(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3825891号
(P3825891)
(45)発行日　平成18年9月27日(2006.9.27)　(24)登録日　平成18年7月7日(2006.7.7)

(51)Int.Cl.		F I		
B41M 5/00	(2006.01)	B41M	5/00	A
B41J 2/01	(2006.01)	B41M	5/00	E
C09D 11/00	(2006.01)	B41J	3/04	101Y
		C09D	11/00	

請求項の数 13　(全 21 頁)

(21)出願番号　特願平9-219737
(22)出願日　平成9年8月1日(1997.8.1)
(65)公開番号　特開平10-95107
(43)公開日　平成10年4月14日(1998.4.14)
審査請求日　平成14年11月26日(2002.11.26)
(31)優先権主張番号　特願平8-219122
(32)優先日　平成8年8月2日(1996.8.2)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

前置審査

(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　100098707
弁理士　近藤　利英子
(74)代理人　100077698
弁理士　吉田　勝広
(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　滝沢　吉久
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

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

着色インク及び該着色インク中の色材を凝集させる液体組成物を各々１ドットあたりの吐出体積が２～２５ｐｌ（ピコリットル）である記録ヘッドを用いて吐出せしめ、被記録媒体上で着色インク及び液体組成物を混合させるインクジェット記録方法において、上記液体組成物が、重量平均分子量４００～１，４００の範囲にあるカチオン性水溶性ポリマーを２～６重量％含有し、更に、トリエチレングリコールモノブチルエーテル或いはジエチレングリコールモノブチルエーテルを０．５～３．０重量％含有し、且つ、炭素数８以上のアルキル基を有する第４級アミンである塩化ベンザルコニウムを含有していることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項２】

カチオン性水溶性ポリマーが、ポリアリルアミンである請求項１に記載のインクジェット記録方法。

【請求項３】

液体組成物が、更にグリセリンを含有する請求項１又は２に記載のインクジェット記録方法。

【請求項４】

液体組成物のｐＨが、３～１１の範囲である請求項１～３の何れか１項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項５】

液体組成物が、水性である請求項１～４の何れか１項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項６】

着色インクが、水性インクである請求項１～５の何れか１項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項７】

着色インクが、イエローインク、マゼンタインク、シアンインク及びブラックインクの中から選ばれる複数のインクを併用する請求項１～６の何れか１項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項８】

着色インクが、アニオン性基を有する染料を含む水性インクである請求項１～７の何れか１項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項９】

着色インクが、アニオン性化合物と顔料とを含む水性インクである請求項１～８の何れか１項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項１０】

液体組成物の吐出を着色インクの吐出に先立って行う請求項１～９の何れか１項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項１１】

液体組成物の吐出を着色インクの吐出の後に行う請求項１～１０の何れか１項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項１２】

着色インクの吐出、液体組成物の吐出、更に着色インクの吐出を順次行う請求項１～１１の何れか１項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項１３】

記録ヘッドが、液体組成物及び着色インクに熱エネルギーを付与してこれらを吐出させる請求項１～１２の何れか１項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、液体組成物及び着色インクとを併用するインクジェット記録方法に関し、更に詳しくは、被記録媒体（例えば、普通紙）に、液体組成物及び着色インクをともに適用することで、カラーブリーディング現象の低減された、耐水性のあるカラー画像を形成する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、インクの小滴を飛翔させ、紙等の被記録媒体にインクを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方式、即ち、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式のインクジェット記録方法によれば、記録ヘッドの高密度マルチオリフィス化を容易に実現することができ、高解像度及び高品位の画像を高速で記録することができる。

【０００３】

しかしながら、従来のインクジェット記録方法に用いられるインクとしては、水を主成分とし、これに乾燥防止やノズルの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が含有されたインクが一般的である。このようなインクを用いて被記録媒体に記録を行った場合には、十分な定着性が得られなかったり、被記録媒体表面における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する等の問題を生じていた。又、特にカラー画像を得ようとした場合には、ある色のインクが被記録媒体に定着する以前に

複数の色のインクが次々と重ねられることから、異色の画像の境界部分で色が滲んだり、インクが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）、満足すべき画像が得られないという問題があった。

【０００４】

これに対し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方法が開示されている。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。しかしながら、前者のインク中に界面活性剤等を添加する方法では、被記録媒体へのインクの浸透性が高まり、インクの定着性やブリーディングについてはある程度改善されるものの、インク中の色材も被記録媒体の奥深くまで浸透してしまうため、画像濃度及び彩度が低下する等の不都合が生じる。その他、インクの横方向に対する広がりも発生し、その結果、ドットの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等の問題も発生した。一方、揮発性溶剤を主体としたインクを用いる後者の方法の場合には、上記した前者の場合と同様の不都合が生じるのに加え、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易く、好ましくなかった。

【０００５】

更に、上述した問題を改善するために、インクの噴射に先だち、被記録媒体上に予め画像を良好にせしめる液体を付着させておく方法が提案されている。例えば、特開昭５８－１２８８６２号公報には、インクの定着性を改良する液体をインクとは別の記録ヘッドを使用して、インクの記録位置に重ねる装置が開示されており、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、アニオン性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一の液体と、該反応性化学種と反応を起こす化合物を含む液体を被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被記録媒体上に付着させた後、アニオン性の染料が含有されたインクで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被記録媒体上に付着させた後、アニオン性染料が含有されたインクで記録する方法が開示されている。更に、特開昭６４－６３１８５号公報には、染料を凝集不溶化させるカチオン性ポリマーを含む液体をインクの付与に先だって被記録媒体に付与するという方法が開示されている。

【０００６】

一方、画像を高精細にするための手段として、従来より種々の方法が提案されているが、インクジェット記録の解像度を向上させるに伴い、記録ヘッドの１ドットあたりのインク吐出体積を従来よりも小さくする方法が主流になりつつある。例えば、解像度で言えば３００ｄｐｉ、３６０ｄｐｉから６００ｄｐｉ、７２０ｄｐｉ或いは更に高解像度への追及が進んでいるが、これに伴って、１ドットあたりのインク吐出体積について言えば、４０ｐｌ、２５ｐｌ、更には、それ以下の吐出体積の記録ヘッドの追及が続いている。

【０００７】

このような状況下において、前述したインクとは別の液体組成物をインクジェット記録ヘッドを用いて、インクの記録位置に付与することにより、被記録媒体上のインクジェット記録画像の種々の性能を向上させるカラー普通紙記録技術においても、インク中の染料又は顔料を凝集させるための液体組成物の周波数特性、吐出安定性、耐久性の他、目詰まりを起こしにくい性質（以下、本発明では、耐固着性と呼ぶことにする）、一定期間の記録を休止した後の吐出安定性（本発明ではスタートアップ特性と呼ぶ）等の信頼性の更なる向上が求められている。

【０００８】

ところが、従来技術で開示されているインク中の染料等の色材を凝集させるための液体組成物中に使用される成分、例えば、カチオン性ポリマーを上述したような高精細記録用の１ドットあたりのインク吐出体積の小さい、例えば、１ドットあたりのインク吐出体積が２～２５ｐｌであるような記録ヘッドに適用しようとするとき、上記液体組成物の周波数

特性、吐出安定性、耐久性、耐固着性及びスタートアップ特性等の信頼性を満足することは困難であった。

【０００９】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、上記のように、１ドットあたりのインク吐出体積の小さい、例えば、１ドットあたりのインク吐出体積が２～２５ｐｌ（ピコリットル）であるような記録ヘッドを使用しても、周波数特性、吐出安定性、耐久性、耐固着性及びスタートアップ特性等の信頼性を満足することができる液体組成物及び着色インクを併用するインクジェット記録方法を提供することである。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、着色インク及び該着色インク中の色材を凝集させる液体組成物を各々１ドットあたりの吐出体積が２～２５ｐｌ（ピコリットル）である記録ヘッドを用いて吐出せしめ、被記録媒体上で着色インク及び液体組成物を混合させるインクジェット記録方法において、上記液体組成物が、重量平均分子量４００～１，４００の範囲にあるカチオン性水溶性ポリマーを２～６重量％含有し、更に、トリエチレングリコールモノブチルエーテル或いはジエチレングリコールモノブチルエーテルを０．５～３．０重量％含有し、且つ、炭素数８以上のアルキル基を有する第４級アミンである塩化ベンザルコニウムを含有していることを特徴とするインクジェット記録方法である。

【００１１】

本発明によれば、特に、１ドットあたりの吐出体積が２～２５ｐｌ（ピコリットル）の記録ヘッドを使用し、カチオン性ポリマー及びトリエチレングリコールモノブチルエーテル或いはジエチレングリコールモノブチルエーテルを含有する液体組成物と色材を含有する着色インクとを併用して行う記録方法において、重量平均分子量４００～１，４００の範囲のカチオン性ポリマーを含有する液体組成物を用いることによって、被記録媒体上での画像濃度、画像均一性、カラーブリード抑制、及び画像の耐久性を向上させることができると共に、各種の信頼性、即ち、吐出安定性（周波数特性）、吐出耐久性、スタートアップ特性、及び耐固着性等を満足させることが可能となった。

【００１２】

以上の如き本発明において用いる液体組成物が、上記したような顕著な効果を示す理由は明らかではないが、液体組成物中のカチオン性ポリマーと、インク中の色材との間において下記の現象が生じ、その結果、上記の作用効果を奏するものと考えられる。

即ち、インクとしてアニオン性基を有する水溶性染料を含有するインクを用いた場合には、前記液体組成物中のカチオン性ポリマーの低分子量成分が、イオン的及び／又は分子的相互作用により、上記染料と結合して溶液相から染料の分離を起こし、染料の凝集体を形成する。又、アニオン性化合物を含有する顔料インクの場合にも、液体組成物中のカチオン性ポリマーの低分子量成分が、イオン的及び／又は分子的相互作用により上記顔料と結合して顔料の分散破壊が起こり、顔料の凝集体が形成される。

【００１３】

そして、次に染料の凝集体或いは顔料の凝集体が、液体組成物中のカチオン性ポリマーの高分子量成分に吸着され、より大きなサイズの凝集体を形成し、これらの凝集体が紙等の被記録媒体の繊維の間隙に入り込みにくくなることで、被記録媒体上での染料又は顔料の移動度が、溶媒の移動度よりも極めて小さくなる。そして、この反応が極めて高速で起こるため、上述したような高品位のインクジェット記録による画像形成が可能となるものと推定される。

【００１４】

同時に上述したようなメカニズムにより生成したカチオン性ポリ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で形成される凝集体自体の流動性が低下し、インクの液媒体の動きと共に移動することがないので、前述したフルカラー画像形成時

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、互いに混じり合うことがなく、ブリーディングも起りにくい。又、上記凝集体は、本質的に水不溶性であるので形成された画像の耐水性は非常に向上する。

【００１５】

又、本発明を実施するにあたっては、平均分子量４００～１，４００のカチオン性ポリマーを使用するので、カチオン性ポリマーを含む液体組成物の粘度が増大することがないので、液体組成物をインクジェット記録ヘッド、特にオンデマンド型のサーマルインクジェット記録ヘッドを使用して被記録媒体に付着させようとした場合に、周波数応答性、安定した吐出体積、安定した吐出速度等の吐出特性に対して有利であり、又、色材の凝集若しくは不溶化に多価の金属塩を使用する必要がないので、発熱ヘッド上でのコゲーションの問題も発生しない等の利点も本発明の別の効果として挙げられる。

【００１６】

【発明の実施の形態】

次に、好ましい実施の形態を挙げて本発明をより詳細に説明する。

先ず、本発明において用いる液体組成物について説明する。本発明における液体組成物に用いるカチオン性ポリマーとしては、重量平均分子量が４００～１，４００の範囲にあるカチオン性ポリマーを使用する。このようなカチオン性ポリマーを含有する液体組成物を使用すれば、１ドットあたりの液体の吐出体積が、２～２５ｐｌである小さな吐出口面積を有する記録ヘッドで使用されても、前記の如き種々の信頼性を得ることができる。

【００１７】

その理由は、重量平均分子量４００～１，４００のカチオン性ポリマーの水溶性が非常に高く、従ってポリマー水溶液の粘度が低いことで、ノズル先端から水分の蒸発が起こっても液体組成物がノズル先端に固着しにくく、又、液体組成物の初期粘度及び蒸発粘度を低く抑えることができ、その結果、実使用上における耐固着性、吐出の周波数応答特性、スタートアップ特性等の信頼性が確保できるのである。

【００１８】

本発明においては、上記のカチオン性ポリマーは前記の範囲の重量平均分子量を有するが、該ポリマーの分子量分布は狭いものではなく、比較的低分子量のポリマーと比較的高分子量のポリマーとを含むことが好ましい。その理由は既に述べた通りである。このように分子量の異なるカチオン性ポリマーの混合物は、該混合物の分子量分布をＧＰＣ（ゲルパーミエーション・クロマトグラフィー）で測定した時に複数のフラクション、例えば、低分子領域と高分子領域とに分かれていることが好ましい。

【００１９】

本発明で使用するカチオン性ポリマーとしては、例えば、ポリアリルアミン、ポリアミンスルホン及びこれらの共重合体、ポリビニルアミン等が挙げられるが、これらのなかでは、特に分子量の調整及び分子量分布の調整が容易であるポリアリルアミンが本発明においては好適に用いられる。本発明で述べる重量平均分子量とは、ＧＰＣでポリエチレングリコールを標準として測定される重量平均分子量のことである。

【００２０】

本発明で用いる液体組成物は上記の如きカチオン性ポリマーを水性媒体に溶解して調製されるが、水性媒体中におけるカチオン性ポリマーの濃度は、通常約１～１０重量％、好適には約２～６重量％の範囲である。カチオン性ポリマーの濃度が高過ぎると得られる液体組成物の粘度が高くなりすぎ、一方、カチオン性ポリマーの濃度が低過ぎると被記録媒体に対する画像の耐水性、カラーブリード抑制能等が十分ではない。

前記カチオン性ポリマーを溶解させる水性媒体は、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。

【００２１】

又、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又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、１，２，６－ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が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（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）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（又はエチル）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特に好ましい。

【００２２】

上記したような水溶性有機溶剤の含有量は、一般的には液体組成物全量に対して３～５０重量％、好ましくは３～４０重量％の範囲であり、又、水の含有量は液体組成物全量に対して１０～９０重量％、好ましくは３０～８０重量％の範囲である。

【００２３】

更に本発明では、液体組成物にトリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル等の水溶性有機溶媒を０．５～５重量％の割合で使用すると、前述したスタートアップ特性が更に向上することを見出した。このような水溶性有機溶媒としては、具体的には、例えば、トリ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、ジ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等が挙げられる。中でも、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル或いはジエチレングリコールモノアルキルエーテルがより好ましい。

【００２４】

液体組成物中には、更に、ポリアリルアミン等のカチオン性ポリマーの耐固着性を向上させる目的でグリセリンを使用することが好ましい。グリセリンの含有量としては、液体組成物全量に対して２～１０重量％の範囲とすることが好ましい。

更に、本発明における液体組成物中には炭素数８以上のアミンを含有させることが好ましい。前記アミンの中でも第４級アミンをもちいることが更に好ましい。これらのアミンを含有させることによって、理由は定かではないが、インクジェット記録装置における発熱ヘッドが著しく長寿命化し、長期間安定した液体組成物及び色材含有インクの吐出安定性を確保することができる。

【００２５】

これらの第４級アミンとしては、例えば、第４級アンモニウム塩型の化合物、具体的には、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム等；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が挙げられるが、これらのなかでは、特に塩化ベンザルコニウムが好適である。液体組成物中における第４級アミンの濃度は、通常約０．１～５重量％、好適には約０．２～２重量％の範囲である。

【００２６】

本発明における液体組成物のｐＨは３～１１の範囲とすることが好ましく、更に好ましくはｐＨ６～９の範囲がよい。このようなｐＨ範囲とするためのｐＨ調整剤としては、例えば、酢酸、塩酸、パラトルエンスルホン酸、乳酸、プロピオン酸等の酸があるがこれらに限定されない。又、本発明における液体組成物の好ましい表面張力の範囲としては、２５～５０ｄｙｎ／ｃｍ、更に好ましくは３０～４０ｄｙｎ／ｃｍである。更に、本発明にお

ける液体組成物の粘度の範囲としては、１．３～５ｃｐｓ、更に好ましくは１．５～３ｃｐｓである。

【００２７】

次に、本発明において前記液体組成物と併用する色材含有インクについて説明する。

本発明で使用されるインクは、色材としてアニオン性基を含有する水溶性染料を用いるか、又は色材として顔料を用いる場合には、アニオン性化合物を併用させたものを用いることが好ましい。本発明で使用される上記のようなインクには、更に水、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、酸化防止剤等が必要に応じて含まれる。

【００２８】

本発明で使用されるアニオン性基を有する水溶性染料としては、カラーインデックス（COLOUR INDEX）に記載されている水溶性の酸性染料、直接染料、反応性染料、即ちアニオン性基を有する水溶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、スルホン基及び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。ここでい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に含まれる。

【００２９】

上記のような色材として水溶性染料が含有されているインクに含有される水溶性有機溶剤としては、前述の液体組成物に使用される水溶性有機溶剤を同様に用いることができる。又、これらの水溶性有機溶剤のインク中の含有量の好適な範囲についても、前記液体組成物の場合と同様とする。又、インクの好適な物性範囲についても、前述の液体組成物の場合と全く同様である。但し、インクの表面張力については、インクの表面張力を液体組成物の表面張力よりも高くした方が、本発明の記録方法を実施するにあたって有効な場合があるので好ましい。これは、このように両者の表面張力を調整すれば、例えば、印字プロセス上、先に打ち込まれた液体組成物が、後から打ち込まれるインクの被記録媒体上での濡れ性を均一にし得る効果を発揮するためであろうと考えられるが、その詳細は明らかではない。

【００３０】

本発明において、顔料を含有するインクを使用する場合には、染料含有インクについて上記で説明した各種成分の他に、アニオン性の界面活性剤或いはアニオン性の高分子物質等、アニオン性化合物を添加するのが好ましい。両性界面活性剤をその等電点以上のｐＨに調整して含有させることができる。この際に使用される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を何れも好ましく使用することができる。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、或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、勿論、これらに限定されない。

【００３１】

本発明で使用されるインクの色材として顔料を用いる場合には、顔料の量は、インク全重量に対して、重量比で１～２０重量％、好ましくは２～１２重量％の範囲で用いる。

本発明において使用される顔料としては、具体的には、黒色のインクに使用されるものとしてカーボンブラックが挙げられるが、例えば、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あって、一次粒子径が１５～４０ｍμ、ＢＥＴ法による比表面積が５０～３００m^2／ｇ、ＤＢＰ吸油量が４０～１５０ｍｌ／１００ｇ、揮発分が０．５～１０％、ｐＨ値が２～９等の特性を有するものが好ましく用いられる。このような特性を有する市販品としては、例えば、Ｎｏ．２３００、Ｎｏ．９００、ＭＣＦ８８、Ｎｏ．３３、Ｎｏ．４０、Ｎｏ．４５、Ｎｏ．５２、ＭＡ７、ＭＡ８、Ｎｏ．２２００Ｂ（以上三菱化成製）、ＲＡＶＥＮ１２５５（以上コロンビア製）、ＲＥＧＡＬ４００Ｒ、ＲＥＧＡＬ３３０Ｒ、ＲＥＧＡＬ６６０Ｒ、ＭＯＧＵＬ　Ｌ（以上キャボット製）、Ｃｏｌｏｒ　Ｂｌａｃｋ　ＦＷｌ、ＣＯＬＯＲ　Ｂｌａｃｋ　ＦＷ１８、Ｃｏｌｏｒ　Ｂｌａｃｋ　Ｓ１

７０、Ｃｏｌｏｒ Ｂｌａｃｋ Ｓ１５０、Ｐｒｉｎｔｅｘ ３５、Ｐｒｉｎｔｅｘ Ｕ（以上デグッサ製）等があり、何れも好ましく使用することができる。

【００３２】

又、イエローのインクに使用される顔料としては、例えば、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等が挙げられ、マゼンタのインクに使用される顔料としては、例えば、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 １１２、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ １２２等が挙げられ、シアンのインクに使用される顔料としては、例えば、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、これらに限られるものではない。又、以上の他、本発明のために新たに製造された顔料も勿論使用することが可能である。

【００３３】

又、顔料を使用する場合にインク中に含有させる分散剤としては、水溶性樹脂ならどのようなものでも使用することができるが、重量平均分子量が１，０００～３０，０００の範囲のものが好ましく、更に好ましくは、３，０００～１５，０００の範囲のものが好ましく使用される。このような分散剤として、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、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、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、アクリルアミド、及びその誘導体等から選ばれた少なくとも２つ以上の単量体（このうち少なくとも１つは親水性単量体）からなるブロック共重合体、或いはランダム共重合体、グラフト共重合体、又はこれらの塩等が挙げられる。或いは、ロジン、シェラック、デンプン等の天然樹脂も好ましく使用することができる。これらの樹脂は、塩基を溶解させた水溶液に可溶であり、アルカリ可溶型樹脂である。尚、これらの顔料分散剤として用いられる水溶性樹脂は、インク全重量に対して０．１～５重量％の範囲で含有させるのが好ましい。

【００３４】

更に、顔料含有インクの場合には、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好ましい。このようにすれば、顔料分散剤として使用される水溶性樹脂の溶解性を向上させ、長期保存安定性に一層優れたインクとすることができるので好ましい。好ましくは７～１０のｐＨ範囲とするのが望ましい。

【００３５】

この際に使用される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、有機酸や鉱酸等が挙げられる。

【００３６】

上記したような顔料及び分散剤は、水性媒体中に分散又は溶解される。この際、顔料を含有するインクに好適に使用される水性媒体としては、前述の液体組成物に使用される水性媒体を同様に用いることができる。又、水溶性有機溶剤のインク中の含有量の好適な範囲についても同様とする。又、インクの好適な物性範囲についても、前述の液体組成物の場合と全く同様である。

【００３７】

又、インクの表面張力、低級アルコールの添加等についても、前記の染料を含有するイン

クの場合と同様である。但し、低級アルコールの添加については、顔料の分散液にこれらの溶剤を添加することによって、分散処理時における泡の発生が抑えられ、効率的に分散処理を行うことができる。
顔料を含有するインク中における水溶性有機溶剤の含有量は、一般的にはインク全量に対して３～５０重量％、好ましくは３～４０重量％の範囲であり、又、水の含有量はインク全量に対して１０～９０重量％、好ましくは３０～８０重量％の範囲である。

【００３８】

インク中に含有させる顔料の分散剤がアニオン性化合物ではない場合には、インク中にはアニオン性化合物を更に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、低分子量のアニオン性界面活性剤が挙げられる。

【００３９】

低分子量のアニオン性界面活性剤の具体的な例としては、スルホコハク酸ドデシル二ナトリウム、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二ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸二ナトリウム、カルボキシル化ポリオキシエチレンドデシルエーテルナトリウム塩、ポリオキシエチレンドデシルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、アルキル硫酸トリエタノールアミン等が挙げられるが、これらに限定される訳ではない。

【００４０】

以上のようなアニオン性化合物のインク中の好適な含有量としては、インク全量に対して０．０５～１０重量％の範囲であり、更に好適には０．０５～５重量％である。
又、本発明で使用する顔料が含有されているインクは、上記の成分の他に、必要に応じて所望の物性値を持つインクとするために、界面活性剤、消泡剤、防腐剤等を適宜に添加することができる。又、色材として上記顔料の他に水溶性染料等を適宜添加することもできる。

【００４１】

この際にインク中に添加させる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挙げられ、これらの１種又は２種以上を適宜選択して使用することができる。その使用量はインク中に含有させる分散剤の種類により異なるが、インク全量に対して０．０１～５重量％程度とするのが望ましい。又、この際、インクの表面張力が３０ｄｙｎ／ｃｍ以上になるように界面活性剤の添加量を決定することが好ましい。即ち、インクの表面張力がこれよりも小さい値を示すと、本発明で使用されるインクジェット記録方式による記録においては、ノズル先端の濡れによる印字ヨレ（インク滴の着弾点のずれ）等好ましくない事態を引き起こしてしまうからである。

【００４２】

上記したような顔料が含有されたインクの作成方法としては、始めに、分散剤としての水溶性樹脂及び水が少なくとも含有された水性媒体に顔料を添加し、撹拌した後、後述の分散手段を用いて分散を行い、必要に応じて遠心分離処理を行って所望の分散液を得る。次に、この分散液にサイズ剤、及び、上記で挙げたような適宜に選択された添加剤成分を加え、撹拌して本発明で使用するインクとする。

【００４３】

又、分散剤としてアルカリ可溶型樹脂を使用する場合には、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。この際、樹脂を溶解させるためのアミン或いは塩基の量としては、樹脂の酸価から計算によって求めたアミン或いは塩基の量の１倍以上を添加することが必要である。尚、アミン或いは塩基の量は以下の式によって求める。

アミン或いは塩基の量(g)
＝(樹脂の酸価×アミン或いは塩基の分子量×樹脂量(g))/5,600
【００４４】
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よい。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。
上記した顔料の分散処理の際に使用される分散機は、一般に使用される分散機なら、如何なるものでもよいが、例えば、ボールミル、ロールミル及びサンドミル等が挙げられる。その中でも、高速型のサンドミルが好ましく使用され、このようなものとしては、例えば、スーパーミル、サンドグラインダー、ビーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノーミル、パールミル及びコボルミル（何れも商品名）等が挙げられる。
【００４５】
本発明の記録方法に使用される被記録媒体としては、特に限定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。勿論、インクジェット記録用に特別に作成されたコート紙やＯＨＰ用透明フィルムも好適に使用される。更に、一般の上質紙や光沢紙にも好適に使用することができる。
【００４６】
次いで、本発明の記録方法に好ましく用いられる記録装置について説明する。本発明においては、記録ヘッドの液体組成物（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インクジェット記録方式が好ましく用いられる。このような装置の主要部である記録ヘッドの構成を、図１、図２及び図３に示す。
【００４７】
ヘッド１３はインクを通す溝１４を有するガラス、セラミック、又はプラスチック板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（図では薄膜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及び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。
【００４８】
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２３を形成している。
ここで、アルミニウム電極１７－１及び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２３が突出し、吐出オリフィス２２よりインク小滴２４となり、被記録媒体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。
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。
【００４９】
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一例を示す。
図４において、６１はワイピング部材としてのブレードで、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カレンチレバーの形態をなす。ブレード６１は記録ヘッド６５による記録領域に隣接した位置に配置され、又、本例の場合、記録ヘッド６５の移動経路中に突出した形態で保持される。
【００５０】
６２は記録ヘッド６５の吐出口面のキャップであり、ブレード６１に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッド６５の移動方向と垂直な方向に移動して、インク吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に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６５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及びインク吸収体６３によって吐出回復部６４が構成され、ブレード６１、及びインク吸収体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。

【００５１】

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媒体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を搭載してその移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ６６はガイド軸６７と摺動可能に係合し、キャリッジ６６の一部はモーター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。

５１は被記録媒体を挿入するための給送部、５２はモーター（図示せず）により駆動される送りローラーである。これらの構成によって記録ヘッド６５の吐出口面と対向する位置へ被記録媒体が給送され、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。

【００５２】

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、吐出回復部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。

【００５３】

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。

前記の記録ヘッド６５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６５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。

【００５４】

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４５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インク吸収体である。

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。

【００５５】

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。

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。

【００５６】

この記録ユニット７０は、図４で示す記録ヘッドに代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。

【００５７】

本発明の記録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、シアン及びブラック各色の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、少なくとも各色のインクが被記録媒体に付着する部分に予め付着させておく。

【００５８】

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、マゼンタ、シアン及びブラックの各インク、及び液体組成物を液流路を分けて行う場合も好ましい。

勿論、液体組成物とインクの記録順が、上記した順序と逆になるようなヘッドの配置をとってもよい。

【００５９】

本発明で好適に使用されるインクジェット記録ヘッドの配置の具体的な構成例としては、図９～１１に示したような３種が挙げられる。

図９～１１において、Ｙ、Ｍ、Ｃ及びＢｋは、それぞれイエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各色のインクを吐出するための記録ヘッドである。又、Ｓは液体組成物を吐出するための記録ヘッドである。各記録ヘッドは、図７で示したと同様にキャリッジ上に並べらる（構成例によって異なる）。各記録ヘッドは前記したような記録装置に配置され、記録信号に応じて、各色のインクを吐出する。又、液体組成物はそれに先立ち或いは後に、少なくとも各色のインクが被記録媒体に付着する領域に付着させる。尚、各記録ヘッドは矢印（１）の方向にキャリッジによって移動し、被記録材は矢印（２）方向に給紙ローラー等によって移動する。

【００６０】

先ず、図９は第１の構成例を示しており、Ｓ、Ｂｋ、Ｙ、Ｍ、Ｃ用の記録ヘッドが並列にキャリッジ上に配置されている。図１０は第２の構成例を示しており、並列に配置された液体組成物及びブラックインク用の記録ヘッドと、これらの記録ヘッドとは並列に、且つ互いに直列に配置されたＹ、Ｍ、Ｃ用の記録ヘッドとからなっている。ここで、各記録ヘッドの１ドットあたりの吐出体積は、必ずしも同一である必要はなく、液体組成物の組成等により、記録適正が最適になるように、各記録ヘッドの１ドットあたりの吐出体積（Ｖｄ）を調整してもよい。好適には、Ｓ、Ｙ、Ｍ、ＣのＶｄを同一にしてＢｋをその２倍とする構成がよいが、これに限定されない。

更に、図１１に示した第３の構成例のものでは、吐出体積が同一のＢｋ、Ｓ、Ｂｋ、Ｙ、Ｍ、Ｃ用の記録ヘッドが並列にキャリッジ上に配置されており、ブラックインクの吐出量を、他の液体組成物及びカラーインクの吐出量の倍量とすることが出来る。尚、図１１の構成例においても、Ｓ、Ｂｋ、Ｙ、Ｍ、ＣのＶｄは必ずしも同一である必要はない。

【００６１】

又、本発明においては、画像形成領域における液体組成物とインクの被記録媒体の単位面積当たりの付与量の比は、１：１であってもよいが、液体組成物：インク＝１：１０～８：１０としてもよい。このようにすれば、得られる画像のベタ均一性が達成される。尚、画像形成領域における被記録媒体上の単位面積当たりの液体組成物とインクの付与量の比の調整は、具体的には、例えば、被記録媒体上に付着させる液体組成物の画素数が、被記録媒体上に付着するインクの画素数の１０～８０％の範囲となるように制御する、液体組成物とインクの付与を共にインクジェット記録方式で行い、その際に液体組成物の吐出量をインクの吐出量よりも小さくなるように制御する、或いはこれらを組み合わせて、被記録媒体上に付着させる液体組成物の画素数が被記録媒体上に付着するインクの画素数の１０～８０％の範囲となるように制御し、且つ液体組成物とインクの被記録媒体上への付与を共にインクジェット記録方式によって行い、その際の液体組成物の吐出量をインクの吐

出量よりも小さくする方法等によって行う。
【００６２】
本発明では、液体組成物及びインクの付与を、共にインクジェット記録方式で行い、且つ記録密度の大きいヘッドを使用し、１ドット当りの吐出量を共に２～２５ｐｌの範囲と少なくする。このようにすれば、インクのフェザリングが抑制され、より精緻な文字品位の高い画像が得られる。
次に上述の如きインクジェット記録装置において前記液体組成物及びインクを被記録媒体上に付与する方法について説明する。
本発明の記録方法は、少なくともカチオン性ポリマーを含有する液体組成物を被記録媒体上に付与する過程（Ａ）と、少なくともアニオン性物質を含有するインクを記録信号に従って吐出オリフィスから液滴として被記録媒体上に噴射し、付与する過程（Ｂ）の２つの過程を有する。
【００６３】
過程（Ａ）は、過程（Ｂ）により形成される記録画像の良好な文字品位と定着性の向上の両立を図り、更にブリーディング防止と画像の耐水性の向上の目的でなされるものであり、過程（Ａ）を過程（Ｂ）に先立って行っても、過程（Ｂ）の後に過程（Ａ）を行っても構わない。どちらの過程を先に行っても、液体組成物中のカチオン性ポリマーとインク中のアニオン性物質とが被記録媒体上で混合し凝集体を形成させるからである。又、画像濃度及び定着性の向上の観点からは、過程（Ｂ）の後に過程（Ａ）を行い、更にそれに続いて過程（Ｂ）を行うことがより好ましい。
【００６４】
過程（Ａ）を過程（Ｂ）に先立って行う場合の液体組成物を被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なものにするためには、数秒以内、特に好ましくは１秒以内である。これは、過程（Ａ）を過程（Ｂ）の後に行う場合についても同様である。
【００６５】
【実施例】
次に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。
実施例１及び２
液体組成物Ｓ－１及びＳ－２を調製した。
【００６７】
Ｓ－１

・ポリアリルアミン（重量平均分子量Ｍｗ＝６００）	４．０重量％
・塩化ベンザルコニウム（三洋化成製　Ｇ－５０）	０．５重量％
・グリセリン	７．０重量％
・ジエチレングリコール	５．０重量％
・トリエチレングリコールモノブチルエーテル	３．０重量％
・水	残部

【００７０】
Ｓ－２

・ポリアリルアミン（重量平均分子量Ｍｗ＝１３００）	４．０重量％
・塩化ベンザルコニウム（三洋化成製　Ｇ－５０）	０．５重量％
・グリセリン	７．０重量％
・ジエチレングリコール	５．０重量％
・トリエチレングリコールモノブチルエーテル	３．０重量％
・水	残部

【００７１】
次にＢｋ、Ｙ、Ｍ、Ｃとして以下の組成のカラーインクＢｋ－１、Ｙ－１、Ｍ－１、Ｃ－１を調製した。
Ｂｋ－１

・Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック１６８　２．５重量％
・Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー１９９　０．５重量％
・Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー８６　０．３重量％
・グリセリン　８．０重量％
・エチレングリコール　８．０重量％
・尿素　５．０重量％
・水　残部

【００７２】

Ｙ－１

・Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー１３２　２．５重量％
・グリセリン　７．０重量％
・ジエチレングリコール　８．０重量％
・アセチレングリコール系界面活性剤　０．７重量％
（川研ファインケミカル製アセチレノールＥＨ）
・水　残部

【００７３】

Ｍ－１

・Ａｃｉｄ　Ｒｅｄ　９２　２．５重量％
・グリセリン　７．０重量％
・ジエチレングリコール　８．０重量％
・アセチレングリコール系界面活性剤　０．７重量％
（川研ファインケミカル製アセチレノールＥＨ）
・水　残部

【００７４】

Ｃ－１

・Ｃ．Ｉ．Ｄｉｒｅｃｔ　Ｂｌｕｅ　１９９　３．０重量％
・グリセリン　７．０重量％
・ジエチレングリコール　８．０重量％
・アセチレングリコール系界面活性剤　０．７重量％
（川研ファインケミカル製アセチレノールＥＨ）
・水　残部

【００７５】

以上のように調製した液体組成物及びインクをヘッド構成例２で示されるのと全く同様の構成のヘッドで各インク及び液体組成物の吐出量が次のようになっているヘッドを使用して６００ｄｐｉのカラー記録を行った。

・液体組成物　１５ｐｌ／ｄｏｔ
・Ｂｋ－１　２０ｐｌ／ｄｏｔ
・Ｙ－１　１５ｐｌ／ｄｏｔ
・Ｍ－１　１５ｐｌ／ｄｏｔ
・Ｃ－１　１５ｐｌ／ｄｏｔ

【００７６】

尚、液体組成物の被記録媒体上の塗布位置は、インクが記録される位置と正確に重なるように電気的に調整した。又、画像を記録する被記録媒体は、キヤノン製ＰＢ用紙（複写機とインクジェット記録用の共用紙）を使用した。

評価項目、評価方法及び評価基準は以下の通りとした。

【００７７】

（１）画像濃度

Ｂｋベタ部の画像濃度をマクベスＲＤ９１５で測定。

ＯＤ値１．３５以上を◎、１．３以上１．３５未満を○、１．２以上１．３未満を△、１．２未満を×とした。

（２）カラーブリード
イエローベタ背景中のブラックの抜き文字を印字し、そのブリードの状態を目視で評価した。評価結果は以下のように分類した。
◎：ブリードが全く認識できない。
○：ややブリードが起こっているが実用上問題ない。
△：ブリードが起こっており実用上問題有り。
×：実用上問題有り。
【００７８】
（３）耐水性
Ｂｋ、Ｙ、Ｍ、Ｃ、Ｒ、Ｇ、Ｂそれぞれのベタ印字後、１日後、水道水に３秒漬けた後乾燥させ初期ＯＤ値と試験後のＯＤ値を比較して、残存ＯＤ率を求めた。
◎：残存ＯＤ値９５％以上。
○：残存ＯＤ値８５％以上９５％未満。
△：残存ＯＤ値７５％以上８５％未満。
×：残存ＯＤ値７５％未満。
【００７９】
（４）液体組成物の吐出安定性（周波数応答性）
吐出周波数８ｋＨｚの時の１ドットあたりの吐出体積が、吐出周波数１００Ｈｚの時の１ドットあたりの吐出体積の何％になるかで評価した。
◎：９０％以上。
○：８０％以上９０％未満。
△：７０％以上８０％未満。
×：７０％未満。
（５）液体組成物のスタートアップ特性（発一性）
図１２のようなドットラインを数行（１０行）繰り返して印字した後、一定時間の休止を入れる。その後、再び同じパターンを印字しようとした後、正常な印字の行える最長の休止時間を測定し、スタートアップ特性の評価とした。測定環境は２５℃、５０％ＲＨとした。
◎：最長休止時間　１０秒以上。
○：最長休止時間　５秒以上１０秒未満。
△：最長休止時間　３秒以上５秒未満。
×：最長休止時間　３秒未満。
【００８０】
（６）液体組成物の耐固着性
記録ヘッドとインク収容部を結合した状態で記録ヘッドにキャッピングゴムによりキャッピングを施し、３５℃で１０％ＲＨの環境下に２週間放置した後、２５℃で５０％ＲＨの環境下に２時間放置した。
その状態で通常の吸引回復系を使用し、何回の吸引で印字が正常に戻るかを測定し、耐固着性の評価とした。
◎：２回以内で回復。
○：５回以内で回復。
△：１０回以内で回復。
×：何回吸引しても不吐出ノズルがあり完全には正常な印字に戻らない。
【００８１】
【表１】

表１：実施例１及び２の評価結果

	液体組成物No.	(1) 画像濃度	(2) カラーブリード	(3) 耐水性	(4) 液体組成物の吐出安定性	(5) 液体組成物の発一性	(6) 液体組成物の耐固着性
実施例1	S1	○	◎	◎	◎	◎	◎
実施例2	S2	○	◎	◎	○	◎	◎

【００８２】
実施例３及び４
液体組成物Ｓ－３及びＳ－４を調製した。
【００８４】
Ｓ－３
・ポリアリルアミン（重量平均分子量Ｍｗ＝５００） ４．０重量％
・塩化ベンザルコニウム（三洋化成製　Ｇ－５０） １．０重量％
・グリセリン ７．０重量％
・ジエチレングリコール ５．０重量％
・トリエチレングリコールモノブチルエーテル ３．０重量％
・水 残部
【００８７】
Ｓ－４
・ポリアリルアミン（重量平均分子量Ｍｗ＝９００） ４．０重量％
・塩化ベンザルコニウム（三洋化成製　Ｇ－５０） １．０重量％
・グリセリン ７．０重量％
・ジエチレングリコール ５．０重量％
・トリエチレングリコールモノブチルエーテル ３．０重量％
・水 残部
【００８８】
インクは、下記Ｂｋ－２、Ｙ－２、Ｍ－２、Ｃ－２を使用した。
Ｂｋ－２
・Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック１６８ ２．５重量％
・Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー１９９ ０．５重量％
・Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー８６ ０．３重量％
・グリセリン ８．０重量％
・エチレングリコール ８．０重量％
・尿素 ５．０重量％
・イソプロピルアルコール ４．０重量％
・水 残部
【００８９】
Ｙ－２
・Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー１３２ ２．５重量％
・グリセリン ７．０重量％
・ジエチレングリコール ８．０重量％
・アセチレングリコール系界面活性剤 ０．１重量％
（川研ファインケミカル製アセチレノールＥＨ）
・イソプロピルアルコール ２．５重量％
・水 残部

【００９０】
Ｍ－２
・Ａｃｉｄ　Ｒｅｄ　９２　２．５重量％
・グリセリン　７．０重量％
・ジエチレングリコール　８．０重量％
・アセチレングリコール系界面活性剤　０．１重量％
（川研ファインケミカル製アセチレノールＥＨ）
・イソプロピルアルコール　２．５重量％
・水　残部

【００９１】
Ｃ－２
・Ｃ．Ｉ．ＤｉｒｅｃｔＢｌｕｅ１９９　３．０重量％
・グリセリン　７．０重量％
・ジエチレングリコール　８．０重量％
・アセチレングリコール系界面活性剤　０．１重量％
（川研ファインケミカル製アセチレノールＥＨ）
・イソプロピルアルコール　２．５重量％
・水　残部

【００９２】
ヘッド構成はヘッド構成例３と同じで各ヘッドの１ドットあたりの吐出量はそれぞれ下記の値を持つものを使用し、６００ｄｐｉの印字を行った。
・液体組成物　７ｐｌ／ｄｏｔ
・Ｂｋ－２　１５ｐｌ／ｄｏｔ
・Ｙ－２　７ｐｌ／ｄｏｔ
・Ｍ－２　７ｐｌ／ｄｏｔ
・Ｃ－２　７ｐｌ／ｄｏｔ
画像評価項目、液体組成物の信頼性の評価項目及び各評価項目の評価方法は実施例１及び２と全く同様である。

【００９３】
【表２】

表２：実施例３及び４の評価結果

	液体組成物No.	(1) 画像濃度	(2) カラーブリード	(3) 耐水性	(4) 液体組成物の吐出安定性	(5) 液体組成物の発一性	(6) 液体組成物の耐固着性
実施例3	S3	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例4	S4	◎	◎	◎	○	◎	○

【００９４】
【発明の効果】
以上実施例で具体的に説明したように、インクとは別の液体組成物をインクと共に使用する被記録媒体に対するカラーインクジェット記録、特に１ドットあたりの吐出体積が２ｐｌ～２５ｐｌの記録ヘッドを使用したカラーインクジェット記録において、高い画像濃度、高い画像均一性、カラーブリード抑制、高い耐水堅牢性が得られると同時に、上記インクとは別の液体組成物のそれを吐出する記録ヘッドに対する高い信頼性、即ち周波数が高い領域まで安定吐出が可能であり、又、周囲の環境が変化しても上記吐出安定性が保たれ、且つ耐固着性、耐久性等に優れたインクジェット記録方法及びこれを用いる液体組成物

の提供が可能となった。

【図面の簡単な説明】

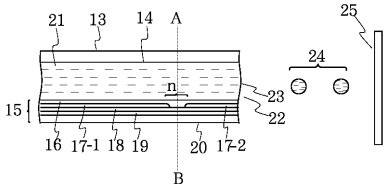
【図１】　インクジェット記録装置のヘッドの縦断面図。
【図２】　インクジェット記録装置のヘッドの横断面図。
【図３】　図１に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図。
【図４】　インクジェット記録装置の一例を示す斜視図。
【図５】　インクカートリッジの縦断面図。
【図６】　記録ユニットの一例を示す斜視図。
【図７】　複数の記録ヘッドが配列した記録部を示した斜視図。
【図８】　本発明に使用する別の記録ヘッドの斜視図。
【図９】　記録ヘッドの第１の構成例。
【図１０】　記録ヘッドの第２の構成例。
【図１１】　記録ヘッドの第３の構成例。
【図１２】　スタートアップ特性評価に用いた印字パターン。

【符号の説明】

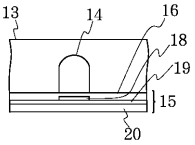
１３：ヘッド
１４：インク溝
１５：発熱ヘッド
１６：保護膜
１７－１、１７－２：アルミニウム電極
１８：発熱抵抗体層
１９：蓄熱層
２０：基板
２１：インク
２２：吐出オリフィス（微細孔）
２３：メニスカス
２４：インク小滴
２５：被記録媒体
２６：マルチ溝
２７：ガラス板
２８：発熱ヘッド
４０：インク袋
４２：栓
４４：インク吸収体
４５：インクカートリッジ
５１：給紙部
５２：紙送りローラー
５３：排紙ローラー
６１：ブレード
６２：キャップ
６３：インク吸収体
６４：吐出回復部
６５：記録ヘッド
６６：キャリッジ
６７：ガイド軸
６８：モーター
６９：ベルト
７０：記録ユニット
７１：ヘッド部
７２：大気連通口

８１：イエローインク記録ヘッド
８２：マゼンタインク記録ヘッド
８３：シアンインク記録ヘッド
８４：ブラックインク記録ヘッド
８５：液体組成物記録ヘッド

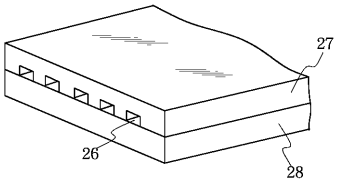
【図１】



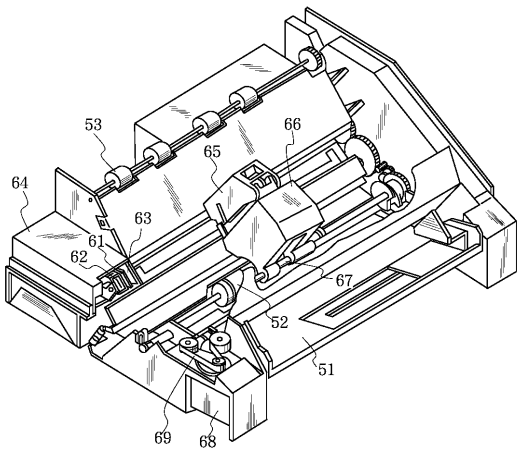
【図２】



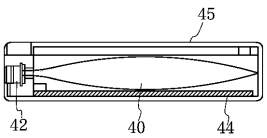
【図３】



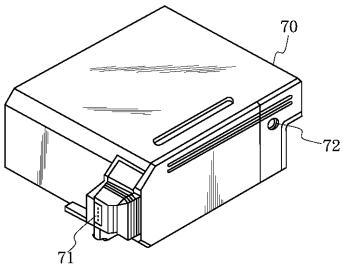
【図４】



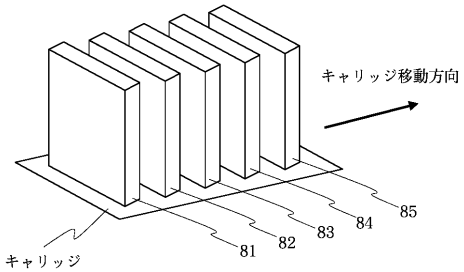
【図５】



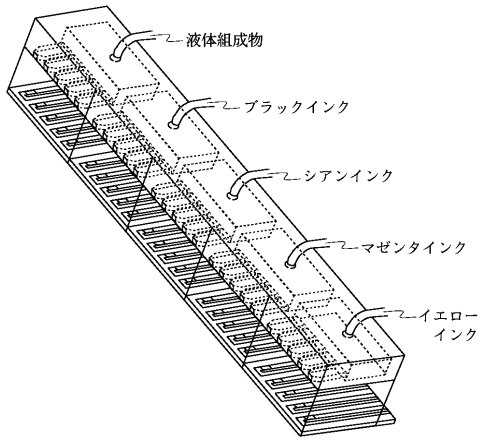
【図６】



【図７】

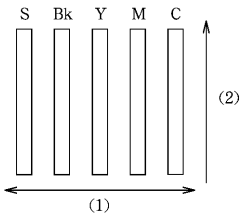


【図８】



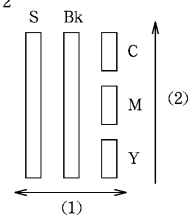
【図９】

構成例１



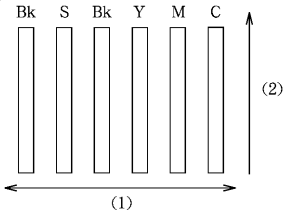
【図１０】

構成例２

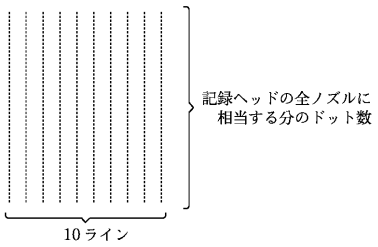


【図１１】

構成例３



【図１２】



フロントページの続き

(72)発明者　小野　絵里子
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
(72)発明者　真田　幹雄
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　佐藤　真一
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　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
(72)発明者　小笠原　幹史
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
(72)発明者　三品　伸也
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　山本　真由美
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　服部　能史
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

審査官　川村　大輔

(56)参考文献　特開平０８－０８０６６４（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０８１６１１（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－００３４９９（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１０９４３１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２９９９７１（ＪＰ，Ａ）

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