(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6064602号
(P6064602)
(45)発行日　平成29年1月25日(2017.1.25)　(24)登録日　平成29年1月6日(2017.1.6)

(51)Int.Cl.　　F I
B41M 5/00 (2006.01)　　B41M 5/00　A
B41J 2/01 (2006.01)　　B41J 2/01　123

請求項の数 7　(全 70 頁)

(21)出願番号　特願2013-2326(P2013-2326)
(22)出願日　平成25年1月10日(2013.1.10)
(65)公開番号　特開2013-163370(P2013-163370A)
(43)公開日　平成25年8月22日(2013.8.22)
審査請求日　平成27年12月10日(2015.12.10)
(31)優先権主張番号　特願2012-2423(P2012-2423)
(32)優先日　平成24年1月10日(2012.1.10)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

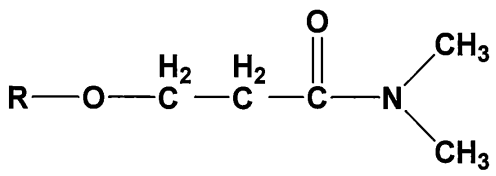
(73)特許権者　000006747
株式会社リコー
東京都大田区中馬込１丁目３番６号
(74)代理人　100116481
弁理士　岡本　利郎
(72)発明者　後藤　寛
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内
(72)発明者　藤井　秀俊
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内

審査官　野田　定文

最終頁に続く

(54)【発明の名称】画像形成方法

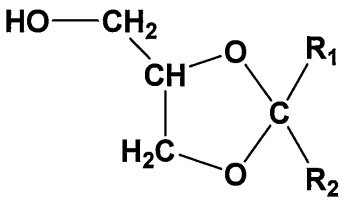
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
支持体の少なくとも一方の面上に塗工層を有する記録用メディアの該塗工層を有する面に前処理液を付着させる前処理工程と、
前記前処理液を付着させた面上に、着色剤、有機溶剤、界面活性剤及び水を含有するインクジェット用インクを付着させて画像を形成する画像形成工程と、
前記インクジェット用インクを付着させた面上に、後処理液を付着させて保護層を形成する後処理工程と、を有する画像形成方法であって、
前記有機溶剤が、温度２３℃、湿度８０％における平衡水分量が３０質量％以上である多価アルコールを１種以上含有し、且つ、下記一般式（Ｉ）で示されるアミド化合物、及び、下記一般式（II）～（IV）で示される化合物の少なくとも１種を含有することを特徴とする画像形成方法。
【化４７】



一般式（Ｉ）

上記式中、Ｒは炭素数４～６のアルキル基を表す。

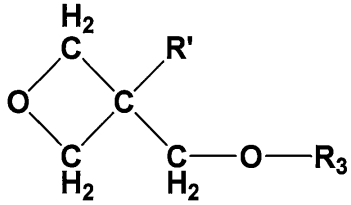
【化４８】



一般式（II）

上記式中、R_1は水素原子又は炭素数１～２のアルキル基を表し、R_2は炭素数１～４のアルキル基を表す。

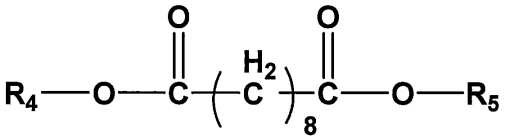
【化４９】



一般式（III）

上記式中、R′は炭素数１～２のアルキル基を表し、R_3は水素原子、炭素数１～８のアルキル基、環状アルキル基又は芳香環を表す。

【化５０】



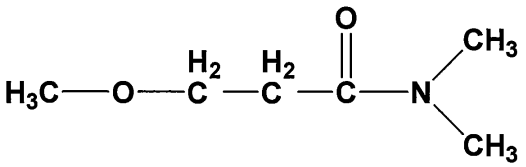
一般式（IV）

上記式中、R_4、R_5は炭素数１～８のアルキル基を表す。

【請求項２】

前記有機溶剤として、下記式（Ｉ）で示されるアミド化合物を含有することを特徴とする請求項１に記載の画像形成方法。

【化５１】

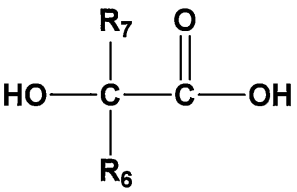


式（Ｉ）

【請求項３】

前記前処理液が、下記一般式（Ｖ）で示される化合物から選ばれる少なくとも１つの水溶性脂肪族系有機酸を含有することを特徴とする請求項１又は２に記載の画像形成方法。

【化５２】



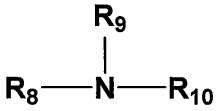
一般式（Ｖ）

上記式中、R_6は水素原子、又は水酸基若しくはカルボキシル基により置換されたメチル基を表し、R_7はメチル基、カルボキシル基により置換されたメチル基、又は水酸基及びカルボキシル基により置換されたメチル基を表す。

【請求項４】

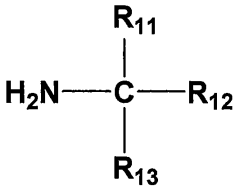
前記前処理液が、水溶性有機モノアミン化合物を含有することを特徴とする請求項３に記載の画像形成方法。

【請求項５】
前記水溶性有機モノアミン化合物が、下記一般式（VI）又は（VII）で示される化合物から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする請求項３又は４に記載の画像形成方法。
【化５３】



一般式（VI）

上記式中、R_8、R_9、R_{10}はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数１～４のアルコキシ基、炭素数１～８のアルキル基、ヒドロキシエチル基、又はヒドロキシプロピル基を表す。但し、R_8、R_9、R_{10}が全て水素原子である場合を除く。
【化５４】



一般式（VII）

上記式中、R_{11}はヒドロキシメチル基を表し、R_{12}はメチル基、エチル基又はヒドロキシメチル基を表し、R_{13}は水素原子、炭素数１～４のアルキル基、又はヒドロキシメチル基を表す。
【請求項６】
前記前処理液が、少なくとも乳酸アンモニウム、酢酸アンモニウム又は水溶性カチオンポリマーを含有することを特徴とする請求項１又は２に記載の画像形成方法。
【請求項７】
前記後処理液が、アクリル樹脂、スチレン－アクリル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル－シリコーン樹脂及びフッ素樹脂の群から選択される少なくとも１種の水分散性樹脂を含有することを特徴とする請求項１～６のいずれかに記載の画像形成方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、インクジェット用インクを用いた画像形成方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
インクジェット記録方法は、容易にカラー画像の記録が可能であり、しかもランニングコストが低いなどの理由から、近年、急速に普及してきている。しかし、この方法は、インクと記録用メディアとの組み合わせによっては文字滲みに代表される画像欠陥が発生しやすく、画像品質が大きく低下するという問題を有する。
例えば、商業印刷用又は出版印刷用コート紙のようなコート層材料に炭酸カルシウムやカオリン等のフィラーを用いたコート紙を記録用メディアとして使用すると、画像が激しく滲んだり、濃度が発現しなくなったりする。これは、コート紙の場合、インクジェット専用紙のように短時間に多量のインクを吸収できるように設計されていないため、インクの吸収が間に合わず滲んだり、コート層にインクが染み込んだとしても、インクの色材がコート層中のカオリンのような隠蔽性の高いフィラーにより隠蔽されたりすることが原因である。従ってこの種の用紙はインクジェット記録に全く適さないと考えられてきた。
【０００３】
一方、インクジェット用インクに関しては、顔料を微粒子状にして水に分散させた水性顔料インクが注目されている。顔料は一般的な商業印刷インクに用いられる色材と組成が近いこともあり、印刷物の風合いを商業印刷に近づけることが期待される。しかしながら

、顔料インクを用いて商業印刷用又は出版印刷用コート紙に記録すると、やはりインクの吸収が間に合わず画像が滲んでしまったり、乾燥後に顔料が全く定着しなかったり、光沢が出ない等の問題があった。

そこで、浸透性の高い顔料インクと、インク吸収性の低い記録用メディアとを組み合わせた記録方法が提案されている（特許文献１）。

また、印字直後の印字面の乾燥性や定着性を改良するため、印字面の乾燥補助手段として加熱ローラを用いることが提案されている（特許文献２）。

また、顔料が残って耐擦性が低下した紙表面を保護するため、ＵＶニスで保護層を設けることも提案されている（特許文献３）。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

商業印刷や出版印刷を行う場合は、一度に少なくとも数百から数千枚を出力する必要がある場合が多く、印刷機にも画像欠陥なく安定した画像を連続的に作成することが求められる。このような用途にインクジェットプリンタを用いる場合、特に問題となるのがインクの乾燥によるノズルの目詰まりや、乾燥したインクがノズルの周辺に固着して吐出角度が曲がってしまう等の原因による画像スジの発生である。この現象を防止するための最も効果的な方法は、インクに高沸点の水溶性有機溶剤を加えて乾燥性を抑えることである。

しかし、特許文献１の方法において、商業印刷用紙のように極度にインク吸収性が低い記録用メディアと、プリンタヘッドの乾燥（ノズルの目詰まり）防止効果の高い高沸点の水溶性有機溶剤を添加したインクを組み合わせた場合には、インクが擦られても滲まない状態（定着という）になるまでに非常に時間がかかるという欠点があった。このため、特許文献１の方法で商業印刷用途のインクジェット記録を行うと、定着に時間を要し、印字後すぐにチラシやカタログとして配りたい場合に対応できない等の問題があった。

【０００５】

また、特許文献２の方法では、主成分として脂肪族炭化水素を含有する油性インクを用いるため、加熱により揮発性有機化合物を排出することから、環境負荷が大きいという問題があった。

また、特許文献３の方法では、画像形成に加熱部が必要であり、後処理部でＵＶニスを紙メディア表面全体に噴射した後、ＵＶランプ等により硬化させる必要があるため、装置が複雑になる上に環境負荷が大きいという問題があった。

本発明はかかる実情に鑑みてなされたものであり、商業印刷用紙に対して高速で良好な品位のフルカラー記録が可能であり、乾燥性及び記録物の耐擦性にも優れた理想的な画像形成方法の提供を目的とする。更に、次のような現象への対応も目的とする。

（１）印刷用紙など塗工層を持つ吸インク性が悪いコート紙等は、ベタ画像のビーディング（隣り合ったドットが引き付けあったりして画像にブツブツ感が出るような現象）や色間のカラーブリードを起こす。

（２）従来検討されている多価金属塩を前処理剤に用いるとインクが定着し難い。

（３）前処理剤により、ベタ画像のビーディングや色間のカラーブリードが大幅に改良されるものの、画像の光沢度が低下する。

（４）水性インクを用いると、コックリング（ベタ画像部が波打つ現象）を生じる。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

上記課題は、次の＜１＞の発明によって解決される。

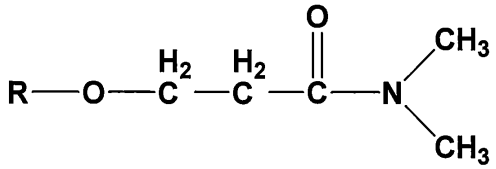
＜１＞　支持体の少なくとも一方の面上に塗工層を有する記録用メディアの該塗工層を有する面に前処理液を付着させる前処理工程と、

前記前処理液を付着させた面上に、着色剤、有機溶剤、界面活性剤及び水を含有するインクジェット用インクを付着させて画像を形成する画像形成工程と、

前記インクジェット用インクを付着させた面上に、後処理液を付着させて保護層を形成する後処理工程と、を有する画像形成方法であって、

前記有機溶剤が、温度２３℃、湿度８０％における平衡水分量が３０質量％以上である多価アルコールを１種以上含有し、且つ、下記一般式（Ｉ）で示されるアミド化合物（β－アルコキシ－Ｎ,Ｎ－ジメチルプロピオンアミド化合物）、及び、下記一般式（II）～（IV）で示される化合物（１，３－ジオキサン－４－メタノール化合物、オキセタン化合物、セバシン酸ジアルキルエステル化合物）の少なくとも１種を含有することを特徴とする画像形成方法。

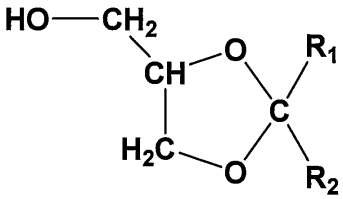
【化１】



一般式（Ｉ）

上記式中、Ｒは炭素数４～６のアルキル基を表す。

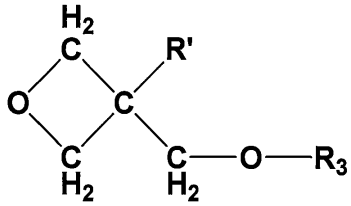
【化２】



一般式（II）

上記式中、R_1は水素原子又は炭素数１～２のアルキル基を表し、R_2は炭素数１～４のアルキル基を表す。

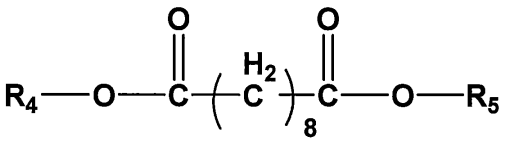
【化３】



一般式（III）

上記式中、Ｒ′は炭素数１～２のアルキル基を表し、R_3は水素原子、炭素数１～８のアルキル基、環状アルキル基又は芳香環を表す。

【化４】



一般式（IV）

上記式中、R_4、R_5は炭素数１～８のアルキル基を表す。

【発明の効果】

【０００７】

本発明によれば、商業印刷用紙に対して高速で良好な品位のフルカラー記録が可能であり、乾燥性及び記録物の耐擦性にも優れた理想的な画像形成方法を提供できる。

また、汎用印刷用紙上の画像形成時のコックリング（ベタ画像部が波打つ現象）を防止した画像形成方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【０００８】

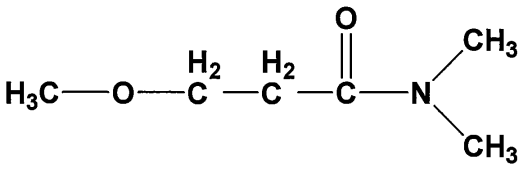
【図１】画像形成方法の全体構成を示す概略図である。（自然乾燥）

【図２】画像形成方法の全体構成を示す概略図である。（温風乾燥）

【図３】画像形成方法の全体構成を示す概略図である。（温風乾燥＋熱定着ローラ）

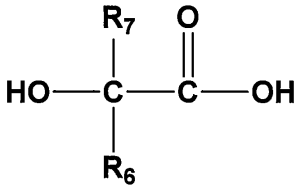
【図４】画像形成方法の全体構成を示す概略図である。（ヒートローラ乾燥）

【図５】画像形成方法の全体構成を示す概略図である。（赤外線照射乾燥）
【図６】画像形成方法の全体構成を示す概略図である。（マイクロ波乾燥）
【発明を実施するための形態】
【０００９】
本発明には、上記＜１＞に加えて、以下の＜２＞～＜７＞の態様も含まれる。
＜２＞　前記有機溶剤として、下記式（Ｉ）で示されるアミド化合物を含有することを特徴とする＜１＞に記載の画像形成方法。
【化５】



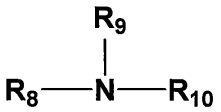
式（Ｉ）

【００１０】
＜３＞　前記前処理液が、下記一般式（Ｖ）で示される化合物から選ばれる少なくとも１つの水溶性脂肪族系有機酸を含有することを特徴とする＜１＞又は＜２＞に記載の画像形成方法。
【化６】



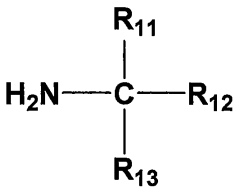
一般式（Ｖ）

上記式中、Ｒ$_{6}$は水素原子、又は水酸基若しくはカルボキシル基により置換されたメチル基を表し、Ｒ$_{7}$はメチル基、カルボキシル基により置換されたメチル基、又は水酸基及びカルボキシル基により置換されたメチル基を表す。
【００１１】
＜４＞　前記前処理液が水溶性有機モノアミン化合物を含有することを特徴とする＜３＞に記載の画像形成方法。
【００１２】
＜５＞　前記水溶性有機モノアミン化合物が、下記一般式（VI）又は（VII）で示される化合物から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする＜３＞又は＜４＞に記載の画像形成方法。
【化７】



一般式（VI）

上記式中、Ｒ$_{8}$、Ｒ$_{9}$、Ｒ$_{10}$はそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～４のアルコキシ基、炭素数１～８のアルキル基、ヒドロキシエチル基、又はヒドロキシプロピル基を表す。但し、Ｒ$_{8}$、Ｒ$_{9}$、Ｒ$_{10}$が全て水素原子である場合を除く。
【化８】



一般式（VII）

上記式中、Ｒ$_{11}$はヒドロキシメチル基を表し、Ｒ$_{12}$はメチル基、エチル基、又はヒ

ドロキシメチル基を表し、R_{13}は水素原子、炭素数１～４のアルキル基、又はヒドロキシメチル基を表す。

【００１３】

＜６＞　前記前処理液が、少なくとも乳酸アンモニウム、酢酸アンモニウム又は水溶性カチオンポリマーを含有することを特徴とする＜１＞又は＜２＞に記載の画像形成方法。

＜７＞　前記後処理液が、アクリル樹脂、スチレン－アクリル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル－シリコーン樹脂及びフッ素樹脂の群から選択される少なくとも１種の水分散性樹脂を含有することを特徴とする＜１＞～＜６＞のいずれかに記載の画像形成方法。

【００１４】

以下、好ましい実施の形態を挙げて、本発明を詳細に説明する。

≪インクジェット用インク≫

本発明で用いるインクジェット用インク（以下、インクということもある）は、少なくとも、着色剤、有機溶剤、界面活性剤、及び水を含有し、必要に応じて、浸透剤、水分散性樹脂などのその他の成分を含有する。

【００１５】

－有機溶剤－

本発明で用いるインクには、有機溶剤として、温度２３℃、湿度８０％における平衡水分量が３０質量％以上である多価アルコール、前記一般式（Ｉ）で示されるアミド化合物、前記一般式（II）～（IV）で示される化合物の少なくとも１種、及び、必要に応じて前記式（１）のアミド化合物などのその他の有機溶剤を配合する。

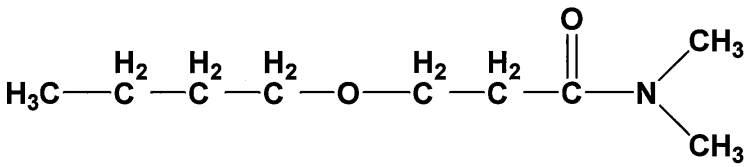
有機溶剤のインク中における含有量は２０～８０質量％が好ましく、３０～７０質量％がより好ましい。含有量が２０質量％未満ではカール抑制効果が見られず、吐出安定性低下及び維持装置での廃インク固着に厳しい状態になる。また、８０質量％を超えると、インクの粘度が非常に高くなりインク吐出装置で吐出し難くなることがある。また、紙面上での乾燥性に劣り、更に文字品位が低下することがある。

【００１６】

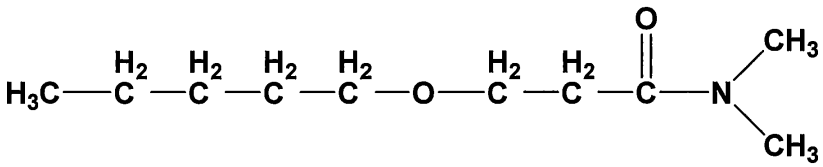
前記一般式（Ｉ）～（IV）の化合物の具体例を次に示す。

＜一般式（Ｉ）のアミド化合物＞

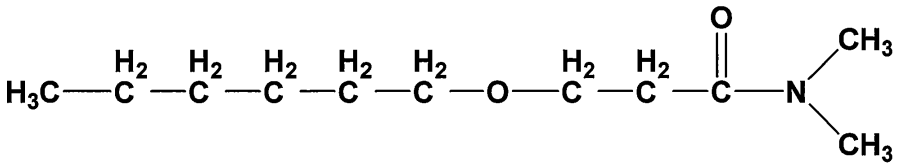
【化９】



式（II）



式（III）

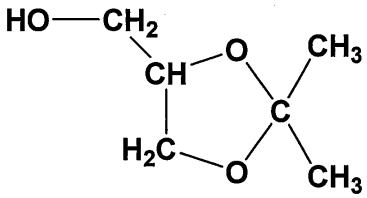


式（IV）

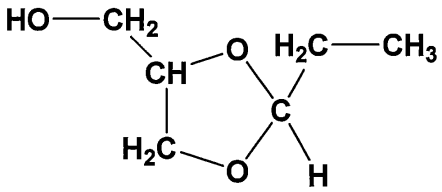
【００１７】

＜一般式（II）で示される化合物＞

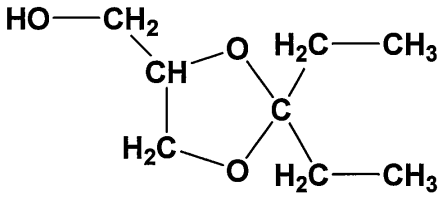
【化１０】



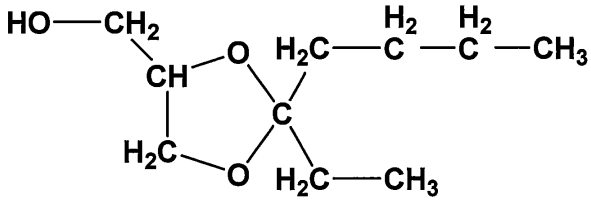
式（Ｖ）



式（VI）



式（VII）

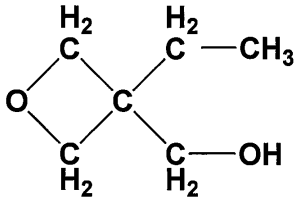


式（VIII）

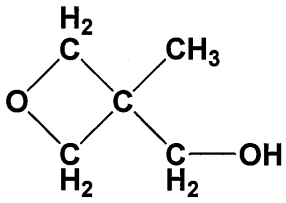
【００１８】

＜一般式（III）で示される化合物＞

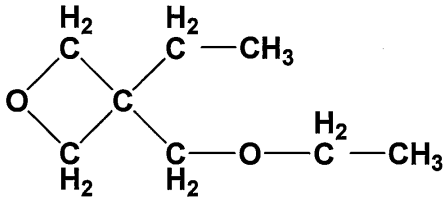
【化１１】



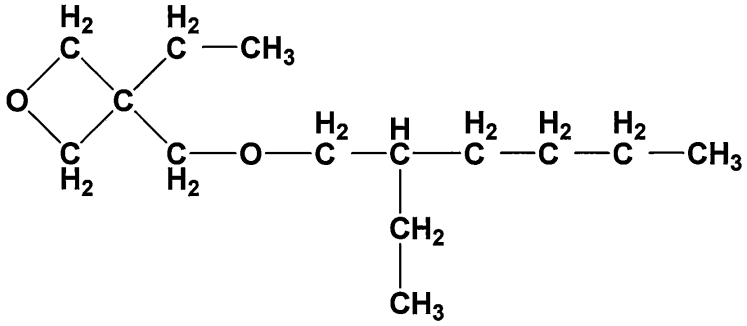
式（IX）



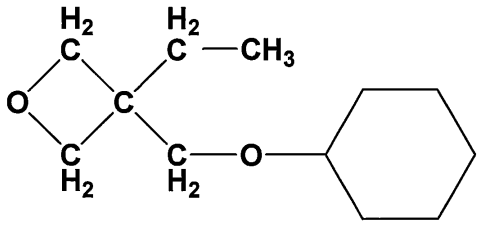
式（X）



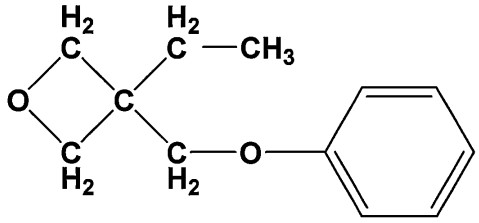
式（XI）



式（XII）



式（XIII）

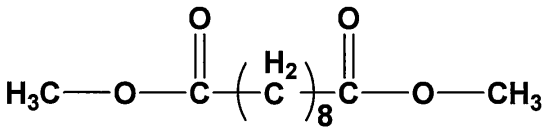


式（XIV）

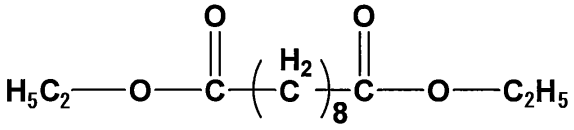
【００１９】

＜一般式（IV）で示される化合物＞

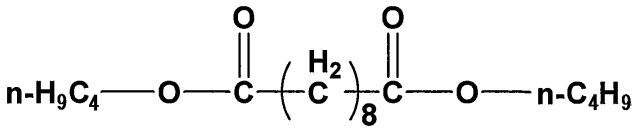
【化１２】



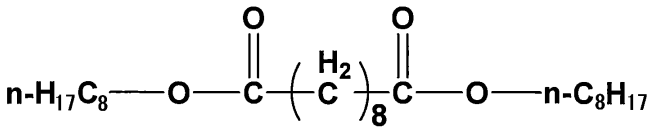
式（XV）



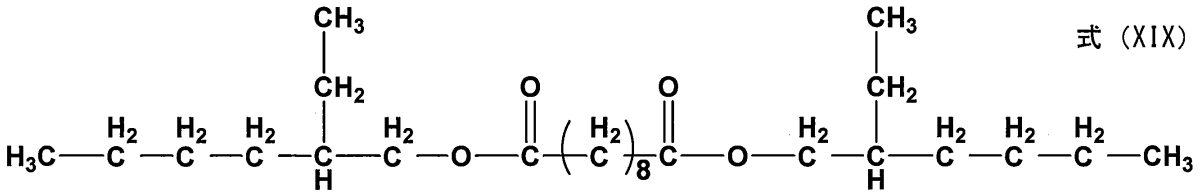
式（XVI）



式（XVII）



式（XVIII）



式（XIX）

【００２０】

前記一般式（Ｉ）で示されるアミド化合物、及び、前記一般式（II）～（IV）で示される化合物の少なくとも１種を混合して用いると、吐出時の吐出安定性及び画像形成部のインク乾燥性が良好となる。その理由は、これらの化合物は親水性基と疎水性基のバランスが疎水性基リッチであり、記録メディアに浸透し易いためであると推定される。

インクにおける前記一般式（Ｉ）で示されるアミド化合物及び一般式（II）～（IV）で示される化合物の合計含有量は、１～５０質量％が好ましく、２～４０質量％がより好まし、３～３０質量％が更に好ましい。含有量が１質量％未満では、カール抑制効果がなく、画像品質向上効果も見られず、更に、汎用印刷用紙に対する乾燥性向上効果もなくなる。また、５０質量％を超えると、インク粘度が上昇し吐出安定性が厳しくなる。

【００２１】

更に、カール抑制効果を補助的に示す有機溶剤としては、アルキルアルカンジオールがあり、炭素数３～６のアルカンジオールを主鎖とし炭素数１～２のアルキルを分岐鎖とするものであれば、親水性基と疎水性基のバランスがよく、水溶性で且つ疎水性基リッチになり、記録用メディアに浸透し易くなる。

中でも好ましいのは、２－メチル－１，３－ブタンジオール（ｂｐ２１４℃）、３－メチル－１，３－ブタンジオール（ｂｐ２０３℃）、３－メチル－１，５－ペンタンジオール（ｂｐ２５０℃）、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール（ｂｐ２４３．２℃）である。

インクにおける前記アルキルアルカンジオールの含有量は２～４０質量％が好ましく、５～３０質量％がより好ましい。含有量が２質量％未満では、記録用メディアへの浸透性効果がなく、画像品質向上効果も見られず、更に汎用印刷用紙に対する乾燥性向上効果もなくなる。また、４０質量％を超えると、インク粘度が上昇し吐出安定性が厳しくなる。

【００２２】

温度２３℃、相対湿度８０％環境中の平衡水分量が３０質量％以上である多価アルコー

ルは湿潤剤として含有させる。これにより、吐出安定性やインク吐出装置の維持装置での廃インク固着防止性が向上する。多価アルコールの具体例としては、１，２，３－ブタントリオール（ｂｐ１７５℃／３３ｈＰａ、３８質量％）、１，２，４－ブタントリオール（ｂｐ１９０～１９１℃／２４ｈＰａ、４１質量％）、グリセリン（ｂｐ２９０℃、４９質量％）、ジグリセリン（ｂｐ２７０℃／２０ｈＰａ、３８質量％）、トリエチレングリコール（ｂｐ２８５℃、３９質量％）、テトラエチレングリコール（ｂｐ３２４～３３０℃、３７質量％）、ジエチレングリコール（ｂｐ２４５℃、４３質量％）、１，３－ブタンジオール（ｂｐ２０３～２０４℃、３５質量％）等が挙げられる。中でも好ましいのは、グリセリンと１，３－ブタンジオールである。

インク中の多価アルコールの含有量は、２～５０質量％が好ましく、５～４０質量％がより好ましい。含有量が２質量％未満では、インクの保湿効果がない。また、５０質量％を超えると、紙面上での乾燥性に劣り、更に普通紙上の文字品位が低下することがある。

【００２３】

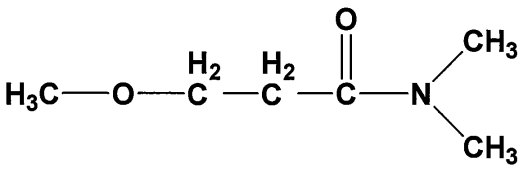
上記平衡水分量（％）は、塩化カリウム／塩化ナトリウム飽和水溶液を用い、デシケーター内の温湿度を温度２３±１℃、相対湿度８０±３％に保ち、このデシケーター内に、各有機溶剤を１ｇずつ秤量したシャーレを入れて２４０時間保管した後、平衡する水分量を測定し、下記式により算出したものである。

平衡水分量（％）
＝〔有機溶剤が吸収した水分量／（有機溶剤＋有機溶剤が吸収した水分量）〕×１００

【００２４】

また、下記式（Ｉ）のアミド化合物は、沸点が２１６℃と高く、温度２３℃、相対湿度８０％環境中の平衡水分量も３９．２質量％と高く、しかも液粘度が２５℃で１．４８ｍＰａ・ｓと非常に低い。更に、前記一般式（Ｉ）で示される他のアミド化合物、前記一般式（II）～（IV）で示される化合物、アルキルアルカンジオール及び水に非常に溶解し易い。したがって、この化合物を有機溶剤として混合すると、インクの低粘度化が可能となる為、保存安定性、吐出安定性が良好となり、且つ、インク吐出装置の維持装置にも優しいインクとなるので非常に好ましい。

【化１３】



式（Ｉ）

インク中の式（Ｉ）のアミド化合物の含有量は、１～５０質量％が好ましく、２～４０質量％がより好ましい。含有量が１質量％未満では、インクの低粘度化に効果がない。また、５０質量％を超えると、紙面上での乾燥性に劣り、更に普通紙上の文字品位が低下することがある。

【００２５】

インクには上記有機溶剤以外の有機溶剤や湿潤剤を併用してもよい。

その例としては、多価アルコール類、多価アルコールアルキルエーテル類、多価アルコールアリールエーテル類、含窒素複素環化合物、アミド類、アミン類、含硫黄化合物類、プロピレンカーボネート、炭酸エチレン、その他の湿潤剤、などが挙げられる。

前記多価アルコール類としては、例えば、ジプロピレングリコール（ｂｐ２３２℃）、１，５－ペンタンジオール（ｂｐ２４２℃）、プロピレングリコール（ｂｐ１８７℃）、２－メチル－２，４－ペンタンジオール（ｂｐ１９７℃）、エチレングリコール（ｂｐ１９６～１９８℃）、トリプロピレングリコール（ｂｐ２６７℃）、ヘキシレングリコール（ｂｐ１９７℃）、ポリエチレングリコール（粘調液体～固体）、ポリプロピレングリコール（ｂｐ１８７℃）、１，６－ヘキサンジオール（ｂｐ２５３～２６０℃）、１，２，

６－ヘキサントリオール（ｂｐ１７８℃）、トリメチロールエタン（固体、ｍｐ１９９～２０１℃）、トリメチロールプロパン（固体、ｍｐ６１℃）などが挙げられる。

【００２６】

前記多価アルコールアルキルエーテル類としては、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル（ｂｐ１３５℃）、エチレングリコールモノブチルエーテル（ｂｐ１７１℃）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（ｂｐ１９４℃）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（ｂｐ１９７℃）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ｂｐ２３１℃）、エチレングリコールモノ－２－エチルヘキシルエーテル（ｂｐ２２９℃）、プロピレングリコールモノエチルエーテル（ｂｐ１３２℃）などが挙げられる。

前記多価アルコールアリールエーテル類としては、例えば、エチレングリコールモノフェニルエーテル（ｂｐ２３７℃）、エチレングリコールモノベンジルエーテルなどが挙げられる。

前記含窒素複素環化合物としては、例えば、２－ピロリドン（ｂｐ２５０℃、ｍｐ２５．５℃、４７～４８質量％）、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ｂｐ２０２℃）、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン（ｂｐ２２６℃）、ε－カプロラクタム（ｂｐ２７０℃）、γ－ブチロラクトン（ｂｐ２０４～２０５℃）などが挙げられる。

【００２７】

前記アミド類としては、例えば、ホルムアミド（ｂｐ２１０℃）、Ｎ－メチルホルムアミド（ｂｐ１９９～２０１℃）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ｂｐ１５３℃）、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミド（ｂｐ１７６～１７７℃）などが挙げられる。

前記アミン類としては、例えば、モノエタノールアミン（ｂｐ１７０℃）、ジエタノールアミン（ｂｐ２６８℃）、トリエタノールアミン（ｂｐ３６０℃）、Ｎ，Ｎ－ジメチルモノエタノールアミン（ｂｐ１３９℃）、Ｎ－メチルジエタノールアミン（ｂｐ２４３℃）、Ｎ－メチルエタノールアミン（ｂｐ１５９℃）、Ｎ－フェニルエタノールアミン（ｂｐ２８２～２８７℃）、３－アミノプロピルジエチルアミン（ｂｐ１６９℃）などが挙げられる。

前記含硫黄化合物類としては、例えば、ジメチルスルホキシド（ｂｐ１３９℃）、スルホラン（ｂｐ２８５℃）、チオジグリコール（ｂｐ２８２℃）などが挙げられる。

【００２８】

その他の固体湿潤剤としては、糖類などが好ましい。糖類の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類、四糖類を含む）、多糖類、などが挙げられる。

具体的には、グルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などが挙げられる。

ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、α－シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖｛例えば、糖アルコール〔一般式：$HOCH_2$（ＣＨＯＨ）ｎCH_2OH（ただし、ｎは２～５の整数を表す）で表わされる。〕｝、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ酸などが挙げられる。

これらの中でも、糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビットなどが挙げられる。

【００２９】

着色剤と有機溶剤との質量比は、ヘッドからのインク吐出安定性に非常に影響があり、更にインク吐出装置の維持装置での廃インク固着防止にも影響がある。

着色剤固形分が高いのに有機溶剤の配合量が少ないとノズルのインクメニスカス付近の水分蒸発が進み吐出不良をもたらすことがある

【００３０】

－着色剤－

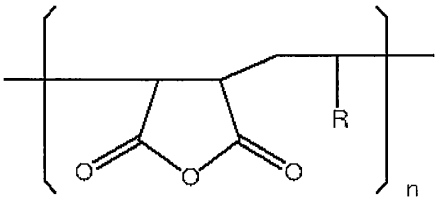
着色剤が顔料である場合の特に好ましい形態としては、以下の第１～第３の形態が挙げられる。

（１）第１形態では、着色剤は、表面に少なくとも１種の親水基を有し、分散剤の不存在下で水分散性を示す顔料〔以下、「自己分散性顔料」ということもある〕を含有する。

【００３１】

（２）第２形態では、着色剤は、顔料、顔料分散剤及び高分子分散安定化剤を含有する顔料分散体であり、前記高分子分散安定化剤が、下記一般式（VIII）で示されるα－オレフィン－無水マレイン酸共重合体、スチレン－（メタ）アクリル酸共重合体、水溶性ポリウレタン樹脂及び水溶性ポリエステル樹脂から選択される少なくとも１種である。

【化１４】



一般式（VIII）

上記式中、Ｒは炭素数６～３０、好ましくは１２～２４、更に好ましくは１８～２２のアルキル基を表し、ｎは２０～１００の整数を表す。また、質量平均分子量は５０００～２００００である。

なお、上記一般式（VIII）で示される共重合体としては、Ｒの炭素数が異なるアルキル基がランダムに高分子鎖中に導入されたものを用いてもよい。

【００３２】

（３）第３形態では、着色剤は、ポリマー微粒子に水不溶性乃至水難溶性の色材を含有させたポリマーエマルジョン（色材を含有させたポリマー微粒子の水分散物）を含有する。

【００３３】

顔料としては、有機顔料又は無機顔料を用いることができる。なお、色調調整の目的で染料を併用しても構わないが、耐候性を劣化させない範囲内で使用する必要がある。

前記無機顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、バリウムイエロー、カドミウムレッド、クロムイエロー、カーボンブラックなどが挙げられる。これらの中でも、カーボンブラックが特に好ましい。なお、前記カーボンブラックとしては、例えば、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたものが挙げられる。

前記有機顔料としては、例えば、アゾ顔料、多環式顔料、染料キレート、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、などが挙げられる。これらの中でも、アゾ顔料、多環式顔料などがより好ましい。なお、前記アゾ顔料としては、例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、などが挙げられる。前記多環式顔料としては、例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、インジゴ顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料、などが挙げられる。前記染料キレートとしては、例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレート、などが挙げられる。

【００３４】

着色剤の色としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、黒色用のもの、カラー用のものなどが挙げられる。これらは、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

前記黒色用のものとしては、例えばファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック（Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック７）類、銅、鉄（Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック１１）等の金属類、酸化チタン等の金属酸化物類、アニリンブラック（Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック１）等の有機顔料、などが挙げられる。

【００３５】

前記カラー用のものとしては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１、３、１２、１３、１４、１７、２４、３４、３５、３７、４２（黄色酸化鉄）、５３、５５、７４、８

１、８３、９５、９７、９８、１００、１０１、１０４、１０８、１０９、１１０、１１７、１２０、１２８、１３８、１５０、１５１、１５３、１８３、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ５、１３、１６、１７、３６、４３、５１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１、２、３、５、１７、２２、２３、３１、３８、４８：２、４８：２〔パーマネントレッド２Ｂ（Ｃａ）〕、４８：３、４８：４、４９：１、５２：２、５３：１、５７：１（ブリリアントカーミン６Ｂ）、６０：１、６３：１、６３：２、６４：１、８１、８３、８８、１０１（べんがら）、１０４、１０５、１０６、１０８（カドミウムレッド）、１１２、１１４、１２２（キナクリドンマゼンタ）、１２３、１４６、１４９、１６６、１６８、１７０、１７２、１７７、１７８、１７９、１８５、１９０、１９３、２０９、２１９、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット１（ローダミンレーキ）、３、５：１、１６、１９、２３、３８、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１、２、１５（フタロシアニンブルー）、１５：１、１５：２、１５：３（フタロシアニンブルー）、１６、１７：１、５６、６０、６３；Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン１、４、７、８、１０、１７、１８、３６、などが挙げられる。

【００３６】

前記第１形態の自己分散性顔料は、顔料の表面に少なくとも１種の親水基が直接又は他の原子団を介して結合するように表面改質されたものである。該表面改質は、顔料の表面に、特定の官能基（スルホン基やカルボキシル基等の官能基）を化学的に結合させるか、又は、次亜ハロゲン酸又はその塩の少なくともいずれかを用いて湿式酸化処理するなどの方法により行われる。これらの中でも、顔料の表面にカルボキシル基が結合され、水中に分散している形態が特に好ましい。このように顔料が表面改質され、カルボキシル基が結合していると、分散安定性が向上し、高品位な印字品質が得られると共に、印字後の記録用メディアの耐水性がより向上する。

また、第１形態の自己分散性顔料を含有するインクは乾燥後の再分散性に優れるため、長期間印字を休止し、インクジェットヘッドノズル付近のインク水分が蒸発した場合も目詰まりを起こさず、簡単なクリーニング動作で容易に良好な印字が行える。

前記自己分散性顔料の体積平均粒径（Ｄ５０）は、インク中において０．０１～０．１６μｍが好ましい。

【００３７】

自己分散型カーボンブラックとしては、イオン性を有するものが好ましく、アニオン性に帯電したものやカチオン性に帯電したものが好適である。

アニオン性親水基としては、例えば、－ＣＯＯＭ、－ＳＯ$_3$Ｍ、－ＰＯ$_3$ＨＭ、－ＰＯ$_3$Ｍ$_2$、－ＳＯ$_2$ＮＨ$_2$、－ＳＯ$_2$ＮＨＣＯＲ（ただし、Ｍは、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表す。Ｒは、炭素原子数１～１２のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基を表す）等が挙げられる。これらの中でも、－ＣＯＯＭ、－ＳＯ$_3$Ｍがカラー顔料表面に結合されたものを用いることが好ましい。

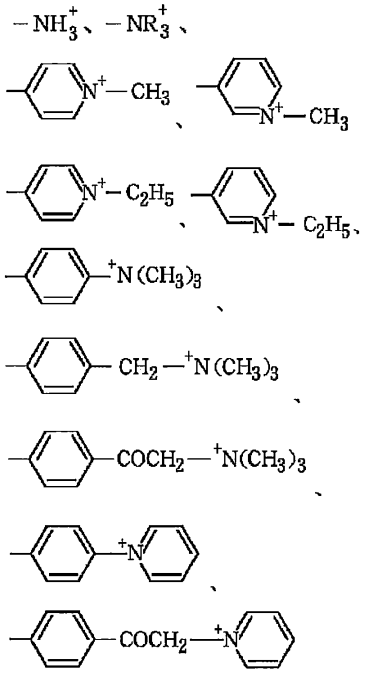
また、前記親水基中における「Ｍ」は、アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられる。有機アンモニウムとしては、例えば、モノ乃至トリメチルアンモニウム、モノ乃至トリエチルアンモニウム、モノ乃至トリメタノールアンモニウムが挙げられる。

アニオン性に帯電したカラー顔料を得る方法としては、例えば、カラー顔料を次亜塩素酸ソーダで酸化処理して、カラー顔料表面に－ＣＯＯＮａを導入する方法、スルホン化による方法、ジアゾニウム塩を反応させる方法が挙げられる。

【００３８】

カチオン性親水基としては、例えば第４級アンモニウム基が好ましく、下記式（XX)で示される第４級アンモニウム基がより好ましく、本発明においては、これらのいずれかをカーボンブラック表面に結合された顔料が好適である。

【化１５】

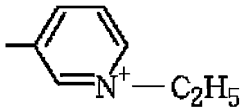


式（XX）

【００３９】

前記親水基が結合したカチオン性の自己分散型カーボンブラックを製造する方法としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、下記式（XXI）で示されるＮ－エチルピリジル基を結合させる方法として、カーボンブラックを３－アミノ－Ｎ－エチルピリジウムブロマイドで処理する方法が挙げられる。

【化１６】



式（XXI）

【００４０】

前記親水基は、他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合されていてもよい。他の原子団としては、例えば、炭素原子数１～１２のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基が挙げられる。

上記した親水基が他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合する場合の具体例としては、例えば、－C_2H_4COOM（ただし、Ｍは、アルカリ金属、又は第４級アンモニウムを表す）、－$PhSO_3M$（ただし、Ｐｈはフェニル基を表す。Ｍは、アルカリ金属、又は第４級アンモニウムを表す）、－$C_5H_{10}NH_3^+$等が挙げられる。

【００４１】

また、第２形態では、着色剤は、無機顔料、有機顔料、複合顔料等の顔料と、顔料分散剤と、高分子分散安定化剤とを含有する顔料分散体であり、前記高分子分散安定化剤が、前記一般式（VIII）で示されるα－オレフィン－無水マレイン酸共重合体、スチレン－（メタ）アクリル酸共重合体、水溶性ポリウレタン樹脂及び水溶性ポリエステル樹脂から選択される少なくとも１種である。

前記一般式（VIII）で示される共重合体は、原料として、炭素数が異なるオレフィンの混合物を用いて合成することもできる。その場合は、Ｒとして、炭素数が異なるアルキル基がランダムに高分子鎖に導入された共重合体となる。本発明では、Ｒの炭素数が均一な共重合体だけでなく、前記のような炭素数が異なるアルキル基がランダムに高分子鎖中に導入された共重合体を用いることも可能である。

【００４２】

＜平均分子量測定＞

一般式（VIII）で示される共重合体などの重合体の質量平均分子量は、ＧＰＣ（ゲル浸透クロマトグラフ分析）システムを用いて、以下のようにして測定する。
まず、重合体をテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）に溶解させる。
次いで、ＧＰＣカラムとしてＫＦ－８０６Ｌ（ＴＨＦ用）を用い、分子量標準物質として、分子量が判っている三種類のポリスチレン（分子量１０００、２４００、８５００）を測定し、検量線を作成する。
次いで、重合体についてＧＰＣ測定し、得られたＳＥＣ（サイズ排除）クロマトグラム、微分分子量分布曲線、及び分子量標準物質で得られた検量線を反映させたグラフから、質量平均分子量を算出する。

【００４３】

前記高分子分散安定化剤は、顔料分散剤によって水中で均一に微分散した顔料分散体の分散状態を安定に保つために有効な材料である。前記一般式（VIII）で示される共重合体、スチレン－（メタ）アクリル酸共重合体、水溶性ポリウレタン樹脂及び水溶性ポリエステル樹脂は、常温では固体であり、冷水に殆ど溶けないものである。しかし、前記共重合体及び樹脂の酸価と当量以上（好ましくは酸価の１．０～１．５倍）のアルカリ溶液又はアルカリ水溶液に溶解して用いた場合に分散安定化剤としての効果が発現する。
また、前記共重合体及び樹脂をアルカリ溶液又はアルカリ水溶液で溶解するには、加熱撹拌すると容易に溶解できる。しかし、前記一般式（VIII）で示される共重合体におけるオレフィン鎖が長い場合は比較的溶け難く、不溶物が残る場合があるが、適当なフィルター等で不溶物を除いて用いれば、分散安定化剤としての効果は損なわれない。
前記アルカリ溶液又はアルカリ水溶液に用いる塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物；アンモニア、トリエチルアミン、モルホリン等の塩基性物質；トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン、２－アミノ－２－エチル－１，３－プロパンジオール、コリン等のアルコールアミンなどが挙げられる。

【００４４】

前記一般式（VIII）で示される共重合体としては、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。該市販品としては、Ｔ－ＹＰ１１２、Ｔ－ＹＰ１１５、Ｔ－ＹＰ１１４、Ｔ－ＹＰ１１６（いずれも星光ＰＭＣ社製）などが挙げられる。
前記スチレン－（メタ）アクリル酸共重合体としては、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。該市販品としては、例えば、ＪＣ－０５（星光ＰＭＣ社製）、ＡＲＵＦＯＮ　ＵＣ－３９００、ＡＲＵＦＯＮ　ＵＣ－３９１０、ＡＲＵＦＯＮ　ＵＣ－３９２０（東亞合成製）などが挙げられる。
前記水溶性ポリウレタン樹脂としては、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。該市販品としては、例えば、タケラックＷ－５０２５、タケラックＷ－６０１０、タケラックＷ－５６６１（三井武田ケミカル社製）などが挙げられる。
前記水溶性ポリエステル樹脂としては、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。該市販品としては、例えば、ニチゴポリエスターＷ－０００３０、ニチゴポリエスターＷ－０００５Ｓ３０ＷＯ、ニチゴポリエスターＷＲ－９６１（日本合成化学工業社製）、ペスレジンＡ－２１０、ペスレジンＡ－５２０（高松油脂社製）などが挙げられる。

【００４５】

前記高分子分散安定化剤の酸価は、４０～４００ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましく、６０～３５０ｍｇＫＯＨ／ｇがより好ましい。酸価が４０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満では、アルカリ溶液の溶解性が劣ることがあり、４００ｍｇＫＯＨ／ｇを超えると、顔料の粘度が高くなり吐出を悪化させ易くなったり、顔料分散体の分散安定性が低下し易くなることがある。
前記高分子分散安定化剤の質量平均分子量は、２０，０００以下が好ましく、５，０００～２０，０００がより好ましい。質量平均分子量が５，０００未満では、顔料分散体の分散安定性が低下することがあり、２０，０００を超えると、アルカリ溶液の溶解性が劣ったり、粘度が高くなってしまうことがある。

前記高分子分散安定化剤の含有量は、顔料１００質量部に対し１～１００質量部（固形分換算）が好ましく、５～５０質量部がより好ましい。含有量が１質量部未満では、分散安定化の効果がなくなることがあり、１００質量部を超えると、インク粘度が高くなってノズルからの吐出性を悪化させ易くなったり、経済性が劣ることがある。

【００４６】

＜顔料分散剤＞

前記第２形態では、着色剤が顔料分散剤を含有することが好ましい。顔料分散剤としては、アニオン系界面活性剤及びＨＬＢ値１０～２０のノニオン系界面活性剤のいずれかが好適である。

前記アニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩（例えばNH_4、Ｎａ、Ｃａ塩等）、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩（例えばNH_4、Ｎａ、Ｃａ塩等）、ジアルキルサクシネートスルホン酸Ｎａ塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物Ｎａ塩、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩（例えばNH_4、Ｎａ塩等）、ラウリル酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート塩、オレイン酸塩などが挙げられる。これらの中でも、ジオクチルスルホコハク酸Ｎａ塩、ポリオキシエチレンスチレンフェニルエーテルスルホン酸NH_4塩が特に好ましい。

【００４７】

前記ＨＬＢ値１０～２０のノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、アセチレングリコールなどが挙げられる。

これらの中でも、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレン－β－ナフチルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンスチレンフェニルエーテルが特に好ましい。

【００４８】

前記顔料分散剤の含有量は、顔料１００質量部に対し、１～１００質量部が好ましく、１０～５０質量部がより好ましい。顔料分散剤の含有量が少ないと、充分に顔料を微細化することができず、多すぎると顔料に吸着していない過剰成分がインク物性に影響を与え、画像滲みや、耐水性、耐擦性の劣化を招くことになる。

前記顔料分散体の体積平均粒子径（Ｄ５０）は、インク中において１５０ｎｍ以下が好ましく、１００ｎｍ以下がより好ましい。体積平均粒子径（Ｄ５０）が１５０ｎｍを超えると急激に吐出安定性が低下し、ノズル詰まりやインクの曲がりが発生し易くなる。また、体積平均粒子径（Ｄ５０）が１００ｎｍ以下であれば、吐出安定性が向上し更に画像の彩度も向上する。

【００４９】

顔料分散剤によって水中に均一に微分散した顔料分散体は、水系媒体中に前記顔料分散剤を溶解させ、次に、前記顔料を加えて充分に湿潤させた後、ホモジナイザーによる高速撹拌、ビーズミルやボールミルのようなボールを用いた分散機、ロールミルのような剪断力を用いた混練分散機、超音波分散機等を用いる方法で作製することができる。ただし、このような混練分散工程の後には粗大粒子が含まれていることが多く、インクジェットノズルや供給経路の目詰まりの原因となるため、フィルターや遠心分離器を用いて粒径１μｍ以上の粒子を除去する必要がある。

【００５０】

また、第３形態の水分散性着色剤としては、上記顔料に加え、ポリマー微粒子に顔料を含有させたポリマーエマルジョンを使用することが好ましい。ポリマー微粒子に顔料を含有させたポリマーエマルジョンとは、ポリマー微粒子中に顔料を封入したもの、又はポリマー微粒子の表面に顔料を吸着させたものである。この場合、全ての顔料が封入又は吸着している必要はなく、本発明の効果が損なわれない範囲で該顔料がエマルジョン中に分散

にしていてもよい。ポリマーエマルジョンを形成するポリマー（ポリマー微粒子におけるポリマー）としてはビニル系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、及びポリウレタン系ポリマー等が挙げられるが、特に好ましく用いられるポリマーはビニル系ポリマー及びポリエステル系ポリマーであり、特開２０００－５３８９７号公報、特開２００１－１３９８４９号公報に開示されているポリマーを使用することができる。

【００５１】

また、第３形態では、一般的な有機顔料、又は無機顔料粒子を有機顔料又はカーボンブラックで被覆した複合顔料を好適に用いることができる。前記複合顔料は、無機顔料粒子の存在下で有機顔料を析出する方法や、無機顔料と有機顔料を機械的に混摩砕するメカノケミカル法等により作製することができる。更に必要に応じて、ポリシロキサン、アルキルシランから生成するオルガノシラン化合物の層を、無機顔料と有機顔料の中間に設けることで両者の接着性を向上させることが可能である。

【００５２】

前記有機顔料としては、ブラック顔料としてアニリンブラックが挙げられ、カラー顔料として、アントラキノン、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ジアゾ、モノアゾ、ピラントロン、ペリレン、複素環式イエロー、キナクリドン、（チオ）インジゴイドなどが挙げられる。これらの中でも、カーボンブラック、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、モノアゾイエロー系顔料、ジスアゾイエロー系顔料、複素環式イエロー顔料が、発色性の面で特に優れている。

【００５３】

前記フタロシアニンブルーの代表的な例としては、銅フタロシアニンブルー又はその誘導体（Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３、１５：４）、アルミニウムフタロシアニンなどが挙げられる。

前記キナクリドンとしては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ４８、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ４９、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１９２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２０２、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２０６、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２０７、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド２０９、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット１９、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット４２などが挙げられる。

前記モノアゾイエローの代表的な例としては、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー７４、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１０９、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１２８、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１５１などが挙げられる。

前記ジスアゾイエローの代表的な例としては、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１４、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１６、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１７などが挙げられる。

前記複素環式イエローの代表的な例としては、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１１７、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１３８などが挙げられる。

その他の適切な着色顔料としては、Ｔｈｅ Ｃｏｌｏｒ Ｉｎｄｅｘ、第三版（Ｔｈｅ Ｓｏｃｉｅｔｙ ｏｆ Ｄｙｅｒｓ ａｎｄ Ｃｏｌｏｕｒｉｓｔｓ，１９８２）に記載されている。

【００５４】

前記無機顔料としては、例えば、二酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化鉄、水酸化鉄、酸化スズ等が挙げられるが、粒子形状はアスペクト比が小さいものが好ましく、球形が最も好ましい。また、前記無機顔料の色は、カラーの色材を表面に吸着させる場合は、透明あるいは白色であることが好ましいが、黒の色材を表面に吸着させる場合は、黒色の無機顔料を用いても構わない。前記無機顔料粒子の一次粒子径は１００ｎｍ以下が好ましく、５～５０ｎｍがより好ましい。

前記無機顔料粒子と色材である有機顔料又はカーボンブラックとの質量比は、３：１～１：３が好ましく、３：２～１：２がより好ましく。色材が少ないと発色性や着色力が低下することがあり、色材が多くなると透明性や色調が悪くなることがある。

このような無機顔料粒子を有機顔料又はカーボンブラックで被覆した色材粒子としては、戸田工業社製のシリカ／カーボンブラック複合材料、シリカ／フタロシアニンＰＢ１５

：３複合材料、シリカ／ジスアゾイエロー複合材料、シリカ／キナクリドンＰＲ１２２複合材料などが一次平均粒径が小さいので、好適に用いることができる。

【００５５】

ここで、２０ｎｍの一次粒子径を持つ無機顔料粒子を等量の有機顔料で被覆した場合、この顔料の一次粒子径は２５ｎｍ程度になる。これに適当な分散剤を用いて一次粒子まで分散できれば、分散粒子径が２５ｎｍの非常に微細な顔料分散インクを作製することができる。前記複合顔料は表面の有機顔料のみが分散に寄与するだけでなく、厚み約２．５ｎｍの有機顔料の薄層を通して中心にある無機顔料の性質も現れてくるため、両者を同時に分散安定化できる顔料分散剤の選択も重要である。

前記着色剤のインク中の含有量は、固形分で２～１５質量％が好ましく、３～１２質量％がより好ましい。含有量が２質量％未満では、インクの発色性及び画像濃度が低くなってしまうことがあり、１５質量％を超えると、インクが増粘して吐出性が悪くなってしまうことがあるし、経済的にも好ましくない。

【００５６】

－界面活性剤－

界面活性剤としては、着色剤の種類や湿潤剤の組み合わせによって分散安定性を損なわず、静的表面張力が低く、浸透性、レベリング性の高いものが好ましく、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤及びフッ素系界面活性剤から選択される少なくとも１種が好適である。これらの中でも、シリコーン系界面活性剤及びフッ素系界面活性剤が特に好ましい。

これら界面活性剤は、１種を単独で用いても、２種以上を混合して用いてもよい。

【００５７】

前記フッ素系界面活性剤としては、フッ素置換した炭素数が２～１６であるものが好ましく、フッ素置換した炭素数が４～１６であるものがより好ましい。フッ素置換した炭素数が２未満では、フッ素の効果が得られないことがあり、１６を超えると、インク保存性などの問題が生じることがある。

アニオン系フッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキルスルホン酸化合物、パーフルオロアルキルカルボン酸化合物、などが挙げられる。前記パーフルオロアルキルスルホン酸化合物としては、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、などが挙げられる。前記パーフルオロアルキルカルボン酸化合物としては、例えば、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、などが挙げられる。

【００５８】

ノニオン系フッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキルリン酸エステル化合物、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、及びパーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物などが挙げられる。

これらの中でも、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物は起泡性が少ないため好ましく、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマーの硫酸エステル塩、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマーの塩などが挙げられるが、特に下記一般式（１）で表わされるフッ素系界面活性剤が好ましい。

【化１７】

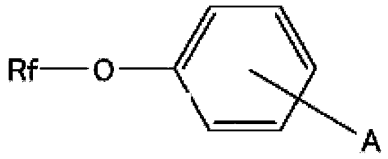
$$CF_3CF_2(CF_2CF_2)_m\text{-}CH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_n\ H \qquad \text{一般式（１）}$$

上記式中、ｍ、ｎは０以上の整数であり、水溶性を付与するため、ｍは０～１０が好ましく、ｎは０～４０が好ましい。

【００５９】

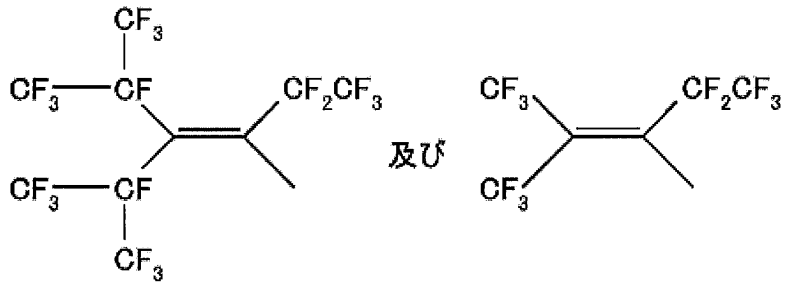
前記パーフルオロアルキルリン酸エステル化合物としては、例えば、パーフルオロアル

キルリン酸エステル、パーフルオロアルキルリン酸エステルの塩、などが挙げられる。
これらフッ素系界面活性剤における塩の対イオンとしては、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、NH_4、$NH_3CH_2CH_2OH$、$NH_2(CH_2CH_2OH)_2$、$NH(CH_2CH_2OH)_3$などが挙げられる。
【００６０】
前記フッ素系界面活性剤の具体例としては、下記一般式（２）～（１０）で表わされる化合物が好適に用いられる。
（１）アニオン系フッ素系界面活性剤
【化１８】

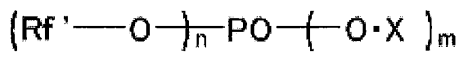


一般式（２）

上記式中、Ｒｆは、下記構造式で表わされるフッ素含有疎水基の混合物を表わす。Ａは、$-SO_3X$、－ＣＯＯＸ、又は$-PO_3X$〔但し、Ｘは対アニオンであり、具体的には、Ｈ、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、NH_4、$NH_3CH_2CH_2OH$、$NH_2(CH_2CH_2OH)_2$、又は$NH(CH_2CH_2OH)_3$が挙げられる〕を表わす。
【００６１】
【化１９】

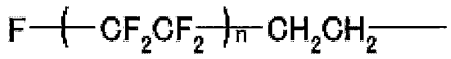


【００６２】
【化２０】

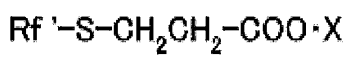


一般式（３）

上記式中、Ｒｆ′は下記構造式で表わされるフッ素含有基を表わす。Ｘは、前記一般式（２）のＸと同じ意味を表わす。ｎは１又は２の整数、ｍは２－ｎを表わす。
【００６３】
【化２１】



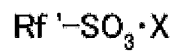
上記式中、ｎは３～１０の整数を表わす。
【００６４】
【化２２】



一般式（４）

上記式中、Ｒｆ′は、前記一般式（３）のＲｆ′と、Ｘは、前記一般式（２）のＸと同じ意味を表わす。
【００６５】

【化２３】



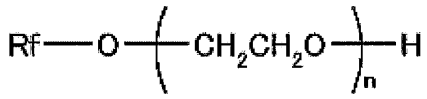
一般式（５）

上記式中、Ｒｆ′は、前記一般式（３）のＲｆ′と、Ｘは、前記一般式（２）のＸと同じ意味を表わす。

【００６６】

（２）ノニオン系フッ素系界面活性剤

【化２４】

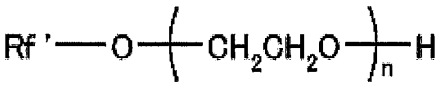


一般式（６）

上記式中、Ｒｆは、前記一般式（２）のＲｆと同じ意味を表わす。ｎは５～２０の整数を表わす。

【００６７】

【化２５】



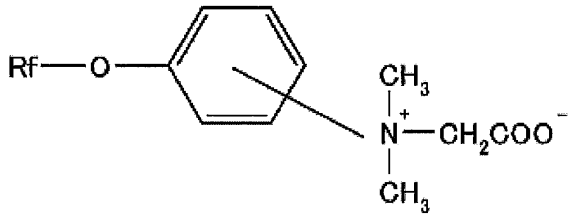
一般式（７）

上記式中、Ｒｆ′は、前記一般式（３）のＲｆ′と同じ意味を表わす。ｎは１～４０の整数を表わす。

【００６８】

（３）両性フッ素系界面活性剤

【化２６】



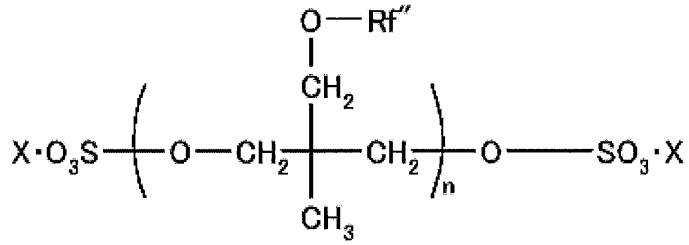
一般式（８）

上記式中、Ｒｆは、前記一般式（２）のＲｆと同じ意味を表わす。

【００６９】

（４）オリゴマー型フッ素系界面活性剤

【化２７】

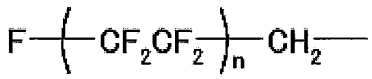


一般式（９）

上記式中、Ｒｆ″は、下記構造式で表わされるフッ素含有基を表わす。ｎは０～１０の整数を表わす。Ｘは、前記一般式（２）のＸと同じ意味を表わす。

【００７０】

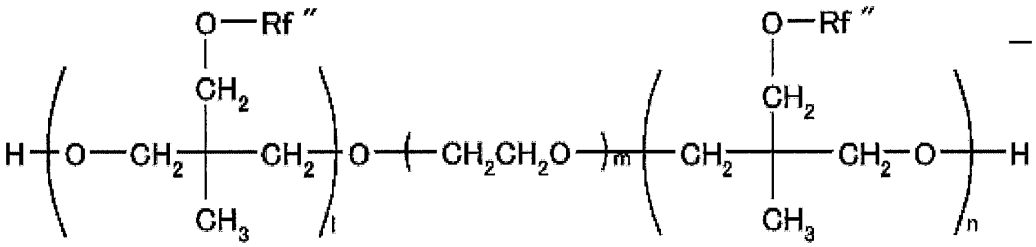
【化２８】



上記式中、ｎは１～４の整数を表わす。

【００７１】

【化２９】



一般式（１０）

上記式中、Ｒｆ″は、前記一般式（９）のＲｆ″と同じ意味を表わす。ｌは０～１０の整数、ｍは０～１０の整数、ｎは０～１０の整数を表わす。

【００７２】

前記フッ素系界面活性剤としては市販品を使用してもよい。市販品としては、例えば、サーフロンＳ－１１１、Ｓ－１１２、Ｓ－１１３、Ｓ－１２１、Ｓ－１３１、Ｓ－１３２、Ｓ－１４１、Ｓ－１４５（いずれも、旭硝子社製）；フルラードＦＣ－９３、ＦＣ－９５、ＦＣ－９８、ＦＣ－１２９、ＦＣ－１３５、ＦＣ－１７０Ｃ、ＦＣ－４３０、ＦＣ－４３１（いずれも、住友スリーエム社製）；メガファックＦ－４７０、Ｆ－１４０５、Ｆ－４７４（いずれも、大日本インキ化学工業社製）；ゾニール（Ｚｏｎｙｌ）ＴＢＳ、ＦＳＰ、ＦＳＡ、ＦＳＮ－１００、ＦＳＮ、ＦＳＯ－１００、ＦＳＯ、ＦＳ－３００、ＵＲ（いずれも、ＤｕＰｏｎｔ社製）；ＦＴ－１１０、ＦＴ－２５０、ＦＴ－２５１、ＦＴ－４００Ｓ、ＦＴ－１５０、ＦＴ－４００ＳＷ（いずれも、ネオス社製）、ポリフォックスＰＦ－１３６Ａ，ＰＦ－１５６Ａ、ＰＦ－１５１Ｎ、ＰＦ－１５４、ＰＦ－１５９（オムノバ社製）などが挙げられる。これらの中でも、良好な印字品質、特に発色性、紙に対する均染性が著しく向上する点から、ＤｕＰｏｎｔ社製のＦＳ－３００、ネオス製のＦＴ－１１０、ＦＴ－２５０、ＦＴ－２５１、ＦＴ－４００Ｓ、ＦＴ－１５０、ＦＴ－４００ＳＷ及びオムノバ社製のポリフォックスＰＦ－１５１Ｎが特に好ましい。

【００７３】

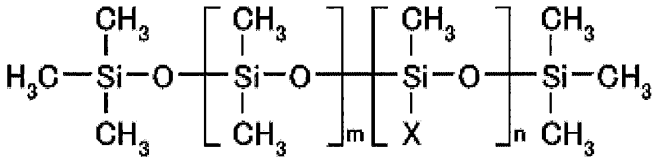
前記シリコーン系界面活性剤としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、側鎖変性ポリジメチルシロキサン、両末端変性ポリジメチルシロキサン、片末端変性ポリジメチルシロキサン、側鎖両末端変性ポリジメチルシロキサンなどが挙げられ、変性基としてポリオキシエチレン基、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン基を有するポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤が水系界面活性剤として良好な性質を示すので特に好ましい。

このような界面活性剤としては、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。市販品としては、例えば、ビックケミー株式会社、信越化学工業株式会社、東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社、日本エマルジョン株式会社、共栄社化学株式会社などから容易に入手できる。

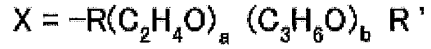
【００７４】

前記ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、下記一般式（１１）で表わされる、ポリアルキレンオキシド構造をジメチルポリシロキサンのＳｉ部側鎖に導入した化合物などが挙げられる。

【化３０】



一般式（１１）



上記式中、ｍ、ｎ、ａ、及びｂは整数を表わす。Ｒ及びＲ′はアルキル基、アルキレン

基を表わす。

【００７５】

上記のポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤としては、市販品を用いることができ、例えば、ＫＦ－６１８、ＫＦ－６４２、ＫＦ－６４３（信越化学工業社）、ＥＭＡＬＥＸ－ＳＳ－５６０２、ＳＳ－１９０６ＥＸ（日本エマルジョン社）、ＦＺ－２１０５、ＦＺ－２１１８、ＦＺ－２１５４、ＦＺ－２１６１、ＦＺ－２１６２、ＦＺ－２１６３、ＦＺ－２１６４（東レ・ダウコーニング・シリコーン社）、ＢＹＫ－３３、ＢＹＫ－３８７（ビックケミー社）などが挙げられる。

【００７６】

前記アニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ラウリル酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートの塩、などが挙げられる。

前記ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、などが挙げられる。

【００７７】

これらの界面活性剤のインク中の含有量は、０．００１～５質量％が好ましく、０．０５～１質量％がより好ましい。含有量が０．００１質量％未満では界面活性剤を添加した効果が小さくなることがあり、５質量％より多いと添加量を増やしても効果に違いが見られないことがある。

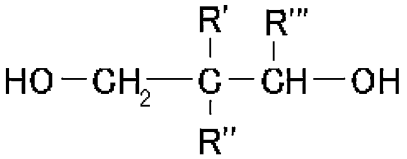
【００７８】

－浸透剤－

インクには、浸透性と水への溶解性を両立させるため、浸透剤として炭素数８～１１の非湿潤剤性ポリオール化合物又はグリコールエーテル化合物を少なくとも１種含有させることが好ましい。ここで、非湿潤剤性とは、２５℃の水中において０．２～５．０質量％の間の溶解度を有することを意味する。

浸透剤としては、下記一般式（１２）で示される１，３－ジオール化合物が好ましく、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール［溶解度：４．２％（２５℃）］、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール［溶解度：２．０％（２５℃）］が特に好ましい。

【化３１】



一般式（１２）

上記式中、Ｒ′はメチル基又はエチル基であり、Ｒ″は水素又はメチル基であり、Ｒ″′はエチル基又はプロピル基である。

【００７９】

その他の非湿潤剤性ポリオール化合物としては、例えば、２－エチル－２－メチル－１，３－プロパンジオール、３，３－ジメチル－１，２－ブタンジオール、２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオール、２－メチル－２－プロピル－１，３－プロパンジオール、２，４－ジメチル－２，４－ペンタンジオール、２，５－ジメチル－２，５－ヘキサンジオール、５－ヘキセン－１，２－ジオールなどの脂肪族ジオールが挙げられる。

その他の併用できる浸透剤としては、インク中に溶解し、所望の物性に調整できるものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチ

レングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールクロロフェニルエーテル等の多価アルコールのアルキル及びアリールエーテル類、エタノール等の低級アルコール類、などが挙げられる。

【００８０】

前記浸透剤のインク中の含有量は、０．１～４．０質量％が好ましい。含有量が０．１質量％未満では、速乾性が得られず滲んだ画像となることがあり、４．０質量％を超えると、着色剤の分散安定性が損なわれ、ノズルが目詰まりし易くなったり、記録用メディアへの浸透性が必要以上に高くなり、画像濃度の低下や裏抜けが発生することがある。

【００８１】

－水分散性樹脂－

前記水分散性樹脂としては、造膜性（画像形成性）に優れ、かつ高撥水性、高耐水性、高耐候性を備えたものが、高耐水性で高画像濃度（高発色性）の画像記録に有用である。その例としては縮合系合成樹脂、付加系合成樹脂、天然高分子化合物などが挙げられる。

前記縮合系合成樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリ（メタ）アクリル樹脂、アクリル－シリコーン樹脂、フッ素系樹脂などが挙げられる。

前記付加系合成樹脂としては、例えば、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルエステル系樹脂、ポリアクリル酸系樹脂、不飽和カルボン酸系樹脂などが挙げられる。

前記天然高分子化合物としては、例えば、セルロース類、ロジン類、天然ゴムなどが挙げられる。

これらの中でも、特にポリウレタン樹脂微粒子、アクリル－シリコーン樹脂微粒子及びフッ素系樹脂微粒子が好ましい。

また、前記水分散性樹脂を２種類以上併用することは全く問題ない。

【００８２】

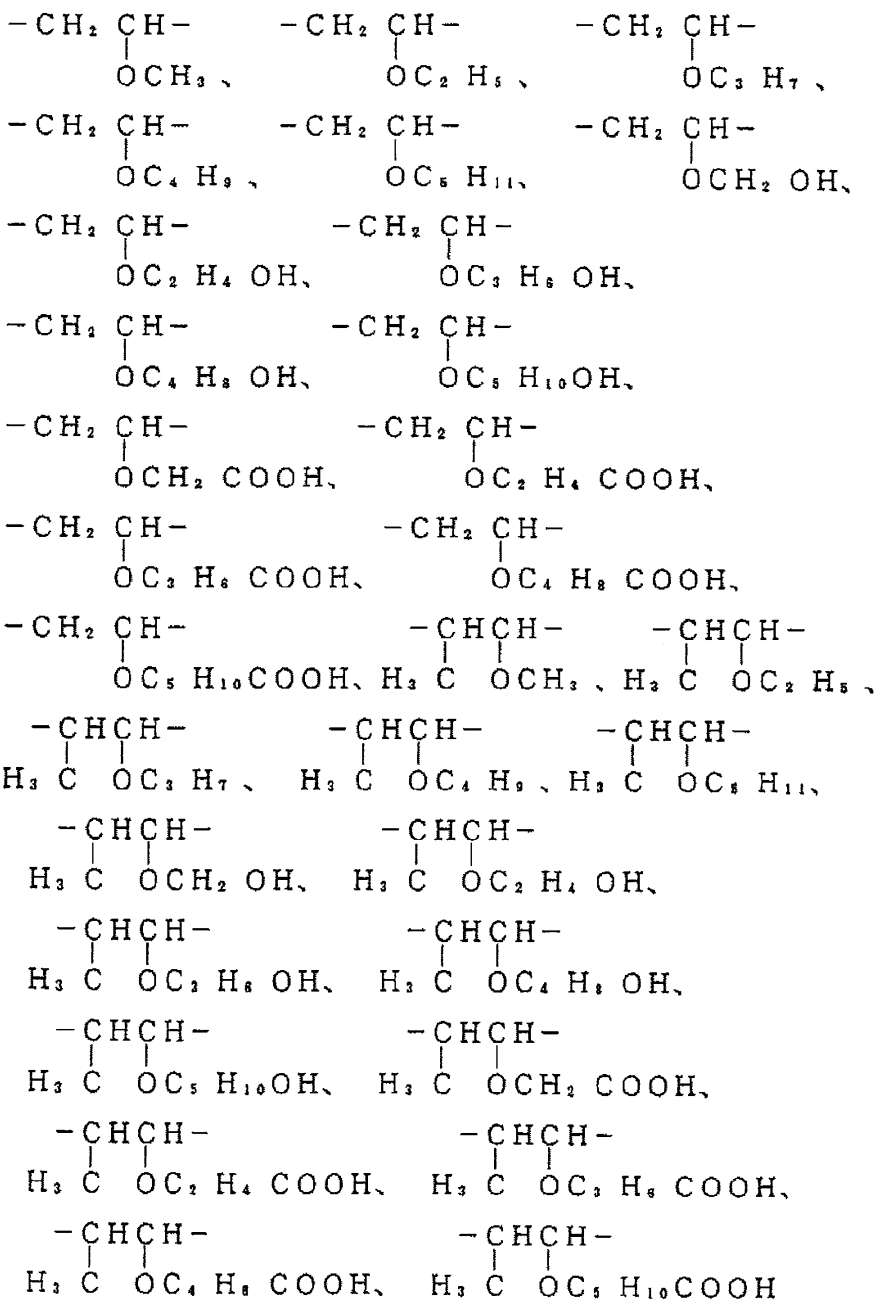
前記フッ素系樹脂微粒子としては、フルオロオレフィン単位を有するフッ素系樹脂微粒子が好ましく、これらの中でも、フルオロオレフィン単位及びビニルエーテル単位から構成されるフッ素含有ビニルエーテル系樹脂微粒子が特に好ましい。

前記フルオロオレフィン単位としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば－CF_2CF_2－、－$CF_2CF(CF_3)$－、－CF_2CFCl－などが挙げられる。

前記ビニルエーテル単位としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、下記構造式で示される基などが挙げられる。

【００８３】

【化３２】



【００８４】

前記フルオロオレフィン単位及びビニルエーテル単位から構成されるフッ素含有ビニルエーテル系樹脂微粒子としては、上記フルオロオレフィン単位とビニルエーテル単位が交互に共重合した交互共重合体が好ましい。

このようなフッ素系樹脂微粒子としては、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。市販品としては、例えば、大日本インキ化学工業社製のフルオネートＦＥＭ－５００、ＦＥＭ－６００、ディックガードＦ－５２Ｓ、Ｆ－９０、Ｆ－９０Ｍ、Ｆ－９０Ｎ、アクアフランＴＥ－５Ａ；旭硝子社製のルミフロンＦＥ４３００、ＦＥ４５００、ＦＥ４４００、アサヒガードＡＧ－７１０５、ＡＧ－９５０、ＡＧ－７６００、ＡＧ－７０００、ＡＧ－１１００などが挙げられる。

前記水分散性樹脂は、ホモポリマーとして使用しても、コポリマーとして使用してもよく、複合系樹脂として使用してもよい。また、単相構造型及びコアシェル型、パワーフィード型エマルジョンのいずれのものも使用できる。

【００８５】

前記水分散性樹脂としては、樹脂自身が親水基を有し自己分散性を持つもの、樹脂自身は分散性を持たず界面活性剤や親水基を持つ樹脂により分散性を付与したものが使用できる。これらの中でも、ポリエステル樹脂やポリウレタン樹脂のアイオノマーや不飽和単量体の乳化重合又は懸濁重合によって得られた樹脂粒子のエマルジョンが最適である。

不飽和単量体の乳化重合の場合には、不飽和単量体、重合開始剤、界面活性剤、連鎖移動剤、キレート剤、及びｐＨ調整剤などを添加した水中で反応させて樹脂エマルジョンを得るため、容易に水分散性樹脂を得ることができ、樹脂構成を容易に替えられるため目的の性質を作りやすい。

【００８６】

前記不飽和単量体としては、例えば、不飽和カルボン酸類、単官能又は多官能の（メタ）アクリル酸エステル単量体類、（メタ）アクリル酸アミド単量体類、芳香族ビニル単量体類、ビニルシアノ化合物単量体類、ビニル単量体類、アリル化合物単量体類、オレフィン単量体類、ジエン単量体類、不飽和炭素を持つオリゴマー類などを単独で又は複数組み合わせて用いることができる。これらの単量体を組み合わせることにより柔軟に性質を改質することが可能であり、オリゴマー型重合開始剤を用いて重合反応、グラフト反応を行うことにより、樹脂の特性を改質することもできる。

前記不飽和カルボン酸類としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマール酸、マレイン酸等が挙げられる。

【００８７】

前記単官能の（メタ）アクリル酸エステル単量体類としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ｎ－ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ｎ－アミルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、ｎ－ヘキシルメタクリレート、２－エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、メタクリロキシエチルトリメチルアンモニウム塩、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ｎ－ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ｎ－アミルアクリレート、イソアミルアクリレート、ｎ－ヘキシルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、グリシジルアクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロキシエチルトリメチルアンモニウム塩、などが挙げられる。

【００８８】

前記多官能の（メタ）アクリル酸エステル単量体類としては、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、１，３－ブチレングリコールジメタクリレート、１，４－ブチレングリコールジメタクリレート、１，６－ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリブチレングリコールジメタクリレート、２，２′－ビス（４－メタクリロキシジエトキシフェニル）プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、１，３－ブチレングリコールジアクリレート、１，４－ブチレングリコールジアクリレート、１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、１，９－ノナンジオールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、２，２′－ビス（４－アクリロキシプロピロキシフェニル）プロパン、２，２′－ビス（４－アクリロキシジエトキシフェニル）プロパン、トリメチロールプロパ

ントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、ジトリメチロールテトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、などが挙げられる。

【００８９】

前記（メタ）アクリル酸アミド単量体類としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。

前記芳香族ビニル単量体類としては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエン、４－ｔ－ブチルスチレン、クロルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

前記ビニルシアノ化合物単量体類としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

【００９０】

前記ビニル単量体類としては、例えば、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、塩化ビニル、ビニルエーテル、ビニルケトン、ビニルピロリドン、ビニルスルホン酸又はその塩、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられる。

前記アリル化合物単量体類としては、例えばアリルスルホン酸その塩、アリルアミン、アリルクロライド、ジアリルアミン、ジアリルジメチルアンモニウム塩等が挙げられる。

前記オレフィン単量体類としては、例えば、エチレン、プロピレン等が挙げられる。

前記ジエン単量体類としては、例えば、ブタジエン、クロロプレン等が挙げられる。

前記不飽和炭素を持つオリゴマー類としては、例えば、メタクリロイル基を持つスチレンオリゴマー、メタクリロイル基を持つスチレン－アクリロニトリルオリゴマー、メタクリロイル基を持つメチルメタクリレートオリゴマー、メタクリロイル基を持つジメチルシロキサンオリゴマー、アクリロイル基を持つポリエステルオリゴマー等が挙げられる。

【００９１】

前記水分散性樹脂は、強アルカリ性、強酸性下では分散破壊や加水分解などの分子鎖の断裂が引き起こされるため、ｐＨは４～１２が好ましく、特に水分散性着色剤との混和性の点からｐＨは６～１１がより好ましく、７～９が更に好ましい。

前記水分散性樹脂の平均粒径（Ｄ５０）は、分散液の粘度と関係しており、組成が同じものでは粒径が小さくなるほど同一固形分での粘度が大きくなる。インク化した時に過剰な高粘度にならないためにも水分散性樹脂の体積平均粒子径（Ｄ５０）は５０ｎｍ以上が好ましい。また、粒径が数十μｍになるとインクジェットヘッドのノズル口より大きくなるため使用できない。ノズル口より小さくても、粒子径の大きな粒子がインク中に存在すると吐出性を悪化させる。そこで、インク吐出性を阻害させないために、体積平均粒子径（Ｄ５０）は２００ｎｍ以下がより好ましく、１５０ｎｍ以下が更に好ましい。

【００９２】

また、前記水分散性樹脂は、着色剤を紙面に定着させる働きを有し、常温で被膜化して色材の定着性を向上させることが好ましい。そのため、水分散性樹脂の最低造膜温度（ＭＦＴ）は３０℃以下であることが好ましい。また水分散性樹脂のガラス転移温度が－４０℃未満になると樹脂皮膜の粘稠性が強くなり印字物にタックが生じるため、ガラス転移温度が－４０℃以上であることが好ましい。

前記水分散性樹脂のインク中の含有量は、固形分で、２～３０質量％が好ましく、５～２５質量％がより好ましい。

【００９３】

ここで、前記着色剤、着色剤中の顔料、及び前記水分散性樹脂の固形分含有量は、例えば、インク中から着色剤と水分散性樹脂分のみを分離する方法により測定することができる。また、着色剤として顔料を用いている場合には、熱質量分析により質量減少率を評価することで着色剤と水分散性樹脂との比率を測定できる。また、着色剤の分子構造が明らかな場合には、顔料や染料ではＮＭＲを用いて着色剤の固形分量を定量することが可能で

あり、重金属原子、分子骨格に含まれる無機顔料、含金有機顔料、含金染料では蛍光Ｘ線分析を用いることで着色剤の固形分量を定量することが可能である。

【００９４】

－その他の成分－

その他の成分としては特に制限はなく、必要に応じて適宜選択することができ、例えばｐＨ調整剤、防腐防黴剤、キレート試薬、防錆剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、酸素吸収剤、光安定化剤、などが挙げられる。

【００９５】

前記ｐＨ調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさずにｐＨを７～１１に調整できるものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、アルコールアミン類、アルカリ金属元素の水酸化物、アンモニウムの水酸化物、ホスホニウム水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、などが挙げられる。

ｐＨが７未満又は１１を超えるとインクジェットのヘッドやインク供給ユニットを溶かし出す量が大きく、インクの変質や漏洩、吐出不良などの不具合が生じることがある。

前記アルコールアミン類としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、２－アミノ－２－エチル－１，３－プロパンジオール等が挙げられる。

前記アルカリ金属元素の水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。

前記アンモニウムの水酸化物としては、例えば、水酸化アンモニウム、第４級アンモニウム水酸化物、第４級ホスホニウム水酸化物などが挙げられる。

前記アルカリ金属の炭酸塩としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。

【００９６】

前記防腐防黴剤としては、例えば、デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、２－ピリジンチオール－１－オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、等が挙げられる。

前記キレート試薬としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウム等がある。

前記防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオジグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライトなどが挙げられる。

【００９７】

前記酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤（ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む）、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、などが挙げられる。

前記フェノール系酸化防止剤（ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む）としては、例えば、ブチル化ヒドロキシアニソール、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－エチルフェノール、ステアリル－β－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、２，２′－メチレンビス（４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，２′－メチレンビス（４－エチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、４，４′－ブチリデンビス（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、３，９－ビス｛１，１－ジメチル－２－〔β－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕エチル｝－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５，５］ウンデカン、１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ブタン、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、テトラキス〔メチレン－３－（３′，５′－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４′－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン、などが挙げられる。

【００９８】

前記アミン系酸化防止剤としては、例えば、フェニル－β－ナフチルアミン、α－ナフチルアミン、Ｎ，Ｎ′－ジ－ｓｅｃ－ブチル－ｐ－フェニレンジアミン、フェノチアジン、Ｎ，Ｎ′－ジフェニル－ｐ－フェニレンジアミン、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、２，４－ジメチル－６－ｔｅｒｔ－ブチル－フェノール、ブチルヒドロキシアニソール、２，２′－メチレンビス（４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、４，４′－ブチリデンビス（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、４，４′－チオビス（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、テトラキス〔メチレン－３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ジヒドロキフェニル）プロピオネート〕メタン、１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ブタン、等が挙げられる。

【００９９】

前記硫黄系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル－３，３′－チオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチル－３，３′－チオジプロピオネート、ジステアリル－β，β′－チオジプロピオネート、２－メルカプトベンゾイミダゾール、ジラウリルサルファイド等が挙げられる。

前記リン系酸化防止剤としては、トリフェニルフォスファイト、オクタデシルフォスファイト、トリイソデシルフォスファイト、トリラウリルトリチオフォスファイト、トリノニルフェニルフォスファイト、等が挙げられる。

【０１００】

前記紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ニッケル錯塩系紫外線吸収剤、などが挙げられる。

前記ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、例えば、２－ヒドロキシ－４－ｎ－オクトキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－ｎ－ドデシルオキシベンゾフェノン、２，４－ジヒドロキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、２，２′，４，４′－テトラヒドロキシベンゾフェノン、等が挙げられる。

前記ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば、２－（２′－ヒドロキシ－５′－ｔｅｒｔ－オクチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２′－ヒドロキシ－５′－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２′－ヒドロキシ－４′－オクトキシフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２′－ヒドロキシ－３′－ｔｅｒｔ－ブチル－５′－メチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、等が挙げられる。

【０１０１】

前記サリチレート系紫外線吸収剤としては、例えば、フェニルサリチレート、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニルサリチレート、ｐ－オクチルフェニルサリチレート、等が挙げられる。

前記シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、例えば、エチル－２－シアノ－３，３′－ジフェニルアクリレート、メチル－２－シアノ－３－メチル－３－（ｐ－メトキシフェニル）アクリレート、ブチル－２－シアノ－３－メチル－３－（ｐ－メトキシフェニル）アクリレート、等が挙げられる。

前記ニッケル錯塩系紫外線吸収剤としては、例えば、ニッケルビス（オクチルフェニル）サルファイド、２，２′－チオビス（４－ｔｅｒｔ－オクチルフェレート）－ｎ－ブチルアミンニッケル（II）、２，２′－チオビス（４－ｔｅｒｔ－オクチルフェレート）－２－エチルヘキシルアミンニッケル（II）、２，２′－チオビス（４－ｔｅｒｔ－オクチルフェレート）トリエタノールアミンニッケル（II）、等が挙げられる。

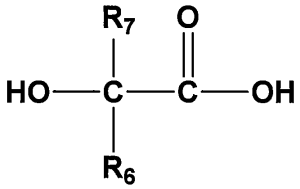
【０１０２】

－インクジェット用インクの製法－

本発明で用いられるインクは、着色剤、有機溶剤、界面活性剤及び水、更に必要に応じてその他の成分を水性媒体中に分散又は溶解し、更に必要に応じて攪拌混合して製造する。この攪拌混合は、例えば、サンドミル、ホモジナイザー、ボールミル、ペイントシェイ

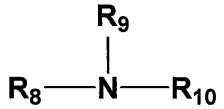
カー、超音波分散機等により行うことができ、攪拌混合は通常の攪拌羽を用いた攪拌機、マグネチックスターラー、高速の分散機等で行うことができる。
インクはインクカートリッジ等の容器中に収容して使用しても良い。
【０１０３】
－インクジェット用インク物性－
インクの物性には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば粘度、静的表面張力は以下の範囲であることが好ましい。
インクの２５℃での粘度は５～２５ｍＰａ・ｓが好ましい。インク粘度を５ｍＰａ・ｓ以上とすることにより、印字濃度や文字品位を向上させる効果が得られる。また、インク粘度を２５ｍＰａ・ｓ以下に抑えることにより、吐出性を確保できる。
ここで、前記粘度は、例えば、粘度計（ＲＥ－５５０Ｌ、東機産業社製）を使用して、２５℃で測定することができる。
インクの静的表面張力は、２５℃で３０ｍＮ／ｍ以下が好ましく、２８ｍＮ／ｍ以下がより好ましい。静的表面張力を３０ｍＮ／ｍ以下にすると、浸透性がよくなり、ビーディングが低減するので、普通紙印字での乾燥性が良好となる。また、前処理層に濡れ易くなるので、発色性が良くなり白ポチも改良される。一方、静的表面張力が３０ｍＮ／ｍを超えると、記録用メディア上でのインクのレベリングが起こり難く、乾燥時間の長時間化（乾燥性が悪くなる）を招くことがある。
【０１０４】
上記インクは、インク流路内のインクを加圧する圧力発生手段として圧電素子を用いてインク流路の壁面を形成する振動板を変形させてインク流路内容積を変化させてインク滴を吐出させるいわゆるピエゾ型のもの（特開平２－５１７３４号公報参照）、あるいは、発熱抵抗体を用いてインク流路内でインクを加熱して気泡を発生させるいわゆるサーマル型のもの（特開昭６１－５９９１１号公報参照）、インク流路の壁面を形成する振動板と電極とを対向配置し、振動板と電極との間に発生させる静電力によって振動板を変形させることによりインク流路内容積を変化させてインク滴を吐出させる静電型のもの（特開平６－７１８８２号公報参照）などのいずれのインクジェットヘッドを搭載するプリンタにも良好に使用できる。
【０１０５】
≪前処理液≫
本発明で用いられる前処理液は、少なくとも水と水溶性脂肪族系有機酸を含有し、必要に応じて、水溶性有機モノアミン化合物、有機酸アンモニウム塩、水溶性カチオンポリマー、脂肪族系有機酸塩化合物、無機金属塩化合物、有機溶剤、界面活性剤、浸透剤などを含有する。
－水溶性脂肪族系有機酸－
水溶性脂肪族系有機酸は水分散性着色剤を凝集させる性質を有する。ここで、凝集するとは水分散性着色剤粒子同士が吸着集合する意味であり、粒度分布測定装置により確認することができる。
前処理液に水溶性脂肪族系有機酸等のイオン性物質を加えると、水分散性着色剤の表面電荷にイオンが吸着して表面電荷が中和されるので、分子間力による凝集作用が増強され凝集させることができる。凝集を確認する方法としては、水分散性着色剤濃度が５質量％のインク５μＬに、前処理液を３０ｍＬ加えたときに、瞬時に着色剤が凝集するかどうかを確認する方法が挙げられる。
【０１０６】
水溶性脂肪族系有機酸としては、水溶性脂肪族系カルボキシル基含有有機酸や水溶性脂肪族系スルホン酸基含有有機酸が好適に用いられる。ここで、脂肪族とは直鎖又は分岐の炭化水素基を含むことを意味し、炭化水素基は飽和炭化水素基でも不飽和炭化水素基でも良い。水溶性脂肪族系有機酸の炭素数は特に限定されないが、溶剤への溶解性の点から、１分子あたり２～６個が好ましく、２～４個がより好ましい。この水溶性脂肪族系有機酸における酸基の数は、画像濃度の点から、１分子あたり３個以下であることが好ましく、

より好ましくは２個以下、更に好ましくは１個である。
水溶性脂肪族系有機酸としては、次の一般式（Ｖ）で示される水溶性脂肪族系カルボキシル基含有有機酸が好適に用いられる。
【０１０７】
【化３３】



一般式（Ｖ）

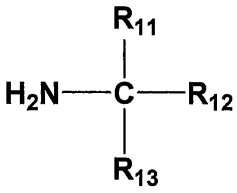
上記式中、Ｒ$_{6}$は水素原子、又は水酸基もしくはカルボキシル基により置換されたメチル基を表し、Ｒ$_{7}$はメチル基、カルボキシル基により置換されたメチル基、又は水酸基及びカルボキシル基により置換されたメチル基を表す。
前記一般式（Ｖ）で示される化合物としては、例えば、乳酸（ｐＫａ：３．８３）、リンゴ酸（ｐＫａ：３．４）、クエン酸（ｐＫａ：３．１３）、酒石酸（ｐＫａ：２．９３）等が挙げられる。
前記一般式（Ｖ）以外の水溶性脂肪族系有機酸としては、グルコン酸（ｐＫａ：２．２）、ピルビン酸（ｐＫａ：２．４９）、フマル酸（ｐＫａ：３．０２）が挙げられる。
【０１０８】
前記水溶性脂肪族系スルホン酸基含有有機酸としては、例えばタウリンを好適に用いることができる。
これらの水溶性脂肪族系有機酸の添加量は、前処理液全体の１～４０質量％が好ましく、更に好ましくは３～３０質量％である。添加量が４０質量％よりも多いと、処方上中和に必要な量の水溶性有機モノアミンを入れられなくなる可能性があり、１質量％よりも少ないと画像品質を向上させる効果が小さくなる可能性がある。
【０１０９】
－水溶性有機モノアミン化合物－
前処理液は、インクの浸透性制御及び金属の腐食防止性付与の目的で水溶性有機モノアミン化合物を含有することが好ましい。
水溶性有機モノアミン化合物としては、１級～４級アミン及びそれらの塩のいずれであっても構わない。なお、４級アミンとは、窒素原子に４つのアルキル基が置換した化合物を意味する。水溶性有機モノアミン化合物の炭素数は特に限定されないが、溶剤への溶解性の点から、１分子あたり２～１２個であることが好ましく、２～６個であることがより好ましい。
【０１１０】
前記水溶性有機モノアミン化合物としては、次の一般式（VI）又は（VII）式で示される化合物が好適に用いられる。
【化３４】



一般式（VI）

上記式中、Ｒ$_{8}$、Ｒ$_{9}$、Ｒ$_{10}$は、それぞれ独立に水素原子、炭素数１～４のアルコキシ基、炭素数１～８のアルキル基、ヒドロキシエチル基、又はヒドロキシプロピル基を表す。但し、Ｒ$_{8}$、Ｒ$_{9}$、Ｒ$_{10}$が全て水素原子である場合を除く。
【０１１１】

【化３５】



一般式（VII）

上記式中、Ｒ１１はヒドロキシメチル基を表し、Ｒ１２はメチル基、エチル基、又はヒドロキシメチル基を表し、Ｒ１３は水素原子、炭素数１～４のアルキル基、又はヒドロキシメチル基を表す。

【０１１２】

前記一般式（VI）で示される化合物としては、例えば、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ｎ－ブチルアミン、ｔ－ブチルアミン、ｓｅｃ－ブチルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン、トリブチルアミン、ペンチルアミン、ジペンチルアミン、トリペンチルアミン、２－エチルヘキシルアミン、ジ－２－エチルヘキシルアミン、ジ－ｎ－オクチルアミン、トリ－ｎ－オクチルアミン、１－アミノ－２－プロパノール、３－アミノ－１－プロパノール、Ｎ－メチルエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジエチルエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、Ｎ－ブチルジエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジブチルエタノールアミン、等が挙げられる。

【０１１３】

前記一般式（VII）で示される化合物としては、例えば、２－アミノ－２－エチル－１，３－プロパンジオール、２－アミノ－２－（ヒドロキシメチル）－１，３－プロパンジオール、２－アミノ－２－メチル－１，３－プロパンジオール、２－アミノ－２－メチル－１－プロパノール等が挙げられる。

一般式（VI）及び一般式（VII）以外の水溶性有機モノアミン化合物としては、例えば、アリルアミン、ジアリルアミン、３－エトキシプロピルアミン、２－（２－アミノエトキシ）エタノール、３－メトキシプロピルアミン、コリン等が挙げられる。

【０１１４】

これらの水溶性有機モノアミン化合物の添加量は、前記水溶性脂肪族系有機酸が持つ酸基１モルに対して１．０～１．５モルが好ましく、更に好ましくは１．０～１．２モルである。添加量が１．０モルよりも少ないと、画像形成物のドットの絞まりにより白スジが発生する可能性があり、１．５モルよりも多いと、遊離した水溶性有機モノアミン化合物がインクの浸透を促進して画像濃度を低下させる可能性がある。

水溶性有機モノアミン化合物は、水溶性脂肪族系有機酸との中和塩を作る為に必要であり、前処理液のｐＨを５以上とすることも重要なので、水溶性有機モノアミン化合物又は水溶性脂肪族系有機酸の分子量などに応じて適宜水溶性有機モノアミン化合物の量を調整する必要がある。

【０１１５】

－有機酸アンモニウム塩－

前処理液は、水溶性脂肪族系有機酸と共に、又は該有機酸に代えて、有機酸アンモニウム塩を含有しても良く、水溶性脂肪族系有機酸を用いた場合と同様の効果が得られる。

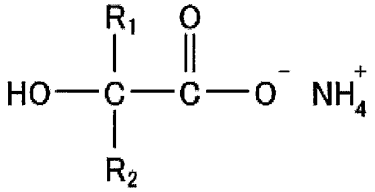
前記有機酸アンモニウム塩としては、水への溶解性、解離される各イオンの酸性又は塩基性の程度のバランス、キレートの形成し易さ等の理由から、下記一般式（１３）で示される有機酸アンモニウム塩が用いられる。この有機酸アンモニウム塩の炭素数は特に限定されないが、水への溶解性の点から１分子あたり６個以下であることが好ましい。有機酸アンモニウム塩の具体例としては、乳酸アンモニウム、酢酸アンモニウムが挙げられる。

有機酸アンモニウム塩の添加量は、前処理液全体の１～４０質量％が好ましく、３～３０質量％がより好ましい。添加量が４０質量％よりも多いと、添加量を増やしても画像の

品質を向上させる効果が変わらなくなったり、前処理液の粘度が増加したりする場合がある。添加量が１質量％よりも少ないと、画像の品質を向上させる効果が小さくなる可能性がある。

【０１１６】

【化３６】



一般式（１３）

上記式中、Ｒ１、Ｒ２は低級アルキル基を表す。

【０１１７】

－水溶性カチオンポリマー－

前処理液は、水溶性脂肪族系有機酸と共に、又は該有機酸に代えて、水溶性カチオンポリマーを含有しても良く、水溶性脂肪族系有機酸を用いた場合と同様の効果が得られる。

前処理液に用いられる水溶性カチオンポリマーとしては、アミンとエピハロヒドリンとを含むモノマーを重合させた水溶性カチオンポリマーが挙げられる。この水溶性カチオンポリマーは、主鎖に水酸基やアンモニウムカチオン等を含み、また、水溶液中でハロゲンアニオンを遊離することにより、インクと接触した場合に緩衝作用や顔料を凝集させる作用を高める働きを有すると考えられる。

【０１１８】

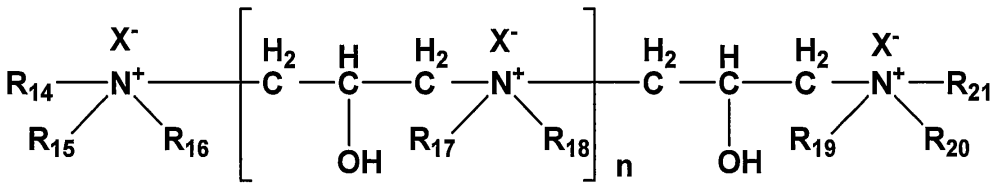
この水溶性カチオンポリマーとしては、ポリアミン－エピハロヒドリン共重合体、ポリアミド－エピハロヒドリン共重合体又はポリアミドポリアミン－エピハロヒドリン共重合体、アミン－エピハロヒドリン共重合体から選ばれる水溶性カチオンポリマーが好適である。より好ましくは、下記一般式（IX）で示される共重合体、下記一般式（Ｘ）で示される繰り返し単位を有する共重合体、並びに、下記式（IV）のアミンモノマーと、下記一般式（XI）及び一般式（XII）で示されるモノマーの共重合体、から選ばれる少なくとも１種の化合物が用いられる。

アミンモノマーとしては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペンタアミン及びイミノビスプロピルアミン等が挙げられるが、工業的に製造されており簡単に入手できる点で、下記一般式（IX）で示されるモノマーが好ましい。

なお、これらの化合物以外の第４級アンモニウム塩型カチオンポリマーや、場合によっては水分散性カチオンポリマーを水溶性カチオンポリマーとして用いても良い。

【０１１９】

【化３７】

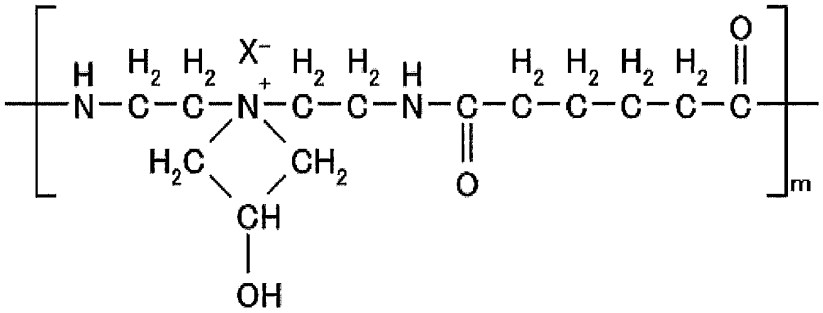


一般式（IX）

上記式中、Ｒ１４～Ｒ２１は、同一でも異なっていても良く、それぞれ炭素数が１～８のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルケニル基、又はベンジル基のいずれか一つの基を表し、Ｘはハロゲン原子を表し、ｎは１～４を表す。

【０１２０】

【化３８】

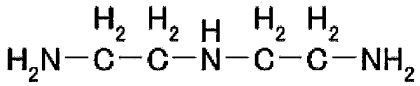


一般式（Ｘ）

上記式中、Ｘはハロゲン原子を表し、ｍは１以上の整数を表す。

【０１２１】

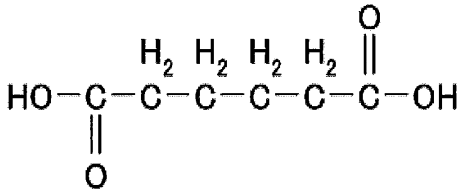
【化３９】



式（ＩＶ）

【０１２２】

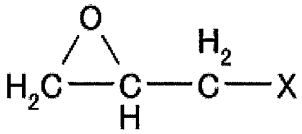
【化４０】



一般式（ＸＩ）

【０１２３】

【化４１】



一般式（ＸＩＩ）

上記式中、Ｘはハロゲン原子を表す。

【０１２４】

前記水溶性カチオンポリマーは、アミンと、エピハロヒドリンとを含むモノマーを重合する方法、アミンとカルボン酸を含むモノマーを重合することにより得られたポリアミドにエピハロヒドリンを含むモノマーをグラフト重合する方法等の公知の方法によって得られる。水溶性カチオンポリマーの質量平均分子量は、共重合体の種類によって異なり、ポリアミン－エピハロヒドリン共重合体の場合、５００～１０万の範囲が好ましく、ポリアミド－エピハロヒドリン共重合体又はポリアミドポリアミン－エピハロヒドリン共重合体の場合、１万～５００万の範囲が好ましく、アミン－エピハロヒドリン共重合体の場合、７００～５万の範囲が好ましい。質量平均分子量が上記の各上限を超えると水溶液にならない場合があり、各下限に満たないと前処理効果が低下する場合がある。

水溶性カチオンポリマーの添加量は、前処理液全体の１～４０質量％が好ましく、より好ましくは３～３０質量％である。添加量が４０質量％よりも多いと、添加量を増やしても画像の品質を向上させる効果が変わらなくなる可能性があるばかりでなく、前処理液の粘度が増加し過ぎる可能性がある。添加量が１質量％よりも少ないと画像の品質を向上させる効果が小さくなる可能性がある。

【０１２５】

－脂肪族系有機酸塩化合物、無機金属塩化合物－

前処理液に脂肪族系有機酸塩化合物又は無機金属塩化合物を添加すると、顔料が記録用

メディア表面に留まりやすくなり、塩析効果が向上するために画像濃度が増加する。
前記脂肪族系有機酸塩化合物としては、例えば、Ｌ－アスパラギン酸ナトリウム、Ｌ－アスパラギン酸マグネシウム、アスコルビン酸カルシウム、Ｌ－アスコルビン酸ナトリウム、琥珀酸ナトリウム、琥珀酸二ナトリウム、琥珀酸二アンモニウム、クエン酸アルミニウム、クエン酸カリウム、クエン酸カルシウム、クエン酸三アンモニウム、クエン酸三カリウム、クエン酸三ナトリウム、クエン酸二アンモニウム、クエン酸二ナトリウム、乳酸亜鉛、乳酸アルミニウム、乳酸アンモニウム、乳酸カリウム、乳酸カルシウム、乳酸ナトリウム、乳酸マグネシウム、酒石酸カリウム、酒石酸カルシウム、ＤＬ－酒石酸ナトリウム、酒石酸ナトリウムカリウム等が挙げられる。

【０１２６】
前記無機金属塩化合物としては、例えば、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸マンガン、硫酸ニッケル、硫酸鉄（II）、硫酸銅（II）、硫酸亜鉛、硝酸鉄（II）、硝酸鉄（III）、硝酸コバルト、硝酸ストロンチウム、硝酸銅（II）、硝酸ニッケル（II）、硝酸鉛（II）、硝酸マンガン（II）、塩化ニッケル（II）、塩化カルシウム、塩化スズ（II）、塩化ストロンチウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム等が挙げられる。

【０１２７】
－有機溶剤－
前処理液には、インクの浸透性制御及び金属の腐食防止性の目的で有機溶剤を含有することが好ましい。有機溶剤としては、前述したインクの場合と同様のものを使用できる。
これらの有機溶剤は、開放状態で放置されても多量の水分を保持することにより前処理液に流動性を付与する。この場合、有機溶剤として平衡水分量の高い有機溶剤を用いることにより、前処理液の水分が蒸発して平衡状態に達した場合にも極端な粘度上昇を抑えることができる。
これらの有機溶剤の前処理液中における含有量は、特に限定されないが、通常、１０～８０質量％、好ましくは１５～６０質量％である。８０質量％より大きいと、有機溶剤の種類によっては前処理後の記録用メディアが乾燥しにくくなる可能性があり、１０質量％より小さいと前処理中に水分蒸発が生じ、前処理液の組成が大きく変わってしまう可能性がある。

【０１２８】
－界面活性剤－
前処理液には、記録用メディア表面の濡れ性を改質し、画像形成物の画像濃度、彩度及び白ポチを改良するため界面活性剤を添加することができる。この場合、記録用メディア表面の濡れ及びインクの浸透性を向上させるため、界面活性剤により前処理液の静的表面張力を３０ｍＮ／ｍ以下に調整することが好ましい。
このような界面活性剤としては、前述したインクに使用されるノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤が好適に用いられる。特に、静的表面張力を３０ｍＮ／ｍ以下に下げることが可能なシリコーン系界面活性剤及びフッ素系界面活性剤が好適である。これらの界面活性剤は、１種を単独で用いても、２種以上を混合して用いても良い。
界面活性剤の前処理液中の含有量は、０．００１～５質量％が好ましく、０．０５～１質量％がより好ましい。含有量が０．００１質量％未満では、界面活性剤を添加した効果が小さくなることがあり、５質量％より多いと添加量を増やしても効果に違いが見られないことがある。

【０１２９】
－浸透剤－
前処理液は、前述したインクと同様に、浸透性と水への溶解性を両立させるため、浸透剤として炭素数８～１１の非湿潤剤性ポリオール化合物又はグリコールエーテル化合物を

少なくとも１種含有することが好ましい。非湿潤剤性の定義、及び好ましい浸透剤、その他の非湿潤剤性ポリオール化合物、その他の併用できる浸透剤は、前述したインクの場合と同様である。

浸透剤の前処理液中の含有量は、０．１～５．０質量％が好ましい。含有量が０．１質量％未満では、前処理液を浸透させる効果がなくなることがあり、５．０質量％を超えると、溶剤への溶解性が低い為に溶剤から分離して浸透性を向上させるこうかが飽和してしまうことがある。

上記以外の前処理液の構成成分（例えば防腐防黴剤、防錆剤等の添加剤）については、必要に応じて、前述したインクに用いられるものと同じ材料を用いることができる。

【０１３０】

＜後処理液＞

本発明で用いる後処理液は、記録用メディア上に透明な保護層を形成し得る成分を含有し、例えば、水分散性樹脂、有機溶剤、浸透剤、界面活性剤、水、更に必要に応じてその他の成分を含有する。この後処理液は、付着させる方法（塗布、飛翔など）によっても異なるが、画像部光沢性を出す為に、又は画像部を樹脂層で保護する為に（光沢性・定着性向上）、紫外線照射により高分子化する成分を含む樹脂組成物が好ましい。特に、光沢性・定着性向上の理由から水分散性樹脂（例えば熱可塑性樹脂エマルジョン）が好ましい。なお、インクジェット記録装置により後処理液を飛翔させる場合には、インク及び前処理液で使用されている有機溶剤（湿潤剤）を適当量含有することが好ましい。

【０１３１】

－水分散性樹脂－

上記水分散性樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）は、－３０℃以上であることが好ましく、－２０～１００℃がより好ましい。ガラス転移温度（Ｔｇ）が－３０℃未満では、水分の蒸発後も粘着剤のようにタック性があり、実用が困難となることがある。また、水分散性樹脂の最低造膜温度（ＭＦＴ）は、５０℃以下が好ましく、３５℃以下がより好ましい。最低造膜温度（ＭＦＴ）が５０℃を超えると、ヒーター、温風等の乾燥手段を用いても短時間で成膜できないため、実用が困難となることがある。

ガラス転移温度（Ｔｇ）は、例えばＴＭＡ法、ＤＳＣ法及びＤＭＡ法（引張り法）により測定することができる。また最低造膜温度（ＭＦＴ）は、例えば最低造膜温度測定装置（ＭＦＴ型）により測定することができる。

【０１３２】

水分散性樹脂としては、例えばアクリル樹脂、スチレン－アクリル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル－シリコーン樹脂、フッ素樹脂などが好適である。これらの水分散性樹脂は、インクに用いられる水分散性樹脂と同様のものから適宜選択して用いることができる。

水分散性樹脂の保護層中の含有量は、固形分で１～５０質量％が好ましく、インクジェット記録装置により飛翔させる場合は、１～３０質量％が好ましい。含有量が５０質量％を超えると粘度が高くなる可能性があり、含有量が１質量％未満では、成膜性が落ちたり水分蒸発のためのエネルギーも多く必要になったりする。

【０１３３】

また、水分散性樹脂の平均粒径（Ｄ５０）は、後処理液の粘度と関係しており、組成が同じものでは粒径が小さくなるほど同一固形分での粘度が大きくなる。後処理液にした時に過剰な高粘度にならないためにも水分散性樹脂の体積平均粒子径（Ｄ５０）は５０ｎｍ以上が好ましい。また、粒径が数十μｍになると、後処理液を飛翔させる装置のヘッドのノズル口より大きくなるため好ましくない。ノズル口より小さくても粒子径の大きな粒子が後処理液中に存在すると吐出性を悪化させる。そこで、インク吐出性を阻害させないために後処理液の体積平均粒子径（Ｄ５０）は２００ｎｍ以下がより好ましく、１５０ｎｍ以下が更に好ましい。

【０１３４】

－有機溶剤－

前記有機溶剤としては、前記インク及び前処理液で用いられるものと有機溶剤と同様の

ものから目的に応じて適宜選択することができる。
後処理液中の有機溶剤の含有量は特に限定されないが、通常１０～８０質量％、好ましくは１５～６０質量％である。８０質量％より多いと、有機溶剤の種類によっては後処理後の記録用メディアが乾燥しにくくなる可能性があり、１０質量％より小さいと後処理中に水分蒸発が生じ、後処理液の組成が大きく変わってしまう可能性がある。
【０１３５】
－浸透剤、界面活性剤、その他の成分－
前記浸透剤、界面活性剤としては特に制限はなく、前記インク及び前処理液に用いられる浸透剤、界面活性剤と同様のものから目的に応じて適宜選択することができる。
前記その他の成分としては、例えば防カビ剤、消泡剤、ｐＨ調整剤などが挙げられるが、これらも、前記インク及び前処理液に用いられるものから目的に応じて適宜選択することができる。
【０１３６】
＜記録用メディア＞
本発明に用いられる記録用メディアとしては、支持体の少なくとも一方の面上に塗工層を有し、該塗工層面側の吸液特性が一定範囲内のものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択できるが、要求される画像品質を考えると、塗工紙、グロス紙、コート紙、アート紙、スーパーアート紙と呼ばれる汎用印刷用紙が好適である。
これらの中でも、画像品質（画像濃度、彩度、ビーディング、カラーブリード）に優れ、かつ光沢性が高く、更にスミア定着性にも優れた画像を形成するためには、吸液特性が一定範囲内の一般印刷用紙を用いる必要があり、具体的には、動的走査吸液計で測定した接触時間１００ｍｓにおける純水の記録用メディアへの転移量が１～１０ｍＬ／ｍ^{2}の印刷用紙が好ましい。接触時間１００ｍｓでの前処理液、インク及び純水の転移量が少なすぎると、ビーディングやカラーブリードが発生しやすくなるし、多すぎると、記録後のインクドット径が所望の径よりも小さくなり、ベタ画像が上がらないことがある。
【０１３７】
前記動的走査吸液計（ｄｙｎａｍｉｃ　ｓｃａｎｎｉｎｇ　ａｂｓｏｒｐｔｏｍｅｔｅｒ；ＤＳＡ，紙パ技協誌、第４８巻、１９９４年５月、第８８～９２頁、空閑重則）は、極めて短時間における吸液量を正確に測定できる装置である。この装置は、（ｉ）吸液の速度をキャピラリー中のメニスカスの移動から直読する、（ii）試料を円盤状とし、この上で吸液ヘッドをらせん状に走査する、予め設定したパターンに従って走査速度を自動的に変化させ、１枚の試料で必要な点の数だけ測定を行う、という方法によって測定を自動化したものである。紙試料への液体供給ヘッドはテフロン（登録商標）管を介してキャピラリーに接続され、キャピラリー中のメニスカスの位置は光学センサで自動的に読み取られる。具体的には、動的走査吸液計（Ｋ３５０シリーズＤ型、協和精工社製）を用いて、純水の転移量を測定した。接触時間１００ｍｓにおける転移量は、それぞれ接触時間の近隣接触時間における転移量の測定値から補間により求めることができる。
【０１３８】
この吸液特性が一定範囲内の印刷用紙としては市販品を用いることができ、その例としては、リコービジネスコーグロス１００（リコー社製）、ＯＫトップコート＋、ＯＫ金藤＋、ＳＡ金藤＋（王子製紙社製）、スーパーＭＩダル、オーロラコート（日本製紙社製）、αマット、ミューコート（北越製紙社製）、雷鳥アート、雷鳥スーパーアート（中越パルプ工業社製）、パールコートＮ（三菱製紙社製）などが挙げられる。
また、この吸液特性が一定範囲内の一般印刷用紙としては、支持体の少なくとも一方の面上に塗工層を有するものが好適である。
【０１３９】
－支持体－
前記支持体としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、木材繊維主体の紙、木材繊維及び合成繊維を主体とした不織布のようなシート状物質などが挙げられる。

前記の紙としては特に制限はなく、公知のものの中から目的に応じて適宜選択することができ、例えば、木材パルプ、古紙パルプなどが用いられる。

木材パルプとしては、例えば、広葉樹晒クラフトパルプ（ＬＢＫＰ）、針葉樹晒クラフトパルプ（ＮＢＫＰ）、ＮＢＳＰ、ＬＢＳＰ、ＧＰ、ＴＭＰなどが挙げられる。

【０１４０】

古紙パルプの原料としては、財団法人古紙再生促進センターの古紙標準品質規格表に示されている、上白、罫白、クリーム白、カード、特白、中白、模造、色白、ケント、白アート、特上切、別上切、新聞、雑誌などが挙げられる。具体的には、情報関連用紙である非塗工コンピュータ用紙、感熱紙、感圧紙等のプリンタ用紙；ＰＰＣ用紙等のＯＡ古紙；アート紙、コート紙、微塗工紙、マット紙等の塗工紙；上質紙、色上質、ノート、便箋、包装紙、ファンシーペーパー、中質紙、新聞用紙、更紙、スーパー掛け紙、模造紙、純白ロール紙、ミルクカートン等の非塗工紙、などの紙や板紙の古紙で、化学パルプ紙、高歩留りパルプ含有紙などが挙げられる。これらは、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【０１４１】

古紙パルプは、一般的に、以下の４工程の組み合わせにより製造される。

（１）離解は、古紙をパルパーにより機械力と薬品で処理して繊維状にほぐし、印刷インキを繊維より剥離する。

（２）除塵は、古紙に含まれる異物（プラスチックなど）及びゴミを、スクリーン、クリーナー等により除去する。

（３）脱墨は、繊維から界面活性剤を用いて剥離された印刷インキをフローテーション法、又は洗浄法で系外に除去する。

（４）漂白は、酸化作用や還元作用を用いて、繊維の白色度を高める。

古紙パルプを混合する場合、全パルプ中の古紙パルプの混合比率は、記録後のカール対策から４０％以下が好ましい。

【０１４２】

前記支持体に使用される内添填料としては、例えば、白色顔料として従来公知の顔料が用いられる。この白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成シリカ、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等のような白色無機顔料；スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等のような有機顔料、などが挙げられる。これらは、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【０１４３】

前記支持体を抄造する際に使用される内添サイズ剤としては、例えば、中性抄紙に用いられる中性ロジン系サイズ剤、アルケニル無水コハク酸（ＡＳＡ）、アルキルケテンダイマー（ＡＫＤ）、石油樹脂系サイズ剤などが挙げられる。これらの中でも、中性ロジンサイズ剤又はアルケニル無水コハク酸が特に好適である。上記のアルキルケテンダイマーは、そのサイズ効果が高いことから添加量は少なくて済むが、記録メディア表面の摩擦係数が下がり滑りやすくなるため、インクジェット記録時の搬送性の点からは好ましくない場合がある。

前記支持体の厚みは特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、５０～３００μｍが好ましい。また、支持体の坪量は、４５～２９０ｇ／ｍ^{2}が好ましい。

【０１４４】

－塗工層－

前記塗工層は、顔料及びバインダー（結着剤）を含有し、必要に応じて、界面活性剤、その他の成分を含有する。顔料としては、無機顔料、又は無機顔料と有機顔料を併用したものを用いることができる。

【０１４５】
前記無機顔料としては、例えば、カオリン、タルク、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、亜硫酸カルシウム、非晶質シリカ、チタンホワイト、炭酸マグネシウム、二酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、クロライトなどが挙げられる。これらの中でも、カオリンは光沢発現性に優れており、オフセット印刷用の用紙に近い風合いとすることができる点から特に好ましい。このカオリンには、デラミネーテッドカオリン、焼成カオリン、表面改質等によるエンジニアードカオリン等があるが、光沢発現性を考慮すると、粒子径が２μｍ以下の割合が８０質量％以上の粒子径分布を有するカオリンが全体の５０質量％以上を占めていることが好ましい。
カオリンの添加量は、前記バインダー１００質量部に対し５０質量部以上が好ましい。添加量が５０質量部未満であると、光沢度において十分な効果が得られないことがある。添加量の上限は特にないが、カオリンの流動性、特に高せん断力下での増粘性を考慮すると、塗工適性の点から、９０質量部以下が好ましい。
【０１４６】
前記有機顔料としては、例えば、スチレン－アクリル共重合体粒子、スチレン－ブタジエン共重合体粒子、ポリスチレン粒子、ポリエチレン粒子等の水溶性ディスパージョンがある。これら有機顔料は２種以上を混合して用いてもよい。
有機顔料の添加量は、前記塗工層中の全顔料１００質量部に対し２～２０質量部が好ましい。有機顔料は、光沢発現性に優れていることと、その比重が無機顔料と比べて小さいことから、嵩高く、高光沢で、表面被覆性の良好な塗工層を得ることができる。添加量が２質量部未満では添加効果がなく、２０質量部を超えると塗工液の流動性が悪化し、塗工操業性の低下に繋がることと、コスト面からも経済的ではない。
有機顔料には、その形態として密実型、中空型、ドーナツ型等があるが、光沢発現性、表面被覆性及び塗工液の流動性のバランスを考慮すると、体積平均粒子径（Ｄ５０）は、０．２～３．０μｍが好ましく、より好ましくは空隙率４０％以上の中空型が採用される。
【０１４７】
前記バインダーとしては水性樹脂が好ましい。水性樹脂としては水溶性樹脂及び水分散性樹脂のいずれかが好適である。
これらの水性樹脂の添加量は、顔料１００質量部に対し、２～１００質量部が好ましく、３～５０質量部がより好ましい。この水性樹脂の添加量は記録メディアの吸液特性が所望の範囲に入るように決定される。
【０１４８】
前記水溶性樹脂としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、アセタール変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコールの変性物；ポリウレタン；ポリビニルピロリドン及びポリビニルピロリドンと酢酸ビニルの共重合体、ビニルピロリドンとジメチルアミノエチル・メタクリル酸の共重合体、四級化したビニルピロリドンとジメチルアミノエチル・メタクリル酸の共重合体、ビニルピロリドンとメタクリルアミドプロピル塩化トリメチルアンモニウムの共重合体等のポリビニルピロリドンの変性物；カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース；カチオン化ヒドロキシエチルセルロース等のセルロースの変性物；ポリエステル、ポリアクリル酸（エステル）、メラミン樹脂、又はこれらの変性物、ポリエステルとポリウレタンの共重合体等の合成樹脂；ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリルアミド、酸化澱粉、燐酸エステル化澱粉、自家変性澱粉、カチオン化澱粉、又は各種変性澱粉、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸ソーダ、アルギン酸ソーダ、などが挙げられる。これらは、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、インク吸収性の観点から、ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、アセタール変性ポリビニルアルコール、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエステルとポリウレタンの共重合体、などが特に好ましい。

【０１４９】
前記水分散性樹脂としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリ酢酸ビニル、エチレン－酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、スチレン－（メタ）アクリル酸エステル共重合体、（メタ）アクリル酸エステル系重合体、酢酸ビニル－（メタ）アクリル酸（エステル）共重合体、スチレン－ブタジエン共重合体、エチレン－プロピレン共重合体、ポリビニルエーテル、シリコーン－アクリル系共重合体、などが挙げられる。また、メチロール化メラミン、メチロール化尿素、メチロール化ヒドロキシプロピレン尿素、イソシアネート等の架橋剤を含有してよいし、Ｎ－メチロールアクリルアミドなどの単位を含む共重合体で自己架橋性を持つものでもよい。これら水性樹脂の複数を同時に用いることも可能である。

【０１５０】
塗工層に配合されるカチオン性有機化合物には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。その例としては、水溶性インク中の直接染料や酸性染料中のスルホン酸基、カルボキシル基、アミノ基等と反応して不溶な塩を形成する１級～３級アミン、４級アンモニウム塩のモノマー、オリゴマー、ポリマーなどが挙げられるが、これらの中でも、オリゴマー又はポリマーが好ましい。
なお、前記着色剤として水分散性着色剤を使用する場合には、必ずしも塗工層にカチオン性有機化合物を配合する必要はない。

【０１５１】
前記カチオン性有機化合物としては、例えば、ジメチルアミン・エピクロルヒドリン重縮合物、ジメチルアミン・アンモニア・エピクロルヒドリン縮合物、ポリ（メタクリル酸トリメチルアミノエチル・メチル硫酸塩）、ジアリルアミン塩酸塩・アクリルアミド共重合物、ポリ（ジアリルアミン塩酸塩・二酸化イオウ）、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリ（アリルアミン塩酸塩・ジアリルアミン塩酸塩）、アクリルアミド・ジアリルアミン共重合物、ポリビニルアミン共重合物、ジシアンジアミド、ジシアンジアミド・塩化アンモニウム・尿素・ホルムアルデヒド縮合物、ポリアルキレンポリアミン・ジシアンジアミドアンモニウム塩縮合物、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド、ポリジアリルメチルアミン塩酸塩、ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロライド）、ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロライド・二酸化イオウ）、ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロライド・ジアリルアミン塩酸塩誘導体）、アクリルアミド・ジアリルジメチルアンモニウムクロライド共重合物、アクリル酸塩・アクリルアミド・ジアリルアミン塩酸塩共重合物、ポリエチレンイミン、アクリルアミンポリマー等のエチレンイミン誘導体、ポリエチレンイミンアルキレンオキサイド変性物、などが挙げられる。これらは、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。
これらの中でも、ジメチルアミン・エピクロルヒドリン重縮合物、ポリアリルアミン塩酸塩等の低分子量のカチオン性有機化合物と他の比較的高分子量のカチオン性有機化合物、例えば、ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロライド）等とを組み合わせて使用するのが好ましい。併用により、単独使用の場合よりも画像濃度を向上させ、フェザリングが更に低減される。

【０１５２】
カチオン性有機化合物のコロイド滴定法（ポリビニル硫酸カリウム、トルイジンブルー使用）によるカチオン当量は３～８ｍｅｑ／ｇが好ましい。カチオン当量がこの範囲であれば、上記乾燥付着量の範囲で良好な結果が得られる。ここで、コロイド滴定法によるカチオン当量の測定に当たっては、カチオン性有機化合物を固形分０．１質量％となるように蒸留水で希釈し、ｐＨ調整は行わないものとする。
カチオン性有機化合物の乾燥付着量は０．３～２．０ｇ／ｍ^{2}が好ましい。乾燥付着量が０．３ｇ／ｍ^{2}より少ないと、充分な画像濃度向上やフェザリング低減の効果が得られないことがある。

【０１５３】
前記塗工層に必要に応じて含有される界面活性剤としては特に制限はなく、目的に応じ

て適宜選択することができるが、アニオン活性剤、カチオン活性剤、両性活性剤、非イオン活性剤のいずれも使用することができる。これらの中でも非イオン活性剤が特に好ましい。これらの界面活性剤を添加することにより、画像の耐水性が向上するとともに、画像濃度が高くなり、ブリーディングが改善される。

【０１５４】

前記非イオン活性剤としては、例えば、高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキサイド付加物、高級脂肪族アミンエチレンオキサイド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキサイド付加物、油脂のエチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、グリセロールの脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトール及びソルビタンの脂肪酸エステル、ショ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪酸アミド等が挙られる。これらは、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【０１５５】

前記多価アルコールとしては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリット、ソルビトール、ショ糖などが挙げられる。また、前記エチレンオキサイド付加物については、水溶性を維持できる範囲で、エチレンオキサイドの一部をプロピレンオキサイド又はブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドに置換したものも有効である。置換率は５０％以下が好ましい。

前記非イオン活性剤のＨＬＢ（親水性／親油性比）は４～１５が好ましく、７～１３がより好ましい。

前記界面活性剤の添加量は、前記カチオン性有機化合物１００質量部に対し、１０質量部以下が好ましく、０．１～１．０質量部がより好ましい。

【０１５６】

前記塗工層には、本発明の目的及び効果を損なわない範囲で、更に必要に応じて、その他の成分を添加することができる。その他の成分としては、アルミナ粉末、ｐＨ調整剤、防腐剤、酸化防止剤等の添加剤が挙げられる。

【０１５７】

前記塗工層の形成方法としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、前記支持体上に塗工層液を含浸又は塗布する方法により行うことができる。

塗工層液の含浸又は塗布方法には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、コンベンショナルサイズプレス、ゲートロールサイズプレス、フィルムトランスファーサイズプレス、ブレードコーター、ロッドコーター、エアーナイフコーター、カーテンコーターなど各種塗工機で塗工することもできるが、コストの点から、抄紙機に設置されているコンベンショナルサイズプレス、ゲートロールサイズプレス、フィルムトランスファーサイズプレスなどで含浸又は付着させ、オンマシンで仕上げてもよい。

塗工層液の付着量は特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、固形分で、０．５～２０ｇ／ｍ^{2}が好ましく、１～１５ｇ／ｍ^{2}がより好ましい。

また、含浸又は塗布の後、必要に応じて乾燥させてもよく、この場合の乾燥の温度としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、１００～２５０℃程度が好ましい。

【０１５８】

記録用メディアには、更に支持体の裏面にバック層を設けてもよく、支持体と塗工層との間又は支持体とバック層の間にその他の層を形成してもよい。更に、塗工層上に保護層を設けることもできる。これらの各層は単層であっても複数層であってもよい。

【０１５９】

≪画像形成方法≫

本発明は、記録用メディアの塗工層を有する面に前処理液を付着させる前処理工程と、

該前処理液を付着させた面上にインクを付着させて画像を形成する画像形成工程と、該インクを付着させた面上に、後処理液を付着させて透明な保護層を形成する後処理工程とを有する。この前処理工程では、前処理液を塗布又は飛翔（インクジェット吐出）により付着させるせることができる。

【０１６０】

－前処理工程－

前処理工程の付着方法としては、印刷用紙表面に前処理液を均一に塗布する方法が好ましい。塗布方法の例としては、ブレードコート法、グラビアコート法、グラビアオフセットコート法、バーコート法、ロールコート法、ナイフコート法、エアナイフコート法、コンマコート法、Ｕコンマコート法、ＡＫＫＵコート法、スムージングコート法、マイクログラビアコート法、リバースロールコート法、４本～５本ロールコート法、ディップコート法、カーテンコート法、スライドコート法、ダイコート法などが挙げられる。

【０１６１】

前処理工程は、表面が充分乾燥されている記録用メディアに対して行っても、乾燥中の記録用メディアに対して行っても効果を発揮する。なお、前処理を施した記録用メディアに対し、必要に応じて乾燥工程を設けてもよい。この場合、赤外線乾燥装置、マイクロ波乾燥装置、ロールヒーター、ドラムヒーターや温風により印刷用紙を乾燥することができる。

前処理液の記録用メディアへのウエット付着量は、０．１～３０．０ｇ／ｍ^{2}の範囲が好ましく、より好ましくは０．２～１０．０ｇ／ｍ^{2}である。付着量が０．１ｇ／ｍ^{2}未満では、画像品質（画像濃度、彩度、ビーディング及びカラーブリード）の向上が殆ど見られないことがあり、３０．０ｇ／ｍ^{2}を超えると、前処理液の乾燥性が悪くなり、更にカールが発生することがある。

【０１６２】

－画像形成工程－

画像形成工程は、インクに刺激（エネルギー）を印加し、前処理液を付着させた記録用メディアに、インクを飛翔させて印刷用紙に画像を形成する工程である。この工程は公知の種々のインクジェット記録方法を適用でき、例えば、ヘッドを走査する方式のインクジェット記録方法や、ライン化されたヘッドを用い、ある枚葉の印刷用紙に画像記録を行うインクジェット記録方法が挙げられる。

画像形成工程におけるインク飛翔手段である記録ヘッドの駆動方式には特に限定はなく、ＰＺＴ等を用いた圧電素子アクチュエータ、熱エネルギーを作用させる方式、静電気力を利用したアクチュエータ等を利用したオンディマンド型のヘッドを用いることもできるし、連続噴射型の荷電制御タイプのヘッドで記録することもできる。

【０１６３】

－後処理工程－

後処理工程は、画像形成工程で形成された画像表面に透明な樹脂を含む後処理液を付着させて保護層を形成する工程である。

後処理液は記録用メディアの画像表面の全体にわたって付着させても、画像表面の特定の部分のみに付着させても良い。後処理液の付着方法には特に制限はなく、後処理液の種類によって各種方法が適宜選択できるが、前記前処理液の塗布方法と同様の方法又は前記インクを飛翔させる方法と同様の方法が好適である。これらの中でも、装置構成や後処理液の保存安定性の点から、インクを飛翔させる方法と同様の方法が特に好ましい。

後処理液の乾燥付着量は０．５～１０ｇ／ｍ^{2}が好ましく、２～８ｇ／ｍ^{2}がより好ましい。付着量が０．５ｇ／ｍ^{2}未満では、画像品質（画像濃度、彩度、光沢度及び定着性）の向上が殆ど見られず、１０ｇ／ｍ^{2}を超えると、保護層の乾燥性が低下し、画像品質向上効果も飽和するため経済的にも不利となる。

【０１６４】

本発明では、必要に応じて後処理液を付着させた記録用メディアを加熱乾燥する工程を設けても良い。加熱乾燥は、赤外線乾燥装置、マイクロ波乾燥装置、ロールヒーター、ド

ラムヒーターや温風により行うことができる。また、画像形成表面を平滑化及び画像定着するため、加熱手段により１００～１５０℃に加熱して熱定着させる定着工程を設けても良い。これにより、画像記録物の光沢性及び定着性が向上する。熱定着手段としては加熱された鏡面を持つローラやドラムヒーター等が好適に用いられ、画像形成表面にロールヒーター、ドラムヒーターの鏡面部（平滑部）を接触させることができる。加熱温度については、前記保護層に使用する熱可塑性樹脂の軟化点以上が好ましい。しかし、画像品質、安全性及び経済性を考えると１００～１５０℃に加熱された定着ローラが好ましい。１５０℃以上の熱を掛けると、後処理に使用している樹脂の劣化等が発生する可能性がある。

【０１６５】

本発明の画像形成方法の例を図１～図６に示す。

これらは、画像形成方法の全体構成を示す概略図であり、前処理工程で前処理液を記録用メディアに付着させ、画像形成工程でインクを吐出させて画像を形成し、後処理工程で画像形成部分に後処理液を付着させ、更に乾燥・定着工程を設けたものである。

具体的には、図１は自然乾燥の場合、図２は温風乾燥の場合、図３は温風乾燥に加えて熱定着ローラを用いた場合、図４はヒートローラ乾燥の場合、図５は赤外線照射乾燥の場合、図６はマイクロ波乾燥の場合である。

【０１６６】

前処理工程は連続的に１０～５０００ｍｍ／ｓの一定の線速度で行うことが好ましい。そこでこれらの例では、枚葉の記録用メディアを用い、ある枚葉の記録用メディアについてみると、記録用メディアに前処理液を付着させる工程を終了した後に、画像形成工程に入り、インクジェット記録方法により画像形成を行う。この方法では、前処理液の付与速度と画像記録速度が殆どの場合に一致しないので、その枚葉の記録開始部と記録終了部とでは、前処理液が付与されてから画像が記録されるまでの時間に差が生じることになる。この差がかなり大きくなった場合にも、水よりも沸点が高く、蒸発速度の小さな親水性の溶剤を多量に含み、プリンタを使用している環境での空気中の水分と平衡する量に近い水分比率に調製されている前処理液では、液からの水分蒸発が著しく抑制されるため、枚葉の記録用メディアの、記録開始部と記録終了部で生じる画像品質の差を、少なくとも目視で観察できる水準以下にすることができる。

【０１６７】

図の方法の場合、一般に、前処理液を付着させた後、画像を形成するために、前処理液を付着させた記録用メディアを、ローラ、コロ、ガイドなどの記録用メディアに接触する手段で搬送する必要がある。このような場合に、記録用メディアに付着させた前処理液が記録用メディアの搬送部材に転写してしまうと、搬送機能に障害を生じたり、汚れが蓄積したりして、画像品質が低下してしまう。この問題を防止するには、装置側から、例えばガイドを波板にしたり、コロを拍車状にしたり、ローラの表面を撥水性の材料にしたりするという手段を講じ、問題の発生を軽減することができる。

【０１６８】

しかしながら、記録用メディアに付着させた前処理液は、極力速やかに記録用メディアに吸収され、見かけ上は乾燥された状態にすることが望ましい。この目的を達成するためには、前処理液の静的表面張力を３０ｍＮ／ｍ以下として、速やかに液が記録用メディアに浸透するようにすることが有効である。前処理液付着後の「乾燥固化」は、上記のように、記録用メディアに前処理液が吸収されて、見かけ上乾燥したようになることを意味するものではなく、水分など前処理液中の液状化合物が蒸発し、液体状態を保てなくなって固化することを意味している。そこで、前処理液を選択し、前処理液付与装置と画像記録装置がセットになった記録装置を用いれば、前処理液が記録用メディアに吸収され、見かけ上は乾燥している状態になっていても、前処理液が固化していない状態でインクジェット記録を行うことができ、前処理液の付着量が極めて少なくても、画像品質を著しく向上できる。

【実施例】

【０１６９】

以下、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が、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、例中の「部」及び「%」は、いずれも質量基準である。

【０１７０】

実施例１～２３、比較例１～１２

＜インクジェット用インクの調製＞

（調製例１）

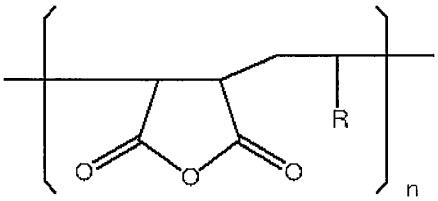
－水溶性高分子化合物水溶液Ａの調製－

下記（１）～（３）からなる組成の材料を撹拌機で加熱撹拌して、（１）の共重合体を溶解し、微量の不溶物を平均孔径５μｍのフィルターで濾過して、水溶性高分子化合物水溶液Ａを調製した。

＜組成＞

（１）下記一般式（VIII）で表されるα－オレフィン－無水マレイン酸共重合体（星光ＰＭＣ社製、Ｔ－ＹＰ１１２、Ｒ：炭素数１８～２２のアルキル基、ｎ：３０～１００の整数、酸価１９０ｍｇＫＯＨ／ｇ、質量平均分子量：１０万）・・・１０．０部

【化４２】



一般式（VIII）

（２）１規定のＬｉＯＨ水溶液・・・１７．３４部

〔（１）の共重合体の酸価の１．２倍量〕

（３）イオン交換水・・・７２．６６部

なお、上記（１）の共重合体は炭素数２０～２４のオレフィンを用いて合成しており、得られる共重合体は、二重結合を形成する二つの炭素を除いた炭素数が１８～２２のアルキル基（Ｒ）がランダムに高分子鎖に導入された共重合体である。

【０１７１】

（調製例２）

－表面処理ブラック顔料分散液の調製－

ＣＴＡＢ比表面積１５０ｍ^2／ｇ、ＤＢＰ吸油量１００ｍＬ／１００ｇのカーボンブラック９０ｇを、２．５規定の硫酸ナトリウム水溶液３０００ｍＬに添加し、温度６０℃、速度３００ｒｐｍで攪拌し、１０時間反応させて酸化処理を行った。この反応液を濾過し、濾別したカーボンブラックを水酸化ナトリウム水溶液で中和し、限外濾過を行った。

得られたカーボンブラックを水洗し、乾燥させて、固形分３０％となるよう純水中に分散させ、充分に撹拌してブラック顔料分散液を得た。このブラック顔料分散液における顔料分散体の体積平均粒子径（Ｄ５０）を、粒度分布測定装置（日機装社製、ナノトラックＵＰＡ－ＥＸ１５０）により測定したところ、１０３ｎｍであった。

【０１７２】

（調製例３）

＜マゼンタ顔料含有ポリマー微粒子分散液の調製＞

－ポリマー溶液Ａの調製－

機械式攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流管、及び滴下ロートを備えた１Ｌのフラスコ内を充分に窒素ガス置換した後、スチレン１１．２ｇ、アクリル酸２．８ｇ、ラウリルメタクリレート１２．０ｇ、ポリエチレングリコールメタクリレート４．０ｇ、スチレンマクロマー４．０ｇ、及びメルカプトエタノール０．４ｇを混合し、６５℃に昇温した。次に、スチレン１００．８ｇ、アクリル酸２５．２ｇ、ラウリルメタクリレート１０８．０ｇ、ポリエチレングリコールメタクリレート３６．０ｇ、ヒドロキシルエチルメタク

リレート６０．０ｇ、スチレンマクロマー３６．０ｇ、メルカプトエタノール３．６ｇ、アゾビスメチルバレロニトリル２．４ｇ、及びメチルエチルケトン１８．０ｇの混合溶液を、２．５時間かけてフラスコ内に滴下した。滴下後、アゾビスメチルバレロニトリル０．８ｇ及びメチルエチルケトン１８．０ｇの混合溶液を、０．５時間かけてフラスコ内に滴下した。６５℃で１時間熟成した後、アゾビスメチルバレロニトリル０．８ｇを添加し、更に１時間熟成した。反応終了後、フラスコ内にメチルエチルケトン３６４．０ｇを添加し、濃度が５０％のポリマー溶液Ａを８００ｇ得た。

【０１７３】

－マゼンタ顔料含有ポリマー微粒子分散液の調製－

ポリマー溶液Ａを２８ｇと、顔料のＣ．Ｉ．ピグメントレッド１２２を４２ｇ、１モル／Ｌの水酸化カリウム水溶液１３．６ｇ、メチルエチルケトン２０．０ｇ、及びイオン交換水１３．６ｇを十分に攪拌した後、ロールミルを用いて混練した。得られたペーストを純水２００ｇに投入し、充分に攪拌した後、エバポレータでメチルエチルケトンと水を留去し、更に粗大粒子を除くため、この分散液を平均孔径５．０μｍのポリビニリデンフロライドメンブランフィルターで加圧濾過し、顔料濃度１５質量％、固形分濃度２０質量％のマゼンタ顔料含有ポリマー微粒子分散液を得た。この分散液におけるポリマー微粒子の体積平均粒子径（Ｄ５０）を調製例２と同様にして測定したところ１２７ｎｍであった。

【０１７４】

（調製例４）

－シアン顔料含有ポリマー微粒子分散液の調製－

調製例３における顔料を、フタロシアニン顔料（Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３）に変えた点以外は調製例３と同様にして、シアン顔料含有ポリマー微粒子分散液を得た。この分散液におけるポリマー微粒子の体積平均粒子径（Ｄ５０）を調製例２と同様にして測定したところ９３ｎｍであった。

【０１７５】

（調製例５）

－イエロー顔料含有ポリマー微粒子分散液の調製－

調製例３における顔料を、モノアゾイエロー顔料（Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー７４）に変えた点以外は調製例３と同様にして、イエロー顔料含有ポリマー微粒子分散液を得た。この分散液におけるポリマー微粒子の体積平均粒子径（Ｄ５０）を調製例２と同様にして測定したところ、７６ｎｍであった。

【０１７６】

（調製例６）

－カーボンブラック顔料含有ポリマー微粒子分散液の調製－

調製例３における顔料を、カーボンブラック（デグサ社製、ＦＷ１００）に変えた点以外は、調製例３と同様にして、カーボンブラック顔料含有ポリマー微粒子分散液を得た。この分散液におけるポリマー微粒子の体積平均粒子径（Ｄ５０）を調製例２と同様にして測定したところ、１０４ｎｍであった。

【０１７７】

（調製例７）

－イエロー顔料界面活性剤分散液の調製－

（１）モノアゾイエロー顔料（Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー７４、大日精化工業社製）・・・３０．０部

（２）ポリオキシエチレンスチレンフェニルエーテル（ノニオン系界面活性剤、第一工業製薬社製、ノイゲンＥＡ－１７７、ＨＬＢ値＝１５．７）・・・１０．０部

（３）イオン交換水・・・６０．０部

上記界面活性剤（２）をイオン交換水（３）に溶解し、顔料（１）を混合して充分に湿潤したところで、湿式分散機（ダイノーミルＫＤＬ　Ａ型、ＷＡＢ社製）に直径０．５ｍｍのジルコニアビーズを充填し、２，０００ｒｐｍで２時間分散を行い、一次顔料分散体

を得た。次に、一次顔料分散体に、水溶性高分子化合物水溶液として水溶性ポリウレタン樹脂（タケラックＷ－５６６１、三井武田ケミカル社製、有効成分３５．２％、酸価４０ｍｇＫＯＨ／ｇ、質量平均分子量１８，０００）を４．２６部添加し、充分に撹拌してイエロー顔料界面活性剤分散液を得た。この分散液における顔料分散体の体積平均粒子径（Ｄ５０）を調製例２と同様にして測定したところ、６２ｎｍであった。

【０１７８】

（調製例８）

－マゼンタ顔料界面活性剤分散液の調製－

（１）キナクリドン顔料（Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１２２、大日精化工業社製）・・・３０．０部

（２）ポリオキシエチレン－β－ナフチルエーテル（ノニオン系界面活性剤、竹本油脂社製、ＲＴ－１００、ＨＬＢ値＝１８．５）・・・１０．０部

（３）イオン交換水・・・６０．０部

上記界面活性剤（２）をイオン交換水（３）に溶解し、顔料（１）を混合して充分に湿潤したところで、湿式分散機（ダイノーミルＫＤＬ　Ａ型、ＷＡＢ社製）に直径０．５ｍｍのジルコニアビーズを充填し、２，０００ｒｐｍで２時間分散を行い、一次顔料分散体を得た。次に、一次顔料分散体に水溶性スチレン－（メタ）アクリル酸共重合体（ＪＣ－０５、星光ＰＭＣ社製、有効成分２１％、酸価１７０ｍｇＫＯＨ／ｇ、質量平均分子量１６，０００）７．１４部を添加し、充分に撹拌してマゼンタ顔料界面活性剤分散液を得た。この分散液における顔料分散体の体積平均粒子径（Ｄ５０）を調製例２と同様にして測定したところ、８３ｎｍであった。

【０１７９】

（調製例９）

－シアン顔料界面活性剤分散液の調製－

（１）フタロシアニン顔料（Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３、大日精化工業社製）・・・３０．０部

（２）ポリオキシエチレンスチレンフェニルエーテル（ノニオン系界面活性剤、第一工業製薬社製、ノイゲンＥＡ－１７７、ＨＬＢ値＝１５．７）・・・１０．０部

（３）イオン交換水・・・６０．０部

上記界面活性剤（２）をイオン交換水（３）に溶解し、顔料（１）を混合して充分に湿潤したところで、湿式分散機（ダイノーミルＫＤＬ　Ａ型、ＷＡＢ社製）に直径０．５ｍｍジルコニアビーズを充填し、２，０００ｒｐｍで２時間分散を行い、一次顔料分散体を得た。次に、一次顔料分散体に前記調製例１の水溶性高分子化合物水溶液Ａを７．５１部と、水溶性ポリエステル樹脂（ニチゴポリエスターＷ－００３０、日本合成化学工業社製、有効成分２９．９％、酸価１００ｍｇＫＯＨ／ｇ、質量平均分子量７，０００）を２．５１部添加し、充分に撹拌してシアン顔料界面活性剤分散液を得た。この分散液における顔料分散体の体積平均粒子径（Ｄ５０）を調製例２と同様にして測定したところ、７８ｎｍであった。

【０１８０】

（製造例１～２６）

－インク１～２６の作製－

まず、下記表１～表４に示すように、有機溶剤〔一般式（Ｉ）～（IV）の化合物、式（Ｉ）のアミド化合物、アルキルアルカンジオール、多価アルコール〕、浸透剤、界面活性剤、防カビ剤、及び水を混合し、１時間攪拌を行い均一に混合した。また、混合液によっては水分散性樹脂を添加して１時間撹拌し、顔料分散液、消泡剤、及びｐＨ調整剤を添加し、１時間攪拌した。この分散液を平均孔径５．０μｍのポリビニリデンフロライドメンブランフィルターで加圧濾過し、粗大粒子及びごみを除去して、製造例１～２６の各インクを作製した。

【０１８１】
表１～表４中の略号などは下記の意味を表す。
＊アクリル－シリコーン樹脂エマルジョン：昭和高分子社製、ポリゾールＲＯＹ６３１２固形分３７．２％、体積平均粒子径１７１ｎｍ、最低造膜温度（ＭＦＴ）＝２０℃
＊ポリウレタンエマルジョン：ＤＩＣ社製、ハイドランＡＰＸ－１０１Ｈ、固形分４５質量％、体積平均粒子径１６０ｎｍ、最低造膜温度（ＭＦＴ）＝２０℃
＊ＫＦ－６４３：ポリエーテル変性シリコーン化合物（信越化学工業社製、成分１００質量％）
＊ゾニールＦＳ－３００：ポリオキシエチレンパーフロロアルキルエーテル（Ｄｕｐｏｎｔ社製、成分４０％）
＊ソフタノールＥＰ－７０２５：ポリオキシアルキレンアルキルエーテル（日本触媒社製成分１００％）
＊Ｐｒｏｘｅｌ　ＧＸＬ：１，２－ベンゾチアゾリン－３－オンを主成分とした防カビ剤（アビシア社製、成分２０％、ジプロピレングリコール含有）
＊ＫＭ－７２Ｆ：自己乳化型シリコーン消泡剤（信越シリコーン社製、成分１００％）
【０１８２】

【表１】

成分(質量%)		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7
顔料分散液	表面処理ﾌﾞﾗｯｸ顔料分散液（調製例２）	—	—	—	—	—	—	—
	ﾏｾﾞﾝﾀ顔料含有ﾎﾟﾘﾏｰ微粒子分散液（調製例３）	—	—	—	—	—	—	—
	ｼｱﾝ顔料含有ﾎﾟﾘﾏｰ微粒子分散液（調製例４）	—	—	—	—	33.33	33.33	33.33
	ｲｴﾛｰ顔料含有ﾎﾟﾘﾏｰ微粒子分散液（調製例５）	—	—	—	—	—	—	—
	ﾌﾞﾗｯｸ顔料含有ﾎﾟﾘﾏｰ微粒子分散液（調製例６）	50.00	50.00	50.00	50.00	—	—	—
	ｲｴﾛｰ顔料界面活性剤分散液（調製例７）	—	—	—	—	—	—	—
	ﾏｾﾞﾝﾀ顔料界面活性剤分散液（調製例８）	—	—	—	—	—	—	—
	ｼｱﾝ顔料界面活性剤分散液（調製例９）	—	—	—	—	—	—	—
水性樹脂分散	ｱｸﾘﾙｰｼﾘｺｰﾝ樹脂ｴﾏﾙｼﾞｮﾝ	—	—	—	—	—	—	—
	ﾎﾟﾘｳﾚﾀﾝｴﾏﾙｼﾞｮﾝ	—	—	—	—	—	—	—
有機溶剤 一般式(I)～(IV)	式（II）ｱﾐﾄﾞ化合物	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	式（V）化合物	—	—	10.00	—	—	—	—
	式（IX）化合物	10.00	10.00	—	—	10.00	10.00	10.00
	式（XIX）化合物	—	—	—	10.00	—	—	—
式（Ｉ）ｱﾐﾄﾞ化合物		—	5.00	10.00	10.00	—	—	5.00
アルキルアルカンジオール	2-ｴﾁﾙ-1,3-ﾍｷｻﾝｼﾞｵｰﾙ	—	—	—	—	—	—	—
	2-ﾒﾁﾙ-1,3-ﾌﾞﾀﾝｼﾞｵｰﾙ	—	—	—	—	—	—	—
	3-ﾒﾁﾙ-1,3-ﾌﾞﾀﾝｼﾞｵｰﾙ	—	—	—	—	—	—	—
	3-ﾒﾁﾙ-1,5-ﾍﾟﾝﾀﾝｼﾞｵｰﾙ	—	—	—	—	—	—	—
アルコール 多価	ﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ	—	—	—	—	—	—	—
	ｸﾞﾘｾﾘﾝ	10.00	10.00	15.00	15.00	10.00	10.00	10.00
	1,3-ﾌﾞﾀﾝｼﾞｵｰﾙ	10.00	10.00	—	—	15.00	15.00	15.00
浸透剤	2-ｴﾁﾙ-1,3-ﾍｷｻﾝｼﾞｵｰﾙ	2.00	2.00	2.00	2.00	—	—	2.00
	2,2,4-ﾄﾘﾒﾁﾙ-1,3-ﾍﾟﾝﾀﾝｼﾞｵｰﾙ	—	—	—	—	—	2.00	—
界面活性剤	KF-643	—	—	—	—	—	—	—
	ｿﾞﾆｰﾙFS-300	2.50	2.50	2.50	2.50	1.25	1.25	1.25
	ｿﾌﾀﾉｰﾙEP-7025	—	—	—	—	—	—	—
防カビ剤	Proxel GXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
消泡剤	ｼﾘｺｰﾝ消泡剤KM-72F	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
pH調整剤	2-ｱﾐﾉ-2-ｴﾁﾙ-1,3-ﾌﾟﾛﾊﾟﾝｼﾞｵｰﾙ	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
合計(質量%)		100	100	100	100	100	100	100

【表２】

成分(質量%)		製造例8	製造例9	製造例10	製造例11	製造例12	製造例13	製造例14
顔料分散液	表面処理ﾌﾞﾗｯｸ顔料分散液（調製例２）	—	—	—	—	30.00	—	—
	ﾏｾﾞﾝﾀ顔料含有ﾎﾟﾘﾏｰ微粒子分散液（調製例３）	—	—	—	53.33	—	—	—
	ｼｱﾝ顔料含有ﾎﾟﾘﾏｰ微粒子分散液（調製例４）	33.33	—	—	—	—	—	—
	ｲｴﾛｰ顔料含有ﾎﾟﾘﾏｰ微粒子分散液（調製例５）	—	33.33	33.33	—	—	—	—
	ﾌﾞﾗｯｸ顔料含有ﾎﾟﾘﾏｰ微粒子分散液（調製例６）	—	—	—	—	—	—	—
	ｲｴﾛｰ顔料界面活性剤分散液（調製例７）	—	—	—	—	—	13.90	—
	ﾏｾﾞﾝﾀ顔料界面活性剤分散液（調製例８）	—	—	—	—	—	—	28.57
	ｼｱﾝ顔料界面活性剤分散液（調製例９）	—	—	—	—	—	—	—
水分散性樹脂	ｱｸﾘﾙｰｼﾘｺｰﾝ樹脂ｴﾏﾙｼﾞｮﾝ	—	—	—	—	—	5.38	5.38
	ﾎﾟﾘｳﾚﾀﾝｴﾏﾙｼﾞｮﾝ	—	—	—	—	—	—	—
有機溶剤 一般式(I)～(IV)	式（II）ｱﾐﾄﾞ化合物	10.00	20.00	30.00	10.00	12.50	15.00	7.50
	式（V）化合物	—	—	—	—	—	—	—
	式（IX）化合物	10.00	—	—	7.50	—	10.00	—
	式（XIX）化合物	—	10.00	5.00	—	10.00	—	10.00
式（I）ｱﾐﾄﾞ化合物		5.00	5.00	5.00	5.00	7.50	10.00	5.00
アルキルアルカンジオール	2-ｴﾁﾙ-1,3-ﾍｷｻﾝｼﾞｵｰﾙ	—	—	—	10.00	—	—	—
	2-ﾒﾁﾙ-1,3-ﾌﾞﾀﾝｼﾞｵｰﾙ	—	—	—	—	15.00	—	—
	3-ﾒﾁﾙ-1,3-ﾌﾞﾀﾝｼﾞｵｰﾙ	15.00	—	—	—	—	—	—
	3-ﾒﾁﾙ-1,5-ﾍﾟﾝﾀﾝｼﾞｵｰﾙ	—	—	—	—	—	20.00	—
アルコール 多価	ﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ	—	—	—	—	—	—	—
	ｸﾞﾘｾﾘﾝ	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	1,3-ﾌﾞﾀﾝｼﾞｵｰﾙ	—	15.00	—	—	—	—	14.00
浸透剤	2-ｴﾁﾙ-1,3-ﾍｷｻﾝｼﾞｵｰﾙ	2.00	—	1.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	2,2,4-ﾄﾘﾒﾁﾙ-1,3-ﾍﾟﾝﾀﾝｼﾞｵｰﾙ	—	2.00	1.00	—	—	—	—
界面活性剤	KF-643	—	—	—	1.00	1.00	1.00	1.00
	ｿﾞﾆｰﾙFS-300	1.25	1.25	1.25	—	—	—	—
	ｿﾌﾀﾉｰﾙEP-7025	—	—	—	—	—	—	—
防カビ剤	Proxel GXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
消泡剤	ｼﾘｺｰﾝ消泡剤KM-72F	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
pH調整剤	2-ｱﾐﾉ-2-ｴﾁﾙ-1,3-ﾌﾟﾛﾊﾟﾝｼﾞｵｰﾙ	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
合計(質量%)		100	100	100	100	100	100	100

【表３】

成分(質量%)		製造例15	製造例16	製造例17	製造例18	製造例19	製造例20	製造例21
顔料分散液	表面処理ﾌﾞﾗｯｸ顔料分散液（調製例２）	—	—	—	—	26.67	30.00	—
	ﾏｾﾞﾝﾀ顔料含有ﾎﾟﾘﾏｰ微粒子分散液（調製例３）	—	—	—	—	—	—	—
	ｼｱﾝ顔料含有ﾎﾟﾘﾏｰ微粒子分散液（調製例４）	—	—	—	—	—	—	—
	ｲｴﾛｰ顔料含有ﾎﾟﾘﾏｰ微粒子分散液（調製例５）	—	—	—	—	—	—	—
	ﾌﾞﾗｯｸ顔料含有ﾎﾟﾘﾏｰ微粒子分散液（調製例６）	—	50.00	—	50.00	—	—	55.33
	ｲｴﾛｰ顔料界面活性剤分散液（調製例７）	—	—	—	—	—	—	—
	ﾏｾﾞﾝﾀ顔料界面活性剤分散液（調製例８）	—	—	—	—	—	—	—
	ｼｱﾝ顔料界面活性剤分散液（調製例９）	14.67	—	14.67	—	—	—	—
水性樹脂分散	ｱｸﾘﾙｰｼﾘｺｰﾝ樹脂ｴﾏﾙｼﾞｮﾝ	5.38	—	—	—	—	—	—
	ﾎﾟﾘｳﾚﾀﾝｴﾏﾙｼﾞｮﾝ	—	—	4.44	—	—	—	—
有機溶剤 一般式(I)～(IV)	式（II）ｱﾐﾄﾞ化合物	7.50	3.00	10.00	—	—	—	—
	式（V）化合物	—	—	—	—	—	—	—
	式（IX）化合物	—	5.00	3.00	—	—	—	—
	式（XIX）化合物	10.00	—	—	—	—	—	—
式（I）ｱﾐﾄﾞ化合物		5.00	5.00	50.00	—	10.00	—	—
アルキルアルカンジオール	2-ｴﾁﾙ-1,3-ﾍｷｻﾝｼﾞｵｰﾙ	—	—	—	—	—	—	—
	2-ﾒﾁﾙ-1,3-ﾌﾞﾀﾝｼﾞｵｰﾙ	—	10.00	—	—	7.50	7.50	27.50
	3-ﾒﾁﾙ-1,3-ﾌﾞﾀﾝｼﾞｵｰﾙ	—	5.00	—	—	—	—	—
	3-ﾒﾁﾙ-1,5-ﾍﾟﾝﾀﾝｼﾞｵｰﾙ	—	—	—	—	—	—	—
アルコール 多価	ﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ	—	7.50	—	—	—	—	5.00
	ｸﾞﾘｾﾘﾝ	10.00	—	10.00	17.50	20.00	30.00	—
	1,3-ﾌﾞﾀﾝｼﾞｵｰﾙ	17.00	—	—	17.50	7.50	15.00	10.00
浸透剤	2-ｴﾁﾙ-1,3-ﾍｷｻﾝｼﾞｵｰﾙ	2.00	2.00	—	2.00	2.00	1.00	—
	2,2,4-ﾄﾘﾒﾁﾙ-1,3-ﾍﾟﾝﾀﾝｼﾞｵｰﾙ	—	—	2.00	—	—	—	—
界面活性剤	KF-643	1.00	—	—	—	—	—	1.00
	ｿﾞﾆｰﾙFS-300	—	2.50	—	2.50	2.50	1.25	—
	ｿﾌﾀﾉｰﾙEP-7025	—	—	0.50	—	—	—	—
防カビ剤	Proxel GXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
消泡剤	ｼﾘｺｰﾝ消泡剤KM-72F	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
pH調整剤	2-ｱﾐﾉ-2-ｴﾁﾙ-1,3-ﾌﾟﾛﾊﾟﾝｼﾞｵｰﾙ	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
合計(質量%)		100	100	100	100	100	100	100

【表４】

成分(質量%)		製造例22	製造例23	製造例24	製造例25	製造例26
顔料分散液	表面処理ﾌﾞﾗｯｸ顔料分散液（調製例２）	―	―	―	―	―
	ﾏｾﾞﾝﾀ顔料含有ﾎﾟﾘﾏｰ微粒子分散液（調製例３）	―	―	―	―	―
	ｼｱﾝ顔料含有ﾎﾟﾘﾏｰ微粒子分散液（調製例４）	―	―	―	―	―
	ｲｴﾛｰ顔料含有ﾎﾟﾘﾏｰ微粒子分散液（調製例５）	―	―	―	―	―
	ﾌﾞﾗｯｸ顔料含有ﾎﾟﾘﾏｰ微粒子分散液（調製例６）	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
	ｲｴﾛｰ顔料界面活性剤分散液（調製例７）	―	―	―	―	―
	ﾏｾﾞﾝﾀ顔料界面活性剤分散液（調製例８）	―	―	―	―	―
	ｼｱﾝ顔料界面活性剤分散液（調製例９）	―	―	―	―	―
水性樹脂分散	ｱｸﾘﾙｰｼﾘｺｰﾝ樹脂ｴﾏﾙｼﾞｮﾝ	―	―	―	―	―
	ﾎﾟﾘｳﾚﾀﾝｴﾏﾙｼﾞｮﾝ	―	―	―	―	―
有機溶剤 一般式（I）～（IV）	式（II）ｱﾐﾄﾞ化合物	10.00	―	―	―	―
	式（V）化合物	―	10.00	―	―	―
	式（IX）化合物	―	―	10.00	―	―
	式（XIX）化合物	―	―	―	10.00	―
式（Ｉ）ｱﾐﾄﾞ化合物		―	―	―	―	―
アルキルアルカンジオール	2-ｴﾁﾙ-1,3-ﾍｷｻﾝｼﾞｵｰﾙ	―	―	―	―	―
	2-ﾒﾁﾙ-1,3-ﾌﾞﾀﾝｼﾞｵｰﾙ	―	―	―	―	―
	3-ﾒﾁﾙ-1,3-ﾌﾞﾀﾝｼﾞｵｰﾙ	―	―	―	―	22.00
	3-ﾒﾁﾙ-1,5-ﾍﾟﾝﾀﾝｼﾞｵｰﾙ	―	―	―	―	―
多価アルコール	ﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ	―	―	―	―	―
	ｸﾞﾘｾﾘﾝ	20.00	20.00	20.00	20.00	22.00
	1,3-ﾌﾞﾀﾝｼﾞｵｰﾙ	15.00	15.00	15.00	15.00	―
浸透剤	2-ｴﾁﾙ-1,3-ﾍｷｻﾝｼﾞｵｰﾙ	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	2,2,4-ﾄﾘﾒﾁﾙ-1,3-ﾍﾟﾝﾀﾝｼﾞｵｰﾙ	―	―	―	―	―
界面活性剤	KF-643	―	―	―	―	―
	ｿﾞﾆｰﾙFS-300	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
	ｿﾌﾀﾉｰﾙEP-7025	―	―	―	―	―
防カビ剤	Proxel GXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
消泡剤	ｼﾘｺｰﾝ消泡剤KM-72F	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
pH調整剤	2-ｱﾐﾉ-2-ｴﾁﾙ-1,3-ﾌﾟﾛﾊﾟﾝｼﾞｵｰﾙ	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
純水		残量	残量	残量	残量	残量
合計(質量%)		100	100	100	100	100

【０１８３】

上記製造例１～２６の各インクの物性を以下の方法で測定した。結果を表５に示す。

＜粘度＞

インクの粘度は、粘度計（ＲＥ－５５０Ｌ、東機産業社製）を使用して、２５℃で測定した。

＜ｐＨ＞

インクのｐＨは、ｐＨメータ計（ＨＭ－３０Ｒ型、ＴＯＡ－ＤＫＫ社製）を使用して、２５℃で測定した。

＜静的表面張力＞

インクの静的表面張力は、全自動表面張力計（ＣＢＶＰ－Ｚ、協和界面科学社製）を使用して、２５℃で測定した。

【０１８４】

【表５】

	初期物性値		
	粘度（mPa･s）	pH	静的表面張力（mN／m）
製造例1	16.5	9.5	24.6
製造例2	13.6	9.3	24.2
製造例3	13.8	9.6	24.1
製造例4	17.5	9.7	26.5
製造例5	17.2	9.4	25.7
製造例6	17.8	9.4	25.2
製造例7	15.6	9.7	24.7
製造例8	17.2	9.6	24.8
製造例9	18.7	9.8	27.6
製造例10	15.9	9.7	26.4
製造例11	18.3	9.5	22.8
製造例12	19.0	9.4	22.4
製造例13	19.5	9.7	23.1
製造例14	15.9	9.7	23.7
製造例15	16.2	9.7	23.8
製造例16	9.0	9.4	23.5
製造例17	18.1	9.7	32.2
製造例18	8.4	9.1	25.4
製造例19	10.9	9.3	25.7
製造例20	20.5	9.2	26.8
製造例21	26.7	9.3	22.9
製造例22	13.5	9.5	25.2
製造例23	15.9	9.6	25.3
製造例24	16.2	9.4	25.2
製造例25	17.0	9.3	25.5
製造例26	15.1	9.8	25.4

【０１８５】

＜前処理液の調製＞

（前処理液調製例１～９）

以下の手順で各前処理液を調製した。

まず、表６の調製例１～９の各欄に示す材料を１時間攪拌し均一な混合物としたのち、平均孔径５．０μｍのポリビニリデンフロライドメンブランフィルターで加圧濾過して、

不溶物等のごみを除去し、調製例１～９の各前処理液を得た。

【０１８６】

【表６】

成分（質量％）		調製例（前処理液）								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
水溶性脂肪族系有機酸	L-乳酸（カルボキシル基数：1）	5.00	－	－	15.00	－	－	－	－	11.76
	L-(+)-酒石酸（カルボキシル基数：2）	－	10.00	－	－	20.00	－	－	－	－
	DL-リンゴ酸（カルボキシル基数：2）	－	－	15.00	－	－	10.0	－	－	－
水溶性有機モノアミン化合物	3-アミノ-1-プロパノール	－	10.01	－	－	20.02	－	－	－	－
	2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール	6.61	－	26.66	－	－	17.77	－	－	－
	N,N-ジエチルエタノールアミン	－	－	－	23.42	－	－	－	－	－
無機金属塩化合物	硫酸マグネシウム		－	－	－	－	－	－	10.00	－
	硝酸カルシウム	－	－	－	－	－	－	10.00	－	－
湿潤剤	3-メチル-1,3-ブタンジオール	－	10.00	15.00	－	5.00	5.00	10.00	20.00	10.00
	グリセリン	15.00	15.00	10.00	－	20.00	10.00	15.00	10.00	20.00
浸透剤	2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	2.0	1.00	1.00	－	－	1.00	1.00	－	2.00
界面活性剤	ゾニールFS-300	－	－	2.50	－	－	2.50	－	－	－
	フタージェント251	－	1.00	－	－	1.00	－	1.00	－	0.50
	KF-643	－	－	－	1.00	－	－	－	－	－
防カビ剤	Proxel GXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
防錆剤	1,2,3-ベンゾトリアゾール	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
合計（質量％）		100	100	100	100	100	100	100	100	100

【０１８７】

表６中の略号などは下記の意味を表わす。なお、ゾニールＦＳ－３００、ＫＦ－６４３、Ｐｒｏｘｅｌ　ＧＸＬは表１～表４の場合と同じである。

＊Ｌ－乳酸：東京化成工業社製、純度８５％以上、炭素数３

＊Ｌ－（＋）－酒石酸：関東化学社製、純度９９．５％以上、炭素数４

＊ＤＬ－リンゴ酸：関東化学社製、純度９９％以上、炭素数５

＊フタージェント２５１：ネオス社製、分岐パーフルオロアルケニル基含有フッ素系界面活性剤、有効成分１００％

【０１８８】

調製例１～９の各前処理液のｐＨ及び静的表面張力を下記のようにして測定した。また、有機酸に対する有機アミン比は下記の式を用いて算出した。結果を纏めて表７に示す。

＜ｐＨ＞

前処理液のｐＨは、ｐＨメータ計（ＨＭ－３０Ｒ型、ＴＯＡ－ＤＫＫ社製）を使用して２５℃で測定した。

＜静的表面張力＞

前処理液の静的表面張力は、全自動表面張力計（ＣＢＶＰ－Ｚ、協和界面科学社製）を使用して、２５℃で測定した。

＜有機酸に対する有機アミン比＞

【数１】

$$\text{有機酸に対する有機アミン比} = \frac{\text{水溶性有機モノアミン化合物のモル数}}{\text{水溶性脂肪族系有機酸のモル数} \times \text{水溶性脂肪族系有機酸1分子に含まれる酸基の数}}$$

【０１８９】

【表７】

	有機酸に対する有機アミン比	pH	静的表面張力(mN/m)
調製例1	1.18	8.11	52.6
調製例2	1.0	7.41	22.8
調製例3	1.0	7.55	22.4
調製例4	1.4	8.72	21.6
調製例5	1.0	7.69	23.5
調製例6	1.0	7.83	24.3
調製例7	ー	3.01	21.6
調製例8	ー	7.04	55.2
調製例9	0.0	1.80	22.2

【０１９０】

（前処理液調製例１０～２０）

材料を、後掲の表８の前処理液調製例１０～２０の各欄に示すものに変えた点以外は、前処理液調製例１～９の場合と同様にして、前処理液調製例１０～２０の各前処理液を得た。なお、水溶性カチオンポリマーＡ－１～Ａ－５は以下のようにして作製した。

【０１９１】

＜カチオンポリマーの作製＞

作製例Ａ－１：Ｎ，Ｎ－ジメチルアリルアミン塩酸塩とＮ－メチルジアリルアミン塩酸塩との共重合体（仕込みモル比０．７：０．３）

攪拌機、温度計及び還流冷却器を備えた１Ｌセパラブルフラスコ反応容器中に、濃度７１．６６％のＮ，Ｎ－ジメチルアリルアミン塩酸塩水溶液２３７．５８ｇ（１．４モル）と、濃度６０．１７％のＮ－メチルジアリルアミン塩酸塩水溶液１４７．２３ｇ（０．６モル）とを入れ、モノマー濃度６７．２７％の水溶液を得た。この水溶液を６０℃に加温し、温度が一定になってから、ラジカル重合開始剤として、過硫酸アンモニウム４．５６ｇ（モノマーに対して１．０モル％）を添加し重合を開始した。重合を開始してから２時間及び４時間経過した後にも、それぞれ４．５６ｇ（モノマーに対して１．０モル％）の過硫酸アンモニウムを添加した。更に、２３時間、２４時間、２５時間、２６時間、２７時間及び２８時間経過した後にも、それぞれ９．１３ｇ（モノマーに対して２．０モル％）の過硫酸アンモニウムを添加した。その後、重合反応を更に３時間続け、Ｎ，Ｎ－ジメチルアリルアミン塩酸塩とＮ－メチルジアリルアミン塩酸塩との共重合体（仕込みモル比０．７：０．３）の褐色の溶液（作製例Ａ－１）を得た。

ＧＰＣ（Ｇｅｌ　Ｐｅｒｍｅａｔｉｏｎ　Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ）法により求めたこの共重合体の質量平均分子量は１８００であった。

【０１９２】

作製例Ａ－２：Ｎ，Ｎ－ジメチルアリルアミン塩酸塩とＮ－メチルジアリルアミン塩酸塩との共重合体（仕込みモル比０．９：０．１）

作製例Ａ－１と同じ反応容器中に、濃度６１．５４％のＮ，Ｎ－ジメチルアリルアミン塩酸塩水溶液５３３．５６ｇ（２．７モル）と、濃度６０．１７％のＮ－メチルジアリル

アミン塩酸塩水溶液７３．６２ｇ（０．３モル）とを入れ、モノマー濃度６１．３７％の水溶液を得た。この水溶液を６０℃に加温し、温度が一定になってから、ラジカル重合開始剤として、過硫酸アンモニウム６．８５ｇ（モノマーに対して１．０モル％）を添加し重合を開始した。重合を開始してから２時間及び４時間経過した後にも、それぞれ６．８５ｇ（モノマーに対して１．０モル％）の過硫酸アンモニウムを添加した。更に、２３時間、２４時間、２５時間、２６時間、２７時間、４７時間及び４８時間経過した後にも、それぞれ１３．６９ｇ（モノマーに対して２．０モル％）の過硫酸アンモニウムを添加した。その後、重合反応を更に２時間続け、Ｎ，Ｎ－ジメチルアリルアミン塩酸塩とＮ－メチルジアリルアミン塩酸塩との共重合体（仕込みモル比０．９：０．１）の褐色の溶液（作製例Ａ－２）を得た。ＧＰＣ法により求めたこの共重合体の質量平均分子量は、７００であった。

【０１９３】

作製例Ａ－３：モノアリルアミン塩酸塩とＮ，Ｎ－ジメチルアリルアミン塩酸塩との共重合体（仕込みモル比０．５：０．５）

撹拌機、温度計及び還流冷却器を備えた３００ｍＬの三口フラスコに、濃度７２．１１％のモノアリルアミン塩酸塩水溶液６４．８７ｇ（０．５０モル）と、濃度６０．２１％のＮ，Ｎ－ジメチルアリルアミン塩酸塩水溶液１００．９９ｇ（０．５０モル）とを入れ、水１３．４５ｇを加えて、モノマー濃度６０％の水溶液を得た。この水溶液を６０℃に加温し、温度が一定になってから、ラジカル重合開始剤として、２，２′－アゾビス（２－アミジノプロパン）二塩酸塩８．６８ｇ（モノマーに対して３．２モル％）を添加し重合を開始した。重合を開始してから、２４時間、４８時間及び７２時間経過した後にも、それぞれ８．６８ｇの２，２′－アゾビス（２－アミジノプロパン）二塩酸塩を添加した。その後、重合反応を更に２４時間続けた。次いで、得られた淡黄色の反応溶液を３リットルのアセトン－イソプロパノール混合溶媒（質量比１：１）中に入れ、共重合体を再沈させて、ガラス濾過器で濾過し、十分に洗浄した後、６０℃で４８時間真空乾燥して、モノアリルアミン塩酸塩とＮ，Ｎ－ジメチルアリルアミン塩酸塩との共重合体（仕込みモル比０．５：０．５）の褐色の溶液（調製例Ａ－３）を得た。ＧＰＣ法により求めたこの共重合体の質量平均分子量は８００であった。

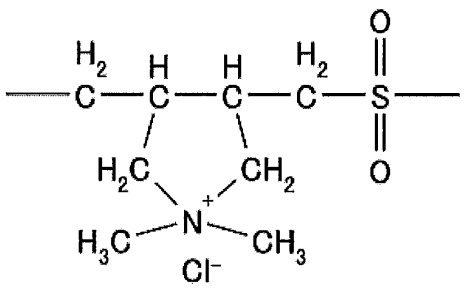
【０１９４】

作製例Ａ－４：ジアリルジメチルアミン塩酸塩・二酸化硫黄共重合体

撹拌機、温度計及び還流冷却器を備えた３００ｍＬの四口フラスコに、濃度１ｍｏｌ／Ｌのジアリルジメチルアミン塩酸塩／ジメチルスルホキシド溶液１００ｍＬと、濃度１ｍｏｌ／Ｌの二酸化硫黄／ジメチルスルホキシド溶液１００ｍＬとを混合し、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル０．８２ｇを加えて、４０℃で２４時間重合した。反応溶液をメタノール中に滴下して共重合体を沈殿させ、ガラスフィルターで濾過し、減圧乾燥して１８ｇの共重合ポリマー（調製例Ａ－４）を得た。ポリエチレングリコールを標準にしたＧＰＣ法により求めたこの共重合体の質量平均分子量は、約３，０００であった。この共重合体の繰り返し単位は下記式（XXII）の通りである。

【０１９５】

【化４３】



式（XXII）

【０１９６】

作製例Ａ－５：ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・アクリルアミド共重合体

撹拌機、温度計及び還流冷却器を備えた５００ｍＬの四口フラスコに、濃度６０％のジアリルジメチルアンモニウムクロリド水溶液１３４．７ｇ（０．５モル）及び蒸留水１７６ｇを仕込み、塩酸でｐＨ３～４に調整した。次に、アクリルアミド１８．３ｇ（０．２５モル）及び次亜リン酸ナトリウム３．９ｇを加え、５０℃で攪拌溶解させた。次に、内温を６０℃まで昇温し、濃度２８．５％の過硫酸アンモニウム水溶液１．７ｇを添加した。そして内温を６０～６５℃に保ちながら、４時間後に更に３．５ｇを添加した。その後、６０℃で２０時間反応させ、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・アクリルアミド共重合体（作製例Ａ－５）を得た。ＧＰＣ法により求めたこの共重合体の質量平均分子量は３，０００であった。

【０１９７】

【表８】

成分(質量%)		調製例(前処理液)												
		10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20		
有機酸アンモニウム塩	乳酸アンモニウム	—	—	—	6.67	6.67	—	6.67	6.67	—	—	—		
	酢酸アンモニウム	—	—	—	—	—	5.15	—	—	10.31	—	—		
水溶性カチオンポリマー	作製例 A-1	20.00	—	—	20.00	20.00	—	—	—	—	20.00	—		
	作製例 A-2	—	—	—	—	—	20.00	20.00	—	—	—	—		
	作製例 A-3	—	40.00	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	作製例 A-4	—	—	—	—	—	—	—	33.33	—	—	—		
	作製例 A-5	—	—	—	—	—	—	—	—	33.33	—	—		
	WS-4020	—	—	40.00	—	—	20.00	—	—	—	—	—		
	シャロールDM-283P	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20.00		
湿潤剤	3-メチル-1,3-ブタンジオール	10.00	10.00	20.00	10.00	10.00	10.00	15.00	15.00	15.00	10.00	10.00		
	グリセリン	20.00	20.00	10.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00		
浸透剤	2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00		
抑泡剤(消泡剤)	2,4,7,9-テトラメチルデカン-4,7-ジオール	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	—	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10		
	2,5,8,11-テトラメチルドデカン-5,8-ジオール	—	—	0.10	—	—	0.10	—	—	—	—	—		
	KM-72F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
フッ素系界面活性剤	(F-1)-e式の化合物	0.20	—	—	0.20	—	—	0.20	0.20	0.20	—	0.20		
	(F-2)式の化合物	—	0.20	—	—	—	0.30	—	—	—	—	—		
	(F-3-1)式の化合物	—	—	0.10	—	—	—	—	—	—	—	—		
	(F-4-1)式の化合物	—	—	—	—	0.10	—	—	—	—	—	—		
界面活性剤	ソフタノールEP-7025	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.50	—		
防カビ剤	Proxel GXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05		
防錆剤	1,2,3-ベンゾトリアゾール	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05		
	純水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量		
合計(質量%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		

【０１９８】

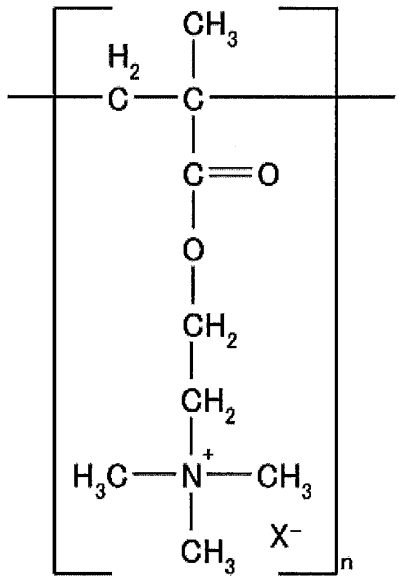
表８中の水溶性カチオンポリマー以外の略号などは下記の意味を表わす。なお、ソフタノールＥＰ－７０２５、Ｐｒｏｘｅｌ　ＧＸＬは表１～表４の場合と同じである。

＊乳酸アンモニウム：関東化学製、純度７３～７７％

＊酢酸アンモニウム：関東化学製、純度９７％以上

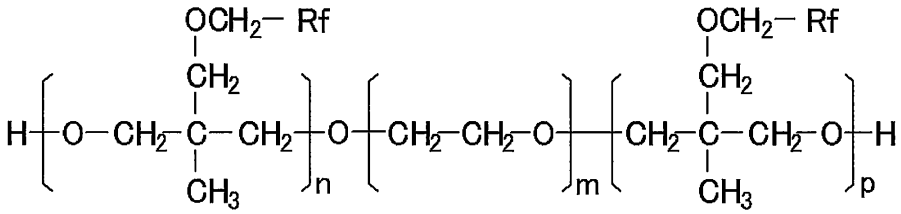
＊ＷＳ－４０２０：ポリアミドーエピクロロヒドリン共重合体（星光ＰＭＣ社製、有効成

分２５％）
＊シャロール　ＤＭ－２８３Ｐ：下記一般式（１４）で示される第四級アンモニウム塩型カチオン性高分子化合物（第一工業製薬社製、有効成分５０％水溶液、分子量約２８，０００）
＊ＫＭ－７２Ｆ：信越シリコーン社製、自己乳化型シリコーン消泡剤、成分１００％
【０１９９】
【化４４】



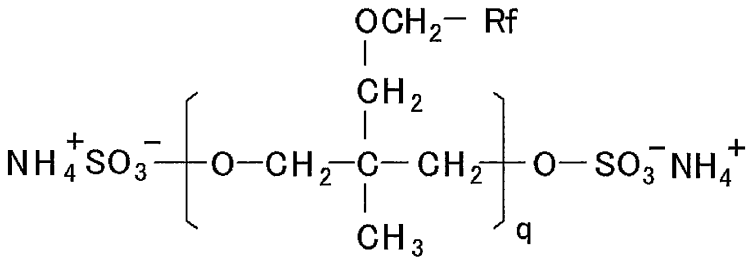
一般式（１４）

上記式中、Ｘはハロゲン原子を表し、ｎは整数を表す。
【０２００】
＊（Ｆ－１）－ｅ式の化合物：
$C_4F_9-CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{25}-C_{12}H_{25}$
＊（Ｆ－２）式の化合物：
$CF_3CF_2(CF_2CF_2)_j-CH_2CH_2O-(CH_2CH_2O)_kH$
上記（Ｆ－２）式中、ｊは０～１０の整数、ｋは０～４０の整数を表す。
【０２０１】
＊（Ｆ－３－１）式の化合物：
【化４５】



上記式中、Ｒｆは$-CF_3$、$-CF_2CF_3$を表す。ｎは１～４の整数、ｍは６～２５の整数、ｐは１～４の整数を表す。
【０２０２】
＊（Ｆ－４－１）式の化合物：

【化４６】



上記式中、Ｒｆは－ＣＦ$_3$、－ＣＦ$_2$ＣＦ$_3$を表す。ｑは１～６の整数を表す。

【０２０３】

前処理液１０～２０のｐＨ及び静的表面張力を前処理液１～９と同様にして測定した。結果を纏めて表９に示す。

【表９】

調製例	pH	静的表面張力(mN/m)
10	6.44	20.6
11	5.78	20.8
12	5.19	25.7
13	6.43	20.7
14	6.45	26.2
15	6.96	20.9
16	6.24	21.4
17	5.98	20.5
18	6.28	20.7
19	6.17	30.9
20	4.89	20.9

【０２０４】

（調製例２１～３０）

－後処理液の作製－

下記表１０の各調製例の欄に示す材料を混合し、１時間攪拌して均一な混合物を作製した。この混合液を平均孔径５．０μｍのポリビニリデンフロライドメンブランフィルターで加圧濾過し、粗大粒子とごみを除去して、調製例２１～３０の各後処理液を得た。

【０２０５】

【表１０】

成分(質量%)		調製例21	調製例22	調製例23	調製例24	調製例25	調製例26	調製例27	調製例28	調製例29	調製例30
水分散性樹脂	ルミフロン FE4500	38.46	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ポリゾール ROY6312	—	62.50	—	—	—	—	—	62.50	50.00	50.00
	ハイドラン HW-930	—	—	50.00	—	—	—	—	—	—	—
	ボンコート 9455	—	—	—	50.00	—	—	—	—	—	—
	ボンコート BC-280	—	—	—	—	50.00	—	—	—	—	—
	ビニブラン 2580	—	—	—	—	—	44.44	—	—	—	—
	ビニブラン 2586	—	—	—	—	—	—	44.44	—	—	—
湿潤剤	1,3-ﾌﾞﾀﾝｼﾞｵｰﾙ	—	20.00	20.00	—	20.00	—	—	—	10.00	—
	3-ﾒﾁﾙ-1,3-ﾌﾞﾀﾝｼﾞｵｰﾙ	20.00	—	5.00	—	—	20.00	20.00	10.00	—	10.00
	ｸﾞﾘｾﾘﾝ	10.00	15.00	15.00	—	15.00	10.00	10.00	10.00	15.00	20.00
浸透剤	2-ｴﾁﾙ-1,3-ﾍｷｻﾝｼﾞｵｰﾙ	1.00	1.00	1.00	—	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
界面活性剤	ｿﾞﾆｰﾙFS-300	—	1.00	1.00	—	1.00	—	—	—	—	0.50
	(F－1)－e式の化合物	0.25	—	—	0.25	—	0.25	0.25	0.06	0.06	—
防力ﾋﾞ剤	Proxel GXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
消泡剤	2,4,7,9-ﾃﾄﾗﾒﾁﾙﾃﾞｶﾝ-4,7-ｼﾞｵｰﾙ	0.05	0.05	0.05	—	0.05	—	—	0.24	0.24	0.20
pH調整剤	2-ｱﾐﾉ-2-ｴﾁﾙ-1,3-ﾌﾟﾛﾊﾟﾝｼﾞｵｰﾙ	—	0.20	0.20	—	0.20	—	—	0.30	0.30	0.30
	純水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
合計(質量%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

【０２０６】

表１０中の略号などは下記の意味を表わす。なお、ゾニールＦＳ－３００、ＫＦ－６４

３、Ｐｒｏｘｅｌ　ＧＸＬは表１～表４の場合と同じである。
＊ルミフロンＦＥ４５００：旭硝子社製、フッ素樹脂エマルジョン、固形分５２％、最低造膜温度（ＭＦＴ）＝２８℃、ガラス転移温度（Ｔｇ）１８～２３℃
＊ポリゾールＲＯＹ６３１２：昭和電工社製、アクリルーシリコーン樹脂エマルジョン固形分４０％、最低造膜温度（ＭＦＴ）＝２０℃、ガラス転移温度（Ｔｇ）８℃
＊ハイドランＨＷ－９３０：大日本インキ化学工業社製、ポリエステル系ウレタン樹脂エマルジョン、固形分５０％、最低造膜温度（ＭＦＴ）＝０℃以下、軟化温度１１５～１２０℃
＊ボンコート９４５５：大日本インキ化学工業社製、スチレンーアクリル樹脂エマルジョン、固形分４０％、最低造膜温度（ＭＦＴ）＝３８～４６℃、ガラス転移温度（Ｔｇ）２９℃
＊ボンコートＢＣ－２８０：大日本インキ化学工業社製、アクリル樹脂エマルジョン、固形分５０％、最低造膜温度（ＭＦＴ）＝０～３℃、ガラス転移温度（Ｔｇ）２℃
＊ビニブラン２５８０：日信化学工業社製、アクリル樹脂エマルジョン、固形分４５％、最低造膜温度（ＭＦＴ）＝１００℃以上、ガラス転移温度（Ｔｇ）１００℃
＊ビニブラン２５８６：日信化学工業社製、スチレンーアクリル樹脂エマルジョン、固形分４５％、最低造膜温度（ＭＦＴ）＝０℃以下、ガラス転移温度（Ｔｇ）－３３℃
＊（Ｆ－１）－ｅ式の化合物：
$C_4F_9-CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{25}-C_{12}H_{25}$

【０２０７】
＜画像形成＞
－前処理工程－
表１１の各実施例及び比較例の欄に示す記録用メディア（用紙）の塗工層を有する面に、調製例１～２０の前処理液を、表１１に示すｗｅｔ付着量で、ロールコート法により塗布し、自然乾燥して前処理を行った。ただし、比較例１及び３～５は前処理を行わなかった。

【０２０８】
－画像形成工程－
表１１の各実施例及び比較例の欄に示すインクを用い、温度２３±０．５℃、湿度５０±５％ＲＨに調整された環境条件下、インクジェット記録装置（ＩＰＳｉＯ　ＧＸｅ－５５００、リコー社製）を用いて、インク吐出量が均しくなるようにピエゾ素子の駆動電圧を変動させ、前処理された記録用メディア（用紙）に対し同じ付着量のインクが付くように設定した。次に、インクジェット記録装置の印字モードを「普通紙＿きれい」に設定し、画像を形成した。

【０２０９】
－後処理工程－
表１２の各実施例及び比較例の欄に示す条件で、後処理液をロールコート法又はインクジェットヘッドを用いた飛翔吐出法により画像形成部へ付着させ加熱乾燥した。ロールコート法による場合は、記録用メディアに全面塗布しており、塗布乾燥後のｄｒｙ付着量を求めた。また、飛翔吐出法の場合は、画像形成部のみに後処理液を飛翔吐出したが、吐出量と樹脂固形分の割合からm^2当たりのｄｒｙ付着量に換算して表１２に示した。更に、一部の例では熱定着ローラで平滑に定着させた。ただし、比較例１、２、４は後処理を行わなかった。

【０２１０】

【表１１】

	用紙	水転移量(mL/m^2)(接触時間100ms)	前処理工程		画像形成工程
			前処理液	wet付着量	インク
実施例1	OKトップコート+	3	調製例1	1.6g/m^2	製造例1
実施例2	OKトップコート+	3	調製例2	1.6g/m^2	製造例2
実施例3	OKトップコート+	3	調製例3	0.8g/m^2	製造例3
実施例4	OK金藤+	1.9	調製例4	0.8g/m^2	製造例4
実施例5	SA金藤+	1.9	調製例5	0.8g/m^2	製造例5
実施例6	オーロラコート	2.8	調製例6	0.8g/m^2	製造例6
実施例7	スーパーMIダル	7	調製例9	0.8g/m^2	製造例7
実施例8	リコービジネスコートグロス100	5.8	調製例10	0.8g/m^2	製造例8
実施例9	スペースDX	9.9	調製例11	1.6g/m^2	製造例9
実施例10	ミラーコートプラチナ	0.2	調製例12	0.8g/m^2	製造例10
実施例11	OKトップコート+	3	調製例13	0.8g/m^2	製造例11
実施例12	OKトップコート+	3	調製例14	0.8g/m^2	製造例12
実施例13	OKトップコート+	3	調製例15	0.8g/m^2	製造例13
実施例14	OKトップコート+	3	調製例16	0.8g/m^2	製造例14
実施例15	OKトップコート+	3	調製例17	0.8g/m^2	製造例15
実施例16	OKトップコート+	3	調製例18	0.8g/m^2	製造例16
実施例17	OKトップコート+	3	調製例19	0.8g/m^2	製造例17
実施例18	OKトップコート+	3	調製例13	1.6g/m^2	製造例11
実施例19	OKトップコート+	3	調製例7	0.8g/m^2	製造例12
実施例20	OKトップコート+	3	調製例8	0.8g/m^2	製造例12
実施例21	OKトップコート+	3	調製例20	0.8g/m^2	製造例12
実施例22	オーロラコート	2.8	調製例6	0.8g/m^2	製造例6
実施例23	スーパーMIダル	7	調製例9	0.8g/m^2	製造例7
比較例1	OKトップコート+	3	—	—	製造例12
比較例2	OKトップコート+	3	調製例13	0.8g/m^2	製造例12
比較例3	OKトップコート+	3	—	—	製造例12
比較例4	OKトップコート+	3	—	—	製造例18
比較例5	OKトップコート+	3	—	—	製造例19
比較例6	OKトップコート+	3	調製例16	0.8g/m^2	製造例20
比較例7	OKトップコート+	3	調製例17	0.8g/m^2	製造例21
比較例8	OKトップコート+	3	調製例12	0.8g/m^2	製造例22
比較例9	OKトップコート+	3	調製例15	0.8g/m^2	製造例23
比較例10	OKトップコート+	3	調製例13	1.6g/m^2	製造例24
比較例11	スーパーファイン紙	33.5	調製例13	1.6g/m^2	製造例25
比較例12	Type6200	11.5	調製例13	1.6g/m^2	製造例26

【表１２】

	後処理工程					
	後処理液	dry付着量	コート方法	コート面積	乾燥方法	熱定着
実施例1	調製例21	0.8g/㎡	ロールコート	全面コート	温風乾燥	なし
実施例2	調製例22	1.6g/㎡	ヘッド吐出	画像部のみ	温風乾燥	あり
実施例3	調製例23	1.6g/㎡	ヘッド吐出	画像部のみ	ヒートローラ乾燥	なし
実施例4	調製例24	1.6g/㎡	ロールコート	全面コート	温風乾燥	なし
実施例5	調製例25	1.6g/㎡	ロールコート	全面コート	自然乾燥	あり
実施例6	調製例26	1.6g/㎡	ロールコート	全面コート	赤外線乾燥	あり
実施例7	調製例27	1.6g/㎡	ロールコート	全面コート	温風乾燥	なし
実施例8	調製例28	1.6g/㎡	ヘッド吐出	画像部のみ	マイクロ波乾燥	なし
実施例9	調製例29	1.6g/㎡	ヘッド吐出	画像部のみ	温風乾燥	なし
実施例10	調製例30	1.6g/㎡	ヘッド吐出	画像部のみ	温風乾燥	なし
実施例11	調製例22	1.2g/㎡	ヘッド吐出	画像部のみ	温風乾燥	なし
実施例12	調製例23	1.2g/㎡	ヘッド吐出	画像部のみ	赤外線乾燥	なし
実施例13	調製例28	1.6g/㎡	ヘッド吐出	画像部のみ	温風乾燥	なし
実施例14	調製例29	1.6g/㎡	ヘッド吐出	画像部のみ	マイクロ波乾燥	なし
実施例15	調製例30	1.6g/㎡	ヘッド吐出	画像部のみ	温風乾燥	なし
実施例16	調製例29	1.2g/㎡	ヘッド吐出	画像部のみ	温風乾燥	なし
実施例17	調製例30	1.2g/㎡	ヘッド吐出	画像部のみ	温風乾燥	なし
実施例18	調製例22	1.2g/㎡	ヘッド吐出	画像部のみ	温風乾燥	あり
実施例19	調製例23	1.6g/㎡	ヘッド吐出	画像部のみ	温風乾燥	なし
実施例20	調製例23	1.6g/㎡	ヘッド吐出	画像部のみ	温風乾燥	なし
実施例21	調製例23	1.6g/㎡	ヘッド吐出	画像部のみ	温風乾燥	なし
実施例22	調製例26	1.6g/㎡	ロールコート	全面コート	自然乾燥	なし
実施例23	調製例27	1.6g/㎡	ロールコート	全面コート	自然乾燥	なし
比較例1	―	―	―	―	―	―
比較例2	―	―	―	―	―	―
比較例3	調製例22	1.6g/㎡	ヘッド吐出	画像部のみ	温風乾燥	なし
比較例4	―	―	―	―	―	―
比較例5	調製例21	1.6g/㎡	ロールコート	全面コート	温風乾燥	なし
比較例6	調製例21	0.8g/㎡	ロールコート	全面コート	温風乾燥	なし
比較例7	調製例22	1.6g/㎡	ヘッド吐出	画像部のみ	温風乾燥	なし
比較例8	調製例23	1.6g/㎡	ヘッド吐出	画像部のみ	温風乾燥	なし
比較例9	調製例22	1.6g/㎡	ロールコート	全面コート	温風乾燥	なし
比較例10	調製例22	1.6g/㎡	ロールコート	全面コート	温風乾燥	なし
比較例11	調製例22	1.6g/㎡	ロールコート	全面コート	温風乾燥	なし
比較例12	調製例22	1.6g/㎡	ロールコート	全面コート	温風乾燥	なし

【０２１１】

表１１中の略号などは下記の意味を表す。

＊ＯＫトップコート＋　：王子製紙社製、オフセット印刷用紙、グレードＡ２

＊ＯＫ金藤＋　　：王子製紙社製、オフセット印刷用紙、グレードＡ１
＊ＳＡ金藤＋　　：王子製紙社製、オフセット印刷用紙、グレードＡ０
＊オーロラコート　　：日本製紙社製、オフセット印刷用紙、グレードＡ２
＊スーパーＭＩダル　　：日本製紙社製、オフセット印刷用紙、グレードＡ２
＊リコービジネスコートグロス１００：リコー社製、ジェルジェット用紙、グレードＡ２
＊スペースＤＸ　　：日本製紙社製、グラビア印刷用紙
＊ミラーコートプラチナ：王子製紙社製、オフセット印刷用紙、キャストコート紙
＊スーパーファイン紙　：セイコーエプソン社製、インクジェット専用紙
＊Ｔｙｐｅ６２００　　：リコー社製、ＰＰＣ用紙

【０２１２】

次に、実施例１～２３及び比較例１～１２の画像形成方法について、以下のようにして、画像濃度、画像彩度、ビーディング、コックリング、スミア定着性、及び光沢度（画像光沢）を評価した。結果を表１３に示す。

判定は評価基準に基づき各色ごとに行った。そして、各画像品質結果は、最も多い判定結果を記載した。また、同数の判定結果となった場合は、良い方を判定結果に記載した。また、比較例７については、インクを吐出できなかったため、全て未評価とした。

なお、表１３中の「－」は、測定できなかったことを示す。

また、カラーブリードについては、ビーディングと同じ原因系で発生するため、ビーディングと同じ評価結果になるので、記載を省略した。

【０２１３】

＜画像濃度＞

各記録用メディアに対し、前記表１１に記載した前処理工程を実施した後、ブラック、イエロー、マゼンタ、シアンの各インクを用いてＭｉｃｒｏｓｏｆｔ　Ｗｏｒｄ２０００で作成した６４ｐｏｉｎｔのJIS X 0208(1997),2223の一般記号が記載されているチャートを打ち出した。更に、前記表１２に記載した後処理工程を実施した。印字面の前記記号部をＸ－Ｒｉｔｅ９３９（Ｘ－Ｒｉｔｅ社製）で測色し、下記評価基準により判定した。印字モードは、プリンタ添付のドライバで「光沢紙－きれい」モードを「色補正なし」と改変したモードを使用した。なお、JIS X 0208(1997),2223は、外形が正四方形であって、記号全面がインクにより塗りつぶされている記号である。

〔評価基準１〕・・・「光沢紙－きれいモード」

◎：Ｂｌａｃｋ　２．０以上
　　Ｙｅｌｌｏｗ　１．２５以上
　　Ｍａｇｅｎｔａ　２．０以上
　　Ｃｙａｎ　２．０以上
○：Ｂｌａｃｋ　１．９以上、２．０未満
　　Ｙｅｌｌｏｗ　１．２以上、１．２５未満
　　Ｍａｇｅｎｔａ　１．９以上、２．０未満
　　Ｃｙａｎ　１．９以上、２．０未満
△：Ｂｌａｃｋ　１．８以上、１．９未満
　　Ｙｅｌｌｏｗ　１．１５以上、１．２未満
　　Ｍａｇｅｎｔａ　１．８以上、１．９未満
　　Ｃｙａｎ　１．８以上、１．９未満
×：Ｂｌａｃｋ　１．８未満
　　Ｙｅｌｌｏｗ　１．１５未満
　　Ｍａｇｅｎｔａ　１．８未満
　　Ｃｙａｎ　１．８未満

【０２１４】

＜画像彩度＞

画像濃度の場合と同様にして、各記録用メディアにチャートを打ち出し、後処理工程を実施した。
印字面の「黒四角」部をＸ－Ｒｉｔｅ９３９で測色し、下記評価基準により判定した。印字モードは、プリンタ添付のドライバで「光沢紙－きれい」モードを「色補正なし」と改変したモードを使用した。標準色（Ｊａｐａｎ　ｃｏｌｏｒ　ｖｅｒ．２）の彩度の値（Ｙｅｌｌｏｗ：９１．３４、Ｍａｇｅｎｔａ：７４．５５、Ｃｙａｎ：６２．８２）に対する、測定した彩度の値の比率（測定値／標準値）を算出し、下記の評価基準にしたがって判定した。

〔評価基準１〕・・・「光沢紙－きれいモード」
◎：１．０以上
○：０．９以上、１．０未満
×：０．９未満

【０２１５】
＜ビーディング＞
各記録用メディアに対し、前記表１１に記載した前処理工程を実施した後、ブラック、イエロー、マゼンタ、シアンのいずれかのインクを用いてベタ画像を印字し、温風乾燥した。そして、ベタ画像の濃度ムラ（ビーディング）を観察し、下記評価基準により判定した。

〔評価基準〕
◎：全くなし
○：僅かにあり
△：かなりあり
×：激しくあり

【０２１６】
＜コックリング＞
各記録用メディアに対し、前記表１１に記載した前処理工程を実施した後、Ｍｉｃｒｏｓｏｆｔ　Ｗｏｒｄ２０００で作成した３ｃｍ×１５ｃｍの単色ベタ画像「黒四角を３つ並べたもの」のあるチャートを打ち出した。
画像形成直後のコックリングを目視評価し、後処理工程で搬送不良が生じるか否かを、下記評価基準により判定した。印字モードは、プリンタ添付のドライバで「光沢紙－きれい」モードを「色補正なし」と改変したモードを使用した。

〔評価基準〕
◎：コックリングなし（搬送に問題なし）
○：コックリング若干あり（搬送に問題なし）
△：コックリングあり（搬送に大きな問題なし）
×：コックリング激しくあり（搬送に問題あり）

【０２１７】
＜スミア定着性＞
画像濃度の場合と同様にして、各記録用メディアにチャートを打ち出し、後処理工程を実施した。
次いで、温度２３±２℃、湿度５０±１５％ＲＨの環境下で２４時間乾燥させ、印字面の「黒四角」部をＣＭ－１型クロックメータに両面テープで取り付けたＪＩＳ　Ｌ０８０３　綿３号を印字部位に当てるように１０往復させた後、綿布へのインク付着汚れをＸ－Ｒｉｔｅ９３８（Ｘ－Ｒｉｔｅ社製）で測定し、綿布の地肌色を差し引いて汚れ部の濃度

を下記評価基準により判定した。

〔評価基準１〕・・・「光沢紙－きれいモード」
◎：０．０５未満
○：０．０５以上、０．１未満
△：０．１以上、０．１５未満（実使用可能レベル）
×：０．１５以上

【０２１８】
＜光沢度＞
画像濃度の場合と同様にして、各記録用メディアにチャートを打ち出し、後処理工程を実施した。
印字面の「黒四角」部について、光沢度計（ＢＹＫ　Ｇａｒｄｅｎｅｒ社製、４５０１）を用いて６０度光沢度を測定し、下記評価基準により判定した。印字モードはプリンタ添付のドライバで「光沢紙－きれい」モードを「色補正なし」と改変したモードを使用した。
〔評価基準１〕・・・「光沢紙－きれいモード」
◎：５０以上
○：３０以上、５０未満
△：１５以上、３０未満
×：１５未満

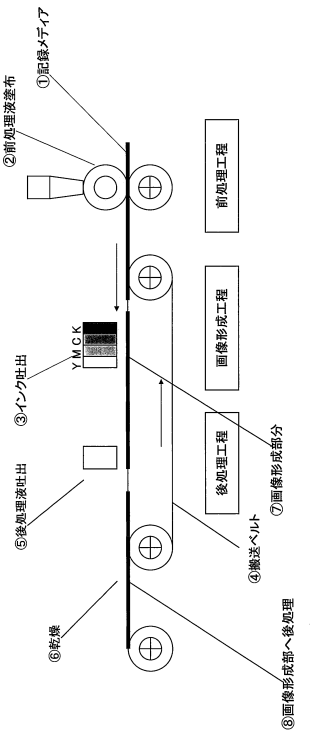
【０２１９】

【表１３】

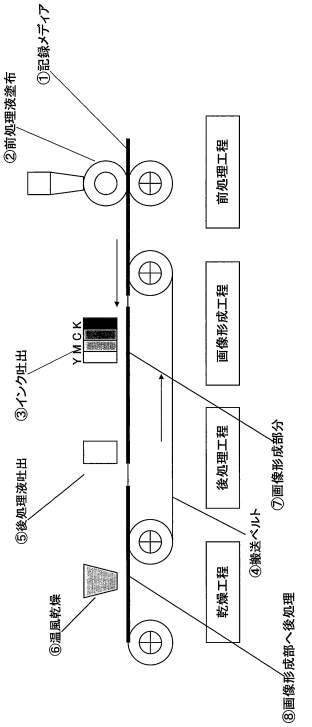
実施例&比較例	評価結果					
	画像濃度	彩度	ビーディング	コックリング	スミア定着	光沢度
実施例1	◎	－	◎	○	◎	○
実施例2	◎	－	◎	○	◎	◎
実施例3	◎	－	◎	○	◎	○
実施例4	◎	－	○	○	◎	○
実施例5	◎	◎	○	○	◎	◎
実施例6	◎	◎	◎	○	◎	◎
実施例7	◎	◎	◎	○	◎	○
実施例8	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例9	◎	◎	○	○	◎	○
実施例10	◎	◎	△	◎	◎	○
実施例11	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例12	◎	－	◎	◎	◎	◎
実施例13	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例14	◎	◎	◎	○	◎	◎
実施例15	◎	◎	◎	○	◎	○
実施例16	◎	－	◎	△	◎	○
実施例17	◎	◎	◎	△	◎	○
実施例18	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例19	◎	－	◎	◎	△	○
実施例20	◎	－	◎	◎	△	○
実施例21	◎	－	△	◎	◎	○
実施例22	◎	◎	◎	○	△	○
実施例23	◎	◎	◎	○	◎	○
比較例1	○	－	×	○	◎	△
比較例2	×	－	◎	○	◎	△
比較例3	◎	－	×	○	◎	○
比較例4	○	－	×	×	◎	△
比較例5	◎	－	×	×	◎	○
比較例6	◎	－	◎	×	◎	○
比較例7	－	－	－	－	－	－
比較例8	◎	－	△	×	◎	○
比較例9	◎	－	◎	×	◎	○
比較例10	◎	－	◎	×	◎	○
比較例11	×	－	◎	×	◎	×
比較例12	×	－	◎	×	◎	×

【先行技術文献】
【特許文献】
【０２２０】
【特許文献１】特開２００７－１４４９７５号公報
【特許文献２】特許第２８６０１２３号公報
【特許文献３】特開２００４－３３０５６８号公報

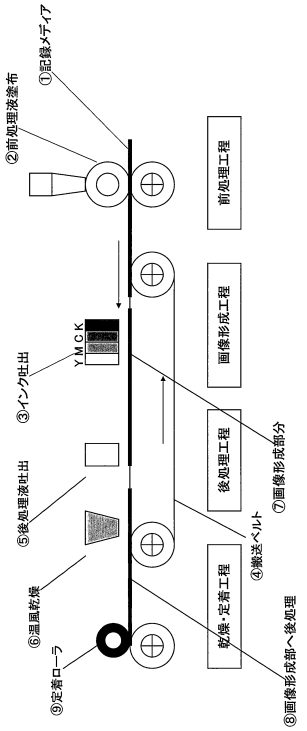
【図１】


①記録メディア
②前処理液塗布
③インク吐出
YMCK
⑤後処理液吐出
⑥乾燥
⑦画像形成部分
④搬送ベルト
⑧画像形成部へ後処理
前処理工程
画像形成工程
後処理工程

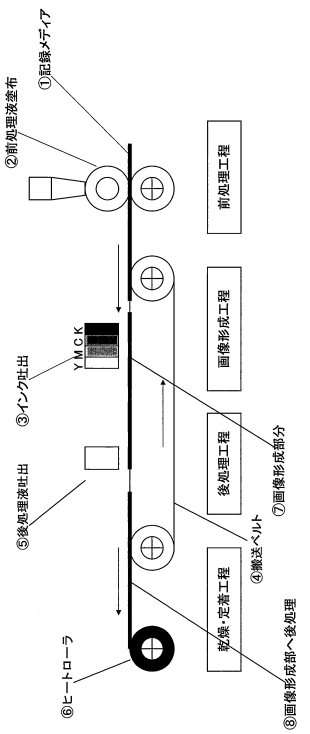
【図２】


①記録メディア
②前処理液塗布
③インク吐出
YMCK
⑤後処理液吐出
⑥温風乾燥
⑦画像形成部分
④搬送ベルト
⑧画像形成部へ後処理
前処理工程
画像形成工程
後処理工程
乾燥工程

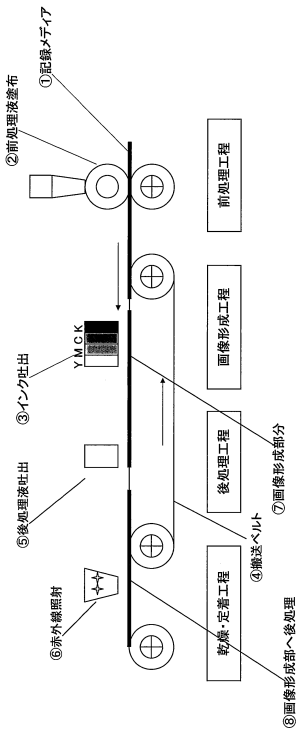
【図３】


①記録メディア
②前処理液塗布
③インク吐出
YMCK
⑤後処理液吐出
⑥温風乾燥
⑨定着ローラ
⑦画像形成部分
④搬送ベルト
⑧画像形成部へ後処理
前処理工程
画像形成工程
後処理工程
乾燥・定着工程

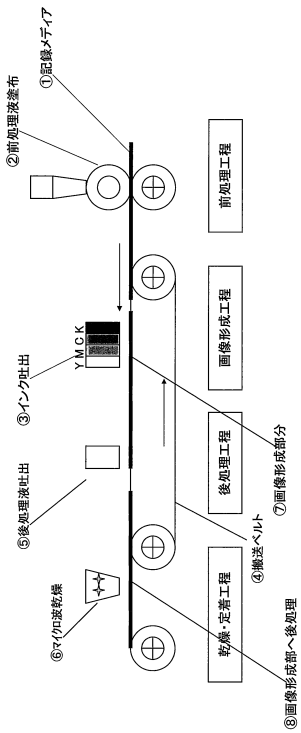
【図４】


①記録メディア
②前処理液塗布
③インク吐出
YMCK
⑤後処理液吐出
⑥ヒートローラ
⑦画像形成部分
④搬送ベルト
⑧画像形成部へ後処理
前処理工程
画像形成工程
後処理工程
乾燥・定着工程

【図５】


①記録メディア
②前処理液塗布
③インク吐出
YMCK
⑤後処理液吐出
⑥赤外線照射
④搬送ベルト
⑦画像形成部分
⑧画像形成部へ後処理
前処理工程
画像形成工程
後処理工程
乾燥・定着工程

【図６】


①記録メディア
②前処理液塗布
③インク吐出
YMCK
⑤後処理液吐出
⑥マイクロ波乾燥
④搬送ベルト
⑦画像形成部分
⑧画像形成部へ後処理
前処理工程
画像形成工程
後処理工程
乾燥・定着工程

フロントページの続き

(56)参考文献 特開２０１１－０６３０１６（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－１６３２３８（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－２４６５７０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－０６８８３８（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－０５２１７４（ＪＰ，Ａ）
特開２０１４－０９４９９８（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－１０７２１０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ４１Ｍ　５／００　－　５／５２
Ｂ４１Ｊ　２／０１　－　２／２１５
Ｃ０９Ｄ　１１／００　－　１１／５４