

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-136744

(P2017-136744A)

(43) 公開日 平成29年8月10日 (2017.8.10)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
B41M	5/00	(2006.01)	B41M 5/00 A 2C056
C09D	11/322	(2014.01)	C09D 11/322 2H186
C09D	11/38	(2014.01)	C09D 11/38 4J039
B41J	2/01	(2006.01)	B41J 2/01 123
C09D	11/54	(2014.01)	B41J 2/01 501

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-19144 (P2016-19144)
 (22) 出願日 平成28年2月3日 (2016.2.3)

(71) 出願人 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 100098707
 弁理士 近藤 利英子
 (74) 代理人 100135987
 弁理士 菅野 重慶
 (72) 発明者 長尾 亮佑
 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 根岸 ゆう子
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内

最終頁に続く

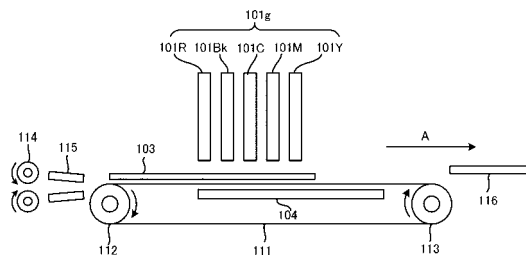
(54) 【発明の名称】 インクジェット記録方法、及びインクジェット記録装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ラインヘッドを用いて画像を記録する場合に、光学濃度が高く、高品位な画像を記録することが可能なインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 ラインヘッド101Rから顔料を凝集させる反応液を吐出して記録媒体103に付与する工程、及びラインヘッド101Bk、101C、101M、及び101Yから水性インクを吐出して、反応液と接触させて記録媒体に画像を記録する工程を有する。さらに、ラインヘッドの吐出口と記録媒体との間を加湿する工程を有する。インクは、顔料として、顔料粒子の表面にイオン性基が他の原子団を介して結合している自己分散顔料を含有する。反応液は、25における比誘電率が27.0より大きい水溶性有機溶剤を含有する。反応液中の比誘電率が27.0より大きい水溶性有機溶剤の含有量(質量%)は、反応液中の水溶性有機溶剤の合計の含有量(質量%)を基準として、40質量%以上である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

インクジェット方式のラインヘッドから顔料を凝集させる反応液を吐出して記録媒体に付与する工程と、インクジェット方式のラインヘッドから顔料を含有する水性インクを吐出して、前記反応液と接触させて前記記録媒体に画像を記録する工程と、を有するインクジェット記録方法であって、

前記ラインヘッドの吐出口と前記記録媒体との間を加湿する工程を有し、

前記顔料が、顔料粒子の表面にイオン性基が他の原子団を介して結合している自己分散顔料を含み、

前記反応液は、25 における比誘電率が27.0より大きい水溶性有機溶剤Aを含有し、前記比誘電率が27.0より大きい水溶性有機溶剤Aの含有量(質量%)が、前記反応液中の水溶性有機溶剤の合計の含有量(質量%)を基準として、40質量%以上であることを特徴とするインクジェット記録方法。

10

【請求項 2】

前記反応液が、前記比誘電率が27.0より大きい水溶性有機溶剤Aとしてグリセリンを含有し、前記グリセリンの含有量(質量%)が、前記反応液中の水溶性有機溶剤の合計の含有量(質量%)を基準として、40質量%以上である請求項1に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 3】

前記イオン性基が、ホスホン酸基である請求項1又は2に記載のインクジェット記録方法。

20

【請求項 4】

前記反応液は、第4級アルキルアンモニウム塩を含有する請求項1乃至3のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 5】

顔料を凝集させる反応液を吐出して記録媒体に付与するインクジェット方式のラインヘッドと、顔料を含有する水性インクを吐出して前記反応液と接触させて記録媒体に付与するインクジェット方式のラインヘッドと、を備えるインクジェット記録装置であって、

前記ラインヘッドの吐出口と前記記録媒体との間を加湿する加湿部を備え、

前記顔料が、顔料粒子の表面にイオン性基が他の原子団を介して結合している自己分散顔料を含み、

30

前記反応液は、25 における比誘電率が27.0より大きい水溶性有機溶剤Aを含有し、前記比誘電率が27.0より大きい水溶性有機溶剤Aの含有量(質量%)が、前記反応液中の水溶性有機溶剤の合計の含有量(質量%)を基準として、40質量%以上であることを特徴とするインクジェット記録装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、インクジェット記録方法、及びインクジェット記録装置に関する。

【背景技術】

40

【0002】

近年、インクジェット記録装置は、低電力、低コスト、及び省スペースという利点を活かし、オフィスなどでの利用が増加しつつある。従来から、インクジェット記録装置には、用紙送り方向(主走査方向)に対して直交する方向(副走査方向)に記録ヘッドを繰り返し移動させて画像を記録するシリアル方式の記録ヘッド(いわゆるシリアルヘッド)が採用されている。近年では、インクジェット記録装置のさらなるオフィスなどでの利用拡大を目指して、前記シリアルヘッドではなく、吐出口の配列幅を用紙の最大幅相当まで延ばした記録ヘッド、すなわち、ラインヘッドを用いることが提案されている(特許文献1)。シリアル方式とは異なり、ラインヘッド方式では記録ヘッドの移動は行わずに、用紙の搬送のみが行われるため、記録速度の向上に有利である。

50

【0003】

一方、水性インクによるインクジェット記録の前に、前記水性インクと接触することで、前記水性インク中の顔料を凝集させる、多価金属塩を含有する処理液を用いることで、より高画質な画像を得ることが可能な技術が提案されている（特許文献2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2010-143147号公報

【特許文献2】特開2002-086707号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明者らは、記録速度の向上を図るためにラインヘッド方式を採用し、また、さらなる光学濃度の向上のために反応液を併用したインクジェット記録方法を検討した。その結果、ラインヘッド（1パス）で記録を行った場合、反応液とインクとの付与位置がずれることによって、高画質化の効果が得られないことが判明した。さらに、反応液を併用したことに伴い、画像品位の低下もみられた。

【0006】

したがって、本発明の目的は、ラインヘッドを用いて画像を記録する場合に、光学濃度が高く、高品位な画像を記録することが可能なインクジェット記録方法を提供することにある。また、本発明の別の目的は、上記インクジェット記録方法に用いることが可能なインクジェット記録装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記の目的は以下の本発明によって達成される。すなわち、本発明によれば、インクジェット方式のラインヘッドから顔料を凝集させる反応液を吐出して記録媒体に付与する工程と、インクジェット方式のラインヘッドから顔料を含有する水性インクを吐出して、前記反応液と接触させて前記記録媒体に画像を記録する工程と、を有するインクジェット記録方法であって、前記ラインヘッドの吐出口と前記記録媒体との間を加湿する工程を有し、前記顔料が、顔料粒子の表面にイオン性基が他の原子団を介して結合している自己分散顔料を含み、前記反応液は、25における比誘電率が27.0より大きい水溶性有機溶剤Aを含有し、前記比誘電率が27.0より大きい水溶性有機溶剤Aの含有量（質量%）が、前記反応液中の水溶性有機溶剤の合計の含有量（質量%）を基準として、40質量%以上であることを特徴とするインクジェット記録方法が提供される。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、ラインヘッドを用いて画像を記録する場合に、光学濃度が高く、かつ高品位な画像を記録することが可能なインクジェット記録方法を提供することができる。また、本発明によれば、上記インクジェット記録方法に用いることが可能なインクジェット記録装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】ラインヘッドを備えたインクジェット記録装置の一例の概略構成を示す模式的側面図である。

【図2】ヘッドカートリッジの吐出口面を示す斜視図である。

【図3】ヘッドカートリッジにおける一記録素子基板の吐出口付近の構造を示す部分破断斜視図である。

【図4】ラインヘッド及び加湿部を備えたインクジェット記録装置の一例の概略構成を示す模式図である。

【図5】インクをラインヘッドに供給する供給機構及び回復機構の一例を示す模式図であ

10

20

30

40

50

る。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下に、好ましい実施の形態を挙げて、さらに本発明を詳細に説明する。なお、本発明においては、化合物が塩である場合は、インク中では塩はイオンに解離して存在しているが、便宜上、「塩を含有する」と表現する。また、インクジェット用の水性インクのことを、単に「インク」と記載することがある。また、物性値は、特に断りのない限り、常温（25）における値とする。

【0011】

<インクジェット記録方法>

本発明のインクジェット記録方法は、インクジェット方式のラインヘッドから顔料を凝集させる反応液を吐出して記録媒体に付与する工程を有する。また、このインクジェット記録方法は、インクジェット方式のラインヘッドから顔料を含有する水性インクを吐出して、反応液と接触させて記録媒体に画像を記録する工程を有する。さらに、このインクジェット記録方法は、ラインヘッドの吐出口と記録媒体との間を加湿する工程を有する。本方法で使用するインクは、顔料として、顔料粒子の表面にイオン性基が他の原子団を介して結合している自己分散顔料を含有するものである。また、本方法で使用する反応液は、25における比誘電率が27.0より大きい水溶性有機溶剤Aを含有する。そして、反応液中の前記比誘電率が27.0より大きい水溶性有機溶剤Aの含有量（質量%）が、前記反応液中の水溶性有機溶剤の合計の含有量（質量%）を基準として、40質量%以上である。

【0012】

近年、記録媒体の搬送方向の幅（最大用紙幅）の全幅にわたってインクを吐出する吐出口（ノズル）が配置されたライン型の記録ヘッド（以下、「ラインヘッド」とも記す）を採用した記録装置が開発されている。ラインヘッドを用いる場合には次のような利点がある。すなわち、ラインヘッドでは、記録ヘッドを往復移動させる必要がなく、最大用紙幅に対応した数のノズルが存在する。したがって、記録媒体の単位領域が記録ヘッド直下を1回のみ通過する、すなわち「1パス」で画像を記録可能であり、記録に要する時間を短縮化することができる。また、高速で記録した場合であっても1ノズル当たりの吐出回数を減少させることができる。したがって、吐出周波数を低く抑えることができるため、記録ヘッドの温度上昇をシリアルヘッドに比して抑制することができる。

【0013】

本発明者らは、水性インク中の顔料を凝集させる反応液を採用することで、より高い画質を得ることが可能でありながら、ラインヘッド方式を用いたさらなる高速記録化について検討を行った。その結果、シリアルヘッド方式に比べて、ラインヘッド方式ではノズルの不使用時の待機時間が長く、間欠吐出安定性が低下し、吐出方向が曲がることで反応液とインクとの付与位置のずれが生じ、インクが反応液に接触しづらくなることがわかった。この現象はラインヘッドを備えたインクジェット記録装置のさらなる高速記録化に伴って特に顕著となる。

【0014】

ラインヘッド方式において、反応液を用いることによって、顔料を含有するインクで記録する画像の光学濃度を向上させるためには、反応液を記録媒体に正確に付与し、インクと確実に接触させて顔料を凝集させることが重要である。このため、加湿によって水分蒸発を抑制し、インクの間欠吐出安定性を良化させ、使用ノズルと不使用ノズルとのムラを抑制することで付与位置のずれを抑制すれば、反応液を用いることによる光学濃度の向上効果が十分に発揮されることがわかった。

【0015】

しかし、反応液とインクとの付与位置のずれを改善したにも関わらず、反応液を併用することによる画像品位の低下は改善されなかった。そこで、本発明者らが検討を行ったところ、25における比誘電率が27.0より大きい水溶性有機溶剤Aを、反応液中の水

10

20

30

40

50

溶性有機溶剤の合計の含有量を基準として、40質量%以上の割合で含有する反応液を用いることで画像品位が向上することがわかった。その理由は以下のように推測される。

【0016】

シリアルヘッドと比べると、ラインヘッドでは1つ当たりのノズルからの吐出頻度が高くなるので、ミストが多く発生する。このため、反応液のミストとインクが接触することによって、記録ヘッドと記録媒体との間の空間（いわゆる紙間）においても顔料の凝集が進行する。つまり、インクが記録媒体に付与された時点ですでに凝集が進行しているインク滴が存在する。一方、反応液のミストと接触せずに付与されたインク滴は、記録媒体に付与された時点から反応液との凝集を開始する。そのため、記録媒体においては、顔料の凝集状態が均一とならず、形成されるドット径も不均一化することで画像品位が低下する原因となる。比誘電率が大きい水溶性有機溶剤は、自己分散顔料のイオン性基のイオン解離状態を維持する能力が高いため、顔料の凝集を抑制する作用を有する。本発明者らの検討の結果、反応液に比誘電率が27.0より大きい水溶性有機溶剤Aを含有させることで、記録媒体上での凝集進行度の差を小さくすることができ、ドット径が均一化して画像品位の低下を抑制できることがわかった。

10

【0017】

ここで、画像品位の低下抑制のために比誘電率が大きい水溶性有機溶剤を用いると、顔料の凝集が抑制されて画像の光学濃度が低下する傾向にあることが考えられる。しかし、本発明者らの検討の結果、画像の光学濃度を高めるために必要な顔料の凝集は妨げられることがないということがわかった。その理由は以下のように推測される。

20

【0018】

インクジェット記録方法において、反応液が用いられるのは普通紙への記録を行う場合がほとんどである。インクジェット用のコート層が設けられている記録媒体と異なり、普通紙はコート層が設けられておらず、主にセルロースからできている。セルロースはヒドロキシ基を多く有するため吸湿性が高い。したがって、普通紙を高湿度環境下に置くと、予め記録媒体が水分を吸収した状態となる。

【0019】

ここで、水溶性有機溶剤は、その水溶性という性質から、水と混合すると短時間で均一な状態になりやすいという性質がある。この水溶性有機溶剤の性質から、吸湿状態の普通紙にインクを付与すると、セルロースが保持している水分と、インク中の水や水溶性有機溶剤とが短時間で均一な状態となり易い。そのため、インク中の水や水溶性有機溶剤も、セルロースのヒドロキシ基により保持されている水分と接触すると短時間でなじむ。一方、顔料は水に溶解しないので、記録媒体の表面やその近傍に定着する。吸湿状態の普通紙にインクを付与すると、インク中の水や水溶性有機溶剤と顔料粒子との固液分離が促進され、顔料の定着が促進される。加えて、比誘電率が大きい水溶性有機溶剤は水やヒドロキシ基との親和性が高いので、普通紙の繊維に浸透しやすい。そのため、比誘電率が27.0より大きい水溶性有機溶剤Aが反応液中に存在していても、光学濃度を高めるために必要な顔料の凝集が妨げられないと考えられる。

30

【0020】

また、インクの色材として、顔料粒子の表面にイオン性基が他の原子団を介して結合している自己分散顔料を用いた場合、その自己分散顔料が、記録媒体に含まれているカルシウムと強く反応することで、光学濃度が向上することも判明した。しかし、顔料粒子の表面にイオン性基が直接結合しているような自己分散顔料や樹脂分散顔料を色材として用い、上述したような反応液を併用しても反応性は乏しいため、ラインヘッド方式での高い光学濃度を有する画像を得ることが困難となる。

40

【0021】

以下、本発明の一実施形態のインクジェット記録方法に用いられるインク及び反応液を構成する各成分や、それらの物性などについて詳細に説明する。

【0022】

[インク]

50

(顔 料)

本発明のインクジェット記録方法に用いられるインクは、顔料粒子の表面にイオン性基が他の原子団を介して結合している自己分散顔料を含有する。インク中の前記自己分散顔料の含有量(質量%)は、インク全質量を基準として、1.00質量%以上10.00質量%以下であることが好ましい。顔料(顔料粒子)の種類としては、例えば、有機顔料や、カーボンブラックなどの無機顔料が挙げられ、インクジェット用のインクに使用可能なものであれば、いずれも用いることができる。なかでも、カーボンブラックを用いることが好ましい。また、調色などの目的のために染料などを併用してもよい。

【 0 0 2 3 】

イオン性基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、及びホスホン酸基などのアニオン性基が好ましい。光学濃度が高い画像を得られる観点から、前記自己分散顔料としては、前記イオン性基がホスホン酸基である自己分散顔料が好ましく、顔料粒子の表面にホスホン酸基と他の原子団とを含む官能基が結合している自己分散顔料が好ましい。さらには、前記官能基に2つのホスホン酸基が含まれていることが好ましい。つまり、2つのホスホン酸基が他の原子団を介して顔料粒子の表面に結合していることが好ましい。他の原子団は、顔料の粒子表面とイオン性基とのスペーサの機能を持つものであり、分子量が1,000以下であることが好ましい。他の原子団としては、炭素数1乃至6程度のアルキレン基;フェニレン基、ナフチレン基などのアリーレン基;エステル基;イミノ基;アミド基;スルホニル基;エーテル基などを挙げるができる。また、これらの基を組み合わせさせた基であってもよい。

10

20

【 0 0 2 4 】

アニオン性基のカウンターイオンとしては、アルカリ金属、アンモニウム、及び有機アンモニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。カウンターのイオンとして、ナトリウムイオン、カリウムイオン、及びアンモニウムイオンからなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

【 0 0 2 5 】

(塩)

インクには、アニオンと1価カチオンとが結合して構成される塩を含有させることができる。このような塩を含有するインクを使用することで、信頼性と画像特性とを高いレベルで両立することが可能である。インク中における塩の形態は、その一部が解離した状態、又は全てが解離した状態のいずれの形態であってもよい。塩の分子量によっても異なるが、インク中の塩の含有量(質量%)は、インク全質量を基準として、0.05質量%以上2.00質量%以下であることが好ましい。

30

40

【 0 0 2 6 】

アニオンとしては、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 HCOO^- 、 $(\text{COO}^-)_2$ 、 $\text{COOH}(\text{COO}^-)$ 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO}^-)_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}^-)_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)$ 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、及び H_2PO_4^- などが挙げられる。また、1価カチオンとしては、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、及び有機アンモニウムイオンなどが挙げられる。アルカリ金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、及びカリウムイオンなどが挙げられる。また、有機アンモニウムとしては、例えば、メチルアミン及びエチルアミンなどの炭素数1以上3以下のアルキルアミン類;モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、及びトリエタノールアミンなどの炭素数1以上4以下のアルカノールアミン類などが挙げられる。

【 0 0 2 7 】

アニオンと1価カチオンとが結合して構成される塩としては、例えば、 MCl 、 MBr 、 MI 、 MClO 、 MClO_2 、 MClO_3 、 MClO_4 、 MNO_2 、 MNO_3 、 M_2SO_4 、 M_2CO_3 、 MHCO_3 、 HCOOM 、 $(\text{COOM})_2$ 、 $\text{COOH}(\text{COOM})$ 、 CH_3COOM 、 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOM})_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOM}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOM})_2$ 、 M_3PO_4 、 M_2HPO_4 、及び MH_2PO_4 などが挙げられる。上記Mは、アルカリ金属イオン、アンモニウ

50

ムイオン、及び有機アンモニウムイオンからなる群から選ばれる少なくとも1種である。

【0028】

(水性媒体)

インクは、水性媒体として少なくとも水を含有する。水としては、脱イオン水(イオン交換水)を用いることが好ましい。インク中の水の含有量(質量%)は、インク全質量を基準として、40.00質量%以上95.00質量%以下であることが好ましい。また、インクには、水性媒体として、さらに水溶性有機溶剤を含有させることができる。水溶性有機溶剤としては、インクジェット用のインクに使用可能なものであれば、その種類は特に限定されない。また、複数種の水溶性有機溶剤を組み合わせることもできる。水溶性有機溶剤としては、例えば、1価乃至多価のアルコール、(ポリ)アルキレングリコール、グリコールエーテル、及び含窒素化合物類などが挙げられる。インク中の水溶性有機溶剤の含有量(質量%)は、インク全質量を基準として、3.00質量%以上50.00質量%以下であることが好ましい。

10

【0029】

(その他の成分)

インクには、上記成分の他に、界面活性剤、pH調整剤、防錆剤、防腐剤、防黴剤、酸化防止剤、還元防止剤、顔料凝集剤、及び蒸発促進剤などの種々の添加剤を含有させてもよい。

【0030】

(インクの物性)

インクの25における粘度は、1.0mPa・s以上5.0mPa・s以下であることが好ましく、1.0mPa・s以上3.0mPa・s以下であることがより好ましい。また、インクの25における静的表面張力が、28mN/m以上45mN/m以下であることが好ましい。また、インクの25におけるpHは、5以上9以下であることが好ましい。

20

【0031】

[反応液]

本発明のインクジェット記録方法では、インクジェット方式のラインヘッドから吐出させる反応液として、インク中の顔料を凝集させる反応液を用いる。反応液には、インク中の自己分散顔料を凝集させる成分として、従来公知の有機酸、多価金属イオン、及びカチオン性化合物などを含有させることができる。反応液及びインクの反応物が記録ヘッドの吐出口近傍に固着すると、正常な吐出が妨げられる。したがって、反応物の固着抑制の観点で、カチオン性化合物が好ましい。画像品位のさらなる向上のために、反応液はインクに先だって記録媒体に付与することが好ましい。

30

【0032】

有機酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、及び酪酸などのモノカルボン酸又はその塩；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、及びグルタル酸などのジカルボン酸又はその塩若しくはその水素塩；クエン酸などのトリカルボン酸又はその塩若しくはその水素塩；リンゴ酸及び酒石酸などのヒドロキシカルボン酸又はその塩などを挙げることができる。なかでも、炭素原子数3以下のアルキル鎖を有するカルボン酸が、水溶性が高いために好ましい。塩を形成するカチオンとしては、リチウム、ナトリウム、及びカリウムなどのアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、並びに有機アンモニウムイオンなどを挙げることができる。有機酸を用いる場合の反応液中の有機酸の含有量(質量%)は、反応液全質量を基準として、1.00質量%以上50.00質量%以下であることが好ましく、1.00質量%以上30.00質量%以下であることがより好ましい。

40

【0033】

多価金属イオンは、二価以上の金属イオンであれば好適に用いることができる。二価の金属イオンとしては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、及びラジウムなどのアルカリ土類金属のイオンを挙げることができる。また、三価以上の金属イオンとしては、アルミニウム、イットリウム、ジルコニウム、鉄、及びその他

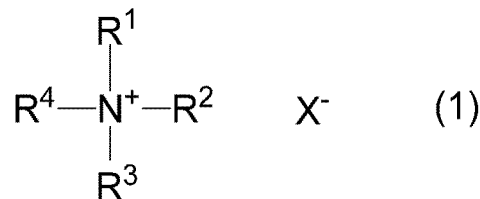
50

の遷移金属のイオンを挙げることができる。多価金属イオンは、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物；塩酸、硝酸、及び硫酸などの鉱酸の塩；スルホン酸基を有する有機酸の塩などの形態で用いられてもよく、解離して生じるイオンとして用いられてもよい。なかでも、反応液中で多価金属イオンを生じやすいことから、多価金属塩を用いることが好ましく、前記鉱酸の塩を用いることがより好ましく、その一例として、硝酸カルシウムを挙げることができる。多価金属塩を用いる場合の反応液中の多価金属塩の含有量（質量％）は、反応液全質量を基準として、0.10質量％以上20.00質量％以下が好ましく、0.50質量％以上15.00質量％以下がより好ましい。

【0034】

カチオン性化合物は、塩の形態で反応液中に含有させることができる。反応液中のカチオン性化合物は、記録媒体上で接触した水性インク中の顔料（例えば、マイナスに帯電している）を凝集させる作用を有する。カチオン性化合物としては、下記一般式（1）で表される第4級アルキルアンモニウム塩が好ましい。

【0035】



【0036】

一般式（1）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1以上3以下のアルキル基を表し、 R^4 は、炭素原子数8以上16以下のアルキル基を表す。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ のアルキル基は、置換基を有してもよく、直鎖でも分岐鎖でもよい。 X^- は、無機酸イオン、有機酸イオン、又は水酸化物イオンを表す。一般式（1）で表される第4級アルキルアンモニウム塩は、調製したものであっても、市販品であつてもよい。第4級アルキルアンモニウム塩の市販品としては、例えば、商品名「カチオーゲンES-OW」及び「カチオーゲンES-L」（いずれも第一工業製薬製）などを挙げることができる。カチオン性化合物を用いる場合の反応液中のカチオン性化合物の含有量（質量％）は、反応液全質量を基準として、0.10質量％以上20.00質量％以下が好ましく、0.50質量％以上15.00質量％以下がより好ましい。

【0037】

（水性媒体）

反応液には、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒である水性媒体を含有させることができる。反応液は、25における比誘電率が27.0より大きい水溶性有機溶剤Aを含有することを要する。さらに、反応液中の比誘電率が27.0より大きい水溶性有機溶剤Aの含有量（質量％）が、反応液中の水溶性有機溶剤の合計の含有量（質量％）を基準として、40質量％以上であることが必要である。比誘電率が28.0以上の水溶性有機溶剤を用いることがより好ましく、なかでもグリセリンを用いることがより好ましい。さらに、反応液中のグリセリンの含有量（質量％）は、反応液中の水溶性有機溶剤の合計の含有量（質量％）を基準として、40質量％以上であることが好ましい。なお、反応液中の水溶性有機溶剤の合計の含有量に占める比誘電率が27.0より大きい水溶性有機溶剤Aの割合を算出する際の分母となる水溶性有機溶剤には、後述するような添加剤及び先に述べた塩は含まないものとする。

【0038】

水及び水溶性有機溶剤の比誘電率は、誘電率計（例えば、商品名「BI-870」（BROOKHAVEN INSTRUMENTS CORPORATION製）など）を用いて測定することができる。本明細書において、水溶性有機溶剤の比誘電率は、25で測定した値である。後述する実施例では、前記誘電率計を用いて、水溶性有機溶剤の25における比誘電率を測定した。なお、25で固体の水溶性有機溶剤の比誘電率は、5

10

20

30

40

50

0 質量%水溶液の比誘電率を測定し、下記式(1)から算出した値とする。通常「水溶性有機溶剤」とは液体を指すものであるが、本明細書においては、25 (常温)で固体であるものも水溶性有機溶剤に含めることとする。

$$\epsilon_{sol} = 25 - 50\% \cdot \epsilon_{water} \cdot \dots \quad (1)$$

ϵ_{sol} : 25 で固体の水溶性有機溶剤の比誘電率

50% : 25 で固体の水溶性有機溶剤の50質量%水溶液の比誘電率

ϵ_{water} : 水の比誘電率

【0039】

ここで、25 で固体の水溶性有機溶剤の比誘電率を、50質量%水溶液の比誘電率から求める理由は次の通りである。25 で固体の水溶性有機溶剤のうち、水性の反応液の構成成分となり得るもののなかには、50質量%を超えるような高濃度の水溶液を調製することが困難なものがある。一方、10質量%以下であるような低濃度の水溶液では、水の比誘電率が支配的となり、当該水溶性有機溶剤の確からしい(実効的な)比誘電率の値を得ることができない。そこで、本発明者らが検討を行った結果、25 で固体の水溶性有機溶剤のうち、反応液に用いることが可能な殆どのもので測定対象の水溶液を調製することができ、かつ、求められる比誘電率も本発明の効果と整合することが判明した。このような理由から、50質量%水溶液を利用することとした。なお、25 で固体の水溶性有機溶剤であって、水への溶解度が低いために50質量%水溶液を調製できないものについては、飽和濃度の水溶液を利用し、上記 ϵ_{sol} を求める場合に準じて算出した比誘電率の値を便宜的に用いることとする。

10

20

【0040】

水性の反応液に汎用であり、25 で固体である水溶性有機溶剤としては、例えば、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、エチレン尿素、尿素、数平均分子量1,000のポリエチレングリコールなどを挙げることができる。

【0041】

水溶性有機溶剤の具体例としては、メチルアルコール(33.1)、エチルアルコール(23.8)、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール(18.3)、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、及びtert-ブチルアルコールなどの炭素数1乃至4の1価アルコール類；1,2-プロパジオール(28.8)、1,3-ブタンジオール(30.0)、1,4-ブタンジオール(31.1)、1,5-ペンタンジオール(27.0)、1,2-ヘキサジオール(14.8)、1,6-ヘキサジオール(7.1)、2-メチル-1,3-プロパジオール(28.3)、3-メチル-1,3-ブタンジオール(24.0)、2-エチル-1,3-ヘキサジオール(18.5)、及び3-メチル-1,5-ペンタンジオール(23.9)などの2価アルコール類；1,2,6-ヘキサントリオール(28.5)、グリセリン(42.3)、トリメチロールプロパン(33.7)、及びトリメチロールエタンなどの多価アルコール類；エチレングリコール(40.4)、ジエチレングリコール(31.7)、トリエチレングリコール(22.7)、テトラエチレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、及びチオジグリコールなどのアルキレングリコール類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、及びトリエチレングリコールモノブチルエーテル(9.8)などのグリコールエーテル類；数平均分子量200のポリエチレングリコール(18.9)、同600のポリエチレングリコール(11.4)、同1,000のポリエチレングリコール(4.6)、及びポリプロピレングリコールなどの数平均分子量200乃至1,000のポリアルキレングリコール類；2-ピロリドン(28.0)、N-メチル-2-ピロリドン(32.0)、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン(37.6)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルモルホリン、1-(ヒドロキシメチル)-5,5-ジメチルヒダントイン(23.7)、トリエタノールアミン(31.9)、 γ -ブチロラクトン(41.9)、尿素(110.3)、及びエチレン尿素(49.7)などの含窒素化合物類；並びにジメチルスルホキシド(48.9)、及びビス(2-ヒドロキシエチ

30

40

50

ルスルホン)などの含硫黄化合物類などを挙げることができる。なお、上記の水溶性有機溶剤の具体例における括弧内の数値は比誘電率を示す。反応液に含有させる水溶性有機溶剤としては、比誘電率が3.0以上であるもの、150.0以下であるもの、25における蒸気圧が水よりも低いものを用いることが好ましい。

【0042】

比誘電率が27.0より大きい(好ましくは28.0以上の)水溶性有機溶剤Aの具体例としては、上記の水溶性有機溶剤のうち、比誘電率が27.0より大きいものが挙げられる。特に好適なものとしては、括弧内に比誘電率を示すと、グリセリン(42.3)、トリメチロールプロパン(33.7)、1,2,6-ヘキサントリオール(28.5)、2-ピロリドン(28.0)、及びエチレン尿素(49.7)などを挙げることができる。これらの比誘電率が27.0より大きい水溶性有機溶剤Aは、1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

10

【0043】

反応液中の水の含有量(質量%)は、反応液全質量を基準として、40.00質量%以上95.00質量%以下であることが好ましい。反応液中の水溶性有機溶剤の合計の含有量(質量%)は、反応液全質量を基準として、1.00質量%以上50.00質量%以下であることが好ましい。反応液中の比誘電率が27.0より大きい水溶性有機溶剤Aの含有量(質量%)は、反応液全質量を基準として、0.40質量%以上50.00質量%以下であることが好ましい。

【0044】

(その他の成分)

反応液には、上記成分の他に、界面活性剤、pH調整剤、防錆剤、防腐剤、防黴剤、酸化防止剤、還元防止剤、顔料凝集剤、及び蒸発促進剤などの種々の添加剤を含有させてよい。

20

【0045】

(反応液の物性)

本発明においては、反応液の25における粘度は、1.0mPa・s以上5.0mPa・s以下、さらには1.0mPa・s以上3.0mPa・s以下であることが好ましい。また、反応液の25における静的表面張力が、28mN/m以上45mN/m以下であることが好ましい。また、反応液の25におけるpHは、5以上9以下であることが好ましい。

30

【0046】

[吐出工程]

本発明の一実施形態のインクジェット記録方法では、前述のインクを吐出するインクジェット方式のラインヘッドと、前述の反応液を吐出するインクジェット方式のラインヘッドとを備えるインクジェット記録装置を用いることができる。そのようなインクジェット記録装置を用いて、ラインヘッドからインク及び反応液を記録媒体に付与することができる。インク及び反応液をインクジェット方式のラインヘッドから吐出する方式としては、インクや反応液に熱エネルギー又は力学的エネルギーを付与する方法が挙げられる。本方法においては、インクや反応液に熱エネルギーを付与してインクジェット方式のラインヘッドからインクや反応液を吐出する方式を採用することが好ましい。本発明の一実施形態のインクジェット記録方法では、画像品位のさらなる向上のために、インク及び反応液の付与順序は、反応液をラインヘッドから記録媒体へ吐出した後、その記録媒体にインクをラインヘッドから吐出する順序を含むことが好ましい。

40

【0047】

[加湿工程]

本発明の一実施形態のインクジェット記録方法においては、画像を記録する際に、好ましくは画像を記録する以前に、ラインヘッドの吐出口と記録媒体との間を加湿する工程(以下、「加湿工程」とも記す)を行う。加湿工程では、記録媒体が吸水する程度に加湿を行うことが好ましく、その方法としては、例えば、ラインヘッドの吐出口と記録媒体との

50

間に加湿空気を供給する方法などを挙げることができる。本方法では、加湿工程を、ラインヘッドの吐出口と記録媒体との間に加湿空気を供給することで行い、ラインヘッドの吐出口と記録媒体との間を、温度35以下かつ絶対湿度0.013kg/kgDA以上の雰囲気とする条件で行うことが好ましい。ここで、前記絶対湿度は、質量絶対湿度のことであり、その単位kg/kgDAにより表されるように、乾き空気(Dry Air)の質量(kg)に対して、湿り空気中に含まれる水蒸気の質量(kg)を示す。なお、温度の下限は15以上であることが好ましい。これらの前提条件として、相対湿度が100%未満であることが好ましい。

【0048】

加湿工程は、画像を記録する以前に記録媒体が吸水した状態となればよいため、上述の方法に限定されるものではない。また、インクジェット記録方法は、さらに上述の加湿工程に加えて、画像を記録する以前に記録媒体が吸水した状態となるように、画像を記録する前に、記録媒体を加湿するプレ加湿工程を有してもよい。

10

【0049】

<インクジェット記録装置>

本発明のインクジェット記録装置は、顔料を凝集させる反応液を吐出して記録媒体に付与するインクジェット方式のラインヘッドと、顔料を含有する水性インクを吐出して反応液と接触させて記録媒体に付与するインクジェット方式のラインヘッドと、を備える。このインクジェット記録装置は、さらに、ラインヘッドの吐出口と記録媒体との間を加湿する加湿部を備える。ラインヘッドから吐出されるインクは、顔料として、顔料粒子の表面にイオン性基が他の原子団を介して結合している自己分散顔料を含有するものである。また、ラインヘッドから吐出される反応液は、25における比誘電率が27.0より大きい水溶性有機溶剤Aを含有するものである。反応液中の比誘電率が27.0より大きい水溶性有機溶剤Aの含有量(質量%)は、反応液中の水溶性有機溶剤の合計の含有量(質量%)を基準として、40質量%以上である。このインクジェット記録装置に用いられるインク及び反応液は、前述のインクジェット記録方法に用いられるインク及び反応液と同様のものを用いることができる。本発明のインクジェット記録装置は、前述のインクジェット記録方法に用いることができる。

20

【0050】

本発明の一実施形態のインクジェット記録装置は、前述のインク及び反応液、これらを収容するための各収容部、並びにラインヘッドから前述のインク及び反応液を吐出して記録媒体に画像を記録するための画像記録部などを備えることもできる。

30

【0051】

以下、図面を参照しつつ、本発明の一実施形態のインクジェット記録装置の詳細について説明する。なお、以下に挙げる図面は、本発明の実施形態のインクジェット記録装置の一例を表す図であり、本発明のインクジェット記録装置は、以下の記載によって限定されるものではない。

【0052】

図1は本発明を適用可能なラインヘッドを備えたインクジェット記録装置の概略構成を示す模式的側面図である。この記録装置は、記録媒体の搬送方向(同図中、矢印A方向)に沿って所定位置に配置された複数のラインヘッド(ヘッド群)101gよりインクを吐出して記録を行うインクジェットプリント方式を採用するものである。

40

【0053】

ヘッド群101gの各ラインヘッド(記録ヘッド101R、101Bk、101C、101M、及び101Yのそれぞれ)は、図中矢印A方向に搬送される記録媒体103の幅方向に1200dpiの密度で約14000個の吐出口が配列されている。

【0054】

記録媒体103は搬送モータにより駆動される一对のレジストローラ114の回転によってA方向に搬送され、一对のガイド板115により案内されて、その先端のレジ合わせが行われた後、搬送ベルト111によって搬送される。エンドレスベルトである搬送ベル

50

ト 1 1 1 は 2 個のローラ 1 1 2、1 1 3 によって保持されており、その上側部分の上下方向の変位は、プラテン 1 0 4 によって規制されている。ローラ 1 1 3 が回転駆動されることにより、記録媒体 1 0 3 が搬送される。なお、搬送ベルト 1 1 1 に対する記録媒体 1 0 3 の吸着は、静電吸着により行われる。ローラ 1 1 3 は不図示のモータなどの駆動源により記録媒体 1 0 3 を矢印 A 方向に回転駆動する。搬送ベルト 1 1 1 によって搬送される間にヘッド群 1 0 1 g によって記録が行われた記録媒体 1 0 3 は、ストッカ 1 1 6 へ排出される。

【 0 0 5 5 】

ヘッド群 1 0 1 g の各記録ヘッドは、反応液を吐出するヘッド 1 0 1 R、及びインクを吐出する各ヘッド 1 0 1 B k、1 0 1 C、1 0 1 M、1 0 1 Y が記録媒体 1 0 3 の搬送方向 A に沿って図示の通りに配置されている。図 1 に示すインクジェット記録装置では、インクを吐出するヘッドとして、ブラックインク用のヘッド 1 0 1 B k、シアンインク用のヘッド 1 0 1 C、マゼンタインク用のヘッド 1 0 1 M、イエローインク用のヘッド 1 0 1 Y が設けられている。そして、各記録ヘッドにより各色のインクを吐出することによってブラックのテキストや、フルカラーの写真画質の画像の記録が可能となる。

10

【 0 0 5 6 】

図 2 は図 1 に示すインクジェット記録装置に搭載可能な記録ヘッド群 1 0 1 g のうち、一つあたりのヘッドカートリッジ H の構成例を示している。図 2 に示すように、ヘッドカートリッジ H は、インク（又は反応液）を吐出するための記録素子基板 1 2 0 と、記録素子基板 1 2 0 に電力を供給及び制御信号を伝達するためのフレキシブルケーブル 1 3 0 を備える。図 2 中の矢印はインク（又は反応液）の吐出方向を示している。

20

【 0 0 5 7 】

図 3 は、図 2 に示すヘッドカートリッジ H における一記録素子基板 1 2 0 の吐出口付近の構造を示している。図 3 に示すように、記録素子基板 1 2 0 は、基板 1 2 3 と、吐出口 1 2 2 や吐出口 1 2 2 へのインク（又は反応液）の流路を形成する流路壁 1 2 6 が設けられた流路形成部材とを備える。この流路形成部材は、吐出口プレート 1 2 5 及び樹脂被膜層 1 2 7 で構成されている。基板 1 2 3 には、インク（反応液）を加熱するためのヒータ 1 2 1 及びサブヒータ（不図示）と、インク収容部（反応液収容部）から供給されるインク（反応液）を供給するための供給口 1 2 4 と、ヘッドの温度を検出する温度センサ 1 2 8 が設けられている。

30

【 0 0 5 8 】

本実施形態で用いる温度センサ 1 2 8 はダイオードであり、温度に応じて順方向電圧が変化する性質を利用している。インクの温度を直接検出することは困難であるため、一般には、記録ヘッド基板の温度を検出し、これを記録ヘッドの温度として用いている。記録ヘッドの温度を検出するための構成としては、ダイオードセンサ以外に、例えば金属薄膜センサなど、ダイオード以外の温度検出手段を用いてもよい。また、キャリッジ基板にはサーミスタが取り付けられており、環境温度を読み取ることができる。

【 0 0 5 9 】

インク（又は反応液）は供給口 1 2 4 から吐出口 1 2 2 まで流路中に充填される。インク（又は反応液）を吐出する際には、ヒータ 1 2 1 でインク（又は反応液）を加熱し、インク（又は反応液）中に膜沸騰を発生させて、生成した気泡の生成圧力によって吐出口 1 2 2 付近のインク（又は反応液）を飛翔させる。

40

【 0 0 6 0 】

次に、上述のインクジェット記録方法における加湿工程に用いることが可能な加湿部の構成について説明する。図 4 は、ラインヘッド、及び加湿部を備えたインクジェット記録装置の画像記録部 1 の一例の概略構成を示す模式図である。

【 0 0 6 1 】

図 4 に示すインクジェット記録装置は、画像記録部 1 において、上述の図 1 に示すヘッド群 1 0 1 g の各記録ヘッドのように、反応液及びインクのそれぞれに対応した複数のラインヘッド（記録ヘッド） 1 0 1 を備える。また、このインクジェット記録装置は、画像

50

記録部 1 において、ラインヘッド 1 0 1 の吐出口と記録媒体 1 0 3 との間を加湿する加湿部 1 0 2 を備えている。この加湿部 1 0 2 は、ラインヘッド 1 0 1 の吐出口と記録媒体 1 0 3 との間（いわゆる紙間）に加湿空気を供給する。この加湿空気はラインヘッド 1 0 1 の吐出口と記録媒体 1 0 3 との間だけでなく、筐体 1 b 中の略閉空間の全体に行き渡るように供給され、この空間の全体に渡って加湿空気により温度と湿度が所望の雰囲気となるように調整されていてもよい。また、ラインヘッド 1 0 1 の搬送方向における上流側には、記録媒体 1 0 3 がラインヘッド 1 0 1 を含む画像形成位置に進入する以前にその記録媒体 1 0 3 を加湿するプレ加湿部（不図示）を設けてもよい。

【 0 0 6 2 】

なお、インクジェット記録装置が設置される周囲の環境によっては、上述の加湿工程により設定されるような温湿度の条件になる場合もある。しかし、外部環境の温湿度は常に変動しているため、定常的に所望の温湿度の条件を満たしているとは限らない。したがって、本発明で設定するような温湿度の条件にするために加湿工程を行うことは、本発明の効果を安定して得るうえで有効であることに変わりはない。

10

【 0 0 6 3 】

本発明の一実施形態のインクジェット記録装置は、さらに、インクや反応液をラインヘッドに供給する供給機構を備えていてもよい。図 5 は、インク又は反応液をラインヘッドに供給する供給機構及び回復機構の一例を示す模式図である。図 5 に示すように、インク又は反応液は、サブタンク T 2 に貯蔵されており、ポンプ P 1 によって、サブタンク T 2 から供給路を経てラインヘッド H 1 0 0 0 へと供給される。ラインヘッド H 1 0 0 0 から溢れたインク又は反応液はサブタンク T 2 へと戻される。バルブ V 1 は、回復動作時に液室を加圧又は開放する切り替えのために設けられている。加圧回復時はバルブ V 1 を閉じ、ポンプ P 1 で加圧することによって流路及びノズル内の泡の一部が除去される。サブタンク T 2 内のインク又は反応液の液面は、ラインヘッド H 1 0 0 0 の吐出口面 H 1 0 0 1 との水頭差を一定の範囲で保持するように構成されており、ラインヘッド H 1 0 0 0 の吐出口面 H 1 0 0 1 の負圧を適正な範囲で維持する。サブタンク T 2 内のインク又は反応液が不足した場合は、ポンプ P 2 により、メインタンク T 1 からサブタンク T 2 へとインク又は反応液が送られる。

20

【 0 0 6 4 】

ノズル H 1 0 0 内のインク又は反応液を加圧して流動させるには、バルブ V 1 を閉じ、バルブ V 2 を開いた状態としてポンプ P 1 で加圧する。これにより、ラインヘッド H 1 0 0 0 のノズル H 1 0 0 から増粘したインク又は反応液が排出される。一方、ノズル H 1 0 0 内のインク又は反応液を吸引して流動させるには、バルブ V 1 を閉じ、バルブ V 2 を開いた状態で吐出口面 H 1 0 0 1 にキャップ C 1 0 を密着させ、ポンプ P 3 で吸引する。これにより、ラインヘッド H 1 0 0 0 のノズル H 1 0 0 から増粘したインク又は反応液（廃インク又は廃反応液 7 5 ）が排出される。

30

【 0 0 6 5 】

本発明の一実施形態のインクジェット記録装置は、各ラインヘッドやキャップを図 5 中の上下方向に移動させる機構（移動機構）を備えていてもよい。記録を行わないときは、移動機構で各ラインヘッドを図 5 中の上方に移動させ、キャップ C 1 0 を対応するラインヘッドの下側にスライドさせた後、各ラインヘッドを下降させることにより、ラインヘッドの吐出口をキャッピングすることができる。このキャッピングにより、記録ヘッドの各吐出口近傍におけるインク又は反応液中の溶剤の蒸発を防止することができる。また、一実施形態のインクジェット記録装置は、ラインヘッドの吐出口面に残ったインクなどの付着物をワイピング部材で拭き取る払拭機構を備えていてもよい。この払拭機構によるワイピングでラインヘッドの吐出口面の状態を回復することができる。

40

【 実施例 】

【 0 0 6 6 】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、下記の実施例によって何ら限定されるものではない。なお、成分量に

50

関して「部」及び「%」と記載しているものは特に断らない限り質量基準である。

【0067】

< 顔料分散液の調製 >

(顔料分散液 1)

5.5 g の水に 5 g の濃塩酸を溶かした溶液に、5 に冷却した状態で 1.6 g の 4 - アミノフタル酸 (処理剤) を加えた。次に、この溶液の入った容器をアイスバスに入れて液を攪拌することにより溶液を常に 10 以下に保ち、これに 5 の水 9 g に 2.2 g の亜硝酸ナトリウムを溶かした溶液を加えた。この溶液をさらに 15 分間攪拌後、6 g のカーボンブラック (比表面積 $220 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、DBP 吸油量 $105 \text{ mL} / 100 \text{ g}$ のもの) を攪拌下に加えた。その後、さらに 15 分間攪拌した。得られたスラリーをろ紙 (商品名「標準用濾紙 No. 2」、アドバンテック製) でろ過し、粒子を十分に水冷し、110 のオーブンで乾燥させた。その後、水を加えて顔料の含有量が 30.0 % となるようにして、分散液を得た。さらに、イオン交換法によりナトリウムイオンをカリウムイオンに置換した。このようにして、顔料粒子の表面に、カウンターイオンがカリウムイオンであるフタル酸基が結合している自己分散顔料が水中に分散された状態の顔料分散液 1 を得た。顔料分散液 1 中の顔料の含有量は 30.0 % であった。

10

【0068】

(顔料分散液 2)

アレンドロン酸ナトリウムを用いて、(4 - (4 - アミノベンゼンスルホニルアミノ) - 1 - ヒドロキシブタン - 1, 1 - ジイル) ビスホスホン酸ナトリウムを合成した。この際、アレンドロン酸ナトリウムには、(4 - アミノ - 1 - ヒドロキシブタン - 1, 1 - ジイル) ビスホスホン酸の一ナトリウム塩 (Z e n t i v a 製) を用いた。500 mL のビーカーを用いて、34 g (104 mmol) のアレンドロン酸塩を 150 mL の純水中に加え、濃水酸化ナトリウム水溶液を用いて液体の pH を 11 に調整して溶解させた。これに、100 mL のテトラヒドロフラン中に溶解させた 25 g (110 mmol) のニトロフェニルスルホニルクロライドを滴下した。この際、水酸化ナトリウム水溶液をさらに加えて、液体の pH を 10 ~ 11 に保った。滴下が終わった後、この液体を室温でさらに 2 時間攪拌した。その後、真空中でテトラヒドロフランを蒸発させ、この液体の pH を 4 になるように調整し、固体を析出させた。4 にて一晩冷却した後、この固体をろ過して、純水で洗浄、乾燥させることで、(4 - (4 - アミノベンゼンスルホニルアミノ) - 1 - ヒドロキシブタン - 1, 1 - ジイル) ビスホスホン酸ナトリウムを得た。

20

30

【0069】

20 g のカーボンブラック、7 mmol の上記で得た (4 - (4 - アミノベンゼンスルホニルアミノ) - 1 - ヒドロキシブタン - 1, 1 - ジイル) ビスホスホン酸ナトリウム (処理剤)、20 mmol の硝酸、及び 200 mL の純水を混合した。この際、カーボンブラックには、比表面積 $220 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、DBP 吸油量 $105 \text{ mL} / 100 \text{ g}$ のものを用い、シルヴァーソン混合機で、室温で 6,000 rpm で混合した。30 分後、この混合物に少量の水に溶解させた 20 mmol の亜硝酸ナトリウムをゆっくり添加した。この混合によって混合物の温度は 60 に達し、この状態で 1 時間反応させた。その後、水酸化ナトリウム水溶液を用いて、混合物の pH を 10 に調整した。30 分後、20 mL の純水を加え、スペクトラムメンブランを用いてダイアフィルトレーションし、その後、イオン交換法によりナトリウムイオンをカリウムイオンに置換して、顔料の含有量が 10.0 % となるようにして、分散液を得た。このようにして、顔料粒子の表面に、カウンターイオンがカリウムイオンである (4 - (4 - アミノベンゼンスルホニルアミノ) - 1 - ヒドロキシブタン - 1, 1 - ジイル) ビスホスホン酸基が結合している自己分散顔料が水中に分散された状態の顔料分散液 2 を得た。

40

【0070】

(顔料分散液 3)

5.5 g の水に 5 g の濃塩酸を溶かした溶液に、5 に冷却した状態で 1.55 g の p - アミノ安息香酸 (処理剤) を加えた。次に、この溶液の入った容器をアイスバスに入れ

50

て液を攪拌することにより溶液を常に10以下に保ち、これに5の水9gに2.2gの亜硝酸カリウムを溶かした溶液を加えた。この溶液をさらに15分間攪拌後、6gのカーボンブラック(比表面積 $220\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $105\text{ mL}/100\text{ g}$ のもの)を攪拌下に加えた。その後、さらに15分間攪拌した。得られたスラリーをろ紙(商品名「標準用濾紙No.2」、アドバンテック製)でろ過し、粒子を十分に水冷し、110のオーブンで乾燥させた。その後、水を加えて顔料の含有量が10.0%となるようにして、分散液を得た。このようにして、顔料粒子の表面に、カウンターイオンがカリウムイオンである安息香酸基が結合している自己分散顔料が水中に分散された状態の顔料分散液3を得た。顔料分散液3中の顔料の含有量は10.0%であった。

【0071】

10

(顔料分散液4)

5.5gの水に5gの濃塩酸を溶かした溶液に、5に冷却した状態で1.95gのスルファニル酸(処理剤)を加えた。次に、この溶液の入った容器をアイスバスに入れて液を攪拌することにより溶液を常に10以下に保ち、これに5の水9gに2.2gの亜硝酸カリウムを溶かした溶液を加えた。この溶液をさらに15分間攪拌後、6gのカーボンブラック(比表面積 $220\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $105\text{ mL}/100\text{ g}$ のもの)を攪拌下に加えた。その後、さらに15分間攪拌した。得られたスラリーをろ紙(商品名「標準用濾紙No.2」、アドバンテック製)でろ過し、粒子を十分に水冷し、110のオーブンで乾燥させた。その後、水を加えて顔料の含有量が10.0%となるようにして、分散液を得た。このようにして、顔料粒子の表面に、カウンターイオンがカリウムイオンであるベンゼンスルホン酸基が結合している自己分散顔料が水中に分散された状態の顔料分散液4を得た。顔料分散液4中の顔料の含有量は10.0%であった。

20

【0072】

(顔料分散液5)

500.0gのイオン交換水、及び15.0gのカーボンブラックを混合し、15,000rpmで30分間攪拌して、顔料を予備湿潤させた。ここに4.485gのイオン交換水を加え、高圧ホモジナイザーで分散させて、分散液を得た。得られた分散液を高圧容器に移し、圧力3.0MPaで加圧した後、オゾン濃度が100ppmであるオゾン水を導入することによって顔料のオゾン酸化処理を行い、顔料分散液を得た。水酸化カリウムを用いて前記顔料分散液のpHを10.0に調整した後、顔料固形分の含有量を調整して、顔料粒子の表面に-COOK基が結合した自己分散カーボンブラックが分散された顔料分散液5を得た。顔料分散液5の顔料の含有量は30.0%であった。

30

【0073】

(顔料分散液6)

スチレン/アクリル酸共重合体(組成(質量)比26:74)を中和当量1となる水酸化ナトリウムを用いてイオン交換水に溶解させ、樹脂の含有量が20.0%である樹脂分散剤の水溶液を調製した。この共重合体の重量平均分子量は10,000であり、酸価は200mgKOH/gである。カーボンブラック(比表面積 $220\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $150\text{ mL}/100\text{ g}$ のもの)15.0部、樹脂分散剤の水溶液30.0部、水55.0部の混合物を、サンドグラインダーに入れ、1時間分散処理を行った。その後、遠心分離処理を行って粗大粒子を除去し、ポアサイズ $3.0\text{ }\mu\text{m}$ のマイクロフィルター(富士フィルム製)にて加圧ろ過を行い、適量のイオン交換水を加えて、顔料分散液6を得た。顔料分散液6中の顔料の含有量は15.0%、樹脂の含有量は6.0%であった。

40

【0074】

(顔料分散液7)

C.I.ピグメントブルー15:4の粒子表面に、ベンゼン環を介してスルホン酸が結合している自己分散顔料を含有する顔料分散液(商品名「CAB-O-JET250C」、キャボット製)を顔料分散液7として用いた。顔料分散液7中の顔料の含有量は15.0%であった。

【0075】

50

(顔料分散液 8)

C.I.ピグメントレッド122の粒子表面に、ベンゼン環を介してスルホン酸基が結合している自己分散顔料を含む顔料分散液(商品名「CAB-O-JET265M」、キャボット製)を顔料分散液8として用いた。顔料分散液8中の顔料の含有量は15.0%であった。

【0076】

(顔料分散液 9)

C.I.ピグメントイエロー74の粒子表面に、ベンゼン環を介してスルホン酸基が結合している自己分散顔料を含む顔料分散液(商品名「CAB-O-JET270Y」、キャボット製)を顔料分散液9として用いた。顔料分散液9中の顔料の含有量は15.0%であった。

10

【0077】

(顔料分散液 10)

C.I.ピグメントブルー15:4の粒子表面に、原子団を介して2つのホスホン酸基が結合している自己分散顔料を含む顔料分散液(商品名「CAB-O-JET450C」、キャボット製)を顔料分散液10として用いた。顔料分散液10中の顔料の含有量は15.0%であった。

【0078】

(顔料分散液 11)

C.I.ピグメントレッド122の粒子表面に、原子団を介して2つのホスホン酸基が結合している自己分散顔料を含む顔料分散液(商品名「CAB-O-JET465M」、キャボット製)を顔料分散液11として用いた。顔料分散液11中の顔料の含有量は15.0%であった。

20

【0079】

(顔料分散液 12)

C.I.ピグメントイエロー74の粒子表面に、原子団を介して2つのホスホン酸基が結合している自己分散顔料を含む顔料分散液(商品名「CAB-O-JET470Y」、キャボット製)を顔料分散液12として用いた。顔料分散液12中の顔料の含有量は15.0%であった。

【0080】

30

<インクの調製>

表1の上段に示す各成分(単位:%)を混合し、十分に攪拌した後、ポアサイズが2.5 μ mであるポリプロピレンフィルター(ボール製)にて加圧ろ過を行って、各インクを調製した。なお、表1中のサーフィノール465は、エアプロダクツ製のアセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物であり、エチレンオキサイド基の付加モル数が10の界面活性剤である。

【0081】

表1-1:インクの組成

	インク					
	1	2	3	4	5	6
顔料分散液1	13.33					
顔料分散液2		40.00				
顔料分散液3			40.00			
顔料分散液4				40.00		
顔料分散液5						
顔料分散液6						
顔料分散液7					26.67	
顔料分散液8						26.67
顔料分散液9						
顔料分散液10						
顔料分散液11						
顔料分散液12						
グリセリン	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
2-ピロリドン	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
トリエチレングリコール	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
1,5-ペンタンジオール	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
サーフィノール465	0.20	0.22	0.22	0.20	0.25	0.25
イオン交換水	64.47	37.78	37.78	37.80	51.08	51.08
顔料の含有量(%)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0

10

20

【 0 0 8 2 】

表1-2: インクの組成

	インク					
	7	8	9	10	11	12
顔料分散液1						
顔料分散液2						
顔料分散液3						
顔料分散液4						
顔料分散液5						13.33
顔料分散液6					26.67	
顔料分散液7						
顔料分散液8						
顔料分散液9	26.67					
顔料分散液10		26.67				
顔料分散液11			26.67			
顔料分散液12				26.67		
グリセリン	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
2-ピロリドン	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
トリエチレングリコール	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
1,5-ペンタンジオール	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
サーフィノール465	0.25	0.25	0.25	0.25	0.30	0.25
イオン交換水	51.08	51.08	51.08	51.08	51.03	64.42
顔料の含有量(%)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0

10

20

30

【 0 0 8 3 】

< 反応液の調製 >

表 2 に示す各成分 (単位 : %) を混合し、十分に攪拌した後、ポアサイズが $4.5 \mu\text{m}$ であるポリプロピレンフィルター (ポール製) にて加圧ろ過を行って、各反応液を調製した。なお、表 2 中のカチオーゲン ES - OW は、第一工業製薬製の第 4 級アンモニウム塩 (オクチルジメチルエチルアンモニウムエチルサルフェート) である。サーフィノール 465 は、エアプロダクツ製のアセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物であり、エチレンオキサイド基の付加モル数が 10 の界面活性剤である。また、表 2 中の水溶性有機溶剤には、括弧書で比誘電率を付した。表 2 の下段には、比誘電率が 27.0 より大きい水溶性有機溶剤 A の含有量 A (%)、グリセリンの含有量 B (%)、水溶性有機溶剤の合計の含有量 C (%)、 $(A / C) \times 100$ の値 (%)、及び $(B / C) \times 100$ の値 (%) を示した。

【 0 0 8 4 】

表2-1:反応液の組成

	反応液					
	1	2	3	4	5	6
カチオーゲンES-OW	5.00					
硝酸カルシウム		5.00		5.00	5.00	5.00
マロン酸			5.00			
グリセリン (42.3)	12.00	12.00	12.00			8.00
エチレン尿素 (49.7)				12.00		
2-ピロリドン (28.0)					12.00	4.00
1,5-ペンタンジオール (27.0)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
トリエチレングリコール (22.7)	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
サーフィノール465	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
イオン交換水	73.00	73.00	73.00	73.00	73.00	73.00
水溶性有機溶剤Aの含有量A (%)	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
グリセリンの含有量B (%)	12.00	12.00	12.00	0.00	0.00	8.00
水溶性有機溶剤の合計の含有量C (%)	21.00	21.00	21.00	21.00	21.00	21.00
(A/C)×100の値 (%)	57	57	57	57	57	57
(B/C)×100の値 (%)	57	57	57	0	0	38

10

20

【 0 0 8 5 】

表2-2:反応液の組成

	反応液					
	7	8	9	10	11	12
カチオーゲンES-OW				5.00	5.00	5.00
硝酸カルシウム	5.00	5.00	5.00			
マロン酸						
グリセリン (42.3)	8.50	8.50	21.00	8.00	8.00	12.00
エチレン尿素 (49.7)						
2-ピロリドン (28.0)		3.50		4.00		
1,5-ペンタンジオール (27.0)	3.00	2.00		2.00	3.00	2.00
トリエチレングリコール (22.7)	9.50	7.00		7.00	10.00	7.00
サーフィノール465	1.00	1.00		1.00	1.00	1.00
イオン交換水	73.00	73.00	74.00	73.00	73.00	73.00
水溶性有機溶剤Aの含有量A (%)	8.50	12.00	21.00	12.00	8.00	12.00
グリセリンの含有量B (%)	8.50	8.50	21.00	8.00	8.00	12.00
水溶性有機溶剤の合計の含有量C (%)	21.00	21.00	21.00	21.00	21.00	21.00
(A/C)×100の値 (%)	40	57	100	57	38	57
(B/C)×100の値 (%)	40	40	100	38	38	57

30

40

【 0 0 8 6 】

< 評価 >

本実施例では、1/600インチ×1/600インチを1ピクセルと定義し、1ピクセルに20ngのインクを付与する条件で記録した画像を記録デューティが100%であると定義する。画像の記録には、上記の調製した各インク及び反応液、図1～4を用いて説

50

明した前述のラインヘッド、並びに図4を用いて説明した前述の加湿部を備えたインクジェット記録装置を用いた。そして、加湿工程を行う場合は、加湿空気の供給により、ラインヘッドの吐出口と記録媒体との間（紙間）の雰囲気、温度35℃、絶対湿度0.015kg/kgDAの加湿空気の条件となるようにした。各例における評価条件として、使用したインク及び反応液の各番号、並びに加湿工程の有無を後記表3に示す。なお、比較例4では、記録装置に反応液をセットせず、反応液を用いずに試験を行い、比較例5では加湿工程を実行せずに試験を行った。

【0087】

（光学濃度）

表3に示すインク及び反応液を用いて、以下の3種の記録媒体（普通紙）に、インクの付与領域に対応する位置に反応液を付与した後に、インクの記録デューティが100%である2cm×2cmのサイズのベタ画像を記録した。

- ・商品名「BUSINESS MULTIPURPOSE 4200」（ゼロックス製）
- ・商品名「IQ Premium」（mondi製）
- ・商品名「Bright White Inkjet Paper」（ヒューレッドパカード製）

記録の1日後にベタ画像の光学濃度を測定して、3種の記録媒体における光学濃度の平均値から、以下の基準にしたがって光学濃度を評価した。顔料種がカーボンブラックであるブラック画像の光学濃度の測定には、反射濃度計（商品名「マクベスRD-918」、マクベス製）を用いた。また、顔料種が有機顔料であるカラー画像の光学濃度の測定には、分光光度計（商品名「Spectrolino」、Gretag Macbeth製）を用いた。光学濃度の測定は、光源：D50、視野：2°の条件で行った。なお、カラー画像の場合には、括弧内の評価基準で評価した。本実施例における光学濃度の評価では、以下に示す評価基準で、「A」及び「B」を許容できるレベルとし、「C」及び「D」を許容できないレベルとした。評価結果を表3に示す。

A：光学濃度の平均値が、1.45以上（0.95以上）であった。

B：光学濃度の平均値が、1.40以上1.45未満（0.90以上0.95未満）であった。

C：光学濃度の平均値が、1.30以上1.40未満（0.80以上0.90未満）であった。

D：光学濃度の平均値が、1.20以上1.30未満（0.70以上0.80未満）であった。

【0088】

（画像品位）

表3に示すインク及び反応液を用いて、記録媒体（普通紙、商品名「PB PAPER」、キヤノン製）に、インクの付与領域に対応する位置に反応液を付与した後に、36ポイントの文字、及び罫線を記録した。文字及び罫線のエッジを目視で確認して、以下の基準にしたがって画像品位を評価した。本実施例における画像品位の評価では、以下に示す評価基準で、「A」及び「B」を許容できるレベルとし、「C」を許容できないレベルとした。評価結果を表3に示す。

A：文字及び罫線のいずれもエッジがシャープであった。

B：文字のエッジに若干の乱れがあったが、罫線のエッジはシャープであった。

C：文字のエッジに乱れがあった。

【0089】

（反応液信頼性）

表3に示すインク及び反応液を用いて、ノズルチェックパターン記録を行い、記録媒体（普通紙、商品名「PB PAPER」、キヤノン製）にノズルチェックパターンを記録した。その後、ラインヘッドを記録装置から取り外し、温度30℃、湿度10%RHの環境において、5日間放置した。放置後、ラインヘッドを記録装置に取り付け、再度、ノズルチェックパターンの記録を行い、ノズルチェックパターンを目視で確認した。

A：放置前後でのノズルチェックパターンに変化がなかった。

B：放置後のノズルチェックパターンにおいて吐出の乱れがあった。

【 0 0 9 0 】

表3:評価条件、評価結果

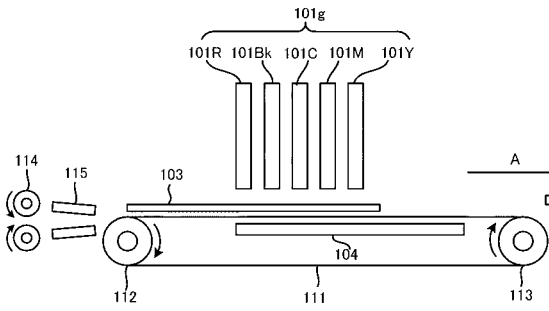
		評価条件			評価結果		
		インク	反応液	加湿工程	光学濃度	画像品位	反応液の信頼性
実施例	1	1	1	有	B	A	A
	2	1	2	有	B	A	B
	3	1	3	有	B	A	B
	4	1	4	有	B	B	B
	5	1	5	有	B	B	B
	6	1	6	有	B	B	B
	7	1	7	有	B	A	B
	8	1	8	有	B	A	B
	9	1	9	有	B	A	B
	10	2	2	有	A	A	B
	11	2	10	有	A	B	A
	12	2	1	有	A	A	A
	13	3	1	有	B	A	A
	14	4	1	有	B	A	A
	15	5	1	有	B	A	A
	16	6	1	有	B	A	A
	17	7	1	有	B	A	A
	18	8	1	有	A	A	A
	19	9	1	有	A	A	A
	20	10	1	有	A	A	A
比較例	1	11	1	有	D	A	A
	2	12	1	有	D	A	A
	3	2	11	有	B	C	B
	4	2	-	有	C	A	-
	5	2	12	無	C	B	A

10

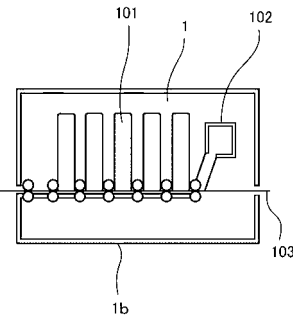
20

30

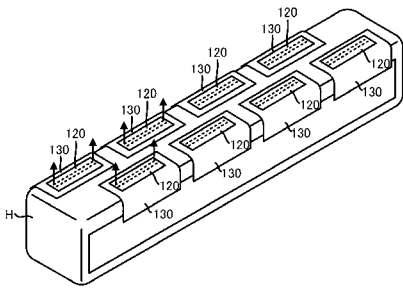
【 図 1 】



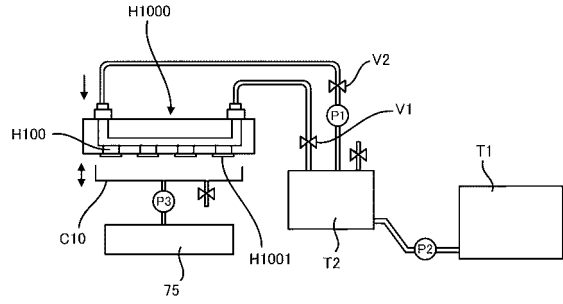
【 図 4 】



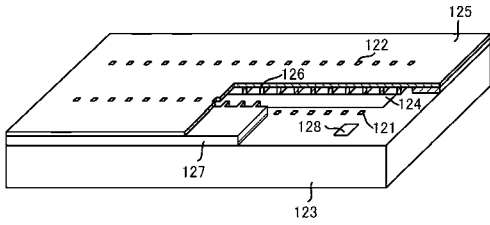
【 図 2 】



【 図 5 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)
	B 4 1 J	2/01	2 0 9
	B 4 1 M	5/00	E
	C 0 9 D	11/54	

(72)発明者 永井 莊一
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 山下 乙女
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 山下 知洋
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 齋藤 貴史
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

Fターム(参考) 2C056 EA06 EB07 EB30 EC12 EC21 EC29 EC30 EE17 FA02 FA13
FC01 HA07 HA08 HA15 HA22 HA29 HA42 JA13 JC13 KA01
KB04 KB08 KB16 KB37
2H186 AA01 AB01 AB03 AB08 AB27 AB54 AB55 AB56 AB57 AB60
AB62 BA10 DA14 FA08 FA14 FB11 FB16 FB17 FB25 FB29
FB30 FB31 FB50 FB55 FB58
4J039 BC33 BC56 BE01 BE12 CA03 CA06 EA42 EA46 GA24