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

特許第3689444号

(P3689444)

(45)発行日　平成17年8月31日(2005.8.31)　(24)登録日　平成17年6月17日(2005.6.17)

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

請求項の数 24　(全 37 頁)

(21)出願番号　特願平6-316579
(22)出願日　平成6年12月20日(1994.12.20)
(65)公開番号　特開平8-193175
(43)公開日　平成8年7月30日(1996.7.30)
審査請求日　平成13年12月20日(2001.12.20)
(31)優先権主張番号　特願平5-319988
(32)優先日　平成5年12月20日(1993.12.20)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平6-179764
(32)優先日　平成6年7月8日(1994.7.8)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平6-285400
(32)優先日　平成6年11月18日(1994.11.18)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
(74)代理人　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、インクセット及びこれを用いた画像形成方法と装置

(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インクジェット用の液体組成物であって、インクジェット方式によって記録ヘッドから吐出される液体組成物において、該液体組成物が、少なくとも分子量１０００以下のカチオン性物質及び分子量２０００以上であって、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアセタール及びポリビニルアルコールからなる群より選択されるノニオン性高分子物質とを併有し、該インクとの接触によって、該アニオン性染料又は該アニオン性物質を凝集させるものであることを特徴とする液体組成物。

【請求項２】

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インクジェット用の液体組成物であって、インクジェット方式によって記録ヘッドから吐出される液体組成物において、該液体組成物が、少なくとも分子量分布のピークが１０００以下のカチオン性オリゴマーと分子量２０００以上であって、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアセタール及びポリビニルアルコールからなる群より選択されるノニオン性高分子物質とを併有し、該インクとの接触によって、該アニオン性染料又は該アニオ

ン性物質を凝集させるものであることを特徴とする液体組成物。
【請求項３】
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記録媒体（但し、布帛であることは除く）上にインクジェット画像を形成するために用いられる液体組成物であって、該液体組成物が、少なくとも分子量１０００以下のカチオン性物質及び分子量２０００以上であって、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアセタール及びポリビニルアルコールからなる群より選択されるノニオン性高分子物質とを併有し、該インクとの接触によって、該アニオン性染料又は該アニオン性物質を凝集させるものであることを特徴とする液体組成物。
【請求項４】
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記録媒体（但し、布帛であることは除く）上にインクジェット画像を形成するために用いられる液体組成物であって、該液体組成物が、少なくとも分子量分布のピークが１０００以下のカチオン性オリゴマーと分子量２０００以上であって、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアセタール及びポリビニルアルコールからなる群より選択されるノニオン性高分子物質とを併有し、該インクとの接触によって、該アニオン性染料又は該アニオン性物質を凝集させるものであることを特徴とする液体組成物。
【請求項５】
前記カチオン性物質及び前記ノニオン性高分子物質とを合わせて０．０５～２０重量％の範囲で含有する請求項１又は請求項３に記載の液体組成物。
【請求項６】
前記カチオン性オリゴマーと前記ノニオン性高分子物質とを合わせて０．０５～２０重量％の範囲で含有する請求項２又は請求項４に記載の液体組成物。
【請求項７】
前記カチオン性物質が界面活性剤である請求項１、３及び５の何れか１項に記載の液体組成物。
【請求項８】
更に、カチオン性の界面活性剤を含む請求項２、４及び６の何れかに記載の液体組成物。
【請求項９】
該液体組成物が色材を含有していない請求項１～８の何れかに記載の液体組成物。
【請求項１０】
該液体組成物が、無色若しくは淡色である請求項１～９の何れかに記載の液体組成物。
【請求項１１】
カチオン性物質又はカチオン性オリゴマーとノニオン性高分子の割合が重量基準で１：１０～１０：１（カチオン性物質又はカチオン性オリゴマー：ノニオン性高分子）の範囲である請求項１～１０の何れかに記載の液体組成物。
【請求項１２】
請求項１乃至１１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１３】
請求項１乃至１１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１４】
請求項１乃至１１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１５】
インクがアニオン性化合物を含む請求項１２乃至１４の何れかに記載のインクセット。
【請求項１６】
インクがアニオン性基を有する水溶性染料を含む請求項１２乃至１４の何れかに記載のインクセット。
【請求項１７】
インクが顔料とアニオン性化合物とを含む請求項１２乃至１４の何れかに記載のインクセット。
【請求項１８】
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１６又は請求項１７に記載のインクセット。
【請求項１９】
アニオン性化合物が界面活性剤である請求項１５又は請求項１７に記載のインクセット。
【請求項２０】
請求項１乃至１１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２１】
工程（Ａ）を工程（Ｂ）に先立って行う請求項２０に記載の画像形成方法。
【請求項２２】
工程（Ａ）を工程（Ｂ）の後に行う請求項２０に記載の画像形成方法。
【請求項２３】
請求項１２乃至１９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２４】
請求項１乃至１１の何れかに記載の液体組成物の収納部及び吐出手段を有する第一の記録ユニットと、少なくともアニオン性化合物を含有するインクの収納部及び吐出手段を有する第二の記録ユニットとを備えたことを特徴とする画像形成装置。
【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、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。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にじんだり、不均一に混ざり合って（以下、この現象をブリーディ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。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防止できるものの、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。

【０００５】

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立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。

【０００６】

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。

【０００７】

さらに特開昭６４－６３１８５号公報及び特開昭６４－６９３８１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。

【０００８】

しかし上記いずれの方法も染料自体の折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、又折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。

【０００９】

【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の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。

【００１０】

【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。

【００１１】

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インクジェット用の液体組成

物であって、インクジェット方式によって記録ヘッドから吐出される液体組成物において、該液体組成物が、少なくとも分子量１０００以下のカチオン性物質及び分子量２０００以上であって、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアセタール及びポリビニルアルコールからなる群より選択されるノニオン性高分子物質とを併有し、該インクとの接触によって、該アニオン性染料又は該アニオン性物質を凝集させるものであることを特徴とする液体組成物である。

【００１２】

又、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インクジェット用の液体組成物であって、インクジェット方式によって記録ヘッドから吐出される液体組成物において、該液体組成物が、少なくとも分子量分布のピークが１０００以下のカチオン性オリゴマーと分子量２０００以上であって、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアセタール及びポリビニルアルコールからなる群より選択されるノニオン性高分子物質とを併有し、該インクとの接触によって、該アニオン性染料又は該アニオン性物質を凝集させるものであることを特徴とする液体組成物である。

又、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記録媒体（但し、布帛であることは除く）上にインクジェット画像を形成するために用いられる液体組成物であって、該液体組成物が、少なくとも分子量１０００以下のカチオン性物質及び分子量２０００以上であって、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアセタール及びポリビニルアルコールからなる群より選択されるノニオン性高分子物質とを併有し、該インクとの接触によって、該アニオン性染料又は該アニオン性物質を凝集させるものであることを特徴とする液体組成物である。

更に、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記録媒体（但し、布帛であることは除く）上にインクジェット画像を形成するために用いられる液体組成物であって、該液体組成物が、少なくとも分子量分布のピークが１０００以下のカチオン性オリゴマーと分子量２０００以上であって、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアセタール及びポリビニルアルコールからなる群より選択されるノニオン性高分子物質とを併有し、該インクとの接触によって、該アニオン性染料又は該アニオン性物質を凝集させるものであることを特徴とする液体組成物である。

【００１３】

又本発明は、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一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であり、好ましくは上記液体組成物と、イエロー、マゼンタ、シアンの３色のインクを含み、上記液体組成物と、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの４色のインクを含み、前記インクがアニオン性化合物を含有し、そのアニオン性化合物が分子量１０００以上の高分子であり、又はアニオン性化合物が界面活性剤であるインクセットである。

また本発明にかかるインクセットの他の態様は、所定の色を有するインクジェット用インクと、無色又は淡色のインクジェット用液体組成物とを含むインクセットであって、該インクジェット用インクと該インクジェット用液体組成物とは、記録媒体上にインクジェット法で互いに接触するように付与せしめてインクジェット画像を記録媒体上に形成するのに用いられるものであり、

該インクジェット用インクは、アニオン性染料又はアニオン性化合物及び顔料を含み、

該インクジェット用液体組成物は、カチオン性物質とノニオン性高分子化合物とを含み、

該インクジェット用液体組成物は、記録媒体上での該インクとの接触によって、該アニオ

ン性染料又は該アニオン性物質を凝集させるものであることを特徴とする。

【００１４】

更に本発明は、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画像形成方法である。

【００１５】

更には、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画像形成装置、並びに、上記液体組成物の収納部及び吐出手段を有する第一の記録ユニットと、少なくともアニオン性化合物を含有するインクの収納部及び吐出手段を有する第二の記録ユニットとを備えたことを特徴とする画像形成装置である。

【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カチオン性物質又はカチオン性オリゴマー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ノニオン性高分子物質により吸着される為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】

又、色材として顔料を用いる場合には、記録紙表面でインク中の顔料が凝集することで、隠蔽力が増加して、紙面における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又はカチオン性オリゴマーとアニオン性染料、又は、顔料インク中のアニオン性化合物と顔料とノニオン性高分子物質とで形成される凝集体は粘性が大きくなり、液媒体の動きととも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】

【好ましい実施態様】

つぎに本発明の好ましい態様について述べ、本発明をさらに詳細に説明する。

【００２２】

まず、液体組成物の第１の態様について述べる。

【００２３】

本発明で述べる液体組成物に含有されるべき必須成分は、

（１）分子量１０００以下の低分子カチオン性物質及び、

（２）分子量２０００以上のノニオン性高分子物質、

である。

【００２４】

又本発明で用いるインクは、

（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、本発明で用いる別のインクは、

（４）顔料とアニオン性化合物、
を少なくとも含有する。
【００２５】
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）の分子量１０００以下の低分子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。
【００２６】
（１）成分の分子量１０００以下（好ましくは１００～７００）の低分子カチオン性物質の好ましい具体例を以下に列挙する。
【００２７】
１級乃至２級乃至３級アミンの塩型の化合物、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ニ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－ヘプタデセニルー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。
【００２８】
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。
【００２９】
より具体的には、アミノ酸型両性界面活性剤、ＲＮＨＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$ＣＯＯＨ型の化物があり、ベダイン型の化合物、具体的にはステアリルジメチルベダイン、ラウリルジヒドロキシエチルベダイン等がある。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になるように無色又は淡色の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。
【００３０】
以上低分子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。
【００３１】
次に（２）成分の分子量２０００以上のノニ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又は顔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。
【００３２】
（２）成分の具体例としては、ノニオン性の水溶性高分子であるポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコールが挙げられる。これらの高分子物質の分子量が２０００以上であれば本発明を実施する際にその効果は十分であるが、一層好ましくは分子量が２０００以上、１００００以下の高分子物質である。
【００３３】
尚、本発明における高分子物質の分子量とは、特に断らない限り、ＧＰＣ（ゲルパーミエイションクロマトグラフィ）を使用して求めた重量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分子量のことをいう。

【００３４】

無色又は淡色の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み合わせにより、最適な範囲を決定する必要がある。又液体組成物中の、（１）成分の低分子カチオン性物質と（２）成分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［（１）：（２）］の範囲である。この割合が１０：１を越えると、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。

【００３５】

次に、第２の態様の液体組成物は、少なくともカチオン性物質を含む液体組成物であって、分子量分布のピークが１，０００以下のカチオン性オリゴマーと、重量平均分子量２，０００以上のノニオン性高分子物質とが含有されていることを特徴とし、好ましくは、更にカチオン性界面活性剤が含有される。

【００３６】

本発明にかかる液体組成物の作用効果は上述した通りであり、液体組成物中に含まれる分子量分布のピークが１，０００以下のカチオン性オリゴマーと、インク中に含まれているアニオン性化合物が、イオン的相互作用により先ず会合体を形成する。尚、この会合体の形成反応速度は極めて速い必要がある。

【００３７】

本発明の液体組成物の構成成分について以下に説明する。本発明の液体組成物の必須成分である分子量分布のピークが１，０００以下のカチオン性オリゴマーを形成する為のモノマーユニットの具体例を列挙すると、例えば、ビニルアミン、アリルアミン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノアクリルアミド、エチレンイミン、２－オキサゾリン等が挙げられる。しかし、これらに限定される訳ではない。

【００３８】

又、以上列挙したモノマーユニットから形成されるカチオン性オリゴマーとしては、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリビニルピリジン、ポリエチレンイミン等のポリカチオン、及びこれらの塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩等の他、下記に示す構造のポリオキシエチレン誘導体第４級アンモニウム塩等を例示することが可能であるが、これらに限定されるものではない。

【００３９】

［上記式中、Ｒ及びＲ′はアルキルまたはベンジルを表わし、ｍ＋ｎ＝２～１０の整数であり、Ｘ－は、Ｂｒ－、Ｃｌ－、Ｉ－、CH_3COO^-、$C_2H_5SO_3^-$等を表わす。］

【００４０】

更に、本発明で使用することのできるカチオン性オリゴマーは、ノニオン性のペンダント基を有するモノマーユニットとの共重合体であっても構わない。

【００４１】

尚、本発明で使用されるカチオン性オリゴマーの分子量分布は、予め各々単独でＧＰＣ測定を行ってもよいし、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測定を行ない、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よい。

【００４２】

この様に、分子量分布を求める場合の標準物質としては、ポリエチレングリコールが好ましく用いられる。

【００４３】

本発明の効果を一層向上させる目的で、下記に挙げる様なカチオン性界面活性剤を上記液

体組成物に更に含有させてもよい。

【００４４】

かかるカチオン性界面活性剤としては、具体的には例えば、１級、２級及び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；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、ベンジルトリプチルアンモニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム等；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；イミダゾリン型カチオン性化合物、具体的には２－ヘプタデゼニル－ヒドロキシエチルイミダゾリン等；高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挙げられる。

【００４５】

更に本発明では、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することが出来る。より具体的には、アミノ酸型両性界面活性剤；Ｒ－ＮＨ－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－ＣＯＯＨ型の化合物；ベダイン型の化合物、具体的には、ステアリルジメチルベダイン、ラウリルジヒドロキシエチルベダイン等のカルボン酸塩型両性界面活性剤の他、硫酸エステル型、スルホン酸型、燐酸エステル型等の両性界面活性剤等が挙げられる。勿論、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になる様に上記の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になる様に調整するかのいずれかの方法をとる必要がある。

【００４６】

以上、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出来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。

【００４７】

次に本発明の液体組成物のもう一つの必須成分である分子量２，０００以上のノニオン性高分子物質について説明する。当該ノニ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やはり上述した通り、上記の液体組成物とインクの反応の第２段階として、第１段階で得られたアニオン性基を有する染料とカチオン性オリゴマーとからなる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更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、インク内の色材を記録紙上に残し、且つ固液分離された液体部分のみを記録紙中に滲み込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。

【００４８】

上記の様な作用効果を有するノニオン性高分子物質の具体例としては、ノニオン性の水溶性高分子であるポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコールが挙げられる。本発明においては、これらの高分子物質の分子量２，０００以上であれば本発明の効果は十分に発揮されるが、更に好ましくは、分子量２，０００以上１０，０００以下の高分子物質を用いる。

【００４９】

又、本発明の効果を更に向上させる為に、本発明において上記したノニオン性高分子物質の他にカチオン性高分子物質を併用させてもよい。この際に用いられるカチオン性高分子物質としては、例えば、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリアミンスルホン塩酸塩、ポリビニルアミン塩酸塩、キトサン酢酸塩等を挙げることが出来るが、勿論これらに限定されるわけではない。又、上記の塩酸塩型、酸酢塩型に限定されるわけでもない。

【００５０】

本発明においては、カチオン性高分子物質として、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よい。この様なものとしては、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、アクリルアミドとアミノメチルアクリルアミド４級塩との共重合体等を挙げることが出来るが、勿論これらの化合物に限定

されないことは言うまでもない。
【００５１】
更に、上述した高分子物質及び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ジョンの様な分散体であってもかまわない。
【００５２】
本発明にかかる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み合わせにより、最適な範囲を決定する必要がある。又、上記した様な液体組成物中のカチオン性オリゴマーとノニオン性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を越えると印字物の耐水性が低下し易く、逆に１：１０以下ではブリーディングの抑制が不十分であり、画像のエッジシャープネスが低下し易い為、好ましくない。
【００５３】
つぎに前記液体組成物を構成する成分について具体的に述べる。
【００５４】
前記液体組成物は前述した成分の他に通常、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。
【００５５】
上記水溶性有機溶剤の含有量については特に制限はないが、液体組成物全重量の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。
【００５６】
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。
【００５７】
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。
【００５８】
次に、本発明で使用する記録インク（３）について説明する。
【００５９】
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。
【００６０】
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当然含まれる。

【００６１】

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。

【００６２】

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できる。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できるが、もちろんこれらに限定されない。

【００６３】

次に、本発明で使用するインクの別の態様である記録インク（４）について説明する。

【００６４】

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、更にアニオン性化合物を添加してもよい。

【００６５】

本発明で使用することができる顔料に特に限定は無いが、具体的には以下に説明する顔料が好適に使用される。

【００６６】

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できる。又、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 Ｒｅｄ ５、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。

【００６７】

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か、重量平均分子量は１０００から３００００の範囲が好ましい。更に、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２つ以上の単量体からなるブロック共垂合体、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。又、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ほうが、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、水溶液樹脂は、インク全体に対して、０．１から５重量％の範囲で使用されることが好ましい。

【００６８】

さらに本発明のインクは、好ましくは、インク全体が中性又は、アルカリ性に調整されていることが、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。

【００６９】

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、鉱酸が挙げられる。

【００７０】

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。

【００７１】

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。

【００７２】

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ンアルコール類；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ル基が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挙げられる。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。

【００７３】

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インクの薄

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挙げられる。

【００７４】

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３０～８０重量％の範囲である。

【００７５】

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。

【００７６】

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、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。

【００７７】

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。

【００７８】

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たせるために、界面活性剤、消泡材、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。

【００７９】

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以上になるように界面活性剤の添加する量を決定する事が好ましい。なぜなら、インクの表面張力がこれより小さい値を示す事は、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よれ（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。

【００８０】

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、かくはんした後、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、この分散液に上記で挙げたような成分を加え、撹拌してインクとする。

【００８１】

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。

【００８２】

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

【００８３】

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。

【００８４】

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、アミンメチルプロバノール、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。

【００８５】

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、たとえば、ボールミル、サンドミル、などが挙げられる。

その中でも、高速型のサンドミルが好ましく、たとえば、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。

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。

【００８６】

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。

【００８７】

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。

【００８８】

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ット方式により行われるのが好ましい。

【００８９】

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。

【００９０】

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記録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。

【００９１】

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。
【００９２】
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。
【００９３】
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。
【００９４】
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よりインク滴２４となり、被記録材２５に向かって飛翔する。図３には図１に示した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。
【００９５】
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。
【００９６】
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。
【００９７】
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。
【００９８】
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とよう動可能に係合し、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。
【００９９】
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）により駆動される給送ローラーである。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、排出ローラー５３を配した排出部へ排出される。
【０１００】
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突出するように移動する。
【０１０１】

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。

【０１０２】

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。

【０１０３】

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。

【０１０４】

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。

【０１０５】

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に示す如きそれらが一体となったものも好適に用いられる。

【０１０６】

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液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。

【０１０７】

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に示したように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。

【０１０８】

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。

【０１０９】

【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。

【０１１０】

（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ＩＡからＩＧを得た。ＩＡからＩＧのｐＨは溶液作成後ＮａＯＨ又はＨｃｌにて調整した。

【０１１１】

（液体組成物ＩＡの組成）

ベンジルーｎートリブチルアンモニウムクロライド（東京化成工業製／Ｍｗ＝３１１）　１．５部

サンフロックＮー５００Ｐ（ポリアクリルアミド／三洋化成工業製）　０．５部

チオジグリコール　１０部

イオン交換水　８８部

（ＩＡのｐＨ＝７．０）

（液体組成物ＩＢの組成）

塩化ベンザルコニウム（三洋化成工業製／Ｍｗ＝３３９）　０．５部

ポリアクリルアミド（自社合成／Ｍｗ＝５０００）　３．０部

チオジグリコール　１０部

イオン交換水　８６．５部

（ＢのｐＨ＝４．８）

（液体組成物ＩＣの組成）

塩化ベンザルコニウム（三洋化成工業製／Ｍｗ＝３３９）　１．５部

ポリビニルアルコール（自社合成／Ｍｗ＝２５００／完全ケン化）　１０部

チオジグリコール　１０部

イオン交換水　７８．５部

（ＣのｐＨ＝４．８）

（液体組成物ＩＤの組成）

塩化ベンザルコニウム（三洋化成工業製／Ｍｗ＝３３９）　１．５部

ポリビニルアルコール（自社合成／Ｍｗ＝９０００／完全ケン化）　５部

チオジグリコール　１０部

イオン交換水　８８部

（ＤのｐＨ＝４．９）

（液体組成物ＩＥの組成）

塩化ベンザルコニウム（三洋化成工業製／Ｍｗ＝３３９）　１．５部

ポリビニルアルコール（自社合成／Ｍｗ＝２６０００／完全ケン化）　１部

チオジグリコール　１０部

イオン交換水　８８部

（ＥのｐＨ＝７．５）

（液体組成物ＩＦの組成）

塩化ベンザルコニウム（三洋化成工業製／Ｍｗ＝３３９）　１．５部

ＰＶＰ　Ｋ－１５（インターナショナルスペシャリティケミカルズ製Ｍｗ＝７０００）　５部

チオジグリコール　１０部

イオン交換水　８３．５部

（ＦのｐＨ＝５）

（液体組成物ＩＧの組成）

レボンＴＭ－１６（塩化セチルトリメチルアンモニウム／三洋化成工業製／Ｍｗ＝３２０）　３．０部

ＰＶＰ　Ｋ－１５（インターナショナルスペシャリティケミカルズ製ポリビニルピロリドン　Ｍｗ＝７０００）　３部

チオジグリコール　１０部

イオン交換水　８４．０部

（ＧのｐＨ＝４．５）

（液体組成物ＩＨの組成）

レボン１５（ナトリウムアルキルジ（アミノエチル）グリシン；アルキル基はラウリル基／三洋化成工業製／Ｍｗ＝３５１）　１．５部
ＰＶＰ　Ｋ－１５（インターナショナルスペシャリティケミカルズ製ポリビニルピロリドン　Ｍｗ＝７０００）　３部
チオジグリコール　　１０部
イオン交換水　　８５．５部
（ＨのｐＨ＝３．２）
【０１１２】
（記録インクの作成）
（記録インク１１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；フロロポアフィルター、住友電工製）にて加圧濾過し、記録インク１１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。
【０１１３】
（記録インク１１のイエローインク／Ｙ１１）
Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー　８６　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
（記録インク１１のシアンインク／Ｃ１１）
上記イエローインクＹ１１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Ｙ１１と同じ組成にした。
【０１１４】
（記録インク１１のマゼンタインク／Ｍ１１）
上記シアンインクＣ１１におけるＣ．Ｉ．ダイレクトブルー　１９９をＣ．Ｉ．アシッドレッド　２８９、２．５部に変えた以外はＣ１１と同じ組成にした。
【０１１５】
（記録インク１１のブラックインク／Ｂｋ１１）
上記マゼンタインクＭ１１における、Ｃ．Ｉ．アシッドレッド２８９、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Ｍ１１と同じ組成にした。
【０１１６】
（記録インク１２の作成）
記録インク１１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１１のＹ１１、Ｍ１１、Ｃ１１、Ｂｋ１１と全く同様にして記録インク１２のイエロ－Ｙ１２、シアンＣ１２、マゼンタＭ１２、ブラックＢｋ１２の各色を作成した。
【０１１７】
（記録インク１３の作成）
記録インク１１の各色に各々花王（株）製アニオン性界面活性剤（商品名；エマールＤ；ラウリル硫酸ナトリウム）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１１のＹ１１、Ｍ１１、Ｃ１１、Ｂｋ１１と全く同様にして記録インク１３のイエロ－Ｙ１３、シアンＣ１３、マゼンタＭ１３、ブラックＢｋ１３の各色を作成した。
【０１１８】
（記録インク１４の作成）
（記録インク１４のイエロー／Ｙ１４）

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。

【０１１９】

アルカリ可溶性樹脂水溶液Ｐ１１（固形分２０重量％）　３５部
Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー　８６　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

【０１２０】

以上の成分をバッチ式縦形サンドミル（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。

【０１２１】

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Ｙ１４を得た。

【０１２２】

（記録インク１４のシアン／Ｃ１４）

Ｙ１４を作成したのと同じアルカリ可溶性樹脂水溶液Ｐ１１を使用して、下記成分を混合後、Ｙ１４を作成したのと同一条件で分散処理を行った。

【０１２３】

アルカリ可溶性樹脂水溶液Ｐ１１（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。

【０１２４】

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Ｃ１４を得た。

【０１２５】

（記録インク１４のマゼンタ／Ｍ１４）

Ｙ１４を作成したのと同じアルカリ可溶性樹脂Ｐ１１を使用して、下記成分を混合後、Ｙ１４を作成したのと同一条件で分散処理を行った。

【０１２６】

アルカリ可溶性樹脂水溶液Ｐ１１（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ミリミクロンであった。

【０１２７】

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Ｍ１４を得た。

【０１２８】

（記録インク１４のブラックインク／Ｂｋ１４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。
【０１２９】
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。
【０１３０】
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。
【０１３１】
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Ｂｋ１４を得た。
【０１３２】
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
（記録インク１５の作成）
記録インク１４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。
【０１３３】
次に上記で得られたインクにアニオン性界面活性剤エマールＤ（ラウリル硫酸ナトリウム／花王製）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１５のイエロ－Ｙ１５、シアンＣ１５、マゼンタＭ１５、ブラックＢｋ１５を得た。
【０１３４】
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、シアンインクおよ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、色材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、色材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。
【０１３５】
以下の第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み合わせで印字を行った。
【０１３６】
【表１】

第　１　表

実施例	液体組成物	インク	印字プロセス
１	ＩＡ	１１	ＩＡを先打ち
２	ＩＡ	１１	ＩＡを後打ち
３	ＩＢ	１１	ＩＢを先打ち
４	ＩＢ	１１	ＩＢを後打ち
５	ＩＢ	１４	ＩＢを先打ち
６	ＩＢ	１４	ＩＢを後打ち
７	ＩＣ	１１	ＩＣを先打ち
８	ＩＣ	１１	ＩＣを後打ち
９	ＩＣ	１４	ＩＣを先打ち
１０	ＩＣ	１４	ＩＣを後打ち
１１	ＩＤ	１１	ＩＤを先打ち
１２	ＩＤ	１１	ＩＤを後打ち
１３	ＩＤ	１４	ＩＤを先打ち
１４	ＩＤ	１４	ＩＤを後打ち
１５	ＩＥ	１１	ＩＥを先打ち
１６	ＩＥ	１１	ＩＥを後打ち
１７	ＩＥ	１４	ＩＥを先打ち
１８	ＩＥ	１４	ＩＥを後打ち
１９	ＩＦ	１１	ＩＦを先打ち
２０	ＩＦ	１１	ＩＦを後打ち
２１	ＩＦ	１２	ＩＦを先打ち
２２	ＩＦ	１２	ＩＦを後打ち
２３	ＩＦ	１３	ＩＦを先打ち

【０１３７】
【表２】

第　1　表（つづき）

実施例	液体組成物	インク	印字プロセス
２４	ＩＦ	１３	ＩＦを後打ち
２５	ＩＦ	１４	ＩＦを先打ち
２６	ＩＦ	１４	ＩＦを後打ち
２７	ＩＦ	１５	ＩＦを先打ち
２８	ＩＦ	１５	ＩＦを後打ち
２９	ＩＧ	１１	ＩＧを先打ち
３０	ＩＧ	１１	ＩＧを後打ち
３１	ＩＧ	１２	ＩＧを先打ち
３２	ＩＧ	１２	ＩＧを後打ち
３３	ＩＧ	１３	ＩＧを先打ち
３４	ＩＧ	１３	ＩＧを後打ち
３５	ＩＧ	１４	ＩＧを先打ち
３６	ＩＧ	１４	ＩＧを後打ち
３７	ＩＧ	１５	ＩＧを先打ち
３８	ＩＧ	１５	ＩＧを後打ち
３９	ＩＨ	１１	ＩＨを先打ち
４０	ＩＨ	１１	ＩＨを後打ち
４１	ＩＨ	１４	ＩＨを先打ち
４２	ＩＨ	１４	ＩＨを後打ち

【０１３８】
記録画像の評価は、以下の方法で行った。
【０１３９】
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
【０１４０】
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
【０１４１】
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。フェザリングが殆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。
【０１４２】
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、ブラックの各色インク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。
【０１４３】
５．耐水性
イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色インク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、水から取り出し、濾紙を軽く押しあて記録画像表面の水分をとり、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。
◎；余白部分へのインクの流れ出しがなく、地汚れがほとんどみられない。英数文字の滲みもほとんど発生していない。
○；余白部分へのインクの流れ出しがやや発生し、英数文字がやや滲んではいるが実使用上問題ないレベルである。
×；余白部分へのインクの流れ出しがひどく、地汚れが著しい。又、英数文字の滲みもひどい。
【０１４４】
尚、以上の実施例及び下記比較例を通じて、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、印字のデューティーは液体組成物、インクのどちらも全て１００％である。以上の実施例における印字評価結果を第２表にまとめた。
【０１４５】
（比較例１～５）
前記記録インク１１から１５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。
【０１４６】
（比較例６）
実施例１と同じインクを使用するとともに、下記成分を以て調製した液体組成物を併用して、実施例１と全く同様に、印字試験及び評価を行った。その結果を第３表に示す。
【０１４７】
ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド　　１．５部
チオジグリコール　　１０部
アセチレノールＥＨ　　０．５部
イオン交換水　　８８部
【０１４８】
【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	◎	◎	◎	◎	◎

【０１４９】
【表４】

第　２　表（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
２４	◎	◎	○	◎	◎
２５	◎	○	◎	◎	◎
２６	◎	○	○	◎	◎
２７	◎	◎	◎	◎	◎
２８	◎	◎	◎	○	◎
２９	◎	○	◎	◎	○
３０	◎	○	○	○	○
３１	◎	○	◎	◎	◎
３２	◎	○	○	○	◎
３３	◎	◎	◎	◎	◎
３４	◎	◎	○	○	◎
３５	◎	○	◎	◎	◎
３６	◎	○	○	◎	◎
３７	◎	◎	◎	◎	◎
３８	◎	◎	○	◎	◎
３９	○	◎	◎	◎	○
４０	○	◎	○	○	○
４１	◎	○	◎	◎	◎
４２	◎	○	○	◎	◎

【０１５０】
【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	×	×	◎	×	◎
6	△	△	×	×	×

【０１５１】
以下に他の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。尚、文中「部」及び「％」とあるのは、特に示さない限り重量基準とする。又、カチオン性物質の分子量は、ＧＰＣで測定したポリエチレンオキシド換算の重量平均分子量であり、顔料インクの分散剤の重量平均分子量は、スチレンポリマーを標準としたＧＰＣ法により測定した。
【０１５２】
実施例１０１
まず、下記の成分を混合溶解した後、更にポアサイズが０．２２μｍ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、ｐＨが４．８に調整されている液体組成物ＩＩＡを得た。
【０１５３】
液体組成物ＩＩＡの成分
・ポリアリルアミン塩酸塩　５．０部
（ポリエチレンオキシド換算の分子量分布のピーク；８００）
・ノニオン性高分子　ＰＶＰ－Ｋ－１５　５．０部
（ポリビニルピロリドン、Ｍｗ＝７，０００）
・チオジグリコール　１０．０部
・イオン交換水　８０．０部
（インク２１の作製）
次に、下記の成分を混合し、更にポアサイズが０．２２μｍ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）にて加圧濾過して、ｐＨが４．８に調整されているアニオン性基を含む染料が含有されているイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色インクＹ２１、Ｍ２１、Ｃ２１、Ｂ２１を得た。このＹ２１、Ｍ２１、Ｃ２１及びＢ２１をインク２１とした。
【０１５４】
イエローインクＹ２１
・Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー８６　２部
・チオジグリコール　１０部
・アセチレングリコール－ＥＯ付加物　０．０５部
（商品名：アセチレノールＥＨ、川研　ファインケミカル製）
・イオン交換水　８７．９５部
マゼンタインクＭ２１
・Ｃ．Ｉ．アシッドレッジ２８９　２．５部
・チオジグリコール　１０部
・アセチレングリコール－ＥＯ付加物　０．０５部
（商品名：アセチレノールＥＨ、川研　ファインケミカル製）

・イオン交換水　８７．４５部
シアンインクＣ２１
・Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー１９９　２．５部
・チオジグリコール　１０部
・アセチレングリコール－ＥＯ付加物　０．０５部
（商品名：アセチレノールＥＨ、川研　ファインケミカル製）
・イオン交換水　８７．４５部
ブラックインクＢ２１
・Ｃ．Ｉ．フードブラック２　４．０部
・チオジグリコール　１０部
・アセチレングリコール－ＥＯ付加物　０．０５部
（商品名：アセチレノールＥＨ、川研　ファインケミカル製）
・イオン交換水　８４．９５部

【０１５５】

上記の様にして得られた本実施例の液体組成物ＩＩＡとインク２１を用いて本発明にかかるインクセットを構成し、ＰＰＣ用紙（キヤノン製）に記録を行った。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。この際、液体組成物ＩＩＡを先打ちして先ず記録紙上に付着させ、その後インク２１を付着させた。ここで用いた記録ヘッドは、３６０ｄｐｉの記録密度を有し、駆動条件としては、駆動周波数５ｋＨｚとした。又、１ドットあたりの吐出体積は、イエロー、マゼンタ及びシアンインク、更に液体組成物については夫々４０ｐｌのヘッドを使用し、ブラックインクについては１ドットあたり８０ｐｌのヘッドを使用した。

【０１５６】

尚、これらの記録条件は以下に述べる染料を含むインクを使用した場合の実施例及び比較例を通じて同一である。又、印字テストの際の環境条件は、２５℃／５５％ＲＨに統一してある。

【０１５７】

実施例１０２

実施例１０１で使用した液体組成物ＩＩＡと染料を色材として用いたインク２１との組み合わせを用いて、本実施例のインクセットとし、先ずインク２１を記録紙に付着し、液体組成物ＩＩＡを後打ちする以外は実施例１０１と同様の条件で印字記録を行った。

【０１５８】

実施例１０３

先ず、実施例１０１の液体組成物ＩＩＡと同様にして下記の成分からなる本実施例の液体組成物ＩＩＢを作製した。

【０１５９】

液体組成物ＩＩＢの成分
・下記式で表されるカチオン性オリゴマー　５．０部
（ポリエチレンオキシド換算の分子量分布のピーク；９００）
・ノニオン性高分子　ＰＶＰ－Ｋ－１５　５．０部
（ポリビニルピロリドン、Ｍｗ＝７，０００）
・チオジグリコール　１０．０部
・イオン交換水　８０．０部
（インク２２の作製）

次に、実施例１０１で使用したインク２１の構成成分に、アニオン性高分子物質であるジョンクリル６１Ｊ（スチレン－アクリル共重合体、Ｍｗ＝１０．０００、ジョンソン（株）製）１．０部を加え、構成成分の総和が１００部となる様に水の量を調整し、それ以外は実施例１０１のインク２１と同様にして、アニオン性基を含む染料が含有されているイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色インクＹ２２、Ｍ２２、Ｃ２２、Ｂ２２から

なるインク２２を得た。
【０１６０】
上記で作製した本実施例の液体組成物ＩＩＢとインク２２とを用いて本発明にかかるインクセットを構成し、実施例１０１と同様の条件で、ＰＰＣ用紙（キヤノン製）記録を行った。本実施例においても、液体組成物ＩＩＢを先打ちして先ず記録紙上に付着させた後、インク２２を付着させて印字記録を行った。
【０１６１】
実施例１０４
実施例１０３で使用した液体組成物ＩＩＢと染料を色材として用いたインク２２との組み合わせを用いて、本実施例のインクセットとし、先ずインク２２を記録紙に付着し、液体組成物ＩＩＢを後打ちする以外は実施例１０１と同様の条件で印字記録を行った。
【０１６２】
実施例１０５
先ず、実施例１０１の液体組成物ＩＩＡと同様にして下記の成分からなる本実施例の液体組成物ＩＩＣを作製した。
【０１６３】
液体組成物ＩＩＣの成分
・ポリアリルアミン塩酸塩　５．０部
（ポリエチレンオキシド換算の分子量分布のピーク；８００）
・ノニオン性高分子　ＰＶＰ－Ｋ－１５　５．０部
（ポリビニルピロリドン、Ｍｗ＝７，０００）
・チオジグリコール　１０．０部
・下記式で表される塩化ベンザルコニウム（Ｍｗ＝３３９）　３．０部
・イオン交換水　７７．０部
【０１６４】
上記で作製した本実施例の液体組成物ＩＩＣと実施例１０１で使用したインク２１とを用いて本発明にかかるインクセットを構成し、実施例１０１と同様の条件で、ＰＰＣ用紙（キヤノン製）記録を行った。本実施例においても、液体組成物ＩＩＣを先打ちして先ず記録紙上に付着させた後、インク２１を付着させて印字記録を行った。
【０１６５】
実施例１０６
実施例１０５で使用した液体組成物ＩＩＣと染料を色材として用いたインク２１との組み合わせを用いて、本実施例のインクセットとし、先ずインク２１を記録紙に付着し、その後に液体組成物ＩＩＣを後打ちする以外は実施例１０１と同様の条件で印字記録を行った。
【０１６６】
実施例１０７
実施例１０５で使用した液体組成物ＩＩＣと、実施例１０３で使用した染料を色材として用いたインク２２との組み合わせを用いて、本実施例のインクセットとし、先ず液体組成物ＩＩＣを記録紙に付着させて先打ちし、その後にインク２２を付着させる以外は実施例１０１と同様の条件で印字記録を行った。
【０１６７】
実施例１０８
実施例１０５で使用した液体組成物ＩＩＣと、実施例１０３で使用した染料を色材として用いたインク２２との組み合わせを用いて、本実施例のインクセットとし、先ずインク２２を記録紙に付着し、その後に液体組成物ＩＩＣを後打ちする以外は実施例１０１と同様の条件で印字記録を行った。
【０１６８】
実施例１０９
実施例１０５で使用した液体組成物ＩＩＣと、次に示す様にして得られた染料を色材とし

て用いたインク２３との組み合わせを用いて、本実施例のインクセットとし、先ず液体組成物ＩＩＣを記録紙に付着させて先打ちし、その後にインク２３を付着させる以外は実施例１０１と同様の条件で印字記録を行った。

【０１６９】

（インク２３の作製）

実施例１０１で使用したインク２１の構成成分に、アニオン性界面活性剤であるエマールＤ（ラウリル硫酸ナトリウム、花王（株）製）１．０部を加え、構成成分の総和が１００部となる様に水の量を調整し、それ以外は実施例１０１のインク２１と同様にして、アニオン性基を含む染料が含有されているイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色インクＹ２３、Ｍ２３、Ｃ２３、Ｂ２３からなるインク２３を得た。

【０１７０】

実施例１１０

実施例１０５で使用した液体組成物ＩＩＣと、実施例１０９で使用した染料を色材として用いたインク２３との組み合わせを用いて、本実施例のインクセットとし、先ずインク２３を記録紙に付着し、その後に液体組成物ＩＩＣを後打ちする以外は実施例１０１と同様の条件で印字記録を行った。

【０１７１】

実施例１１１

先ず、実施例１０１の液体組成物ＩＩＡと同様にして下記の成分からなる本実施例の液体組成物ＩＩＤを作製した。

【０１７２】

液体組成物ＩＩＤの成分

・下記の式で表されるカチオン性オリゴマー　５．０部

（ポリエチレンオキシド換算の分子量分布のピーク；９００）

・ノニオン性高分子　ＰＶＰ－Ｋ－１５　５．０部

（ポリビニルピロリドン、Ｍｗ＝７，０００）

・チオジグリコール　１０．０部

・下記式で表される塩化ベンザルコニウム　３部

・イオン交換水　７７．０部

【０１７３】

上記で作製した本実施例の液体組成物ＩＩＤと実施例１０１で使用したインク２１とを用いて本発明にかかるインクセットを構成し、実施例１０１と同様の条件で、ＰＰＣ用紙（キヤノン製）記録を行った。本実施例においても、液体組成物ＩＩＤを先打ちして先ず記録紙上に付着させた後、インク２１を付着させて印字記録を行った。

【０１７４】

実施例１１２

実施例１１１で使用した液体組成物ＩＩＤと染料を色材として用いたインク２１との組み合わせを用いて、本実施例のインクセットとし、先ずインク２１を記録紙に付着し、液体組成物ＩＩＤを後打ちする以外は実施例１０１と同様の条件で印字記録を行った。

【０１７５】

実施例１１３

実施例１１１で使用した液体組成物ＩＩＤと、実施例１０３で使用した染料を色材として用いたインク２２との組み合わせを用いて、本実施例のインクセットとし、先ず液体組成物ＩＩＤを記録紙に付着させて先打ちし、その後にインク２３を付着させる以外は実施例１０１と同様の条件で印字記録を行った。

【０１７６】

実施例１１４

実施例１１１で使用した液体組成物ＩＩＤと、実施例１０３で使用した染料を色材として用いたインク２２との組み合わせを用いて、本実施例のインクセットとし、先ずインク２２を記録紙に付着し、その後に液体組成物ＩＩＤを後打ちする以外は実施例１０１と同様

の条件で印字記録を行った。
【０１７７】
実施例１１５
実施例１１１で使用した液体組成物ＩＩＤと、実施例１０９で使用した染料を色材として用いたインク２３との組み合わせを用いて、本実施例のインクセットとし、先ず液体組成物ＩＩＤを記録紙に付着させて先打ちし、その後にインク２３を付着させる以外は実施例１０１と同様の条件で印字記録を行った。
【０１７８】
実施例１１６
実施例１１１で使用した液体組成物ＩＩＤと、実施例１０９で使用した染料を色材として用いたインク２３との組み合わせを用いて、本実施例のインクセットとし、先ずインク２３を記録紙に付着し、その後に液体組成物ＩＩＤを後打ちする以外は実施例１０１と同様の条件で印字記録を行った。
【０１７９】
実施例１１７
下記に述べる様にして、夫々顔料とアニオン性化合物とを含むイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色インク、Ｙ２４、Ｍ２４、Ｃ２４及びＢ２４を得た。このＹ２４、Ｍ２４、Ｃ２４及びＢ２４をインク２４とし、実施例１０５で使用した液体組成物ＩＩＣと共に、本実施例のインクセットを構成した。このインクセットを用い、ＰＰＣ用紙（キヤノン製）に記録を行った。本実施例においては、液体組成物ＩＩＣを先打ちして先ず記録紙上に付着させた後、インク２４を付着させて印字記録を行った。
【０１８０】
ここで用いた記録ヘッドは、３６０ｄｐｉの記録密度を有し、駆動条件としては、駆動周波数５ｋＨｚとした。又、１ドットあたりの吐出体積は、イエロー、マゼンタ及びシアンインク、更に液体組成物については夫々４０ｐｌのヘッドを使用し、ブラックインクについては１ドットあたり６０ｐｌのヘッドを使用した。
【０１８１】
尚、これらの記録条件は以下に述べる顔料を含むインクを使用した場合の実施例を通じて同一である。又、印字テストの際の環境条件は、２５℃／５５％ＲＨに統一してある。
【０１８２】
（インク２４の作製）
ブラックインクＢ２４
（顔料分散液の作製）
・スチレン－アクリル酸－アクリル酸エチル共重合体　１．５部
（酸価１４０、重量平均分子量５，０００）
・モノエタノールアミン　１．０部
・ジエチレングリコール　５．０部
・イオン交換水　８１．５部
【０１８３】
上記成分を混合し、ウォーターバスで７０℃に加温し、樹脂成分を完全に溶解させる。この溶液に新たに試作されたカーボンブラック（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。
【０１８４】
・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、１ｍｍ径
・粉砕メディアの充填率：５０％（体積比）
・粉砕時間：３時間
更に、遠心分離処理（１２，０００ｒｐｍ．、２０分間）を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

【０１８５】
（インクの作製）
上記の分散液を使用し、下記の組成比を有する成分を混合し、顔料を含有するインクを作製し、これをブラックインクＢ２４とした。
【０１８６】
・上記顔料分散液　３０．０部
・グリセリン　１０．０部
・エチレングリコール　５．０部
・Ｎ－メチルピロリドン　５．０部
・エチルアルコール　２．０部
・イオン交換水　４８．０部
【０１８７】
イエローインクＹ２４
ブラックインクＢ２４の調製の際に使用したカーボンブラック（ＭＣＦ８８、三菱化成製）１０部をピグメントイエロー７４に代えたこと以外は、ブラックインクＢ２４の調製と同様にして顔料を含有イエローインクＹ２４を調製した。
【０１８８】
マゼンタインクＭ２４
ブラックインクＢ２４の調製の際に使用したカーボンブラック（ＭＣＦ８８、三菱化成製）１０部をピグメントレッド７に代えたこと以外は、ブラックインクＢ２の調製と同様にして顔料を含有マゼンタインクＭ２４を調製した。
【０１８９】
シアンインクＣ２４
ブラックインクＢ２４の調製の際に使用したカーボンブラック（ＭＣＦ８８、三菱化成製）１０部をピグメントブルー１５に代えたこと以外は、ブラックインクＢ２４の調製と同様にして顔料を含有シアンインクＣ２４を調製した。
【０１９０】
実施例１１８
実施例１０５で使用した液体組成物ＩＩＣと、実施例１１７で使用した顔料を色材として用いたインク２４との組み合わせを用いて、本実施例のインクセットとし、先ずインク２４を記録紙に付着し、その後に液体組成物ＩＩＣを後打ちする以外は実施例１１７と同様の条件で印字記録を行った。
【０１９１】
実施例１１９
実施例１１１で使用した液体組成物ＩＩＤと、実施例１１７で使用した顔料を色材として用いたインク２４との組み合わせを用いて、本実施例のインクセットとし、先ず液体組成物ＩＩＤを記録紙に付着させて先打ちし、その後にインク２４を付着させる以外は実施例１１７と同様の条件で印字記録を行った。
【０１９２】
実施例１２０
実施例１１１で使用した液体組成物ＩＩＤと、実施例１１７で使用した顔料を色材として用いたインク２４との組み合わせを用いて、本実施例のインクセットとし、先ずインク２４を記録紙に付着し、その後に液体組成物ＩＩＤを後打ちする以外は実施例１１７と同様の条件で印字記録を行った。
【０１９３】
（評価）
第４表にまとめた実施例１０１～実施例１２０で得られた夫々の記録画像について、前記したのと同様の評価方法及び評価基準で評価を行った。
【０１９４】
これらの評価結果を、まとめて第５表に記載する。

【０１９５】
【表６】

第４表：実施例１０１～１２０の内容

	液体組成物	インク	液体組成物と記録用インクの先後
実施例１０１	ＩＩＡ	２１	液体組成物先打ち
実施例１０２	ＩＩＡ	２１	液体組成物後打ち
実施例１０３	ＩＩＢ	２２	液体組成物先打ち
実施例１０４	ＩＩＢ	２２	液体組成物後打ち
実施例１０５	ＩＩＣ	２１	液体組成物先打ち
実施例１０６	ＩＩＣ	２１	液体組成物後打ち
実施例１０７	ＩＩＣ	２２	液体組成物先打ち
実施例１０８	ＩＩＣ	２２	液体組成物後打ち
実施例１０９	ＩＩＣ	２３	液体組成物先打ち
実施例１１０	ＩＩＤ	２３	液体組成物後打ち
実施例１１１	ＩＩＤ	２１	液体組成物先打ち
実施例１１２	ＩＩＤ	２１	液体組成物後打ち
実施例１１３	ＩＩＤ	２２	液体組成物先打ち
実施例１１４	ＩＩＤ	２２	液体組成物後打ち
実施例１１５	ＩＩＤ	２３	液体組成物先打ち
実施例１１６	ＩＩＤ	２３	液体組成物後打ち
実施例１１７	ＩＩＣ	２４	液体組成物先打ち
実施例１１８	ＩＩＣ	２４	液体組成物後打ち
実施例１１９	ＩＩＤ	２４	液体組成物先打ち
実施例１２０	ＩＩＤ	２４	液体組成物後打ち

【０１９６】
【表７】

第５表；評価結果

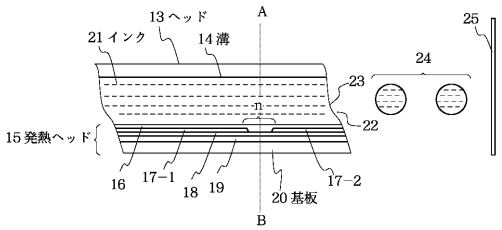
	画像濃度	定着性	文字品位	ブリーディング	耐水性
実施例１０１	◎	○	◎	◎	◎
実施例１０２	◎	○	○	○	◎
実施例１０３	◎	◎	◎	◎	◎
実施例１０４	◎	◎	○	○	◎
実施例１０５	○	◎	◎	◎	◎
実施例１０６	○	◎	○	○	◎
実施例１０７	◎	◎	◎	◎	◎
実施例１０８	◎	◎	○	○	◎
実施例１０９	○	◎	○	◎	◎
実施例１１０	○	◎	○	○	◎
実施例１１１	○	◎	○	◎	◎
実施例１１２	○	◎	◎	○	◎
実施例１１３	◎	◎	○	◎	◎
実施例１１４	◎	◎	○	○	◎
実施例１１５	○	◎	○	◎	◎
実施例１１６	○	◎	○	○	◎
実施例１１７	◎	○	◎	◎	◎
実施例１１８	◎	○	◎	○	◎
実施例１１９	◎	○	◎	◎	◎
実施例１２０	◎	○	◎	○	◎

【０１９７】
実施例１２１
実施例１０１で使用した液体組成物ＩＩＡと、実施例１０１で使用したインク２１中のイエロー、マゼンタ及びシアンの３色を使用して、全て１００％デューティでベタ画像を記録し、いわゆるプロセスブラックを形成した。印字した条件は全て実施例１０１と同一にした。この時の画像濃度、定着性、文字品位、耐水性及びプロセスブラックと他の色との境界部におけるブリーディングの評価結果は全て良好であり、本発明の効果が確認された。

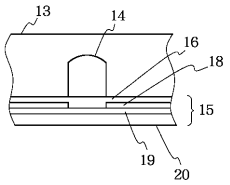
【０１９８】
【発明の効果】
以上説明したように、とりわけ、普通紙に対するカラーインクジェット記録を行う場合に本発明を実施することで、高速定着、高印字品位、ブリードレス、完全耐水性を満足した画像を得ることが可能となった。
【図面の簡単な説明】

【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

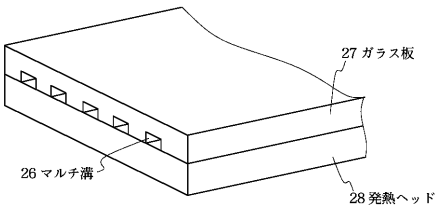
【図１】



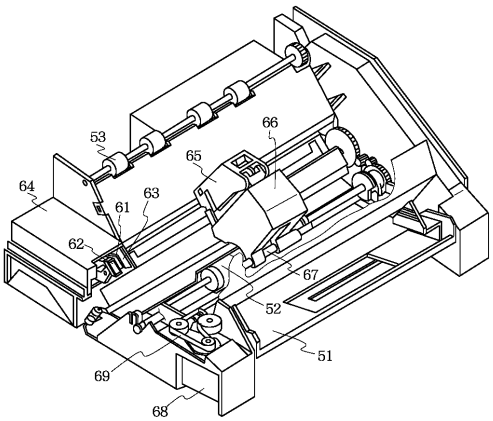
【図２】



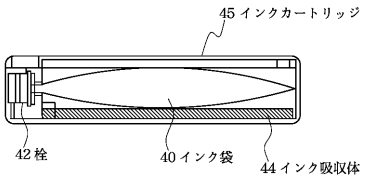
【図３】


27 ガラス板
26 マルチ溝
28 発熱ヘッド

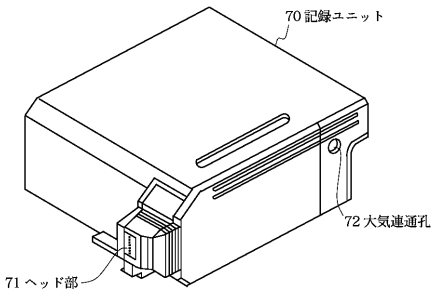
【図４】


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

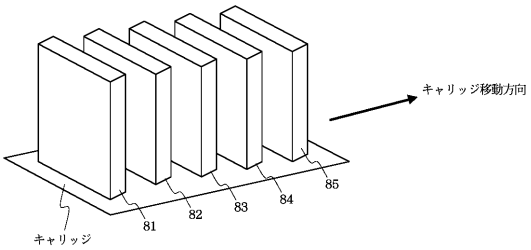
【図５】


45 インクカートリッジ
42 栓
40 インク袋
44 インク吸収体

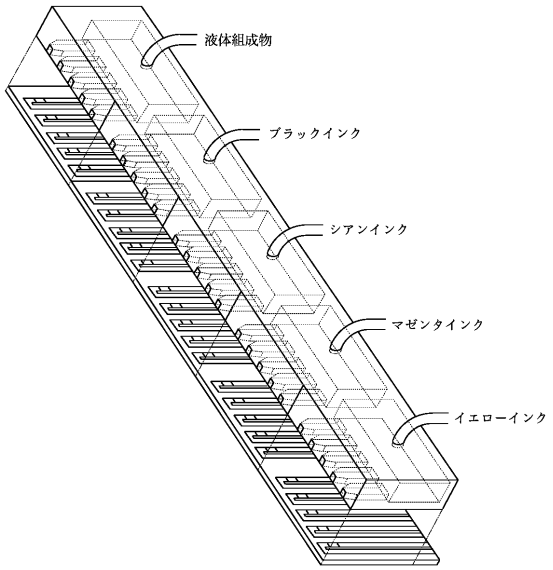
【図６】


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
81
82
83
84
85
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

(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　川村　大輔

(56)参考文献　特開昭６３－２９９９７１（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２５９５９０（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１１９０４７（ＪＰ，Ａ）

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