた場合よりも速い速度での印字が期待できる。

【００８６】

更に、インクジェット記録装置にはインク組成物の補充がインクタンクであるカートリッジを取り替えることで行われるものがある。また、このインクタンクは記録ヘッドと一体化されたものであってもよい

このようなインクタンクを利用したインクジェット記録装置の好ましい例を図５に示す。図中で図１の装置と同一の部材については同一の参照番号を付した。図５の態様において、記録ヘッド１ａまたは１ｂは、インクタンク２ａ及び２ｂと一体化されてなる。記録ヘッド１ａまたは１ｂをそれぞれインク組成物および反応液を吐出するものとする。印字方法は、基本的に図１の装置と同様であってよい。そして、この態様において、記録ヘッド１ａとインクタンク２ａおよび記録ヘッド１ｂおよびインクタンク２ｂは、キャリッジ４上をともに移動する。

【００８７】

次に、本発明に使用するエポキシ基を有するコア層及びカルボキシル基を有するシェル層からなるコア・シェル型の造膜性を有する自己架橋性ポリマー微粒子を水に分散した水性エマルジョンの調製例を示す。かかる調製例は本発明に用いる前記エポキシ基を有するコア層及びカルボキシル基を有するシェル層からなるコア・シェル型の造膜性を有する自己架橋性ポリマー微粒子を水に分散した水性エマルジョンを得るための具体例であって、目的のポリマー微粒子を得ることが可能であれば、かかる調製例に限定されるものではない。

【００８８】

［エポキシ基を有するコア層及びカルボキシル基を有するシェル層からなるコア・シェル型の造膜性を有する自己架橋性ポリマー微粒子を水に分散した水性エマルジョンの調製］

（１）エポキシ基を有するコア層及びカルボキシル基を有するシェル層からなるコア・シェル型の造膜性を有する自己架橋性ポリマー微粒子　Ａ

攪拌機、還流コンデンサー、滴下装置および温度計を備えた反応容器に、イオン交換水９００ｇを仕込み、攪拌下に窒素置換しながら７０℃まで昇温した。内温を７０℃に保ち、重合開始剤として過硫酸カリウム２ｇを添加し、溶解後、予めイオン交換水７０ｇ、ラウリル硫酸ナトリウム０．５ｇにスチレン５３ｇ、ブチルアクリレート５９ｇ、グリシジルメタクリレート４８ｇ、さらに分子量調整剤としてｔ－ドデシルメルカプタン０．１６ｇを攪拌下に加えて作製した乳化物を反応容器内に連続的に１時間かけて滴下し、滴下終了後、１時間の熟成を行った。

【００８９】

続いて、予めイオン交換水７０ｇ、ラウリル硫酸ナトリウム０．５ｇ、アクリルアミド１

ｇにスチレン７９ｇ、ブチルアクリレート８０ｇ、ｔ－ドデシルメルカプタン０．１６ｇを攪拌下に加えて作製した乳化物を反応容器内に連続的に１時間かけて滴下し、滴下終了後、１時間の熟成を行った。

【００９０】

続いて、重合開始剤として、過硫酸アンモニウム２ｇをイオン交換水２０ｇに溶解した水溶液を反応容器内に添加し、さらに予めイオン交換水３００ｇ、ラウリル硫酸ナトリウム２ｇ、アクリルアミド１６ｇにスチレン２９８ｇ、ブチルアクリレート２９７ｇ、メタクリル酸２９ｇ、テトラエチレングリコールジメタクリレート１０ｇ、ｔ－ドデシルメルカプタン０．６５ｇを攪拌下に加えて作製した乳化物を反応容器内に連続的に３時間かけて滴下し、滴下終了後、３時間の熟成を行った。

【００９１】

得られた水性エマルジョンを常温まで冷却した後、イオン交換水とアンモニア水を添加して固形分４０重量％、ｐＨ８に調製した。

【００９２】

よって、最低成膜温度が２４℃、テフロン板上での接触角９２°、粒子径０．１８μｍのエポキシ基を有するコア層及びカルボキシル基を有するシェル層からなるコア・シェル型の造膜性を有する自己架橋性ポリマー微粒子を水に分散した水性エマルジョンが得られた。

【００９３】

ここで、前記水性エマルジョンの最低成膜温度の測定方法と、接触角の測定方法について述べる。

【００９４】

［最低成膜温度の測定］

最低成膜温度測定装置をセットし、アルミニウム製の試料板上の温度勾配が平衡に達したところで、試料の水性エマルジョンを薄く延ばして乾燥させた。乾燥終了後に試料板上を観察すると、最低成膜温度以上の温度領域では透明な連続フィルムが形成されるが、最低成膜温度以下の温度領域では白色粉末状となる。この境界の温度を最低成膜温度として測定した。

【００９５】

［接触角の測定］

接触角測定装置を用い、２５℃で１０重量％に調製した水性エマルジョン一滴を表面が平滑なテフロン板上に滴下し、その時の接触角を顕微鏡で読み取る方法で測定を行った。

【００９６】

【実施例】

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００９７】

［インク組成物の調製］

ブラックインクの組成を表１、表２に示す。

【００９８】

【表１】

	ブラック インク１	ブラック インク２	ブラック インク３
カーボンブラック ＭＡ７	5	5	5
スチレン－アクリル酸共重合体（分散剤）	1	1	1
無機酸化物コロイド コロイダルシリカ スノーテックスＳ	2	2	2
自己架橋性ポリマー微粒子Ａ	3	3	3
グリセリン	１５	１５	１５
２－ピロリドン	—	—	2
マルチトール	—	６．３	６．３
スクロース	—	０．７	０．７
水酸化カリウム	０．１	０．１	０．１
トリエタノールアミン	—	—	０．９
エチルアルコール	2	2	2
純水	残	残	残

組成は重量％で表わす。

カーボンブラック　ＭＡ７；三菱化学社製

無機酸化物コロイド　コロイダルシリカ　スノーテックスＳ；日産化学製

【００９９】

【表２】

	ブラックインク４	ブラックインク５
カーボンブラック MA７	—	5
カーボンブラック Raven 1080	5	—
スチレンーアクリル酸共重合体（分散剤）	1	1
マイクロジェル Ｅ－５００２	—	３．５
グリセリン	１０	１０
２－ピロリドン	2	2
マルチトール	—	６．３
スクロース	—	０．７
エチルアルコール	—	4
純水	残	残

組成は重量％で表わす。

カーボンブラック　ＭＡ７；三菱化学社製

カーボンブラック　Ｒａｖｅｎ　１０８０；コロンビヤ･カーボン社製

マイクロジェルＥ－５００２；日本ペイント製 スチレンーアクリル共重合体水性エマルジョン、ＭＦＴ　約８０℃

【０１００】

上記の表１、表２のインク組成物の調製方法を以下に示す。

【０１０１】

（ブラックインク１）

まず、カーボンブラックＭＡ７（三菱化学株式会社製）と分散剤と水を混合し、サンドミル（安川製作所製）中で、ガラスビーズ（直径１．７ｍｍ、重量で混合物の１．５倍量）とともに２時間分散させた後、ガラスビーズを取り除きカーボンブラック分散液を調製した。次いで、水に最低成膜温度２４℃、接触角９２°、粒子径０．１８μｍのエポキシ基を有するコア層及びカルボキシル基を有するシェル層からなるコア・シェル型の造膜性を有する自己架橋性ポリマー微粒子を水に分散した水性エマルジョンとグリセリン、水酸化カリウム、エチルアルコールを加え常温で２０分間撹拌した後に、撹拌した状態で上記のカーボンブラック分散液を徐々に滴下し、さらに２０分間撹拌した。これを、５μｍのメンブランフィルターでろ過し、インクジェット記録用インクを得た。

【０１０２】

（ブラックインク２）

まず、カーボンブラックＭＡ７（三菱化学株式会社製）と分散剤と水を混合し、サンドミ

ル（安川製作所製）中で、ガラスビーズ（直径１．７ｍｍ、重量で混合物の１．５倍量）とともに２時間分散させた後、ガラスビーズを取り除きカーボンブラック分散液を調製した。次いで、水に最低成膜温度２４℃、接触角９２°、粒子径０．１８μｍのエポキシ基を有するコア層及びカルボキシル基を有するシェル層からなるコア・シェル型の造膜性を有する自己架橋性ポリマー微粒子を水に分散した水性エマルジョンと、グリセリン、マルチトール、スクロース、水酸化カリウム、エチルアルコールを加え常温で２０分間撹拌した後に、撹拌した状態で上記のカーボンブラック分散液を徐々に滴下し、さらに２０分間撹拌した。これを、５μｍのメンブランフィルターでろ過し、インクジェット記録用インクを得た。

【０１０３】

（ブラックインク３）

まず、カーボンブラックＭＡ７（三菱化学株式会社製）と分散剤と水を混合し、サンドミル（安川製作所製）中で、ガラスビーズ（直径１．７ｍｍ、重量で混合物の１．５倍量）とともに２時間分散させた後、ガラスビーズを取り除きカーボンブラック分散液を調製した。次いで、水に最低成膜温度２４℃、接触角９２°、粒子径０．１８μｍのエポキシ基を有するコア層及びカルボキシル基を有するシェル層からなるコア・シェル型の造膜性を有する自己架橋性ポリマー微粒子を水に分散した水性エマルジョンと、グリセリン、２－ピロリドン、マルチトール、スクロース、マルチトール、水酸化カリウム、トリエタノールアミン、エチルアルコールを加え常温で２０分間撹拌した後に、撹拌した状態で上記のカーボンブラック分散液を徐々に滴下し、さらに２０分間撹拌した。これを、５μｍのメンブランフィルターでろ過し、インクジェット記録用インクを得た。

【０１０４】

（ブラックインク４）

まず、カーボンブラックＲａｖｅｎ　１０８０（コロンビヤ・カーボン社製）と分散剤と水を混合し、サンドミル（安川製作所製）中で、ガラスビーズ（直径１．７ｍｍ、重量で混合物の１．５倍量）とともに２時間分散させた後ガラスビーズを取り除きカーボンブラック分散液を調製した。次いで、水にグリセリン、２－ピロリドンを加え常温で２０分間撹拌した後に、撹拌した状態で上記のカーボンブラック分散液を徐々に滴下し、さらに２０分間撹拌した。これを、５μｍのメンブランフィルターでろ過し、インクジェット記録用インクを得た。

【０１０５】

カラーインクの組成を表３に示す。

【０１０６】

【表３】

	カラー インクセ ット1		
	シアン インク	マゼンタ インク	イエロー インク
ＫＥＴＢＬＵＥＥ Ｘ－１（シアン顔料）	2	—	—
ＫＥＴＲＥＤ ３０９（マゼンタ顔料）	—	2	—
ＫＥＴＹＥＬＬＯＷ ４０３(イェロー顔料)	—	—	2
スチレンーアクリル酸共重合体(分散剤)	1	1	1
無機酸化物コロイド コロイダルシリカ スノーテックスＳ	2	2	2
自己架橋性ポリマー微粒子Ａ	3	3	3
グリセリン	１０	１０	１０
マルチトール	６．３	６．３	６．３
スクロース	０．７	０．７	０．７
水酸化カリウム	０．１	０．１	０．１
エチルアルコール	4	4	4
純水	残	残	残

組成は重量％で表わす。

顔料：ＫＥＴＢＬＵＥＥ Ｘ－１，ＫＥＴＲＥＤ ３０９，ＫＥＴＹＥＬＬＯＷ ４０３；大日本インキ化学工業株式会社製

無機酸化物コロイド コロイダルシリカ スノーテックスＳ；日産化学製

【０１０７】

上記の表３のインク組成物の調製方法を以下に示す。

【０１０８】

カラーインクセット１

（シアンインク）

シアン顔料ＫＥＴＢＬＵＥＥ Ｘ－１（大日本インキ化学工業株式会社製）と分散剤と水を混合し、サンドミル（安川製作所製）中で、ガラスビーズ（直径１．７ｍｍ、重量で混合物の１．５倍量）とともに２時間分散させた後、ガラスビーズを取り除きカーボンブラック分散液を調製した。次いで、水に最低成膜温度２４℃、接触角９２°、粒子径０．１８μｍのエポキシ基を有するコア層及びカルボキシル基を有するシェル層からなるコア・シェル型の造膜性を有する自己架橋性ポリマー微粒子を水に分散した水性エマルジョンと、グリセリン、マルチトール、スクロース、水酸化カリウム、エチルアルコールを加え常温で２０分間撹拌した後に、撹拌した状態で上記の顔料分散液を徐々に滴下し、さらに２０分間撹拌した。これを、５μｍのメンブランフィルターでろ過し、インクジェット記録

用インクを得た。
【０１０９】
（マゼンタインク）
顔料にマゼンタ顔料ＫＥＴＲＥＤ ３０９（大日本インキ化学工業株式会社製）を用いるほかは、（シアンインク１）と同様の方法で調製した。
【０１１０】
（イェローインク）
顔料にイェロー顔料ＫＥＴＹＥＬＬＯＷ ４０３（大日本インキ化学工業株式会社製）を用いるほかは、（シアンインク１）と同様の方法で調製した。
【０１１１】
下記の成分を混合して、反応液を調製した。
【０１１２】
（反応液１）
硝酸マグネシウム・六水和物　２５重量％
トリエチレングリコール
モノブチルエーテル　１０重量％
グリセリン　２０重量％
純水　残量
（反応液２）
式（ａ）で示されるポリアリルアミン２５重量％
トリエチレングリコール
モノブチルエーテル　１０重量％
グリセリン　２０重量％
純水　残量
（反応液３）
下記のそれぞれの染料を液媒体に添加し、シアン、マゼンタ、およびイェローのカラーインク組成物の機能を兼ねる反応液を調製した。
染料
シアンインク
Ｃ．Ｉ．アシッドブルー９　３重量％
マゼンタインク
Ｃ．Ｉ．リアクティブレッド１８０　３重量％
イェローインク
Ｃ．Ｉ．アシッドイェロー２３　３重量％
液媒体
塩化カルシウム　１０重量％
グリセリン　１０重量％
純水　残量
（インク評価試験）上記の各インクについて、下記のインク評価試験を行った。
インク評価試験について以下に示す。
【０１１３】
印字方法は以下の方法で行った。
【０１１４】
図５のインクジェット記録装置を用いて、反応液１～反応液３とブラックインク１～ブラックインク３で、以下の各紙に印刷を行った。印刷は、まず反応液を１００ｄｕｔｙ％で印刷した後、ブラックインクでアルファベット文字を印刷した。反応液、インクともに吐出量は０．０７μｇ／ｄｏｔ、密度は３６０ｄｐｉとした。
【０１１５】
用いた印刷試験用紙を以下に示す。
【０１１６】

▲１▼Ｘｅｒｏｘ　Ｐ紙（ゼロックス株式会社製）
▲２▼Ｒｉｃｏｐｙ　６２００紙（リコー株式会社製）
▲３▼Ｘｅｒｏｘ　４０２４紙（ゼロックス株式会社製）
▲４▼Ｎｅｅｎａｈ　Ｂｏｎｄ紙（キンバリークラーク社製）
▲５▼Ｘｅｒｏｘ　Ｒ紙（ゼロックス株式会社製・再生紙）
▲６▼やまゆり紙（本州製紙株式会社製・再生紙）
評価１：印字品質（滲み）
上記の方法で印字して得られた印刷物の乾燥後の文字における滲みの発生の有無を調べ、以下のように評価した。
全紙に滲みの発生がなく鮮明な文字が得られている。　：Ａ
一部の用紙にひげ状の滲みの発生がある。　：Ｂ
全紙にひげ状の滲みがある。　：Ｃ
文字の輪郭がはっきりしないほどにじみが発生している。　：ＮＧ
この評価結果は表４に示されるとおりであった。
【０１１７】
評価２：耐擦（過）性（耐ラインマーカー性）
上記の方法で印字した印刷物を２４時間自然乾燥させた後、ゼブラ社製イエロー水性蛍光ペン　ＺＥＢＲＡ　ＰＥＮ２（商標）を用いて、印刷文字を筆圧４．９×10^5 Ｎ／m^2で擦り、イエロー部の汚れの有無を目視で観察し、以下のように評価した。
【０１１８】
２回擦っても全く汚れが生じない。　：Ａ
１回の擦りまでは汚れの発生ないが、
２回以上の擦りでは汚れの発生する用紙がある。
【０１１９】
：Ｂ
１回の擦りで汚れの発生する用紙がある。　：ＮＧ
この評価結果は表４に示されるとおりであった。
【０１２０】
評価３：ＯＤ値
上記の方法で印字した印刷物の反射ＯＤ値をＭａｃｂｅｔｈ　ＰＣＭII（マクベス社製）で測定した。
この評価結果は表４に示されるとおりであった。
【０１２１】
評価４．印刷ムラ
図５のインクジェット記録装置を用いて、以下の各紙に１００％ｄｕｔｙで印刷を行った。印刷の方法は評価１で示した方法と同様である。
【０１２２】
Ｒｉｃｏｐｙ　６２００紙（リコー株式会社製）
Ｃａｎｏｎ　ｄｒｙ（キヤノン株式会社製）
得られた印刷画像を用いて、その反射ＯＤ値をＭａｃｈｂｅｔｈ　ＰＣＭＩＩ（マクベス社製）を用いて測定した。印刷部分の任意の５点のＯＤ値を測定し、その平均値を求めた。この差が０．５未満であると実用上では問題なく、さらには０．４未満が好ましい。
ＯＤ値の差が０．３未満　：Ａ
ＯＤ値の差が０．３～０．４未満　：Ｂ
ＯＤ値の差が０．４以上　：ＮＧ

この評価結果は表４に示されるとおりであった。

【０１２３】

評価５．耐水性

図５のインクジェット記録装置を用いて、インクジェットプリンタ　ＭＪ－７００Ｖ２Ｃ用専用光沢フィルム（セイコーエプソン株式会社製）に印字した印刷物の印字部上に水滴を滴下して印字物の状態を目視で観察し、評価した。

水滴を滴下した印字部分に全く変化がない。：Ａ

水滴を滴下した印字部分の周囲にマーク

（ウォーターマーク）ができる。　　：Ｂ

水滴を滴下した印字部分の周囲が滲むか、

あるいは浮き上がる。　　：ＮＧ

この評価結果は表４に示されるとおりであった。

【０１２４】

【表４】

	インク	反応液	評価１	評価２	評価３	評価４	評価５
			印字品質（滲み）	耐擦性	ＯＤ値	印刷ムラ	耐水性
実施例１	ブラックインク１	反応液１	Ａ	Ａ	１．６３	Ａ	Ａ
実施例２	ブラックインク２	反応液１	Ａ	Ａ	１．６５	Ａ	Ａ
実施例３	ブラックインク１	反応液２	Ａ	Ａ	１．６３	Ａ	Ａ
実施例４	ブラックインク２	反応液２	Ａ	Ａ	１．６６	Ａ	Ａ
実施例５	ブラックインク３	反応液１	Ａ	Ａ	１．６６	Ａ	Ａ
実施例６	ブラックインク１	反応液３	Ａ	Ａ	－	Ａ	Ａ
比較例１	ブラックインク４	反応液１	ＮＧ	ＮＧ	１．２５	ＮＧ	ＮＧ
比較例２	ブラックインク５	反応液１	Ｂ	Ｃ	１．４２	－	－

【０１２５】

評価６：カラーブリード

インクジェットプリンタＭＪ－７００Ｖ２Ｃ（セイコーエプソン株式会社製）を用いて、上記記録紙に１００％ｄｕｔｙで反応液を各紙に付着させた後、１００％ｄｕｔｙでカラ

ーインク（シアン、マゼンタ、イエロー）とブラックインク（文字）とを同時に印刷した。得られた印刷物の文字の境界部分での不均一な色の混じりを目視で観察し、次のように評価した。

色の混じりがなく境界が鮮明な場合　：Ａ
ひげ状に色の混じりが発生した場合　：Ｂ
文字の輪郭がはっきりしないほど色が
混じった場合　：ＮＧ

この評価結果は表５に示されるとおりであった。

【０１２６】

【表５】

	カラーインクセット	ブラックインク	反応液	評価６ カラーブリード
実施例７	カラーインクセット１	ブラックインク１	反応液１	Ａ
比較例３	カラーインクセット１	ブラックインク１	－	ＮＧ

【０１２７】

評価７：専用メディアへのインク定着性（その１）

インクジェットプリンターＭＪ－７００Ｖ２Ｃを用い、インクをＭＪ－７００Ｖ２Ｃ用専用光沢フィルム（セイコーエプソン株式会社製）に印字した後、印刷物を２４時間自然乾燥させた。その印刷物を２５℃、５０％ＲＨの環境で指で擦り、印刷物の汚れ、着色剤の剥離の発生の有無を目視で観察した。その結果は、次の表６に示される通りであった。表中、

印刷の汚れ、着色剤の剥離が観察されなかった。　：Ａ
印刷の汚れが若干発生するが、着色剤の剥離は観
察されなかった。　：Ｂ
印刷の汚れ、着色剤の剥離がともに発生した場合。：Ｃ

評価８：専用メディアへのインク定着性（その２）

粘着テープ（セロハンテープ：セキスイテープ（積水化学製））を印刷物の印字部分に貼り、指で２回乃至３回擦った後に粘着テープを引き剥がした。その部分の印字部の状態を観察し、次の基準で評価した。

インク（着色剤）の専用光沢フィルムからの
剥離が全くない。　：Ａ
インク（着色剤）が専用光沢フィルムと粘着
テープの粘着剤面の両方にある。　：Ｂ
インク（着色剤）が専用光沢フィルムから完
全に剥離している。　：ＮＧ

【０１２８】

【表６】

	インク	評価７ 専用メディアへのインク定着性（その１）	評価８ 専用メディアへのインク定着性（その２）
実施例８	ブラックインク１	Ａ	Ａ
実施例９	ブラックインク１	Ａ	Ａ
実施例10	ブラックインク３	Ａ	Ａ
比較例４	ブラックインク４	ＮＧ	ＮＧ
比較例５	ブラックインク５	Ｂ	Ｂ

【０１２９】

【発明の効果】

以上述べた様に本発明によれば、滲みやカラーブリード等のない高品位で、記録媒体への高い定着性を有し、優れた耐擦過性と耐水性を有する画像を得ることの可能な、目詰まり安定性、吐出安定性ならびに保存安定性にも優れたインクジェット記録方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明による方法を実施するインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクがそれぞれ独立してなり、インク組成物及び反応液はインクチューブにより記録ヘッドに供給される。

【図２】記録ヘッドのノズル面の拡大図であって、１ｂが反応液のノズル面であり、１ｃがインク組成物のノズル面である。

【図３】図２の記録ヘッドを用いたインクジェット記録ヘッドを説明する図である。図中で、３１は反応液付着領域であり、３２は反応液が付着された印字領域である。

【図４】記録ヘッドの別の態様を示す図であって、吐出ノズルが全て横方向に並べて構成されたものである。

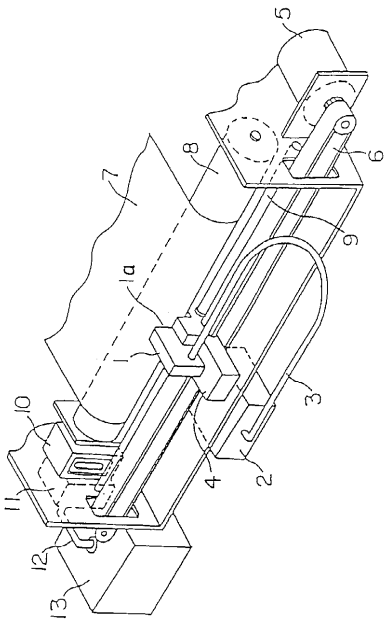
【図５】本発明による方法を実施するインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクが一体化されてなる。

【符号の説明】

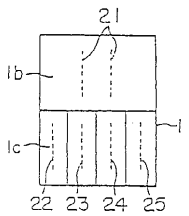
１　記録ヘッド
２　インクタンク
３　インクチューブ

２１　反応液吐出ノズル
２２，２３，２４，２５　インク組成物吐出ノズル
３１　反応液付着領域
３２　印字領域
４１，４２，４３，４４　インク組成物吐出ノズル
４５　緩衝帯
４６　反応液吐出ノズル

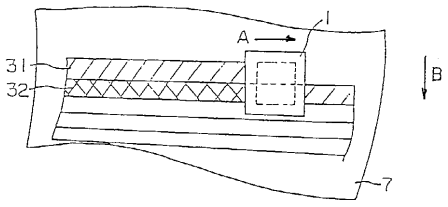
【図１】



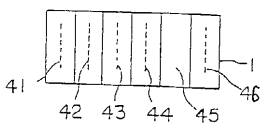
【図２】



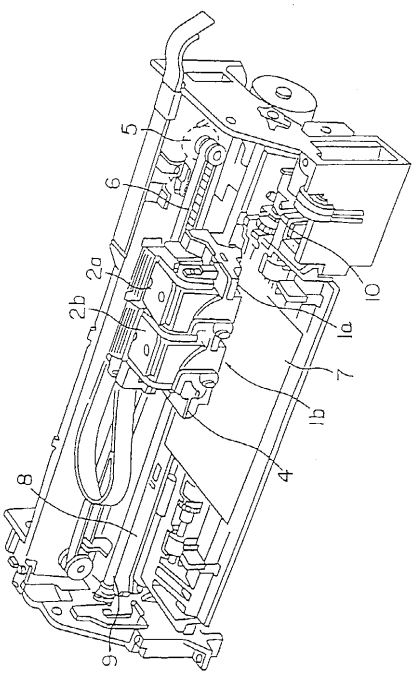
【図３】



【図４】



【図５】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０８－０２０７２０（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２０２３２８（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２５９８６９（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０７６００４（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－３１９４４２（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１７１０７２（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０６００６３（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０８１６１１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２９９９７０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
B41M 5/00
C09D 11/00