(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3631188号
(P3631188)
(45)発行日　平成17年3月23日(2005.3.23)　(24)登録日　平成16年12月24日(2004.12.24)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
B41M 5/00	B41M	5/00	A
B41J 2/01	B41M	5/00	E
C09D 11/00	C09D	11/00	
G01N 15/08	G01N	15/08	H
	B41J	3/04	101Y

請求項の数 19　(全 59 頁)

(21)出願番号　特願2001-308001(P2001-308001)
(22)出願日　平成13年10月3日(2001.10.3)
(65)公開番号　特開2002-205457(P2002-205457A)
(43)公開日　平成14年7月23日(2002.7.23)
審査請求日　平成14年10月15日(2002.10.15)
(31)優先権主張番号　特願2000-307910(P2000-307910)
(32)優先日　平成12年10月6日(2000.10.6)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
(74)代理人　100077698
弁理士　吉田　勝広
(74)代理人　100098707
弁理士　近藤　利英子
(72)発明者　冨岡　洋
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内
(72)発明者　遠藤　真紀子
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】液体組成物、インクセット及び被記録媒体に着色部を形成する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

色材を含むアニオン性若しくはカチオン性の水性インクと共に被記録媒体に付与し、該被記録媒体上に着色部を形成するのに用いられる液体組成物であって、該液体組成物が溶媒と、該水性インクに対して逆極性に表面が帯電しており、該色材と反応性を有する微粒子（色材を除く）を少なくとも含み、且つ該液体組成物から形成される微粒子凝集物の細孔物性を、該液体組成物を下記（１）～（３）の順に従って前処理した後、１２０℃で８時間真空脱気して該液体組成物から形成される微粒子凝集物の細孔物性を窒素吸着脱離法により測定した際に、該微粒子凝集物の細孔半径が３ｎｍ～３０ｎｍの領域の細孔容積が０．４ｍｌ／ｇ以上であり、細孔半径が３０ｎｍを越える領域での細孔容積が０．１ｍｌ／ｇ以下であることを特徴とする液体組成物。

（１）上記液体組成物を大気雰囲気下１２０℃で１０時間乾燥してほぼ溶媒分を蒸発させて乾燥する；

（２）上記乾燥物を１２０℃から７００℃まで１時間で昇温させた後７００℃で３時間焼成する；及び

（３）焼成後、上記焼成物を徐々に常温に戻し焼成物を粉体化する。

【請求項２】

細孔半径が３ｎｍ～２０ｎｍの領域の細孔容積が０．４ｍｌ／ｇ以上であり、細孔半径が２０ｎｍを越える領域での細孔容積が０．１ｍｌ／ｇ以下である請求項１に記載の液体組成物。

【請求項３】
微粒子が、着色部を形成する際にインク中の色材の凝集を防ぎつつ該微粒子表面に色材を吸着する微粒子である請求項１または２に記載の液体組成物。
【請求項４】
ゼータ電位が＋５～＋９０ｍＶである請求項１～３のいずれか１項に記載の液体組成物。
【請求項５】
更に水中での一次解離定数ｐＫａが、５以下である酸を含み、ｐＨが２～７に調整されている請求項１～４のいずれか１項に記載の液体組成物。
【請求項６】
ゼータ電位が－５～－９０ｍＶである請求項１～３のいずれか１項に記載の液体組成物。
【請求項７】
更に水中での一次解離定数ｐＫｂが、５以下である塩基を含み、ｐＨが７～１２に調整されている請求項１～３及び請求項６のいずれか１項に記載の液体組成物。
【請求項８】
微粒子の平均粒子直径が、０．００５～１μｍの範囲である請求項１～７のいずれか１項に記載の液体組成物。
【請求項９】
色材を含むインク及び該色材と反応性を有する微粒子を含む液体組成物とを独立に備えているインクセットであって、該液体組成物が請求項１～８のいずれか１項に記載の液体組成物であることを特徴とするインクセット。
【請求項１０】
インクが、イエローインク、マゼンタインク、シアンインク、ブラックインク、レッドインク、ブルーインク及びグリーンインクから選ばれる少なくとも１つである請求項９に記載のインクセット。
【請求項１１】
インクがアニオン性であり、且つ液体組成物のゼータ電位が＋５～＋９０ｍＶである請求項９または１０に記載のインクセット。
【請求項１２】
インクがアニオン性であり、且つ液体組成物が水中での一次解離定数ｐＫａが５以下である酸を含み、該液体組成物のｐＨが２～７に調整されている請求項９～１１のいずれか１項に記載のインクセット。
【請求項１３】
インクがカチオン性であり、且つ液体組成物のゼータ電位が－５～－９０ｍＶである請求項９または１０に記載のインクセット。
【請求項１４】
インクがカチオン性であり、且つ液体組成物が水中での一次解離定数ｐＫｂが、５以下である塩基を含み、該液体組成物のｐＨが７～１２に調整されている請求項９、１０及び請求項１３のいずれか１項に記載のインクセット。
【請求項１５】
液体組成物中に分散されている微粒子の平均粒子直径が０．００５～１μｍの範囲にある請求項９～１４のいずれか１項に記載のインクセット。
【請求項１６】
インクが、下記ｉ）～iii）のいずれかを含有する請求項９～１２及び請求項１５のいずれか１項に記載のインクセット
ｉ）アニオン性基を有する水溶性染料、
ii）顔料と該顔料の分散剤であるアニオン性化合物、
iii）顔料表面にアニオン性基が直接若しくは他の原子団を介して結合されている顔料。
【請求項１７】
前記インクと前記液体組成物が、インクジェット記録用である請求項９～１６のいずれか１項に記載のインクセット。

【請求項１８】
（ｉ）色材を含むインクを被記録媒体に付与する工程及び（ii）液体組成物を被記録媒体に付与する工程とを有する被記録媒体に着色部を形成する方法であって、該インクと該液体組成物が請求項９～１７のいずれか１項に記載のインクセットを構成するインクと液体組成物であることを特徴とする被記録媒体に着色部を形成する方法。
【請求項１９】
工程（ｉ）におけるインクの被記録媒体への付与及び工程（ii）における液体組成物の被記録媒体への付与の少なくとも一方を、記録信号に応じてオリフィスから吐出させて行うインクジェット記録方法によって行う請求項１８に記載の被記録媒体に着色部を形成する方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、カラー画像の形成において発色性と色の均一性に優れた画像を得る技術に関し、とりわけ、インクジェット記録方式を利用した画像形成に最適に使用できる液体組成物及びこれを用いたインクセット、被記録媒体に着色部を形成する方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
インクジェット記録方法は、インクを飛翔させ、紙等の被記録媒体にインクを付着させて記録を行うものである。例えば、特公昭６１－５９９１１号公報、特公昭６１－５９９１２号公報及び特公昭６１－５９９１４号公報において開示されている、吐出エネルギー供給手段として電気変換体を用い、熱エネルギーをインクに与えて気泡を発生させることにより液滴を吐出させる方式のインクジェット記録方法によれば、記録ヘッドの高密度マルチオリフィス化を容易に実現することができ、高解像度及び高品位の画像を高速で記録することができる。
【０００３】
ところで、従来のインクジェット記録方法に用いられるインクは、水を主成分とし、これにノズル内でのインクの乾燥防止、ノズルの目詰まり防止等の目的でグリコール等の水溶性高沸点溶剤を含有しているものが一般的である。そのためこのようなインクを用いて被記録媒体に記録を行った場合には、十分な定着性が得られなかったり、被記録媒体としての記録紙表面における填料やサイズ剤の不均一な分布によると推定される不均一画像の発生等の問題を生じる場合がある。一方、近年は、インクジェット記録物に対しても、銀塩写真と同レベルの高い画質を求める要求が強くなっており、インクジェット記録画像の画像濃度を高めること、色再現領域を広げること、更には記録物の色の均一性を向上させることに対する技術的な要求が非常に高くなっている。
【０００４】
このような状況のもとで、インクジェット記録方法の安定化、そしてインクジェット記録方法による記録物の品質向上を図るために、これまでにも種々の提案がなされてきている。被記録媒体に関する提案のうちの一つとして、被記録媒体の基紙表面に、充填材やサイズ剤を塗工する方法が提案されている。例えば、充填材として色材を吸着する多孔質微粒子を基紙に塗工し、この多孔質微粒子よってインク受容層を形成する技術が開示されている。これらの技術を用いた被記録媒体として、インクジェット用コート紙等が発売されている。
【０００５】
以下に、インクジェット記録方法の安定化、インクジェット記録方法による記録物の品質向上を図るためにこれまでになされた種々の提案について、その代表的なものの幾つかをまとめて示す。
（１）インクに揮発性溶剤や浸透溶剤を内添する方法；
被記録媒体へのインクの定着性を早める手段として特開昭５５－６５２６９号公報に、インク中に界面活性剤等の浸透性を高める化合物を添加する方法が開示されている。また、

特開昭５５－６６９７６号公報には、揮発性溶剤を主体としたインクを用いることが開示されている。
（２）インクと反応する液体組成物を被記録媒体上でインクと混合する方法；
画像濃度の向上、耐水性の向上、更にはブリーディングの抑制を目的として、記録画像を形成するためのインクの噴射に先立ち或いは噴射後に、被記録媒体上に画像を良好にせしめる液体組成物を付与する方法が提案されている。
【０００６】
例えば、特開昭６３－６０７８３号公報には、塩基性ポリマーを含有する液体組成物を被記録媒体に付着させた後、アニオン染料を含有したインクによって記録する方法が開示されており、特開昭６３－２２６８１号公報には、反応性化学種を含む第１の液体組成物と該反応性化学種と反応を起こす化合物を含む第二の液体組成物を被記録媒体上で混合する記録方法が開示されており、更に特開昭６３－２９９９７１号公報には、１分子当たり２個以上のカチオン性基を有する有機化合物を含有する液体組成物を被記録媒体上に付与した後、アニオン染料を含有するインクで記録する方法が開示されている。また、特開昭６４－９２７９号公報には、コハク酸等を含有した酸性液体組成物を被記録媒体上に付与した後、アニオン染料を含有したインクで記録する方法が開示されている。
【０００７】
また、特開昭６４－６３１８５号公報には、染料を不溶化させる液体組成物をインクの付与に先立って紙に付与するという方法が開示されている。更に特開平８－２２４９５５号公報には、分子量分布領域の異なるカチオン性物質を含む液体組成物を、アニオン性化合物を含むインクと共に用いる方法が開示され、また、特開平８－７２３９３号公報には、カチオン性物質と微粉砕セルロースを含む液体組成物をインクと共に用いる方法が開示されており、いずれも画像濃度が高く、印字品位、耐水性が良好で、色再現性、ブリーディングにおいても良好な画像が得られることが記載されている。また、特開昭５５－１５０３９６号公報には、被記録媒体上に染料インクで記録した後に、染料とレーキを形成する耐水化剤を付与する方法が開示され、記録画像の耐水性を付与することが提案されている。
【０００８】
（３）インクと微粒子含有液体組成物とを被記録媒体上で混合する方法；
特開平４－２５９５９０号公報に、無機物質からなる無色の微粒子を含有する無色液体を被記録媒体上に付与した後、非水系記録液を付着させる方法が開示され、特開平６－９２０１０号公報には、微粒子を含む溶液、または微粒子及びバインダーポリマーを含む溶液を被記録媒体上に付与した後、顔料、水溶性樹脂、水溶性溶剤及び水を含むインクを付着させる方法が開示されており、また特開２０００－３４４３２公報には、水不溶性微粒子からなる液体組成物とインクとを含む記録材料が開示されており、いずれも紙種によらず印字品位や発色性の良好な画像が得られることが記載されている。
【０００９】
【発明が解決しようとする課題】
本発明者らは、上記したような各種のインクジェット記録技術について検討を重ねた結果、各々の技術課題に対しては優れた効果を確認できるものの、それと引き換えに、他のインクジェット記録特性が低下してしまう場合があることを見出した。例えば、上記した被記録媒体の基紙表面に充填材やサイズ剤を塗工して得られる被記録媒体（以降コート紙という）は、高品質な画像を形成することができる技術として認知されているが、下記に述べるような技術的課題がある。
【００１０】
一般に、高彩度の画像を得るためには、色材を凝集させずに単分子状態で被記録媒体の表面に残すことが必要であることは知られている。コート紙の多孔質微粒子には、このような機能がある。しかしながら、高い画像濃度と画像彩度を得るためには、与えられたインク中の色材に対して、多量の多孔質微粒子で、基紙を覆い隠すような厚いインク受容層の形成が不可欠となり、結果として、基紙の質感が失われてしまうという問題がある。これ

に対し、本発明者らは、このように基紙の質感を失う程のインク受容層が必要なのは、色材が、多孔質微粒子に効率的に吸着していないことに起因すると推測した。

【００１１】

この点について、一層のインク受容層を有するコート紙を想定して、以下に説明する。図９は、コート紙表面付近の断面を模式的に示したものである。同図において、９０１は基紙であり、９０３はインク受容層を示す。一般に、インク受容層９０３は、多孔質微粒子９０５とそれらを固定化する接着剤９０７を有する。インクが付与されると、インクは多孔質微粒子９０５間の空隙を毛管現象によって浸透し、インク浸透部９０９を形成する。同図に示したように、インク受容層９０３での多孔質微粒子９０５は局所的には密度が異なるため、この毛管現象によるインクの浸透の仕方は場所によって異なる。このため、インクの浸透過程において、色材は多孔質微粒子表面に均一には接触できず、色材が効率的に多孔質微粒子に吸着されない。

【００１２】

更に、インク受容層を構成している接着剤９０７によってインクの浸透が阻害される部分も生じており、インク受容層９０３内にはインクが浸透できない部分が存在し、発色には寄与しない部分が発生する。即ち、従来のコート紙においては、上記のような理由により、多孔質微粒子の量に対して効率的に色材を単分子状態で吸着することができず、この結果、高品質の画像を得るためには多量の多孔質微粒子が必要となり、基紙の質感を損なうこととなっていたと考えられる。

【００１３】

更に、本発明者らの検討によれば、前記した（１）に分類される技術を採用することで、インクの被記録媒体への定着性は向上するものの、画像濃度の低下や、普通紙への記録やカラー画像の記録に重要とされる色再現範囲が低下してしまう場合があることがわかった。また、本発明者らの検討によれば、前記した（２）に分類される技術によれば、インク中の色材を被記録媒体表面に留めることができるため、高い画像濃度の記録物を得ることができるが、色材を被記録媒体の表面で凝集させているためか、色の再現範囲や彩度が十分に得られない場合があった。また、前記の（３）で説明した従来技術では、微粒子を含む溶液の付与により被記録媒体の表面状態の改質は得られたものの、コート紙と同等レベルの高精彩な画像は得られなかった。更に特に、非水系記録液に関しては、色材の選択性や記録付与方法等の制限もあり、その自由度に課題が残る。このように、従来の方法にはいずれも課題が残されているため、本発明者らは、近年において求められているより一層の高品位なインクジェット記録物に対しては、新たなインクジェット記録技術の開発が必要であるとの認識を持つに至った。本発明は、これらの認識に基づき為されたものである。

【００１４】

本発明者らは、以上のような新たな知見に基づき、色材を吸着する作用を有する微粒子を用い、且つ該微粒子に効率的に色材を吸着若しくは結合させるために、該微粒子を分散させ、インクと共に液体状態で用いることにより、色材と微粒子とを液－液状態で反応させることが可能となり、その結果として画像の濃度や彩度を向上させることができることを見出し、本発明を為すに至った。

【００１５】

従って本発明の目的は、特に発色性に優れるより高品質なインクジェット記録物を得ることができる液体組成物を特定することができる液体組成物に起因する細孔物性の測定方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、より一層広い色再現範囲を有し、色の均一性にも優れた高品質なインクジェット記録物を得るために用いられる液体組成物を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、より一層広い色再現範囲を有し、色の均一性にも優れ、更にベタ部のスジムラが少なく、良好な耐擦過性をも備えた、優れたインクジェット記録物を普通紙に対しても形成することができる被記録媒体に着色部を形成する方法を提供する点にある。

また、本発明の他の目的は、より一層色再現範囲が広く、色の均一性にも優れ、ベタ部のスジムラの発生が良好な状態に抑制された耐擦過性にも優れたインクジェット記録物を形成することのできる液体組成物、該液体組成物を組み合わせたインクセットを提供することにある。
更に本発明の他の目的は、保存安定性や、記録ヘッドからの吐出安定性にも優れるインクジェット記録特性に優れる液体組成物を提供することにある。
【００１６】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは上記目的に鑑み、色材を吸着する作用を有する微粒子を含んでいる液体組成物とインクとを液－液状態で接触せしめる工程を含むインクジェット記録のより一層の改良を目指して検討を重ねた。その過程で、本発明者らは、当初は、液体組成物中の微粒子の粒径が大きくなる程、印字物の発色性も向上していくとの認識を有していた。しかし、実験を更に進めていくと、微粒子の粒径が小さい場合にも良好な発色性の画像が得られる場合があり、この認識が必ずしも正確でない可能性があるとの結論に至った。
【００１７】
そこで、本発明者らは、さらに検討を重ねた結果、液体組成物中で分散している微粒子が、被記録媒体の表面近傍で凝集して形成される微粒子凝集物の細孔物性、具体的には、細孔半径や細孔容積が、印刷物の発色性と密接な関連を有しているものと推定した。そこで、上記した推定に基づき、本発明者らは、液体組成物から形成される微粒子凝集物の正確な細孔物性を求めるべく鋭意研究を重ねたところ、液体組成物を所定の方法で前処理し、その結果得られる微粒子凝集物の細孔物性値が、印刷物の発色性と極めて強い相関を示すことを見出して、下記に述べる構成を有する本発明を達成するに至ったものである。以上のように、本発明は、上記した検討プロセスを経て漸くなされたものである。
【００１９】
本発明の一実施態様は、色材を含むアニオン性若しくはカチオン性の水性インクと共に被記録媒体に付与し、該被記録媒体上に着色部を形成するのに用いられる液体組成物であって、該液体組成物が溶媒と、該水性インクに対して逆極性に表面が帯電しており、該色材と反応性を有する微粒子（色材を除く）を少なくとも含み、且つ該液体組成物から形成される微粒子凝集物の細孔物性を、該液体組成物を下記（１）～（３）の順に従って前処理した後、１２０℃で８時間真空脱気して該液体組成物から形成される微粒子凝集物の細孔物性を窒素吸着脱離法により測定した際に、該微粒子凝集物の細孔半径が３ｎｍ～３０ｎｍの領域の細孔容積が０．４ｍｌ／ｇ以上であり、細孔半径が３０ｎｍを越える領域での細孔容積が０．１ｍｌ／ｇ以下であることを特徴とする液体組成物を提供する。
（１）上記液体組成物を大気雰囲気下１２０℃で１０時間乾燥してほぼ溶媒分を蒸発させて乾燥する；
（２）上記乾燥物を１２０℃から７００℃まで１時間で昇温させた後７００℃で３時間焼成する；及び
（３）焼成後、上記焼成物を徐々に常温に戻し焼成物を粉体化する。
【００２０】
また本発明の他の実施態様は、色材を含むインク及び該色材と反応性を有する微粒子を含む液体組成物とを独立に備えているインクセットであって、該液体組成物が上記の液体組成物であることを特徴とするインクセットを提供する。
【００２１】
また本発明の他の実施態様は、（ｉ）色材を含むインクを被記録媒体に付与する工程及び（ｉｉ）液体組成物を被記録媒体に付与する工程とを有する被記録媒体に着色部を形成する方法であって、該インクと該液体組成物が上記に記載のインクセットを構成するインクと液体組成物であることを特徴とする被記録媒体に着色部を形成する方法を提供する。
被記録媒体に着色部を形成する方法の好ましい実施形態としては、上記において、
１）工程（ｉｉ）を行なった後に、工程（ｉ）を行なう被記録媒体に着色部を形成する方法

２）工程（ｉ）を行なった後に、工程（ｉｉ）を行なう被記録媒体に着色部を形成する方法
３）工程（ｉ）を行なった後に、工程（ｉｉ）を行ない、その後に再び工程（ｉ）を行なう被記録媒体に着色部を形成する方法
が挙げられる。

【００２４】
尚、本明細書において、「色材と微粒子との反応」とは、両者の共有結合の他、イオン的結合、物理的・化学的吸着、吸収、付着、その他の両者の相互作用を意味するものとする。

【００２５】
【発明の実施の形態】
次に、好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳しく説明する。
被記録媒体に着色部を形成する方法の好ましい実施態様としては、（ｉ）色材を含むインクを被記録媒体に付与する工程及び（ｉｉ）上記本発明の液体組成物を被記録媒体に付与する工程とを有し、且つ上記被記録媒体の表面において、インクと液体組成物とが互いに液体状態で接するように付与されるように構成することが挙げられる。かかる実施態様を採用することによって、より一層広い色再現領域を有し、色の均一性にも優れ、更にベタ部のスジムラが少なく、良好な耐擦過性をも備えたインクジェット記録物が安定して得られる。

【００２６】
更に上記目的を達成することのできる本発明のインクセットの一実施態様としては、色材を含むインク及び上記本発明の液体組成物とを組み合わせたものが挙げられる。このような実施態様のインクセットを用いれば、より一層広い色再現領域を有し、色の均一性にも優れ、更にベタ部のスジムラが少なく良好な耐擦過性をも備えたインクジェット記録物が安定して得られる。また、記録に用いるインクや液体組成物自体は、上記したように、その構成が極めてシンプルであるため、インク及び液体組成物は、いずれもその保存性に優れ、その結果として、高品質なインクジェット記録物が得られる画像形成を安定して行なうことができるという効果も得られる。

【００２７】
本発明によって上記したような優れた効果が奏される理由は明らかでないが、本発明者らは、以下の理由によるものと考えている。これまで本発明者らは液体組成物とインクとが被記録媒体上で混ざり合う際に微粒子凝集物が被記録媒体の表面近傍に形成されるメカニズムを検討してきている。本発明者らによる当該メカニズムの更なる検討の結果、液体組成物の物性によって前記微粒子凝集物の内部に細孔を形成し、この細孔がある程度の大きさを有するときに、細孔の入口付近や細孔内部の内壁に色材が吸着することによってより一層の発色性の向上が図られることを見出した。

【００２８】
上記メカニズムについてより具体的に説明するために　先ず、本発明における記録のメカニズムについて、図１３及び１４に従って説明する。尚、ここでは、インクとしてアニオン性基を有する水溶性染料（アニオン性染料）を含む水性インクを用い、同時に液体組成物として、表面がカチオン性に帯電している微粒子が分散状態で含まれている水性の液体組成物を用いた場合について説明する。

【００２９】
以下に、本発明にかかる記録画像について、図１３を用いて説明する。先ず、説明に先立ち、言葉の定義を行う。本発明において、「単分子状態」とは、染料や顔料等の色材が、インク中で溶解若しくは分散した状態をほぼ保っていることを指している。このとき、色材が多少の凝集を引き起こしたとしても、彩度が低下しない範囲であれば、この「単分子状態」に含まれることとする。例えば、染料の場合、単分子であることが好ましいと考えられるため、便宜上染料以外の色材についても「単分子状態」と呼ぶこととする。

【００３０】

図１３は、本発明にかかる記録画像の着色部Ｉが、主画像部ＩＭとその周辺部ＩＳとから成り立っている状態を模式的に示した図である。図１３において、１３０１は被記録媒体、１３０２は被記録媒体の繊維間に生じる空隙を示す。また、１３０３は、色材１３０５が化学的に吸着する微粒子を模式的に示したものである。図１３に示したように、本発明のインクジェット記録画像では、主画像部ＩＭは、色材１３０５が、単分子或いは単分子に近い状態（以降「単分子状態」と略す）で均一に表面に吸着した微粒子１３０３と、色材の単分子状態を保持した微粒子の凝集物１３０７とで構成されている。１３０９は、主画像部ＩＭ内の被記録媒体繊維近傍に存在する、微粒子同士の凝集物である。主画像部ＩＭは、被記録媒体繊維に微粒子１３０３が物理的または化学的に吸着する工程と、色材１３０５と微粒子１３０３とが液－液状態で吸着する工程によって形成されたものである。そのため、色材自体の発色特性が損なわれることが少なく、普通紙等のインクの沈み込み易い記録媒体においても、画像濃度や彩度が高く、コート紙並みの色再現範囲の広い画像の形成が可能となる。

【００３１】

一方、微粒子表面１３０３に吸着されず、インク中に残った色材１３０５は、被記録媒体１３０１に対して横方向にも深さ方向にも浸透するため、周辺部ＩＳにインクは微少な滲みを形成する。このように被記録媒体１３０１の表面近傍に色材が残り、且つ周辺部にインクの微少な滲みを形成させるために、シャドウ部やベタ部等のインク付与量が多い画像領域においても、白モヤや色ムラが少なく色の均一性に優れる。尚、図１３に示したように、被記録媒体１３０１がインクや液体組成物の浸透性を有するものである場合には、本態様はインク成分や液体組成物成分の被記録媒体内部への浸透は必ずしも妨げられるものではなく、ある程度の浸透を許容するものである。

【００３２】

更に本発明の液体組成物を用いた場合においては、被記録媒体の表面近傍に存在する微粒子凝集物１３０９が形成される際に、凝集物の内部にある程度の大きさの細孔が形成される。前述のインク中で単独に存在していた色材１３０５は被記録媒体内部へと浸透していく際に微粒子凝集物１３０９の細孔内部へと浸透し、細孔の入口付近や内壁に理想的な単分子状態で吸着して、色材をより多く被記録媒体の表面近傍に残留させることができる。これによってより一層優れた発色性の記録物を得ることができる。

【００３３】

図１４（１）～（４）は、本発明にかかる被記録媒体に着色部を形成する方法の一実施態様の着色部１４００の概略断面図及びその形成過程を説明する概略工程図である。同図において、１４０１はインクと液体組成物との反応物、例えば、色材と微粒子との反応物を主として含む部分（以降「反応部」と略す）であり、図１３の主画像部ＩＭに相当する部分である。１４０２は、液体組成物との反応に実質的に関与しなかったインクが、反応部１４０１の辺縁に流出することによって形成された部分（以降「インク流出部」と略す）であり、図１３の周辺部ＩＳに相当する。かかる着色部１４００は、例えば、以下のようにして形成される。尚、同図に示した１４０５は、被記録媒体の繊維間に生じる空隙を模式的に表したものである。

【００３４】

先ず、色材１４０４と反応性を有する液体組成物１４０６とが液滴として被記録媒体１４０３に付与され（図１４（１））、その結果、液体組成物の液溜り１４０７が形成される（図１４（２））。該液溜り１４０７内で、被記録媒体の繊維表面の近傍の微粒子１４０９は、被記録媒体の繊維表面に物理的または化学的に吸着する。この時、分散状態が不安定となって微粒子同士の凝集物１４１１を形成するものもあると考えられる。一方で、液溜り１４０７内の繊維より離れた部分では、微粒子１４０９は、もとの分散状態を保っていると考えられる。

【００３５】

次いで、インク１４１３が、液滴として被記録媒体１４０３に付与される（図１４（２））。その結果、先ずインク１４１３と液溜り１４０７の界面において色材１４０４は、微

粒子１４０９に化学的に吸着する。この反応は、液同士の反応（液－液反応）であるため、色材１４０４は単分子状態で、微粒子１４０９の表面に均一に吸着すると考えられる（図１４（３）－２）。即ち、微粒子表面では、色材同士は凝集を起こさないか或いは凝集しても僅かであると推測される。その結果、反応部１４０１の表層部に単分子状態で色材１４０４が吸着された微粒子が多数形成され、発色に最も影響を与える表面層に色材を単分子状態で残存させることができるため、高画像濃度であって、且つ彩度の高い記録画像が形成される。

【００３６】

次いで、これら色材１４０４が吸着した微粒子は、分散状態が不安定となるため微粒子同士で凝集すると考えられる（図１４（３）－２）。即ち、ここで形成された凝集物１４１５は、その内部にも単分子状態の色材を保持している。この凝集物１４１５により、高画像濃度、且つ高彩度の記録画像が形成される。

【００３７】

更に未反応の色材１４０４の一部は、液溜り１４０７内を拡散し、未反応の微粒子１４０９の表面に吸着する。このように、液溜り１４０７内部で色材と微粒子との反応が更に進行するため、より高濃度で彩度の高い画像が形成される。先に説明した被記録媒体の繊維表面に形成された微粒子の凝集物１４１１には、液溜り１４０７の液相が、被記録媒体内へ浸透することを抑制する役割があると考えられる。このため、液溜り１４０７では、浸透が抑制された液体組成物中の微粒子１４０９と色材１４０４とがより多く混在することが可能となる。これにより、色材１４０４と微粒子１４０９との接触確率が高められ、反応が比較的均一に、且つ充分に進行し、より均一で、画像の濃度と彩度とに優れた画像が形成される。

【００３８】

また、液体組成物１４０６が被記録媒体１４０３に付与された際（図１４（１））や、液溜り１４０７にインク１４１３が付与された際には（図１４（２））、微粒子１４０９を分散させている分散媒が変化することによって微粒子１４０９の分散が不安定となり、色材１４０４が吸着する前に微粒子１４０９間で凝集を起こすものも存在する。ここでいう分散媒の変化とは、２種若しくはそれ以上の異種の液体が混合したときに一般的に観察される変化、例えば、液相のｐＨや固形分濃度、溶剤組成、溶存イオン濃度等の物性変化を指し、液体組成物が被記録媒体やインクと接触した際にこれらの変化が急激かつ複合的に生じて、微粒子の分散安定性を破壊し、凝集物を生成するものと考えられる。

【００３９】

これらの凝集物は、繊維間の空隙を埋める効果や、色材を吸着した微粒子を、より被記録媒体の表面近傍に残存させる効果をもたらすと推測される。また、これら液溜り１４０７内で形成された凝集物は、被記録媒体に吸着しているものもあれば、液相内を動ける（流動性を有する）ものも存在するが、流動性を有するものは、前述の色材と微粒子との反応過程と同様に、微粒子凝集物表面に色材が単分子状態で吸着し、より大きな凝集塊を形成し、これが発色性の向上に寄与しているものである。液相が繊維に沿って浸透する際に液相と共に移動し、空隙を埋めて被記録媒体の表面を平滑化し、より均一で高濃度の画像の形成に寄与すると考えられる。

【００４０】

本発明によって高発色の画像が得られることは、後述の結果により明らかであるが、これは、上記したように、色材が単分子状態で微粒子若しくは微粒子凝集物に吸着され、その状態で被記録媒体の表面近傍に残ったためであると考えられる。色材が単分子状態で吸着し、被記録媒体の表面に残った微粒子は被記録媒体の表面に定着する。これにより画像の耐擦過性等の堅牢性が向上する。

【００４１】

尚、これまで、液体組成物及びインクの順で、被記録媒体に付与した場合で説明してきたが、インクと液体組成物との液－液反応が達成されれば、インクと液体組成物との被記録媒体への付与順はこれに何ら限られるものでなく、インク次いで液体組成物の順であって

もよい。更に図１４（２）にも示した通り、被記録媒体に付与した液体組成物中の微粒子の少なくとも一部は、液媒体の被記録媒体内部への浸透に伴って、被記録媒体内部に浸透していると考えられる。

【００４２】

他方、図１４（４）に明示したように、色材が、先に浸透している微粒子に、単分子状態で吸着若しくは結合していることも十分に想定し得ることである。このように被記録媒体内部において、色材が単分子状態で吸着若しくは結合している微粒子も、発色性の向上に寄与していると考えられる。更にこのような液媒体の浸透により、定着性も向上すると考えられる。

【００４３】

また、本発明の液体組成物を用いることにより、前述の被記録媒体の表面近傍に存在する微粒子凝集物１４１１が形成される際に、凝集物の内部にある程度の大きさの細孔が形成される。液溜り１４０７の中で微粒子１４０９に吸着しきれなかった色材１４０４は、被記録媒体内部へと浸透していく際に溶媒成分とともに細孔を通って微粒子凝集物１４１１の内部へと浸透するものもある。その際、色材１４０４は微粒子凝集物内の細孔の入口付近や細孔内壁に吸着し、溶媒成分のみが被記録媒体内部へと浸透していくことによって、色材をより多く微粒子凝集物１４１１の表面や内部に効率よく吸着させ、被記録媒体の表面近傍に残留させることができる。更に色材１４０４が染料の場合、微粒子凝集物１４１１の細孔直径は色材１４０４のインク中で存在している分子サイズの１～数倍程度であるために、細孔内部に吸着した色材１４０４は、色材同士の凝集が極めて起こり難く、理想的な単分子状態を形成することが可能となる。このことが発色性の更なる向上に大きく寄与し、より一層広い色再現範囲を有する記録物を得ることができる。

【００４４】

従って、以上より液体組成物中の微粒子１４０９が被記録媒体上で凝集したときにできる微粒子凝集物１４１１内部の細孔の大きさが、インクの発色性の更なる向上に密接に関連していることを見出した。本発明者らが検討を重ねた結果、微粒子凝集物１４１１の細孔物性は、液体組成物中に含まれる微粒子だけでなく、溶媒組成等によっても影響されることが分かり、液体組成物から微粒子凝集物を形成し、この微粒子凝集物のある特定の細孔半径領域における細孔容積が、被記録媒体上で形成される画像形成能と非常に相関性が高いことを見出した。

【００４５】

更に本発明では、被記録媒体の表面で、微粒子と色材とを液相で反応させることにより、色材がアニオン性であるときは、極めて効率的にカチオン性微粒子表面に色材が吸着することとなる。ここで、インクジェット用コート紙において、本発明と同程度の色材吸着を達成しようとすると、多量のカチオン性多孔質微粒子が必要となり、基紙を覆い隠すような厚いインク受容層の形成が不可欠となる。そのために、コート紙では基紙の質感を損ねる結果に繋がるが、本発明の液体組成物を構成する微粒子の量は少なくできるため、被記録媒体の質感を損ねることなく、印字部と未印字部で質感において違和感のない画像形成が可能となる。

【００４６】

更に、前述した（１）に分類される従来技術のように、色材自体の被記録媒体表面での残存量が十分で無かったり、前述した（２）に分類される従来技術のように色材の被記録媒体表面での残存量が十分であっても、色材同士を凝集させてしまうものではないのに対し、先に述べたように、本発明の構成によって得られるメカニズムでは、微粒子表面に吸着した色材が、微粒子と共に被記録媒体表面に残り、しかも、それらの色材が単分子状態を保持しているため、高発色な画像を得ることが可能となる。

【００４７】

また、本発明は、微粒子を含む液体組成物とインクとを被記録媒体の表面に付与して画像を形成するという点において、前記した従来技術において（３）に分類して説明した、インクに微粒子含有液体組成物を外添する方法と一見類似しているかのように見える。しか

し、本発明は、上記したように液体組成物と色材とを積極的に反応させ、液体組成物中の微粒子を色材の凝集（レーキ）を抑える手段として用いているのに対し、上記（３）に分類して説明した従来技術では、微粒子を含む溶液の付与の目的は、被記録媒体の表面状態の改質であり、極性の異なる微粒子とインク中の色材との間で化学的な反応を生じさせるという思想は何ら開示されていない。そして、そのメカニズムの差異に基づくと推測される、これらの記録技術にかかる記録物と、本発明によって得られる記録物との品質の差異は明白なものであった。

【００４８】

以下、本発明を特徴づける液体組成物に起因する細孔物性の測定方法、インク及び液体組成物の構成について詳細に説明する。

先ず、本明細書におけるカチオン性のインク若しくはアニオン性のインクの定義について述べる。インクのイオン特性についていうとき、インク自体は荷電されておらず、それ自体では中性であることは、当該技術分野においてよく知られていることである。ここでいうアニオン性のインク若しくはカチオン性のインクとは、インク中の成分、例えば、色材がアニオン性基若しくはカチオン性基を有し、インク中において、これらの基がアニオン性基またはカチオン性基として挙動するように調整されているインクを指すものである。また、アニオン性またはカチオン性の液体組成物に関してもその意味は上記と同様である。

【００４９】

［液体組成物に起因する細孔物性の測定方法］

本発明の液体組成物に起因する細孔物性の測定方法では、少なくとも微粒子と溶媒を含む液体組成物から得られる微粒子凝集物の、ある特定の細孔半径領域における細孔容積を測定する点に特徴がある。先ず、これらの細孔物性を測定するに当たり、対象とする液体組成物を以下の手順で前処理する。

（１）上記液体組成物を大気雰囲気下１２０℃で１０時間乾燥してほぼ溶媒分を蒸発させて乾燥する。

（２）上記乾燥物を１２０℃から７００℃まで１時間で昇温させた後７００℃で３時間焼成する。

（３）焼成後、上記焼成物を徐々に常温に戻し焼成物を粉体化する。

ここで上記前処理を施す理由としては、乾燥によって液体組成物から微粒子凝集物を形成させ、焼成により溶媒成分を完全に除去して凝集物の内部の細孔を空にして空隙を形成するためである。

【００５０】

本発明で用いる細孔半径と細孔容積の測定方法として、窒素吸着脱離法を好適に用いることができる。本発明で測定する対象となる微粒子凝集物の細孔のサイズは、細孔半径が３ｎｍ～３０ｎｍの領域での細孔容積である。この領域における細孔容積が画像形成能に対し相関性が高い理由は明確ではないが、推測するに、この細孔半径より小さい領域では微粒子凝集物の内部への色材や溶媒成分の浸透が著しく低下し、細孔に起因した色材の吸着が少なく、実質的に発色性の向上に関与しないと考えられる。一方、この細孔半径の領域よりも大きな細孔では色材や溶媒成分の浸透が起こり易くなる反面、細孔の入口付近や内部に吸着した色材は細孔自体の光散乱の影響によって色材が光の吸収に関与しにくくなり、逆に発色性の低下が引き起こされると考えられる。

【００５１】

よって、細孔半径が３ｎｍ～３０ｎｍの領域と、３０ｎｍを越える領域での細孔容積を測定することが形成画像の発色性能の測定に効果的である。この領域における細孔物性の測定方法としては、窒素吸着脱離法による方法が最も適する。細孔半径と細孔容積は、前処理した試料を１２０℃８時間真空脱気した後、窒素吸着脱離法よりＢａｒｒｅｔｔらの方法（Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．Ｖｏｌ７３、３７３、１９５１）から求めることができる。更に好ましい測定方法としては、細孔半径が３ｎｍ～２０ｎｍの領域と、２０ｎｍを越える領域での細孔容積を測定することである。この範囲では色材が染料である場合、

特に、より一層の発色性の向上を測定するうえで好ましい。

【００５２】

＜液体組成物＞

以下に本発明の液体組成物について説明する。

［液体組成物から得られる微粒子凝集物の細孔半径及び細孔容積］

本発明においては、前述の如く、画像を形成した場合における色材の速やかな浸透と細孔入口付近や内壁への吸着及び細孔内部での色材の凝集を防ぐ観点から、液体組成物から得られる微粒子凝集物の細孔半径（以下、単に細孔半径と呼ぶ）は、３ｎｍ～３０ｎｍの範囲であることが好ましいと考えられる。また、発色性の向上に寄与するだけの色材を内部に取り込むためには同時にある程度の容量が必要である。また、細孔容積が増すことで微粒子凝集物内の細孔の数も増加すると考えられ、細孔内部への色材の吸着量だけでなく、細孔の入口付近での吸着量も増加すると考えられる。

【００５３】

よってこれらの観点から、本発明に好適に用いられる液体組成物は、上記細孔半径が３ｎｍ～３０ｎｍの範囲における細孔容積が０．４ｍｌ／ｇ以上で、細孔半径が３０ｎｍを越える領域での細孔容積が０．１ｍｌ／ｇ以下であるのが好ましい。細孔半径が３ｎｍよりも小さい細孔では、色材や溶媒成分が細孔内部に浸透しにくく、実質的に微粒子凝集物の細孔が発色性の向上に寄与し得ない。また、細孔半径が３０ｎｍを越える領域において細孔容積が０．１ｍｌ／ｇを越える場合には光散乱が大きな細孔が多いために、細孔入口付近や内壁に吸着した色材が発色性に寄与しにくくなる。また、上記細孔半径の領域内での細孔容積が、この範囲未満では微粒子凝集物の内部へ浸透する色材や溶媒成分が少ないために、細孔の入口付近や内部に吸着する色材量が少なくなり、発色性の向上に対する寄与が低くなって好ましくない。

【００５４】

より好ましい範囲としては細孔半径が３ｎｍ～２０ｎｍの範囲における細孔容積が０．４ｍｌ／ｇ以上で、細孔半径が２０ｎｍを越える領域での細孔容積が０．１ｍｌ／ｇ以下あるのが好ましい。細孔が３ｎｍ～２０ｎｍの半径の範囲に多く存在することによって特に色材に染料を用いた場合において、発色性は更に向上し、より一層広い色再現範囲を有する画像が形成できる。液体組成物から形成される微粒子凝集物の細孔半径や細孔容積は、含まれる微粒子の化学種や形状、大きさばかりでなく、溶剤種やその他の添加物及びそれらの組成比等により変化し、これらの条件を制御することによって微粒子凝集物の形成状態をコントロールできると考えられる。

【００５５】

（微粒子）

本発明において、液体組成物中に含まれる微粒子に望まれる作用としては、１）インクと混合した際に、色材の本来持つ発色性を損なわずに、色材を吸着すること、

２）インクと混合した際或いは被記録媒体に付与された際に、分散安定性が低下して、被記録媒体の表面に残存すること、

等が挙げられる。これらの作用は、１種若しくは２種以上の微粒子によって達成されてもよい。

【００５６】

１）の作用を満たすための性質として、例えば、微粒子が色材と逆のイオン性を呈することが挙げられる。これにより、微粒子は色材を静電的に吸着できる。色材がアニオン性の場合は、カチオン性の微粒子を用い、逆に色材がカチオン性の場合はアニオン性の微粒子が用いられる。イオン性以外に色材を吸着する要素としては、微粒子のサイズや質量或いは表面の形状が挙げられる。例えば、表面に多数の細孔を持つ多孔質微粒子は、特有の吸着特性を示し、細孔の大きさや形状等、複数の要素によって色材を吸着できる。

【００５７】

２）の作用は、インクや被記録媒体との相互作用によって引き起こされる。このため、各構成により達成されればよいが、例えば、微粒子の性質として、インク組成成分や被記録

媒体構成成分と逆のイオン性を呈することが挙げられる。また、インク中或いは液体組成物中に電解質を共存させることによっても、微粒子の分散安定性は影響を受ける。本発明において、上記１）と２）の作用のどちらか一方の作用が、瞬時に得られることが望ましい。更には上記１）と２）と両方の作用が、瞬時に得られることが好ましい。以下、夫々のイオン性微粒子を含有する液体組成物に関して、具体的に説明する。

【００５８】

［カチオン性液体組成物］

カチオン性の液体組成物としては、例えば、カチオン性基を表面に有する微粒子と酸を含み、該微粒子が安定に分散されてなる液体組成物が挙げられる。本発明においては、カチオン性の液体組成物として、例えば、酸を含みｐＨが２～７に調整されたもの、また、ゼータ電位が＋５～＋９０ｍＶのものを好適に用いることができる。

【００５９】

（ｐＨ及びゼータ電位について）

液体組成物のゼータ電位について述べる。ゼータ電位の基本原理について以下に示す。一般に、固体が液体中に分散している系において、固相の表面に遊離電荷がある場合、固相界面付近の液相には反対電荷の荷電層が電気的中性を保つように現れる。これは、電気的二重層と呼ばれ、この電気的二重層による電位差のことをゼータ電位と呼んでいる。ゼータ電位がプラスである場合、微粒子の表面はカチオン性を示し、マイナスではアニオン性を示す。一般に、その絶対値が高いほど微粒子間に働く静電的反発力が強くなり、分散性がよいといわれ、同時に微粒子表面のイオン性が強いことが考えられる。即ち、カチオン性微粒子のゼータ電位が高いほどカチオン性が強く、インク中のアニオン性化合物を引き付ける力が強いといえる。

【００６０】

更に本発明者らが鋭意検討した結果、ゼータ電位が＋５～＋９０ｍＶの範囲にある液体組成物を用いた場合に、被記録媒体上に形成してなる着色部が、特に優れた発色特性を呈することを見出した。その理由は定かではないが、おそらく、微粒子のカチオン性が適度であるために急速なアニオン性化合物（アニオン性色材）の凝集が起こらずに、アニオン性化合物が微粒子表面に薄く均一に吸着するので、色材が巨大なレーキを形成しにくく、その結果、色材本来の発色特性がより良好な状態で発現されるものと考えられる。更に本発明のカチオン性の液体組成物では、アニオン性化合物を微粒子表面に吸着した後も、微粒子が弱いカチオン性を呈しつつ分散不安定状態となることで、微粒子が凝集しながら被記録媒体中に存在するアニオン性のセルロース繊維等の表面に容易に吸着して、被記録媒体の表面近傍に残り易くなっていると考えられる。

【００６１】

この結果、以下に挙げる、優れた効果が得られるものと考えられる。即ち、インクジェット用コート紙並みの優れた発色特性と、シャドウ部やベタ部等のインク付与量が多い画像領域において、白モヤや色ムラが少なく、色の均一性に優れたものとなる。また、コート紙と比べて極めて効率よく微粒子にアニオン性化合物が吸着し発色するために、カチオン性微粒子の付与量も少なくできるので、とりわけ普通紙に印字した場合には、紙の風合いを損なうことがなく、印字部の耐擦過性にも優れる。更により好ましい液体組成物のゼータ電位は＋１０～＋８５ｍＶであり、この範囲であれば、ベタ印字した際にドット間の境界が目立ち難くなり、ヘッドスキャンによるスジムラのより少ない良好な画像が得られる。更に、ゼータ電位が＋１５～＋６５ｍＶの範囲にあるカチオン性微粒子を含む液体組成物を使用すると、紙種に因らず、極めて優れた発色性を有する画像を得ることが可能となる。

【００６２】

本発明のカチオン性の液体組成物のｐＨは、保存安定性とアニオン性化合物の吸着性の観点から、２５℃付近で２～７の範囲にあることが好ましい。このｐＨの範囲内においては、アニオン性のインクと混合した際に、アニオン性化合物の安定性を著しく低下させることがないため、アニオン性化合物同士の強い凝集を引き起こすことがなく、記録画像の彩

度が下がったり、くすんだ画像となることを有効に防止することができる。また、上記範囲内であるとカチオン性微粒子の分散状態も良好であるので、液体組成物の保存安定性や記録ヘッドからの吐出安定性を良好に維持することができる。更にはインクと混合した際に、アニオン性物質がカチオン性微粒子表面に十分に吸着されるので、被記録媒体内部への色材の過度の浸透が抑えられ、優れた発色性のインクジェット記録物を得られる。より好ましいｐＨの範囲としては、ｐＨが３～６であり、この範囲では、長期保存による記録ヘッドの腐食を極めて有効に防止できると共に、印字部の耐擦過性もより一層向上する。

【００６３】

（カチオン性微粒子）

次に、本発明にかかるカチオン性の液体組成物を構成する成分について述べる。第１の成分として挙げられるカチオン性の微粒子は、前記した作用効果を達成するために、液体組成物中に分散された状態において、微粒子自体の表面がカチオン性を呈することを要する。表面をカチオン性とすることによって、アニオン性のインクと混合した際に、アニオン性の色材が粒子表面に速やかに吸着し、色材の被記録媒体内部への過度の浸透が抑えられるので、十分な画像濃度のインクジェット記録物が得られる。これに対し、微粒子表面がカチオン性でなく、且つ液体組成物の中で、水溶性のカチオン性化合物と別々に存在しているような場合には、カチオン性化合物を中心に色材が凝集を起こし、色材自体の発色特性を損なうために、インクジェット用コート紙並みの発色性を達成することは困難となる。そのため、本発明にかかる液体組成物に用いられる微粒子は、その表面がカチオン性である必要があるが、本質的にカチオン性である微粒子は勿論のこと、本来は静電的にアニオン性或いは中性である微粒子であっても、処理によって表面がカチオン化された微粒子であれば、本発明の液体組成物の構成材料として好適に用いることができる。

【００６４】

本発明で好適に用いられるカチオン性微粒子としては、被記録媒体上で形成されるこれらの微粒子による凝集物に、細孔が形成されるものであれば本発明の目的を十分に達成できるので、特に微粒子の材料種に限定はない。一例として具体例を挙げるとすれば、例えば、カチオン化した、シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、チタニア、ジルコニア、ボリア、シリカボリア、セリア、マグネシア、シリカマグネシア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、ハイドロタルサイト等や、これらの複合微粒子や有機微粒子、無機有機複合微粒子等が挙げられる。そして、本発明の液体組成物においては、これらの中から単独で、或いは二種以上混合して使用することができる。

【００６５】

上記した中でもアルミナ水和物からなる微粒子は、特に、粒子表面が正電荷を有しているため好ましく、更に、Ｘ線回折法でベーマイト構造を示すアルミナ水和物を用いれば、優れた発色性や色の均一性、保存安定性等の点で好ましい。アルミナ水和物は、下記の一般式により定義される。

$Al_2O_{3-n}(OH)_{2n}\cdot mH_2O$

（但し、上記式中、ｎは０～３の整数の一つを表し、ｍは０～１０、好ましくは０～５の値を有する。mH_2Oの表現は、多くの場合に結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相を表すものであり、そのために、ｍは、整数でない値をとることもできる。但し、ｍとｎは同時に０とはならない。）

【００６６】

一般に、ベーマイト構造を示すアルミナ水和物の結晶は、その（０２０）面が巨大平面を形成する層状化合物であり、Ｘ線回折図形に特有の回折ピークを示す。完全ベーマイトの他に、擬ベーマイトと称する、過剰な水を（０２０）面の層間に含んだ構造をとることもできる。この擬ベーマイトのＸ線回折図形は、完全ベーマイトよりもブロードな回折ピークを示す。

ベーマイトと擬ベーマイトは明確に区別のできるものではないので、本発明では特に断わらない限り、両者を含めてベーマイト構造を示すアルミナ水和物（以下、単にアルミナ水和物）と呼ぶ。（０２０）面が面間隔及び（０２０）の結晶厚さは、回折角度２θが１４

～１５°に現れるピークを測定して、ピークの回折角度２θと半値幅Ｂから、面間隔は、ブラッグ（Ｂｒａｇｇ）の式で、結晶厚さはシェラー（Ｓｃｈｅｒｒｅｒ）の式を用いて求めることができる。（０２０）の面間隔は、アルミナ水和物の親水性・疎水性の目安として用いることができる。本発明で用いるアルミナ水和物の製造方法としては、特に限定されないが、ベーマイト構造をもつアルミナ水和物を製造できる方法であれば、例えば、アルミニウムアルコキシドの加水分解や、アルミン酸ナトリウムの加水分解等の公知の方法で製造することができる。

【００６７】

特開昭５６－１２０５０８号公報に開示されているように、Ｘ線回折的に無定形のアルミナ水和物を、水の存在下で５０℃以上で加熱処理することによってベーマイト構造に変えて用いることができる。特に好ましく用いることができる方法は、長鎖のアルミニウムアルコキシドに対して酸を添加して加水分解・解膠を行うことによってアルミナ水和物を得る方法である。ここで、長鎖のアルミニウムアルコキシドとは、例えば、炭素数が５以上のアルコキシドであり、更に炭素数１２～２２のアルコキシドを用いると、後述するように製造過程におけるアルコール分の除去及びアルミナ水和物の形状制御が容易になるため好ましい。

【００６８】

添加する酸としては、有機酸及び無機酸の中から１種または２種以上を自由に選択して用いることができるが、加水分解の反応効率及び得られたアルミナ水和物の形状制御や分散性の点で、硝酸が最も好ましい。この工程の後に水熱合成等を行って粒子径を制御することも可能である。硝酸を含むアルミナ水和物の分散液を用いて水熱合成を行うと、水溶液中の硝酸がアルミナ水和物表面に硝酸根として取り込まれ、該水和物の水分散性を向上させることができる。

【００６９】

上記アルミニウムアルコキシドの加水分解による方法は、アルミナヒドロゲルやカチオン性アルミナを製造する方法と比較して、各種イオン等の不純物が混入し難いという利点がある。更に長鎖のアルミニウムアルコキシドは加水分解後の長鎖のアルコールが、例えば、アルミニウムイソプロポキシド等の短鎖のアルコキシドを用いる場合と比較して、アルミナ水和物の脱アルコールを完全に行うことができるという利点もある。加水分解の開始時の溶液のｐＨを６未満に設定することが好ましい。またｐＨが８以下であれば、最終的に得られるアルミナ水和物が結晶質となることを有効に抑えることができる。

【００７０】

また、本発明で用いられるアルミナ水和物としては、Ｘ線回折法でベーマイト構造を示すものであれば、二酸化チタン等の金属酸化物を含有したアルミナ水和物を用いることもできる。二酸化チタン等の金属酸化物の含有比率はアルミナ水和物の０．０１～１．００質量％が光学濃度が高くなるので好ましく、より好ましくは０．１３～１．００質量％であり、色材の吸着速度が速くなって、滲みやビーディングが発生し難くなる。更に、前記二酸化チタンはチタンの価数が＋４価であることが必要である。二酸化チタンの含有量は硼酸に融解してＩＣＰ法で調べることができる。また、アルミナ水和物中の二酸化チタンの分布とチタンの価数はＥＳＣＡ（Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ　ｆｏｒ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ａｎａｌｙｓｉｓ）を用いて分析することができる。

尚、ＥＳＣＡとは、ナノオーダーレベルでの物体表面の元素の化学結合状態を調べることのできる表面分析装置である。

【００７１】

アルミナ水和物の表面をアルゴンイオンで１００秒及び５００秒エッチングして、チタンの含有量の変化を調べることができる。二酸化チタンはチタンの価数が＋４価よりも小さくなると、二酸化チタンが触媒として働くようになって印字物の耐候性が低下したり、印字部の黄変が起こり易くなることがある。

【００７２】

二酸化チタンの含有はアルミナ水和物の表面近傍だけでもよく、内部まで含有していても

よい。また、含有量が表面から内部にかけて変化していてもよい。表面のごく近傍にのみ二酸化チタンが含有されていると、アルミナ水和物の電気的特性が維持され易いので、更に好ましい。

【００７３】

二酸化チタンを含有したアルミナ水和物の製造方法としては、例えば、学会出版センター刊「表面の科学」第３２７頁（田丸謙二編、１９８５年）に記載されているような、アルミニウムアルコキシドとチタンアルコキシドの混合液を加水分解して製造する方法が好ましい。その他の方法としては前記アルミニウムアルコキシドとチタンアルコキシドの混合液を加水分解するときに、結晶成長の核としてアルミナ水和物を添加して製造することもできる。

【００７４】

二酸化チタンの代わりにシリカ、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、硼素、ゲルマニウム、錫、鉛、ジルコニウム、インジウム、燐、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム等の酸化物を含有させて用いることができる。例えば、シリカを含有したアルミナ水和物は印字部の耐擦過性の向上に効果がある。

【００７５】

本発明に好適に用いられるアルミナ水和物の（０２０）面の面間隔は０．６１４～０．６２６ｎｍの範囲が好適に用いられ、この範囲内では液体組成物中でのアルミナ水和物粒子の分散安定性が良好で、保存安定性や吐出安定性に優れた液体組成物が得られる。この理由は定かでないが、（０２０）面の面間隔が上記範囲内であれば、アルミナ水和物の疎水性及び親水性の量比率が適度な範囲であるため、液体組成物中で粒子同士の適度な反発による分散安定や吐出口内部での濡れ性のバランスが適度であることにより、液体組成物の吐出安定性が良好になるものと推測している。

【００７６】

また、アルミナ水和物の（０２０）面の結晶厚さは４．０～１０．０ｎｍの範囲が好ましく、この範囲内であると透明性や色材の吸着性が優れるために好ましい。本発明者らの知見によれば、（０２０）面の面間隔と（０２０）面の結晶厚さは相関があるので、（０２０）面の面間隔が上記範囲内であれば（０２０）面の結晶厚さを４．０～１０．０ｎｍの範囲に調整することができる。

【００７７】

更に、上記アルミナ水和物や金属アルミニウム、アルミニウム塩等をカ焼等の熱処理により生成されるアルミナ（酸化アルミニウム）も同様に正電荷を持つため好適に用いられる。アルミナとしては、α型、γ型、更にδ、χ、η、ρ、β型等の結晶状態を持つものがあり、表面がカチオン性に保たれた形で、水中にて安定的に分散するものであればいずれも用いることができる。中でもγ型は、表面が活性で、色材の吸着力が高く、比較的微粒化された安定な微粒子分散体も形成し易いため、発色性や保存性、吐出安定性等に優れ、好適に用いることができる。

【００７８】

また、本発明で使用する上記したようなカチオン性微粒子は、印字後の発色性、色の均一性及び保存安定性等の観点から、動的光散乱方式により測定される平均粒子直径が０．００５～１μｍの範囲のものが好適に用いられる。この範囲内では、被記録媒体内部への過度の浸透を有効に防ぐことができ、発色性や色の均一性の低下を抑えることができる。また、カチオン性微粒子が液体組成物中で沈降することも抑えられ、液体組成物の保存安定性の低下も有効に防止することができる。より好ましくは平均粒子直径が０．０１～０．８μｍの範囲内のものであり、このような微粒子を用いれば、被記録媒体に印字した後の画像の耐擦過性や記録物の質感が特に好ましいものとなる。更に好ましくは、平均粒子直径が０．０３～０．３μｍの範囲内のものであり、このような微粒子は被記録媒体上で形成される微粒子凝集物の細孔が、目的とする細孔半径領域において効果的に形成し易いため好ましい。

【００７９】
（カチオン性微粒子の細孔物性・形状）
また、本発明で使用する上記したようなカチオン性微粒子は、被記録媒体上で形成される微粒子凝集物の細孔を効率的に形成すると同時に、微粒子自体の表面に色材を効率よく吸着させるうえにおいて、前記した窒素吸着脱離法における微粒子の極大細孔半径が２～１２ｎｍで、全細孔容積が０．３ｍｌ／ｇ以上であるものが好ましい。より好ましくは微粒子の極大細孔半径が３～１０ｎｍで、全細孔容積が０．３ｍｌ／ｇ以上であるものが、被記録媒体上で形成される微粒子凝集物の細孔が、目的とする細孔半径領域において効果的に形成され易いため好ましい。
【００８０】
本発明で使用する上記微粒子のＢＥＴ比表面積が７０～３００m^2／ｇの範囲内であると、微粒子表面への色材の吸着点が十分存在することによって、単分子状態で色材をより効果的に被記録媒体の表面近傍に残し易くなり、発色性の向上に寄与する。
【００８１】
また、本発明で使用する微粒子の形状は、微粒子をイオン交換水に分散させてコロジオン膜上に滴下して測定用試料を作製し、透過型電子顕微鏡で観察して求めることができる。本発明においては被記録媒体上で微粒子凝集物を形成させる際に凝集物内に細孔を形成させる点で、微粒子形状が針状や平板形状、若しくは球状の１次粒子が、ある方向性を持って繋がった二次粒子を形成している棒状やネックレス状等の非球形状のものを好適に用いることができる。
【００８２】
本発明者らの知見によれば、平板状の形状の方が針状や毛状束（繊毛状）よりも水への分散性がよく、微粒子凝集物を形成した場合に微粒子の配向がランダムになるために細孔容積が大きくなるのでより好ましい。ここで毛状束形状とは針状の微粒子が側面同士を接して髪の毛の束のように集まった状態をいう。特に本発明で好ましく用いることができるアルミナ水和物の中でも擬ベーマイトには前記文献（Ｒｏｃｅｋ　Ｊ．，　ｅｔａｌ，　Ａｐｐｌｉｅｄ　Ｃａｔａｌｙｓｉｓ，７４巻、２９～３６頁、１９９１年）に記載されたように、繊毛状とそれ以外の形状があることが一般に知られている。
【００８３】
平板形状の粒子のアスペクト比は、特公平５－１６０１５号公報に定義されている方法で求めることができる。アスペクト比は、粒子の厚さに対する直径の比で示される。ここで直径とは、アルミナ水和物を顕微鏡または電子顕微鏡で観察したときの粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径を示すものとする。縦横比はアスペクト比と同じように観察して平板面の最小値を示す直径と最大値を示す直径の比で表わされる。また、毛状束形状の場合には、アスペクト比を求める方法は、毛状束を形成する個々の針状のアルミナ水和物粒子を円柱として、上下の円の直径と長さをそれぞれ求めて、その比をとって求めることができる。最も好ましいアルミナ水和物の形状は、平板状では平均アスペクト比が３～１０の範囲で、毛状束では平均アスペクト比が３～１０の範囲が好ましい。平均アスペクト比が上記範囲内であれば、微粒子凝集物を形成したときに粒子間に隙間が形成され易いため、多孔質構造を容易に形成することができる。
【００８４】
本発明の液体組成物中における上記したようなカチオン性微粒子の含有量としては、使用する物質の種類により、最適な範囲を適宜決定すればよいが、質量基準で０．１～４０％の範囲が本発明の目的を達成するうえで好適な範囲であり、より好ましくは１～３０％、更には３～１５％の範囲が好適である。このような範囲内では、紙種に因らず優れた発色の画像を安定に得ることができ、また液体組成物の保存安定性や吐出安定性にも特に優れている。
【００８５】
（酸）
先に述べたように、本発明の液体組成物は、酸を含み、ｐＨが２～７に調整されたもので

あることが好ましいが、この第２の成分である酸は、カチオン性微粒子表面をイオン化し、表面電位を高めることにより、液中での微粒子の分散安定性を向上させると共に、インク中のアニオン性化合物（アニオン性色材）の吸着性向上や、液体組成物の粘度調整の役割を果たす。本発明に好適に用いられる酸は、使用するカチオン性微粒子と組み合わせて、所望のｐＨやゼータ電位、或いは微粒子分散性等の物性が得られるものであれば特に限定はなく、下記に挙げる無機酸や有機酸等から自由に選択して使用することができる。

【００８６】

具体的には、無機酸としては、例えば、塩酸、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、燐酸、硼酸、炭酸等が挙げられ、有機酸としては、例えば、下記に挙げるようなカルボン酸やスルホン酸、アミノ酸等が挙げられる。

【００８７】

カルボン酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、フルオロ酢酸、トリメチル酢酸、メトキシ酢酸、メルカプト酢酸、グリコール酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、シクロヘキサンカルボン酸、フェニル酢酸、安息香酸、ｏ－トルイル酸、ｍ－トルイル酸、ｐ－トルイル酸、ｏ－クロロ安息香酸、ｍ－クロロ安息香酸、ｐ－クロロ安息香酸、ｏ－ブロモ安息香酸、ｍ－ブロモ安息香酸、ｐ－ブロモ安息香酸、ｏ－ニトロ安息香酸、ｍ－ニトロ安息香酸、ｐ－ニトロ安息香酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、酒石酸、マレイン酸、フマル酸、クエン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、サリチル酸、ｐ－ヒドロキシ安息香酸、アントラニル酸、ｍ－アミノ安息香酸、ｐ－アミノ安息香酸、ｏ－メトキシ安息香酸、ｍ－メトキシ安息香酸、ｐ－メトキシ安息香酸等が挙げられる。

【００８８】

また、スルホン酸としては、例えば、ベンゼンスルホン酸、メチルベンゼンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、２，４，６－トリメチルベンゼンスルホン酸、２，４－ジメチルベンゼンスルホン酸、５－スルホサリチル酸、１－スルホナフタレン、２－スルホナフタレン、ヘキサンスルホン酸、オクタンスルホン酸、ドデカンスルホン酸等が挙げられる。

【００８９】

また、アミノ酸としては、グリシン、アラニン、バリン、α－アミノ酪酸、γ－アミノ酪酸、β－アラニン、タウリン、セリン、ε－アミノ－ｎ－カプロン酸、ロイシン、ノルロイシン、フェニルアラニン等が挙げられる。

【００９０】

そして、本発明の液体組成物においては、これらを一種または二種以上混合して使用することができる。これらの中でも、酸の水中での一次解離定数ｐｋａが５以下のものは、カチオン性微粒子の分散安定性やアニオン性化合物の吸着性に特に優れるため、好適に用いることができる。具体的には、塩酸、硝酸、硫酸、燐酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸、乳酸、クエン酸、マレイン酸、マロン酸等が挙げられる。

【００９１】

本発明の液体組成物では、液体組成物中におけるカチオン性微粒子（Ａ）と酸（Ｂ）の混合比率を、質量基準でＡ：Ｂ＝２００：１～５：１、より好ましくは１５０：１～８：１の範囲となるようにすることが、カチオン性微粒子の分散安定性の向上及びアニオン性化合物の微粒子表面への吸着性の向上を図るうえで好ましい。

【００９２】

（他の構成成分）

次に、カチオン性の液体組成物を構成するその他の成分について具体的に説明する。本発明のカチオン性の液体組成物は、上記したカチオン性微粒子を必須の成分とし、好ましくは上記したような酸を含み、その他に、通常は液媒体として水を含むが、更に水溶性有機溶剤及び保湿剤等のその他の添加剤を含んでいてもよい。

【００９３】
この際に使用する水溶性有機溶剤としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、１，２，６－ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、１，５－ペンタンジオール等のアルキレングリコール類、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、エタノール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の１価アルコール類の他、グリセリン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、１，３－ジメチル－イミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルサルホキサイド等が挙げられる。保湿剤としては、尿素、チオ尿素、エチレン尿素、アルキル尿素、アルキルチオ尿素、ジアルキル尿素及びジアルキルチオ尿素等の含窒素化合物、グルシトール、マンニトール、イノシトール等の糖類が挙げられる。上記水溶性有機溶剤及び保湿剤の含有量については特に制限はないが、例えば、液体組成物全質量の５～６０％、更には５～４０％が好適な範囲である。

【００９４】
また、本発明の液体組成物には、更にこの他、必要に応じて、粘度調整剤、ｐＨ調整剤、防腐剤、各種界面活性剤、酸化防止剤及び蒸発促進剤、水溶性カチオン性化合物やバインダー樹脂等の添加剤を適宜に配合しても構わない。界面活性剤の選択は、液体組成物の被記録媒体への浸透性を調整するうえで特に重要である。

【００９５】
界面活性剤としては１級、２級及び３級アミン塩型の化合物、具体的には、ラウリルアミン、ヤシアミン、ステアリルアミン、ロジンアミン等の塩酸塩、酢酸塩等；第４級アンモニウム塩型の化合物、具体的には、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム等；ピリジニウム塩型化合物、具体的には、セチルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムブロマイド等；イミダゾリン型カチオン性化合物、具体的には、２－ヘプタデセニル－ヒドロキシエチルイミダゾリン等；高級アルキルアミンのエチレンオキシド付加物、具体的には、ジヒドロキシエチルステアリルアミン等の陽イオン性界面活性剤や、あるｐＨ領域においてカチオン性を示す様な両性界面活性剤も用いることができる。具体的には、例えば、アミノ酸型両性界面活性剤；Ｒ－ＮＨ－CH_2－CH_2－ＣＯＯＨ型の化合物；ベタイン型の化合物、具体的には、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタイン等のカルボン酸塩型両性界面活性剤の他、硫酸エステル型、スルホン酸型、燐酸エステル型等の両性界面活性剤等が挙げられる。また、非イオン性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類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、アセチレンアルコール類、アセチレングリコール類等の非イオン性界面活性剤が挙げられ、本発明においては、これらから１種または２種以上を適宜に選択して使用することができる。

【００９６】
上記した中でも、特にアセチレンアルコール類やアセチレングリコール類が、普通紙への浸透性、泡高性に優れた効果を発揮するために好適に用いることができる。その使用量は用いる界面活性剤により異なるが、液体組成物全量に対して、０．０５～５質量％が十分な浸透性を確保でき望ましい。
尚、水溶性カチオン性化合物は、液体組成物のカチオン性の更なる付与等を目的に、本発明の作用効果を阻害しない範囲において自由に選択し、添加できる。

【００９７】
バインダー樹脂は、カチオン性微粒子の更なる耐擦過性の向上等の目的で、被記録媒体の

質感や液体組成物の保存安定性や吐出安定性を損ねない範囲において併用することができ、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、カゼイン、でんぷん、カルボキシメチルセルロース等の水溶性ポリマーやポリアクリル酸、ポリウレタン、ポリ酢酸ビニル等やその共重合体のエマルジョン、ＳＢＲ、ＮＢＲ等のラテックス等から自由に選択し、使用することができる。

【００９８】

（液体組成物の表面張力）

本発明の液体組成物は、無色或いは白色であることがより好ましいが、被記録媒体の色に合わせて調色してもよい。更に、以上のような液体組成物の各種物性の好適な範囲としては、２５℃における表面張力を１０～６０ｍＮ／ｍ（ｄｙｎ／ｃｍ）、より好ましくは１０～４０ｍＮ／ｍ（ｄｙｎ／ｃｍ）とし、２５℃における粘度を１～３０ｍＰａ・ｓ（ｃＰ）としたものである。

【００９９】

［アニオン性液体組成物］

本発明にかかるアニオン性の液体組成物は、アニオン性基を表面に有する微粒子を必須の構成成分とし、該微粒子が安定に分散していることを特徴とするが、更には塩基を含み、ｐＨが７～１２に調整されているものや、ゼータ電位が－５～－９０ｍＶであるものが好ましい。

【０１００】

（ｐＨ及びゼータ電位について）

本発明者らが鋭意検討した結果、液体組成物のゼータ電位が－５～－９０ｍＶの範囲にあるものは、インク中のカチオン性化合物（カチオン性色材）がアニオン性微粒子の表面に特に効率よく吸着し、被記録媒体上において特に優れた発色特性を呈することを見出した。その理由は定かではないが、おそらく先に説明したカチオン性液体組成物の場合と同様に、微粒子のアニオン性が適度であるために、インク中のカチオン性化合物の急速な凝集が起こらずに、微粒子表面に薄く均一に吸着することで色材が巨大なレーキを形成せず、色材本来の発色特性がよりよく発現されるものと考えられる。更に、本発明にかかるアニオン性の液体組成物においては、カチオン性化合物を微粒子表面に吸着した後に分散不安定となり、被記録媒体上で溶媒成分が浸透する際の濃度変化で微粒子同士が凝集して表面近傍に残り易くなるものと考えられる。

【０１０１】

この結果、以下に挙げる、優れた効果が得られるものと考えられる。即ち、インクジェット用コート紙並みの優れた発色特性と、シャドウ部やベタ部等のインク付与量が多い画像領域において、白モヤや色ムラが少なく、色の均一性に優れた画像が得られる。

また、コート紙と比べて極めて効率よく微粒子表面にカチオン性化合物が吸着し、発色するために、アニオン性微粒子の付与量も少なくでき、とりわけ普通紙に印字した場合には、紙の風合いが保たれ、印字部の耐擦過性もよくなる。より好ましいゼータ電位は－１０～－８５ｍＶであり、この範囲にある液体組成物では、ベタ印字した際にドット間の境界が目立ち難くなるために、ヘッドスキャンによるスジムラのより少ない良好な画像が得られる。更には、ゼータ電位が－１５～－６５ｍＶの範囲にあるアニオン性微粒子を含む液体組成物を使用すると、紙種に因らず、極めて優れた発色性を有する画像を得ることが可能となる。

【０１０２】

本発明のアニオン性の液体組成物のｐＨは、保存安定性とカチオン性化合物の吸着性の観点から、２５℃付近で７～１２の範囲であることが好ましい。このｐＨ範囲内においては、カチオン性のインクと混合した際に、カチオン性化合物の安定性を著しく低下させることがないため、カチオン性化合物同士の強い凝集を引き起こすことがなく、記録画像の彩度が下がったり、くすんだ画像となることを有効に防止することができる。また、上記のような範囲内にあれば、アニオン性微粒子の分散性も良好であるため、液体組成物の保存安定性や記録ヘッドからの吐出安定性を良好に維持することができる。更には、インクと

混合した際に、カチオン性物質がアニオン性微粒子表面に十分に吸着され、被記録媒体の内部への色材の過度の浸透を抑えるため、優れた発色性のインクジェット記録物を得られる。より好ましい液体組成物のｐＨの範囲は、８～１１であり、ｐＨがこの範囲内であれば、長期保存による記録ヘッドの腐食を極めて有効に防止できると共に、印字部の耐擦過性もより一層向上する。

【０１０３】

（アニオン性微粒子）

次に、本発明にかかるアニオン性の液体組成物を構成する成分について述べる。第１の成分として挙げられるアニオン性の微粒子は、上記した作用効果を達成するために、液体組成物中に分散された状態において粒子自体の表面がアニオン性を呈するものであることが好ましい。表面をアニオン性とすることによってカチオン性のインクと混合した際に、カチオン性の色材を粒子表面に吸着でき、色材が被記録媒体内部へ過度に浸透することが抑えられるので、十分な画像濃度のインクジェット記録物を得ることができる。これに対し、微粒子表面がアニオン性でなく、且つ液体組成物の中で、水溶性のアニオン性化合物と別々に存在している場合には、アニオン性化合物を中心に色材が凝集を起こし、色材自体の発色特性を損なうために、インクジェット用コート紙並みの発色性を達成することが困難となる。そのため本発明にかかる液体組成物で用いる微粒子は、表面がアニオン性に帯電していることが必要であるが、本質的にアニオン性である微粒子は勿論のこと、本来は静電的にカチオン性或いは中性の微粒子であっても、処理によって表面がアニオン化された微粒子であれば用いることができる。

【０１０４】

本発明で好適に用いられるアニオン性微粒子は、被記録媒体上で形成されるこれらの微粒子による凝集物に細孔が形成されるものであれば本発明の目的を達成するに十分であるために、特に微粒子の材料種に限定はない。一例として具体例を挙げるとすれば、例えば、アニオン化した、シリカ、チタニア、ジルコニア、ボリア、シリカボリア、セリア、マグネシア、シリカマグネシア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛等やこれらの複合微粒子や有機微粒子、無機有機複合微粒子等が挙げられる。そして、本発明の液体組成物においては、これらを一種または二種以上混合して使用することができる。

【０１０５】

また、本発明で使用するアニオン性微粒子は、先に説明したカチオン性微粒子の場合と同様に、印字後のインクの発色性、色の均一性及び保存安定性の観点から、動的光散乱方式により測定される平均粒子直径が０．００５～１μｍの範囲のものが好適である。より好ましくは平均粒子直径が０．０１～０．８μｍの範囲内のものであり、このような微粒子を用いれば、被記録媒体に印字した後の耐擦過性や質感が特に好ましいものとなる。更に好ましくは平均粒子直径が０．０３～０．３μｍの範囲内のものであり、このような微粒子は、被記録媒体上で形成される微粒子凝集物の細孔が、目的とする細孔半径領域において効果的に形成し易いため好ましい。

【０１０６】

（アニオン性微粒子の細孔物性・形状）

また、本発明で使用する上記したようなアニオン性微粒子は、被記録媒体上で形成される微粒子凝集物の細孔を効率的に形成すると同時に、微粒子自体の表面に色材を効率よく吸着させる観点から、前記した窒素吸着脱離法における微粒子の極大細孔半径が２～１２ｎｍで、全細孔容積が０．３ｍｌ／ｇ以上であるものが好ましい。より好ましくは微粒子の極大細孔半径が３～１０ｎｍで、全細孔容積が０．３ｍｌ／ｇ以上であるものが被記録媒体上で形成される微粒子凝集物の細孔が、目的とする細孔半径領域において効果的に形成され易いため好ましい。

【０１０７】

本発明で使用する微粒子のＢＥＴ比表面積は７０～３００m^2／ｇの範囲内であると、微粒子表面への色材の吸着点が十分存在することによって単分子状態で色材をより効果的に被記録媒体の表面近傍に残し易くなり、発色性の向上に寄与する。

【０１０８】
また、本発明で使用する微粒子の形状は、微粒子をイオン交換水に分散させてコロジオン膜上に滴下して測定用試料を作製し、透過型電子顕微鏡で観察して求めることができる。本発明においては被記録媒体上で微粒子凝集物を形成させる際に凝集物内に細孔を形成させる点で、微粒子形状が針状や平板形状、若しくは球状の１次粒子がある方向性を持って繋がった二次粒子を形成している棒状やネックレス状等の非球形状のものを好適に用いることができる。本発明者らの知見によれば、平板状の形状の方が針状よりも水への分散性がよく、微粒子凝集物を形成した場合に微粒子の配向がランダムになるために細孔容積が大きくなるのでより好ましい。

【０１０９】
上記したようなアニオン性微粒子の液体組成物中の含有量としては、使用する物質の種類により、最適な範囲を適宜に決定すればよいが、質量基準で０．１～４０質量％の範囲とすることが本発明の目的を達成する上で好適な範囲であり、より好ましくは１～３０質量％、更には３～１５質量％の範囲が好適である。このような範囲内では、紙種に因らず、優れた発色の画像を安定に得ることができ、また液体組成物の保存安定性や吐出安定性にも特に優れている。

【０１１０】
（塩基）
先に述べたように、本発明にかかるアニオン性の液体組成物は、塩基を含み、ｐＨが７～１２に調整されたものであることが好ましいが、この第２の成分である塩基は、アニオン性微粒子表面をイオン化し、表面電位を高めることにより液中での分散安定性を向上させると共に、インク中のカチオン性化合物（カチオン性色材）の吸着性向上や液体組成物の粘度調整の役割を果たす。本発明に好適に用いられる塩基は、使用するアニオン性微粒子と組み合わせた場合に、所望のｐＨ、ゼータ電位及び微粒子分散性等の物性が得られるものであれば特に限定はなく、下記に挙げるような無機化合物や有機化合物等から自由に選択して、使用することができる。

【０１１１】
具体的には、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、アンモニア、酢酸ナトリウム、酢酸アンモニウム、モルホリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチルモノエタノールアミン、ノルマルブチルモノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、ノルマルブチルジエタノールアミン、ジノルマルブチルエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のアルカノールアミンを用いることができる。これらの中でも特に、塩基の水中での一次解離定数ｐｋｂが５以下の塩基は、アニオン性微粒子の分散安定性やカチオン性化合物（カチオン性色材）の吸着性に特に優れるため、好適に用いられる。

【０１１２】
本発明の液体組成物中でのアニオン性微粒子（Ａ）と塩基（Ｂ）の混合比率は、質量基準でＡ：Ｂ＝２００：１～５：１、より好ましくは１５０：１～８：１の範囲であれば、アニオン性微粒子の分散安定性や、該微粒子表面へのカチオン性化合物の吸着性に優れるため好ましい。

【０１１３】
（他の構成成分）
次に、アニオン性の液体組成物を構成するその他の成分について具体的に説明する。本発明のアニオン性の液体組成物は、上記したアニオン性微粒子を必須の成分とし、好ましくは上記したような塩基を含み、その他に、通常は液媒体として水を含むが、更にカチオン性液体組成物の項で列挙したような水溶性有機溶剤、保湿剤及びその他の添加剤、例えば、粘度調整剤、ｐＨ調整剤、防腐剤、各種界面活性剤、酸化防止剤、蒸発促進剤、水溶性アニオン性化合物やバインダー樹脂等の添加剤を適宜配合してもかまわない。

【０１１４】
界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、アセチレンアルコール類、アセチレングリコール類等の非イオン性界面活性剤が挙げられ、本発明においては、これらから１種または２種以上を適宜に選択して使用することができる。上記した中でも、特にアセチレンアルコール類や、アセチレングリコール類が普通紙への浸透性、泡高性に優れた効果を発揮するために好適に用いることができる。その使用量は用いる界面活性剤により異なるが、液体組成物全量に対して、０．０５～５質量％が十分な浸透性を確保でき望ましい。

【０１１５】
（液体組成物の表面張力）
本発明のアニオン性の液体組成物は、無色或いは白色であるのがより好ましいが、被記録媒体の色に合わせて調色してもよい。更に以上のような液体組成物の各種物性の好適な範囲としては、２５℃における表面張力を１０～６０ｍＮ／ｍ（ｄｙｎ／ｃｍ）、より好ましくは１０～４０ｍＮ／ｍ（ｄｙｎ／ｃｍ）とし、２５℃における粘度を１～３０ｍＰａ・ｓ（ｃＰ）としたものである。

【０１１６】
（液体組成物中の微粒子の分散方法）
前記微粒子を含む本発明の液体組成物の分散処理方法としては、一般に、分散に用いられている方法の中から選択して用いることができる。用いる装置としてはボールミルやサンドミル等の摩砕型の分散機よりも、ホモミキサーや回転羽等の緩やかな攪拌の方が好ましい。ずり応力は、液体組成物の粘度、量或いは容積によって異なるが、０．１～１００．０Ｎ／m^2 の範囲が好ましい。上記範囲以上の強いずり応力を加えると液体組成物のゲル化や、結晶構造の変化等の現象が起こる可能性があり好ましくない。更に０．１～２０．０Ｎ／m^2 の範囲であれば、微粒子自体が有する細孔構造が破壊されて細孔容積が小さくなるのを防止できるのでより好ましい。

【０１１７】
分散時間は分散液の量や容器の大きさ及び分散液の温度等によって異なるが、３０時間以下が微粒子の結晶構造の変化を防止する点から好ましく、更に１０時間以下であれば微粒子の細孔構造を上記範囲内に制御することができる。分散処理中は分散液の温度を冷却または保温等を行って一定範囲に保ってもよい。好ましい温度範囲は、分散処理方法、材料或いは粘度によって異なるが１０～１００℃である。上記範囲下限より低いと分散処理が不十分であったり、微粒子の凝集が発生する。上記範囲上限より高いと液のゲル化や微粒子の結晶構造の変化を起すことがある。

【０１１８】
＜水性インク＞
［アニオン性インク］
次に、前記で説明したカチオン性の液体組成物と組み合わせる本発明のインクセットを構成する水性のアニオン性インクについて説明する。ここでいうインクセットとは、本発明の液体組成物と、アニオン性物質（アニオン性色材）を含有する少なくとも一種類以上のアニオン性インクとの組み合わせをいう。また、このインクセットから本発明の液体組成物を除いた、少なくとも一種類のインクの組み合わせをインクサブセットと呼ぶ。本発明で使用するアニオン性インクは、色材としてアニオン性基を含有する水溶性染料を用いるか、或いは色材として顔料を用いる場合には、アニオン性化合物を併用させたもの（これも本発明ではアニオン性色材という）を用いることが好ましい。本発明で使用される上記のようなアニオン性インクには、更にこれに、水、水溶性有機溶剤及びその他の成分、例えば、粘度調整剤、ｐＨ調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤等が必要に応じて含まれて構成される。以下、これらのインクの各構成成分について説明する。

【０１１９】

（水溶性染料）
本発明で使用するアニオン性基を有する水溶性染料としては、例えば、カラーインデックス（Ｃｏｌｏｒ　Ｉｎｄｅｘ）に記載されている水溶性の酸性染料、直接染料、反応性染料であれば特に限定されない。また、カラーインデックスに記載のないものでも、アニオン性基、例えば、スルホン基、カルボキシル基等を有するものであれば特に限定されない。ここでいう水溶性染料の中には、溶解度のｐＨ依存性があるものも含まれる。

【０１２０】
（顔料）
水性のアニオン性インクの別の形態としては、上記のようなアニオン性基を有する水溶性染料の代わりに、顔料及びアニオン性化合物を用い、水、水溶性有機溶剤及びその他の成分、例えば、粘度調整剤、ｐＨ調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤等を必要に応じて含むインクであってもよい。ここで、アニオン性化合物が顔料の分散剤であってもよいし、顔料の分散剤がアニオン性でない場合に、分散剤とは別のアニオン性化合物を添加したものでもよい。勿論、分散剤がアニオン性化合物である場合でも、更に他のアニオン性化合物を添加したものでもよい。

【０１２１】
本発明で使用することができる顔料には特に限定はないが、例えば、以下に説明する顔料が好適に使用できる。先ず、ブラック顔料インクに使用されるカーボンブラックとしては、ファーネス法やチャネル法で製造されたカーボンブラックで、一次粒径が１５～４０ｍμｍ、ＢＥＴ法による比表面積が５０～３００m^2／ｇ、ＤＢＰ吸油量が、４０～１５０ｍｌ／１００ｇ、揮発分が０．５～１０質量％、ｐＨ値が２～９を有するものが好ましい。

【０１２２】
このようなものとしては、例えば、Ｎｏ．２３００、Ｎｏ．９００、ＭＣＦ８８、Ｎｏ．４０、Ｎｏ．５２、ＭＡ７、ＭＡ８、Ｎｏ．２２００Ｂ（以上、三菱化成製）、ＲＡＶＥＮ　１２５５（コロンビア製）、ＲＥＧＡＬ　４００Ｒ、ＲＥＧＡＬ　６６０Ｒ、ＭＯＧＵＬ　Ｌ（以上、キヤボット製）、Ｃｏｌｏｒ　Ｂｌａｃｋ　ＦＷ１、Ｃｏｌｏｒ　Ｂｌａｃｋ　ＦＷ１８、Ｃｏｌｏｒ　Ｂｌａｃｋ　Ｓ１７０、Ｃｏｌｏｒ　Ｂｌａｃｋ　Ｓ１５０、Ｐｒｉｎｔｅｘ　３５、Ｐｒｉｎｔｅｘ　Ｕ（以上、デグッサ製）等の市販品を使用することができる。また、本発明のために新たに試作されたものでもよい。

【０１２３】
イエローインクに使用される顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　１、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　２、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　３、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　１３、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　１６、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　８３等が挙げられる。

【０１２４】
マゼンタインクとして使用される顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ　５、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ　７、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ　１２、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ　４８（Ｃａ）、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ　４８（Ｍｎ）、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ　５７（Ｃａ）、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ　１１２、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ　１２２等が挙げられる。

【０１２５】
シアンインクとして使用される顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ　１、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ　２、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ　３、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ　１５：３、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ　１６、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ　２２、Ｃ．Ｉ．Ｖａｔ　Ｂｌｕｅ　４、Ｃ．Ｉ．Ｖａｔ　Ｂｌｕｅ　６等が挙げられる。
また、上記いずれの色の色材に関しても、本発明のために新たに製造されたものでも使用可能である。

【０１２６】

（顔料分散剤）
本発明で使用するインクに用いることができる顔料の分散剤としては、アニオン性基の存在によって、顔料を、水若しくは水性媒体に安定に分散させる機能を有する水溶性樹脂であれば、どのようなものでも使用可能である。特に、重量平均分子量が１，０００～３０，０００の範囲のものが好ましい。更に好ましくは、３，０００～１５，０００の範囲である。具体的には、例えば、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、α，β－エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族アルコールエステル等の疎水性単量体、またはアクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸及びフマル酸誘導体から選ばれる二つ以上の単量体からなるブロック共重合体、グラフト共重合体或いはランダム共重合体、またはこれらの塩等が挙げられる。これらの樹脂は、塩基を溶解させた水溶液に可溶なアルカリ可溶型の樹脂である。

【０１２７】
更に、親水性単量体からなるホモポリマーまたはそれらの塩でもよい。また、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等の水溶性樹脂も使用することが可能である。しかし、アルカリ可溶型の樹脂を用いた場合の方が、分散液の低粘度化が可能で、分散も容易であるという利点がある。前記水溶性樹脂は、インク全量に対して０．１～５質量％の範囲で使用されることが好ましい。

【０１２８】
本発明で使用し得る顔料インクは、以上の如き顔料及び水溶性樹脂を水溶性媒体中に分散または溶解して構成される。本発明に用い得る顔料系インクにおいて好適な水性媒体としては、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒であり、水としては種々のイオンを含有する一般の水ではなく、イオン交換水（脱イオン水）を使用するのが好ましい。

【０１２９】
分散剤が、アニオン性高分子ではない場合、上述した顔料を含むインクに更にアニオン性化合物を添加することが好ましい。本発明で好適に使用されるアニオン性化合物としては、顔料分散剤の項で説明したアルカリ可溶性樹脂等の高分子物質の他、下記に挙げるような低分子量のアニオン性界面活性剤を挙げることができる。

【０１３０】
低分子量のアニオン性界面活性剤の具体的なものとしては、例えば、スルホコハク酸ラウリル二ナトリウム、スルホコハク酸ポリオキシエチレンラウロイルエタノールアミドエステル二ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸二ナトリウム、カルボキシル化ポリオキシエチレンラウリルエーテルナトリウム塩、カルボキシル化ポリオキシエチレントリデシルエーテルナトリウム塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、アルキル硫酸トリエタノールアミン等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。以上のようなアニオン性物質の好適な使用量としては、インク全量に対して、０．０５～１０質量％の範囲であり、更に好適には０．０５～５質量％である。

【０１３１】
（自己分散型顔料）
また、アニオン性のインクに用いることのできる顔料としては、分散剤を用いることなしに、水若しくは水性媒体に分散させることのできる自己分散型の顔料も使用できる。自己分散型の顔料は、顔料表面に少なくとも１種のアニオン性親水性基が直接若しくは他の原子団を介して結合されているものである。アニオン性の親水性基としては、例えば、下記に挙げた親水性基の中から選択される少なくとも１種であるもの、更に他の原子団が、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または置換基を有してもよいナフチル基であるものが挙げられる。
－ＣＯＯＭ、－ＳＯ$_3$Ｍ、－ＳＯ$_2$ＮＨ$_2$、－ＰＯ$_3$ＨＭ、－ＰＯ$_3$Ｍ$_2$
（上記式中のＭは、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、または有機アンモニウムを

表わす。）

【０１３２】

このように顔料表面への親水性基の導入によってアニオン性に帯電させた顔料は、イオンの反発によって優れた水分散性を有するため、水性インク中に含有させた場合にも分散剤等を添加しなくても安定した分散状態を維持する。特に顔料がカーボンブラックである場合に好ましい。

【０１３３】

（インク中の添加成分）

また、上記の成分の他に、必要に応じて所望の物性値を持つインクとするために、界面活性剤、消泡剤或いは防腐剤等をインク中に添加することができ、更に市販の水溶性染料等を添加することもできる。

【０１３４】

界面活性剤としては、脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、アセチレンアルコール、アセチレングリコール等の非イオン性界面活性剤があり、これらの１種または２種以上を適宜選択して使用できる。上記した中でも、特にアセチレンアルコール類や、アセチレングリコール類が普通紙への浸透性、泡高性に優れた効果を発揮するために好適に用いることができる。その使用量は、分散剤の添加量により異なるが、インク全量に対して、０．０１～５質量％が望ましい。この際、インクの２５℃における表面張力は１０ｍＮ／ｍ（ｄｙｎ／ｃｍ）以上が好ましく、より好ましくは２０ｍＮ／ｍ以上、さらには３０ｍＮ／ｍ以上となるように、また表面張力が７０ｍＮ／ｍ以下となるように活性剤の添加する量を決定することが好ましい。なぜなら、本発明で使用するインクジェット記録方式においては、ノズル先端の濡れによる印字ヨレ（インク滴の着弾点のズレ）等の発生を有効に抑えることができるからである。

【０１３５】

以上で説明したような顔料系インクの作成方法としては、はじめに、顔料分散用樹脂及び水を少なくとも含有する水溶液に、顔料を添加して攪拌した後、後述の分散手段を用いて分散処理を行い、必要に応じて遠心分離処理を行って、所望の分散液を得る。次に、この分散液に上記に掲げたような成分を更に加えて攪拌して、インクとすればよい。

【０１３６】

また、アルカリ可溶型の樹脂を使用する場合には、樹脂を溶解させるために塩基を添加することが好ましい。この際、樹脂を溶解させるためのアミン或いは塩基の量は、樹脂の酸価から計算によって求められるアミン或いは塩基量の１倍以上を添加することが好ましい。アミン或いは塩基の量は、以下の式によって計算で求められる。

【数１】

$$\text{アミン或いは塩基の量（g）} = \frac{\text{樹脂の酸価}\times\text{アミン或いは塩基の分子量}\times\text{樹脂量(g)}}{5600}$$

【０１３７】

更に顔料を含む水溶液を分散処理する前にプレミキシングを３０分間以上行うと、顔料の分散効率がよくなる。このプレミキシング操作は、顔料表面の濡れ性を改善し、顔料表面への分散剤の吸着を促進するものである。

【０１３８】

アルカリ可溶型樹脂を使用した場合の分散液に添加される塩基類としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミンメチルプロパノール、アンモニア等の有機アミン或いは水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩基を用いることが好ましい。

【０１３９】
一方、顔料インクの調製に使用する分散機は、一般に使用される分散機ならいかなるものでもよいが、例えば、ボールミル、サンドミル等が挙げられる。その中でも、高速型のサンドミルが好ましく、例えば、スーパーミル、サンドグラインダー、ビーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノールミル、パールミル、コボルミル（いずれも商品名）等が挙げられる。
【０１４０】
尚、本発明で使用するインクは、上記成分の他に必要に応じて、水溶性有機溶剤、界面活性剤、ｐＨ調製剤、防錆剤、防カビ剤、酸化防止剤、蒸発促進剤、キレート化剤及び水溶性ポリマー等の添加剤を添加してもよい。
【０１４１】
本発明で用いることのできる上記色材を溶解または分散する液媒体は、水と水溶性有機溶剤との混合物であることが好ましい。具体的な水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール等の炭素数１～４のアルキルアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジアキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングコリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、１，２，６－ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が２～６個の炭素原子を含むアルキレングリコール類、グリセリン、エチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、スルホラン、ジメチルサルフォオキサイド、２－ピロリドン、ε－カプロラクタム等の環状アミド化合物及びスクシンイミド等のイミド化合物等が挙げられる。
【０１４２】
上記水溶性有機溶剤の含有量は、一般には、インクの全質量に対して質量％で１～４０％が好ましく、より好ましくは３～３０％の範囲である。また、インク中の水の含有量は３０～９５質量％の範囲とした場合、色材の溶解性等も良好であり、インクの粘度が高くなることを抑えることができ、且つ固着特性を十分に満足させることができる。
【０１４３】
本発明で使用するアニオン性インクは、一般の水性筆記用具としても使用できるが、熱エネルギーによるインクの発泡現象によりインクを吐出させるタイプのインクジェット記録方法に適用する場合に特に好適であり、吐出が極めて安定となり、サテライトドットの発生等が生じないという特徴がある。但し、この場合には、熱的な物性値（例えば、比熱、熱膨張係数、熱伝導率）を調整する場合もある。
【０１４４】
［カチオン性インク］
次に、先に説明したアニオン性の液体組成物と組み合わせて本発明のインクセットを構成する水性のカチオン性インクについて説明する。ここでいうインクセットとは、本発明の液体組成物とカチオン性物質（カチオン性色材）を含有する少なくとも一種類以上のインクとの組み合わせをいう。また、このインクセットから本発明の液体組成物を除いた、少なくとも一種類以上のインクの組み合わせをインクサブセットと呼ぶ。本発明で使用するカチオン性インクは、色材として、カチオン性基を含有する水溶性染料を用いるか、または色材として顔料を用いる場合には、カチオン性化合物を併用させること（本発明ではこの併用もカチオン性色材という）が好ましい。本発明で使用される上記のようなインクには、更にこれに、水、水溶性有機溶剤及びその他の成分、例えば、粘度調整剤、ｐＨ調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤等が必要に応じて含まれて構成される。以下、これらのインクの各構成成分について説明する。

【０１４５】
（水溶性染料）
本発明で使用するカチオン性基を有する水溶性染料としては、例えば、カラーインデックス（Ｃｏｌｏｒ　Ｉｎｄｅｘ）に記載されている水溶性の染料であれば特に限定はない。また、カラーインデックスに記載のないものでも、カチオン性基を有するものであれば特に限定はない。尚、ここでいう水溶性染料の中には、溶解度のｐＨ依存性があるものも含まれる。
【０１４６】
（顔料）
本発明で使用するインクの別の形態としては、上記したカチオン性基を有する水溶性染料の代わりに、顔料及びカチオン性化合物を用い、水、水溶性有機溶剤及びその他の成分、例えば、粘度調整剤、ｐＨ調整剤、防腐剤、界面活性剤或いは酸化防止剤等を必要に応じて含むインクであってもよい。ここで、カチオン性化合物が顔料の分散剤であってもよいし、顔料の分散剤がカチオン性でない場合に、分散剤とは別のカチオン性化合物を添加したものでもよい。勿論、分散剤がカチオン性化合物である場合でも、更に他のカチオン性化合物を添加してもよい。本発明で使用することができる顔料としては特に限定はなく、アニオン性インクの項で述べた顔料を好適に用いることができる。
【０１４７】
（顔料分散剤）
本発明で使用するインク中の顔料の分散剤は、カチオン性基の存在によって顔料を水、若しくは水性媒体に安定に分散させる機能を有する水溶性樹脂ならどんなものでも使用可能である。具体例としては、ビニルモノマーの重合によって得られるものであって、得られる重合体の少なくとも一部がカチオン性を有するものであればよい。カチオン性の部分を構成するためのカチオン性モノマーとしては、下記の如き第３級アミンモノマーの塩及びこれらの４級化された化合物が挙げられる。
【０１４８】
Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチルメタクリレート
［CH_2＝Ｃ（CH_3）－ＣＯＯ－C_2H_4Ｎ（CH_3）$_2$］、
Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチルアクリレート
［CH_2＝ＣＨ－ＣＯＯ－C_2H_4Ｎ（CH_3）$_2$］、
Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルメタクリレート
［CH_2＝Ｃ（CH_3）－ＣＯＯ－C_3H_6Ｎ（CH_3）$_2$］、
Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルアクリレート
［CH_2＝ＣＨ－ＣＯＯ－C_3H_6Ｎ（CH_3）$_2$］、
Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド
［CH_2＝ＣＨ－ＣＯＮ（CH_3）$_2$］、
Ｎ，Ｎ－ジメチルメタクリルアミド
［CH_2＝Ｃ（CH_3）－ＣＯＮ（CH_3）$_2$］、
Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチルアクリルアミド
［CH_2＝ＣＨ－ＣＯＮＨC_2H_4Ｎ（CH_3）$_2$］、
Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチルメタクリルアミド
［CH_2＝Ｃ（CH_3）－ＣＯＮＨC_2H_4Ｎ（CH_3）$_2$］、
Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルアクリルアミド
［CH_2＝ＣＨ－ＣＯＮＨ－C_3H_6Ｎ（CH_3）$_2$］、
Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド
［CH_2＝Ｃ（CH_3）－ＣＯＮＨ－C_3H_6Ｎ（CH_3）$_2$］
等が挙げられる。
【０１４９】
第３級アミンの場合において、塩を形成するための化合物としては、塩酸、硫酸及び酢酸等が挙げられ、４級化に用いられる化合物としては、塩化メチル、ジメチル硫酸、ベンジ

ルクロライド、エピクロロヒドリン等が挙げられる。これらの中でも、塩化メチルやジメチル硫酸等が本発明で使用する分散剤を調製するうえで好ましい。以上のような第３級アミンの塩或いは第４級アンモニウム化合物は水中ではカチオンとして振る舞い、中和された条件では酸性が安定溶解領域である。これらモノマーの共重合体中での含有率は２０～６０質量％の範囲が好ましい。

【０１５０】

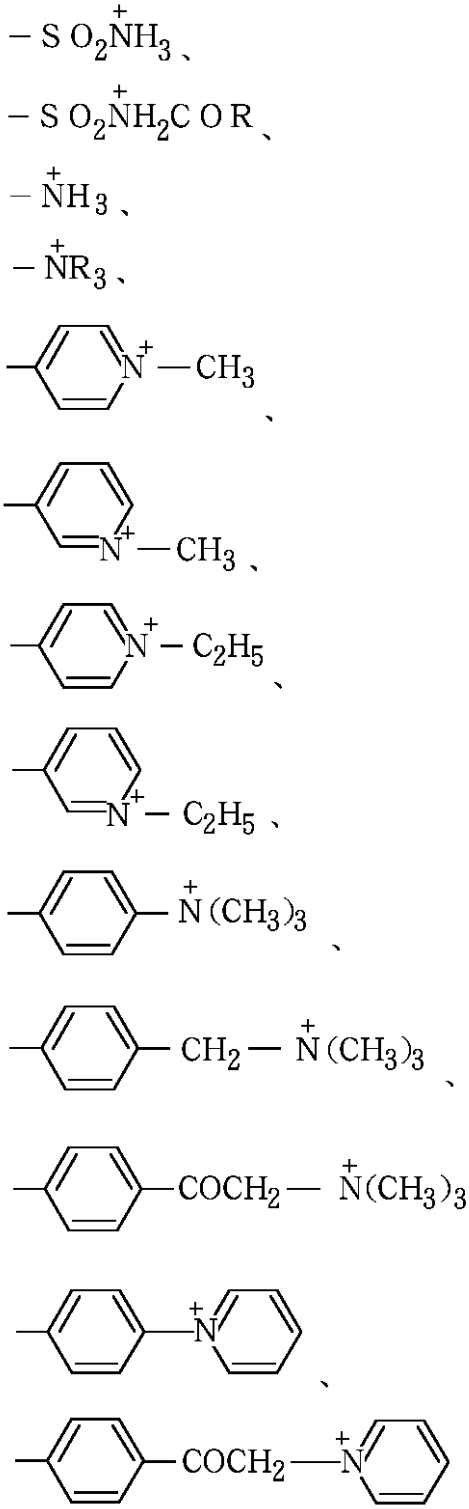
上記高分子分散剤の構成に用いられるその他のモノマーとしては、例えば、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、長鎖のエチレンオキシド鎖を側鎖に有するアクリル酸エステル等のヒドロキシ基を有するアクリル酸エステル、スチレン系モノマー等の疎水性モノマー類及びｐＨ７近傍の水に溶解可能な水溶性モノマーとして、アクリルアミド類、ビニルエーテル類、ビニルピロリドン類、ビニルピリジン類、ビニルオキサゾリン類が挙げられる。疎水性モノマーとしては、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、（メタ）アクリル酸のアルキルエステル、アクリロニトリル等の疎水性モノマーが用いられる。共重合によって得られる高分子分散剤中において水溶性モノマーは、共重合体を水溶液中で安定に存在させるために１５～３５質量％の範囲で用い、且つ疎水性モノマーは、共重合体の顔料に対する分散効果を高めるために２０～４０質量％の範囲で用いることが好ましい。

【０１５１】

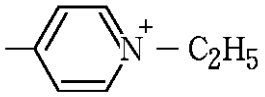
（自己分散型顔料）

カチオン性に帯電した顔料の場合、直接若しくは他の原子団を介して結合した親水性基が、例えば、下記に挙げる第４級アンモニウム基から選ばれる少なくとも１つを結合したものが挙げられる。しかし、本発明はこれらに限定されるものではない。

【０１５２】



【０１５３】
上記式中、Ｒは炭素原子数１～１２の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基、置換若しくは未置換のフェニル基、または置換若しくは未置換のナフチル基を表す。尚、上記のカチオン性基には、カウンターイオンとして、例えば、ＮＯ３－やＣＨ３ＣＯＯ－が存在する。
【０１５４】
上記したような親水性基が結合されてカチオン性に帯電している自己分散型顔料を製造する方法としては、例えば、下記に示す構造のＮ－エチルピリジル基を結合させる方法を例にとって説明すると、顔料を３－アミノ－Ｎ－エチルピリジニウムブロマイドで処理する方法が挙げられる。



【０１５５】
このように顔料表面への親水性基の導入によってカチオン性に帯電させた顔料は、イオンの反発によって優れた水分散性を有するため、水性インク中に含有させた場合にも分散剤等を添加しなくても安定した分散状態を維持する。特に上記顔料がカーボンブラックである場合が好ましい。

【０１５６】
（インク中の添加成分）
また、上記の成分の他に、必要に応じて所望の物性値を持つインクとするために、界面活性剤、消泡剤或いは防腐剤等をインク中に添加することができ、更に市販の水溶性染料等を添加することもできる。

【０１５７】
界面活性剤としては、１級、２級及び３級アミン塩型の化合物、具体的には、ラウリルアミン、ヤシアミン、ステアリルアミン、ロジンアミン等の塩酸塩、酢酸塩等；第４級アンモニウム塩型の化合物、具体的には、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム等；ピリジニウム塩型化合物、具体的には、セチルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムブロマイド等；イミダゾリン型カチオン性化合物、具体的には、２－ヘプタデセニル－ヒドロキシエチルイミダゾリン等；高級アルキルアミンのエチレンオキシド付加物、具体的には、ジヒドロキシエチルステアリルアミン等の陽イオン性界面活性剤や、あるｐＨ領域においてカチオン性を示す様な両性界面活性剤も用いることができる。具体的には、例えば、アミノ酸型両性界面活性剤；Ｒ－ＮＨ－ＣＨ$_2$－ＣＨ$_2$－ＣＯＯＨ型の化合物；ベタイン型の化合物、具体的には、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタイン等のカルボン酸塩型両性界面活性剤の他、硫酸エステル型、スルホン酸型、燐酸エステル型等の両性界面活性剤等が挙げられる。また、非イオン性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類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、アセチレンアルコール類、アセチレングリコール類等の非イオン性界面活性剤が挙げられ、本発明においては、これらから１種または２種以上を適宜に選択して使用することができる。上記した中でも、特にアセチレンアルコール類や、アセチレングリコール類が普通紙への浸透性、泡高性に優れた効果を発揮するために好適に用いることができる。その使用量は用いる界面活性剤により異なるが、インク全量に対して、０．０５～５質量％が十分な浸透性を確保でき望ましい。

【０１５８】
（インクの表面張力）
更に本発明で使用するカチオン性インクは普通紙等に記録した場合の印字記録物のインクの浸透性と同時に、インクジェット用ヘッドに対するマッチングを良好にする面から、インク自体の物性として２５℃における表面張力が１０ｍＮ／ｍ以上が好ましく、より好ましくは２０ｍＮ／ｍ以上で、７０ｍＮ／ｍ以下が好ましく、さらには３０～６８ｍＮ／ｍの範囲が好ましく、粘度が１５ｃＰ以下、好ましくは１０ｍＰａ・ｓ（ｃＰ）以下、より好ましくは５ｍＰａ・ｓ（ｃＰ）以下に調整されることが望ましい。

【０１５９】
＜被記録媒体に着色部を形成する方法＞
次に、本発明の被記録媒体に着色部を形成する方法について説明する。本発明の被記録媒体に着色部を形成する方法は、（ｉ）色材を含む、アニオン性若しくはカチオン性の水性インクを被記録媒体に付与する工程及び（ｉｉ）該インクとは逆の極性に表面が帯電して

いる微粒子が分散状態で含まれている液体組成物を被記録媒体に付与する工程とを有し、上記被記録媒体の表面において、水性インクと液体組成物とが互いに液体状態で接するように付与することを特徴とする。以下、上述したように構成されている液体組成物及び水性インクを被記録媒体上に付与する方法について説明する。

【０１６０】

本発明の被記録媒体に着色部を形成する方法は、上記で説明したような液体組成物を被記録媒体上に付与する工程（ｉｉ）と、色材を含む、アニオン性若しくはカチオン性の水性インクを被記録媒体に付与する工程（ｉ）を含むが、その際に、被記録媒体の着色部形成領域、または着色部形成領域とその近傍に液体組成物を付与して、水性インクと液体組成物とが互いに液体状態で接するように付与する。ここでいう着色部形成領域とは、インクのドットが付着する領域のことであり、着色部形成領域の近傍とは、インクのドットが付着する領域の外側の１～５ドット程度離れた領域のことを指す。

【０１６１】

本発明の被記録媒体に着色部を形成する方法では、前記した本発明の液体組成物と水性インクとが被記録媒体上で互いに液体状態で接するようになれば、これらをいずれの方法で付与させてもよい。従って、液体組成物とインクのいずれを先に被記録媒体上に付与するかは問題ではない。例えば、工程（ｉｉ）を行なった後に工程（ｉ）を行なってもよいし、工程（ｉ）を行なった後に工程（ｉｉ）を行なってもよい。また、工程（ｉ）を行なった後に、工程（ｉｉ）を行ない、その後に再び工程（ｉ）を行なうことも好ましい。また、液体組成物を被記録媒体に先に付与させた場合に、液体組成物を被記録媒体に付与してから、インクを被記録媒体上に付与させるまでの時間については特に制限されるものではないが、互いに液体状態で接するようにするためには、ほぼ同時或いは数秒以内にインクを被記録媒体上に付与させることが好ましい。

【０１６２】

（被記録媒体）

上記した本発明の被記録媒体に着色部を形成する方法に使用される被記録媒体としては、特に限定されるものではなく、従来から使用されている、コピー用紙、ボンド紙等のいわゆる普通紙が好適に使用される。勿論、インクジェット記録用に特別に作製されたコート紙やＯＨＰ用透明フィルムも好適に使用される。更に一般の上質紙や光沢紙にも好適に使用することができる。

【０１６３】

（液体組成物の付与方法）

本発明の液体組成物を被記録媒体上に付与せしめる方法としては、例えば、スプレーやローラー等によって被記録媒体の全面に付与せしめる方法も考えられるが、更に好ましくは、インクを付与する着色部形成領域或いは着色部形成領域とその着色部形成領域の近傍にのみに、選択的且つ均一に液体組成物を付与せしめることのできるインクジェット方式により行うのが好ましい。また、この際には、種々のインクジェット記録方式を用いることができるが、特に好ましいのは、熱エネルギーによって発生した気泡を用いて液滴を吐出する方式である。

【０１６４】

＜インクジェット記録装置＞

次いで、本発明のインクジェット記録装置について説明する。本発明のインクジェット記録装置は、色材を含む、アニオン性若しくはカチオン性の水性インクを収容したインク収容部と、該インクを吐出させるインクジェットヘッドを備えた第１の記録ユニットと、前記本発明の液体組成物、好ましくは上記水性インクとは逆の極性に表面が帯電している微粒子が分散状態で含まれている液体組成物を収容した液体組成物収容部と、該液体組成物を吐出させるインクジェットヘッドを備えた第２の記録ユニットとを備えていることを特徴とする。

【０１６５】

以下、これらについて説明する。図１は本発明を適用したインクジェットプリント装置の

概略構成の一例を示す模式的斜視図である。図１において、１はインクを吐出してプリントを行うためのプリントヘッドを構成するカートリッジであり、２は液体組成物を吐出するための液体組成物吐出ヘッドを構成するカートリッジである。図示の例では、異なる色のインクを用いる４個のプリント用カートリッジ１と１個の液体組成物吐出用カートリッジ２が使用されている。

【０１６６】

プリント用の各カートリッジ１は、その上部にインクタンク部、下部にインク吐出部（プリント部）を設けた構造をしている。液体組成物用のカートリッジ２は、その上部に液体組成物タンク部、下部に液体組成物吐出部を設けた構造をしている。更に、これらカートリッジ１、２には、駆動信号等を受信するためのコネクタが設けられている。３はキャリッジである。

【０１６７】

キャリッジ３上には、それぞれ異なる色のインクでプリントするための４個のプリント用ヘッドカートリッジ（プリントヘッド）１と１個の液体組成物吐出用ヘッドカートリッジ（液体組成物吐出ヘッド）２が位置決め搭載されている。また、該キャリッジ３には各プリントヘッド１及び液体組成物吐出ヘッド２を駆動するための信号等を伝達するためのコネクタホルダーが設けられており、該コネクタホルダーを介して各ヘッドカートリッジ１、２に電気的に接続されている。

【０１６８】

各プリントヘッド１は、それぞれ異なった色のインク、例えば、イエロー（Ｙ）、マゼンタ（Ｍ）、シアン（Ｃ）、ブラック（Ｂ）のインクを収納している。本図では、図示左から、イエロー、マゼンタ、シアン，ブラックの各インクのプリント用ヘッドカートリッジ（プリントヘッド）１Ｙ、１Ｍ、１Ｃ、１Ｂが搭載され、そして右端には前記液体組成物を収納した液体組成物吐出ヘッドカートリッジ（液体組成物吐出ヘッド）２が搭載されている。

【０１６９】

図１において、４はキャリッジ３の主走査方向に延在し該キャリッジを摺動自在に支持する走査レール、５はキャリッジ３を往復動させるための駆動力を伝達する駆動ベルトである。また、６及び７、８及び９は、それぞれ、プリントヘッドによるプリント位置の前後に配置されて被記録媒体１０の挟持搬送を行うための搬送ローラ対である。紙等の被記録媒体１０は、プリント位置の部分で、プリント面を平坦に規制するためのプラテン（不図示）に圧接状態で案内支持されている。この時、キャリッジ３に搭載された各ヘッドカートリッジ（ヘッド）１、２の吐出口形成面は、該キャリッジ３から下方へ突出して被記録媒体搬送用ローラ７、９間に位置し、プラテン（不図示）の案内面に圧接された被記録媒体１０に平行に対向するようになっている。

【０１７０】

本図のインクジェットプリント装置のプリント領域を外れた左側に設定されたホームポジションの近傍には、回復ユニット１１が配設されている。回復ユニット１１には、４個のプリントヘッド（ヘッドカートリッジ）１Ｙ、１Ｍ、１Ｃ、１Ｂに対応する４個のキャップ１２と１個の液体組成物吐出ヘッド（ヘッドカートリッジ）２に対応する１個のキャップ１３が上下方向に昇降可能に設けられている。

【０１７１】

そして、キャリッジ３がホームポジションにあるときには、各ヘッド１、２の吐出口形成面に対して対応するキャップ１２、１３とが圧接接合されることにより各ヘッド１、２の吐出口が密封（キャッピング）される。キャッピングすることにより、吐出口内のインク溶剤の蒸発によるインクの増粘・固着が防止され、吐出不良の発生が防止されている。

【０１７２】

また、回復ユニット１１は、各キャップ１２に連通した吸引ポンプ１４とキャップ１３に連通した吸引ポンプ１５を備えている。これらのポンプ１４、１５は、プリントヘッド１や液体組成物吐出ヘッド２に吐出不良が生じた場合に、それらの吐出口形成面をキャップ

１２、１３でキャッピングして吸引回復処理を実行するのに使用される。更に、回復ユニット１１には、ゴム等の弾性部材から成る２個のワイピング部材（ブレード）１６、１７が設けられている。ブレード１６はブレードホルダー１８によって保持され、ブレード１７はブレードホルダー１９によって保持されている。

【０１７３】

本発明の概略図においては、前記ブレードホルダー１８、１９は、それぞれ、キャリッジ３の移動を利用して駆動されるブレード昇降機構（不図示）により昇降され、それによって、前記ブレード１６、１７は、ヘッド（カートリッジ）１、２の吐出口形成面に付着したインクや異物をワイピングすべく突出（上昇）した位置ワイピング位置）と吐出口形成面に接触しない後退（下降）した位置（待機位置）との間で昇降する。この場合、プリントヘッド１をワイピングするブレード１６と液体組成物吐出ヘッド２をワイピングするブレード１７は、互いに独立して、個別に昇降できるように構成されている。

【０１７４】

そして、キャリッジ３が図１中右側（プリント領域側）からホームポジション側へ移動するとき、或いはホームポジション側からプリント領域側へ移動するときに、ブレード１６が各プリントヘッド１の吐出口形成面と当接し、ブレード１７が液体組成物吐出ヘッド２の吐出口形成面と当接し、相対移動によってそれらの吐出口形成面の拭き取り（ワイピング）動作が行われる。

【０１７５】

図２はインク吐出部とインクタンクを一体化した構造のプリントヘッド（カートリッジ）１を示す模式的斜視図である。尚、液体組成物吐出ヘッド２は、貯蔵及び使用する液体が液体組成物である点を除き、プリントヘッド１と実質上同じ構成をしている。図２において、プリントヘッド１は、上部にインクタンク部２１を、下部にインク吐出部（プリントヘッド部）２２を有しており、更に、インク吐出部２２を駆動するための信号等を受信するとともにインク残量検知信号を出力するためのヘッド側コネクタ２３を有している。このコネクタ２３はインクタンク部２１に並ぶ位置に設けられている。

【０１７６】

プリントヘッド１は図２中底面側（被記録媒体１０側）に吐出口形成面８１を有し、該吐出口形成面８１には複数の吐出口が形成されている。各吐出口に通じる液路部分に、インクを吐出するのに必要なエネルギーを発生する吐出エネルギー発生素子が配置されている。

【０１７７】

前記プリントヘッド（ヘッドカートリッジ）１は、インクを吐出してプリントを行うインクジェットプリント手段であり、インク吐出部２２とインクタンク２１を一体化した交換可能なインクジェットカートリッジで構成されている。このプリントヘッド１は、熱エネルギーを利用してインクを吐出するインクジェットプリント手段であって、熱エネルギーを発生するための電気熱変換体を備えたものである。また、前記プリントヘッド１は、前記電気熱変換体によって印加される熱エネルギーにより生じる膜沸騰による気泡の成長、収縮によって生じる圧力変化を利用して、吐出口よりインクを吐出させ、プリントを行なうものである。

【０１７８】

図３は、プリントヘッド１（液体組成物吐出ヘッド２）のインク吐出部２２（液体組成物吐出部２２Ａ）の構造を模式的に示す部分斜視図である。図３において、被記録媒体（プリント用紙等）１０と所定の隙間（例えば、約０．５～２．０ミリ程度）をおいて対面する吐出口形成面８１には、所定のピッチで複数の吐出口８２が形成され、共通液室８３と各吐出口８２とを連通する各液路８４の壁面に沿ってインク吐出用のエネルギーを発生するための電気熱変換体（発熱抵抗体等）８５が配設されている。

【０１７９】

前記複数の吐出口８２はプリントヘッド１の移動方向（主走査方向）と交叉する方向に並ぶような位置関係で配列されている。こうして、画像信号または吐出信号に基づいて対応

する電気熱変換体８５を駆動（通電）して、液路８４内のインクを膜沸騰させ、その時に発生する圧力によって吐出口８２からインクを吐出させるプリントヘッド１が構成されている。

【０１８０】

図４～６は以上のインクジェットプリント装置のワイピング動作を示す模式図である。図４はキャリッジ３がプリント領域側からホームポジション側へ移動する場合を示す。図４において、（Ａ）のようにキャリッジ４上のプリントヘッド１及び液体組成物吐出ヘッド２が右側（プリント領域側）よりホームポジションに向かって移動してくる。そうすると、（Ｂ）のように、先ず、インク用のキャップ１２と液体組成物用のキャップ１３との間にあるインク用のブレード１６が上昇し、キャリッジ３の移動に伴って各プリントヘッド１Ｙ、１Ｍ、１Ｃ、１Ｂを順次ワイピングしていく。

【０１８１】

更に、図４の（Ｃ）のように、各プリントヘッド１が液体組成物用のブレード１７上を通過した後、この液体組成物用のブレード１７を上昇させて（Ｄ）のように液体組成物吐出ヘッド２の吐出口形成面を同時にワイピングする。インク用のブレード１６が４個目のプリントヘッド１をワイピングし、更に液体組成物路用のブレード１７が液体組成物吐出ヘッド２をワイピングし終わった後、それぞれのブレード１６、１７は下降し、待機位置で待機する。

【０１８２】

図４では、キャリッジ３が図１中の右側（プリント領域）から回復ユニット１１の有るホームポジション側へ移動するときにブレード１６、１７によるワイピングが実行されるように構成したが、ワイピング方向はこれに限定されるものではなく、図５のようにキャリッジ３がホームポジション側から右側（プリント領域側）へ移動する際にワイピングを行うように構成してもよい。

【０１８３】

図５において、（Ａ）では、インク用のブレード１６と液体組成物用のブレード１７を同時に上昇させ、キャリッジ３を右方向へ（プリント領域側へ）移動させることにより、プリントヘッド１と液体組成物吐出ヘッド２を同時にワイピングし（Ｂ）、液体組成物吐出ヘッド２のワイピングが終了すると同時に液体組成物用のブレード１７のみを下降させて待機させ、インク用のブレード１７はそのまま残りのプリントヘッド１のワイピングを行う（Ｃ）。最後に、図５の（Ｄ）のように、全てのプリントヘッド１のワイピングが終了したところで、インク用のブレード１６を下降させて一連のワイピング動作を終了する。

【０１８４】

図５で説明したようなワイピング方向を採用することにより、ワイピングにより除去されてブレード１６、１７に付着した液滴が該ブレードの弾性によって被記録媒体１０の搬送部へ飛散し、被記録媒体１０を不用意に汚す危険性を無くすことができる。

【０１８５】

更に、図６に示すように、プリントヘッド１のワイピング方向と液体組成物吐出ヘッド２のワイピング方向を異ならせてもよい。図６において、例えば、（Ａ）及び（Ｂ）に示すように、キャリッジ３がホームポジション側から右側（プリント領域側）へ移動するときにインク用のブレード１６でプリントヘッド１をワイピングし、（Ｃ）及び（Ｄ）に示すように、キャリッジ３がプリント領域側からホームポジション側へ移動するときに液体組成物用のブレード１７で液体組成物吐出ヘッド２のみをワイピングするようにしてもよい。

【０１８６】

このようなワイピング方向を採ることにより、ブレード１６の弾性力によって飛散するインクが液体組成物吐出ヘッド２に付着したり、逆に、ブレード１７の弾性力によって飛散した液体組成物がプリントヘッド１に付着するという不都合（危険性）を無くすか大幅に減少させることができる。

【０１８７】

また、図１においては、プリントヘッド１用のキャップ１２と液体組成物吐出ヘッド２用のキャップ１３とを別々にして互いに独立させ（専用にし）、更に、これらのキャップ１２、１３に接続される吸引ポンプ１４、１５もプリントヘッド１用と液体組成物吐出ヘッド２用とに独立させて別々（専用）にした。これにより、キャップ１２、１３及びポンプ１４、１５内において、インクと該インクと反応性を有する液体組成物とを接触させることなく、これらの廃液を処理することができ、高い信頼性を維持することが可能になる。

【０１８８】

図７はポンプ１４、１５から排出されるインク及び液体組成物を廃インクタンク内へ回収するための回収系統を示す模式図である。図７において、キャップ１２に連通した吸引ポンプ１４によりプリントヘッド１から吸引された廃インク、並びにキャップ１３に連通した吸引ポンプ１５により液体組成物吐出ヘッド２から吸引された廃液は、プリント装置外へ漏れ出さないように、それぞれ独立した経路を通して廃液タンク２４内に回収され、収納される。

【０１８９】

前記廃液タンク２４は、その内部に多孔質の吸収体２５が充填され、該吸収体２５に廃液を吸収保持するように構成されている。この廃液タンク２４は、プリント装置本体内に設けられている。図７では、プリントヘッド１用の吸引ポンプ１４からの廃インク導管２６と液体組成物吐出ヘッド２用の吸引ポンプ１５からの廃液導管２７とは、図示のように、廃液タンク２４の両端の互いに離れた位置に接続されている。こうすることにより、廃液タンク２４内の液体組成物とインクは吸収体２５内に液が充分に吸収された状態ではじめて接触するようになるため、多孔質吸収体２５が吸収保持できる液の量を充分に確保することができる。

【０１９０】

図８は、図７の廃液回収系統において、廃液タンク２４内の吸収体２５を上下２段に配置し、下段の吸収体２５Ａにインクを吸収させ、上段の吸収体２５Ｂに液体組成物を吸収させるように構成した廃液回収系統を示す模式図である。図８の構成によれば、下段のインク吸収体２５Ａが溢れた場合でも、上段の吸収体２５Ｂとそこに吸収されている液体組成物により、インク中の染料は上段の吸収体２５Ｂで反応し固定化されるため、該インクが漏れ出してプリント装置内外を汚すことはない。

【０１９１】

また、別の形態のインクジェット記録装置としては、色材を含む、アニオン性若しくはカチオン性の水性インクを収容したインク収容部と、前記本発明の液体組成物、好ましくは上記水性インクとは逆の極性に表面が帯電している微粒子が分散状態で含まれている液体組成物を収容した液体組成物収容部と、上記インク収容部に収容されている水性インクと上記液体組成物収容部に収容されている液体組成物とを各々独立に吐出させるためのインクジェットヘッドとを備えていることを特徴とする。以下、これらについて説明する。

【０１９２】

図１０は、そのようなカートリッジ１００１の一例を示すものであるが、図中の１００３は、インクが収容されているインク収容部、１００５は、液体組成物が収容されている液体組成物収容部である。該カートリッジは、図１１に示すように、インク及び液体組成物の各々を吐出せしめる記録ヘッド１１０１に着脱可能に構成されてなると共に、カートリッジ１００１を記録ヘッド１１０１に装着した状態では、液体組成物及びインクが、記録ヘッド１１０１に供給されるように構成されているものである。

【０１９３】

本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、前記の如きヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、図１５に示す如きそれらが一体となったものも好適に用いられる。

【０１９４】

図１５において、１５００は記録ユニットであって、この中にインクを収容したインク収容部、例えば、インク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数の

オリフィスを有するヘッド部１５０１からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としては、例えば、ポリプロピレンやポリウレタンを用いることができる。１５０２は、記録ユニット内部を大気に連通させるための大気連通口である。

【０１９５】

更に本発明で使用する記録ユニットの他の実施態様として、インクと液体組成物とを、１個のインクタンク内の各々の収納部に収納し、且つインク及び液体組成物の各々を吐出させるための記録ヘッドを一体的に備えた記録ユニット、具体的には、例えば、図１２に示すように、液体組成物を収容部１２０１Ｌに、ブラックインクを収容部１２０１Ｂｋに、また、イエロー、シアン及びマゼンタのカラーインクを各々カラーインク収納部１２０１Ｙ、１２０１Ｍ及び１２０１Ｃに収納し、更に各々のインクを各々個別に吐出させることができるように、インク流路を分けて構成した記録ヘッド１２０３を備えているような記録ユニット１２０１が挙げられる。

【０１９６】

図１６は、本発明にかかるインクジェットプリント装置の他の実施態様の概略構成を示す模式的斜視図である。図１６において、４はキャリッジ３の主走査方向に延在し該キャリッジを摺動自在に支持する走査レール、５はキャリッジ３を往復動させるための駆動力を伝達する駆動ベルトである。また、６、７及び８、９は、それぞれ、プリントヘッドによるプリント位置の前後に配置されて被記録媒体１０の挟持搬送を行うための搬送ローラ対である。

【０１９７】

紙等の被記録媒体１０は、プリント位置の部分で、プリント面を平坦に規制するためのプラテン（不図示）に圧接状態で案内支持されている。この時、キャリッジ３に搭載された各ヘッドカートリッジ（ヘッド）１、２の吐出口形成面は、該キャリッジ３から下方へ突出して被記録媒体搬送用ローラ７、９間に位置し、プラテン（不図示）の案内面に圧接された被記録媒体１０に平行に対向するようになっている。

【０１９８】

図１６において、キャリッジ３上には合計６個のヘッドカートリッジが位置決め搭載されており、本実施例では、キャリッジ３上の図示左端から右側へ向けて、イエローのプリントヘッド１Ｙ、マゼンタのプリントヘッド１Ｍ、シアンのプリントヘッド１Ｃ、ブラックのプリントヘッド１Ｂ、液体組成物吐出ヘッド２、第２のブラックのプリントヘッド１ＢＢの順に配置されている。液体組成物吐出ヘッド２はインク中の色材と反応性を有する液体組成物を被記録媒体１０へ吐出するものである。

【０１９９】

また、右端の第２のブラックのプリントヘッド１ＢＢは、往復プリントでの副走査プリント時等に使用されるブラックインクを用いるプリントヘッドである。つまり、前述の各実施例におけるブラックプリントヘッド１Ｂの次に（右隣に）液体組成物吐出ヘッド２を配置し、更にその次に（右端）に前記ブラックのプリントヘッド１ＢＢを配置する構成が採られている。

【０２００】

図１６において、プリント領域の左側には回復ユニット１１が配設され、該回復ユニット１１においては、前記ヘッドカートリッジ１、２の配置に対応して、左から右へ、プリントヘッド１Ｙ、１Ｍ、１Ｃ、１Ｂをキャッピングするキャップ１２が順次配置され、その次に（右隣に）液体組成物吐出ヘッド２をキャッピングするキャップ１３が配置され、更にその右隣（右端）には第２のブラックプリントヘッド１ＢＢをキャッピングするキャップ１２が配置されている。

【０２０１】

そして各々のキャップは、上下方向に昇降可能に設けられており、キャリッジ３がホームポジションにあるときには、各ヘッド１、２の吐出口形成面に対して対応するキャップ１２、１３が各々圧接されることにより、各ヘッド１、２の吐出口が密封（キャッピング）され、これにより吐出口内のインク溶剤の蒸発によるインクの増粘、固着が防止され、吐

出不良の発生が防止されている。

【０２０２】

また回復ユニット１１は、各キャップ１、２に連通した吸引ポンプ１４とキャップ１３に連通した吸引ポンプ１５を備えている。これらのポンプ１４、１５はプリントヘッド１や液体組成物吐出ヘッド２に吐出不良が生じた場合に、それらの吐出口形成面をキャップ１２、１３でキャッピングして吸引回復処理を実行するのに使用される。更に左端から５番目の液体組成物用のキャップ１３と６番目（右端）のブラックインク用のキャップ１２との間に液体組成物吐出ヘッド２用のブレード１７が配置され、右端のキャップ１２の右側（プリント領域側）に各プリントヘッド１用のブレード１６が配置されている。

【０２０３】

そしてブレード１７はブレードホルダー１９によって保持され，ブレード１６はブレードホルダー１８によって保持されている。この態様においては、ブレードホルダー１８、１９は、各々キャリッジ３の移動を利用して駆動されるブレード昇降機構（不図示）により昇降され、それによってブレード１６、１７は、ヘッド１、２の吐出口形成面に付着したインクや異物をワイピングすべく突出した位置（ワイピング位置）と吐出口形成面に接触しない後退した位置（待機位置）との間で昇降する。この場合、プリントヘッド１をワイピングするブレード１６と液体組成物吐出ヘッド２をワイピングするブレード１７は、互いに独立して個別に昇降できるように構成されている。

【０２０４】

図１７は図１６のインクジェットプリント装置のワイピング動作を示す模式図である。図１６において、（Ａ）に示すように、プリントヘッド用のブレード１６が突出（上昇）した後、キャリッジ３に搭載された各ヘッドが右側（プリント領域側）からホームポジションに向かって移動してくる。上昇したプリントヘッド用のブレード１６は、（Ｂ）に示すように、キャリッジ３の左向き移動に伴いプリントヘッド１を順次ワイピングしていく。そして、（Ｃ）に示すように、液体組成物吐出ヘッド２がプリントヘッド用のブレード１６の手前（右隣）にきた時点で該ブレード１６が待機位置まで後退（下降）し、該ブレード１６と液体組成物吐出ヘッド２との接触が防止される。

【０２０５】

更にキャリッジ３が左向きに移動して液体組成物吐出ヘッド２がプリントヘッド用ブレード６を通過した時点で、（Ｄ）に示すように、プリントヘッド用ブレード６及び液体組成物吐出ヘッド用ブレード１７の両方を突出（上昇）させる。そして、キャリッジ３の左向き移動に伴って、（Ｅ）に示すように、ブレード１７による液体組成物吐出ヘッド２のワイピングとブレード１６による右端のプリントヘッド１ＢＢのワイピングを同時に行う。全てのヘッド１、２のワイピングが終了した後、（Ｆ）に示すように、両方のブレード１６、１７を後退（下降）させ、待機位置で待機させる。

【０２０６】

図１６及び１７の実施例では、キャリッジ３がプリント領域側（右側）から回復ユニット１１のあるホームポジション側へ移動するときにブレード１６、１７によるワイピングを行うようにしたが、ワイピング方向はこれに限定されるものではなく、ホームポジション側から右側（プリント領域側）へ移動する際にワイピングするようにしてもよい。

【０２０７】

図１６のインクジェットプリント装置は、液体組成物吐出ヘッド２からインク中の色材と反応性を有するような、本発明にかかる液体組成物を被記録媒体１０に吐出し、各プリントヘッド１から吐出されたインクと被記録媒体１０上で接触させて記録物を形成可能なように構成されている。被記録媒体１０上ではインク中の色材が液体組成物と反応することによって、インク中の色材が単分子状態で微粒子表面に吸着し、その微粒子によって画像の形成がなされるため、発色性や色の均一性に優れた画像が得られる。

【０２０８】

図１８は、本発明の他の実施態様の概略構成を示す模式的斜視図である。

図１８において、インクジェットプリント装置１００の給紙位置に挿入された被記録媒体

１０６は、送りローラ１０９によってインクジェットカートリッジ１０３によるプリント可能領域へ搬送される。このプリント可能領域におけるプリント媒体の背面部には、プラテン１０８が設けられている。

【０２０９】

キャリッジ１０１は、２本のガイド軸１０４及び１０５によって一定の方向に移動可能な構成となっており、これにより、ヘッドユニットを有するカートリッジ１０３はプリント領域を往復走査することができる。キャリッジ１０１には、後述される各ユニットを搭載することができる。即ち、複数の色それぞれのインクと液体組成物を吐出するインクジェットヘッドと、それぞれのインクジェットヘッドにインクまたは液体組成物を供給するためのインクタンクを含むインクジェットカートリッジ１０３が搭載される。例えば、複数の色のインクとしては、ブラック（Ｂｋ）、シアン（Ｃ）、マゼンタ（Ｍ）、イエロー（Ｙ）の４色を用いることができる。

【０２１０】

キャリッジ１０１が移動可能な領域の左端においては、その下部に後述のワイピング機構等を有した回復系ユニット１１０が設けられ、非プリント時等に各インクジェットヘッドの吐出口部をキャップすること等が可能となる。この左端位置を各インクジェットヘッドのホームポジションと呼ぶ。

１０７はスイッチ部と表示素子部を示し、スイッチ部はインクジェットプリント装置の電源のオン／オフや各種プリントモードの設定時等に使用され、表示素子部はプリント装置の各種状態を表示するためのものである。

【０２１１】

図１９は、上述したインクジェットプリント装置における回復系ユニット１１０の他の実施態様のワイピング、及び拭き動作のための機構を説明する模式図である。

図１９に示したインクジェットカートリッジ１０３は、ヘッドユニット１０２と各インクタンク２０ＢＫ１、２０Ｓ、２０ＢＫ２（Ｙ、Ｍ、Ｃインク用のタンクの図示は省略）からなり、ヘッドユニット１０２は各インク毎のインクジェットヘッド、即ち、黒インク用ヘッド２００ＢＫ１、２００ＢＫ２、液体組成物用ヘッド２００Ｓ、シアンインク用ヘッド２００Ｃ、マゼンタインク用ヘッド２００Ｍ及びイエローインク用ヘッド２００Ｙからなる。

【０２１２】

図１９に示すように、インクジェットヘッドの吐出口面に対してワイピングまたは拭き動作を行うそれぞれのブレード１１８Ａ、１１８Ｂ及び拭き部材１１７は、各インクジェットヘッド毎に設けられる。これら各ヘッドに対応したブレード１１８Ａ、１１８Ｂ及び拭き部材１１７は、そのワイピングまたは拭きの動作時には一体に動作することができる。即ち、これらは、インクジェットカートリッジ１０３がホームポジションに位置し、ワイピングまたは拭き動作を行うタイミングでは、吐出口面及びカバープレートにそれぞれ当接できる位置まで上昇し、その後、図中矢印で示されるワイピング方向に移動し、この移動により吐出口面を２つのブレード１１８Ａ及び１１８Ｂによってワイピングすることができる。一方、図中、矢印で示される拭き方向では、拭き部材１１７により吐出口面の拭き動作を行い、吐出口面に付着した液体組成物とインクとの混合物を除去する。

【０２１３】

図２０は本実施態様にかかるインクジェットヘッド２００の吐出口面２０５を示す図であり、吐出口２０６の周囲に液体組成物とインクとの混合物２０１が付着している様子を示している。同図に示すように、本実施態様では各インクジェットヘッドにおいて、吐出口２０６の配列を２列とし、各列の吐出口配置を相互に吐出口ピッチの１／２だけずらしたものとする。これにより、吐出口配列が１列の場合に実現可能な解像度の２倍の解像度のプリントを行うことができる。

【０２１４】

図２１（ａ）及び（ｂ）は、図１９に示したワイピング及び拭き動作のための機構を示す、それぞれ正面図及び側面図である。尚、同図（ｂ）において、インクジェットヘッド２

００Ｙ等の図示が省略され、ブレード１１８Ａ、１１８Ｂ等に対向するヘッド２００ＢＫ１のみが示されている。特に、同図（ｂ）から明らかなように、ワイピングのためのブレードは、ブレード１１８Ａ及び１１８Ｂの２つが設けられ、その高さに差を設けている。本実施態様では、一例として、拭き部材１１７は、多孔質焼結ウレタンであるルビセルクリーン（商品名　東洋ポリマー社製）を用いて形成され、これをＡＢＳ樹脂製のアームに巻き付け回復系ユニット１１０のベースに図示しないバネを介して取り付けることによって得られる。吐出口面２０５と拭き部材１１７との当接圧力は４ｍｍの接触長に対して１００ｇになるよう設定している。この当接圧力は大きすぎると吐出口面２０５に傷が入るおそれがあり、一方、小さいと十分な拭きの効果が得られない。従って、１～１００ｇ／ｍｍ程度に設定するのが望ましく、更に望ましくは、５～３０ｇ／ｍｍに設定するのがよい。

【０２１５】

ブレード１１８Ａ及び１１８Ｂに使用したゴム部材は、図示した例ではエーテル結合を持つポリオールを原料としたウレタンゴムであるが、これに代えてブレードとしては耐水・耐溶剤性、摩耗性のよい弾性部材、例えば、塩素化ブチルゴム、ＨＮＢＲ、天然ゴム、イソプレンゴム、ブチルゴム、スチレンゴム、ニトリルゴム、シリコンゴム等を使用することもできる。図に示すように、ブレードは２枚とし、その形状は第一のブレード１１８Ａは、厚み０．６ｍｍ、自由度５．０ｍｍ、侵入量１．４ｍｍの物を、第二のブレード１１８Ｂは、厚み１．０ｍｍ、自由長１０．０ｍｍ、侵入量０．８ｍｍである。

尚、これら部材や設定値は特に限定されるものではなく、液体組成物やインク、記録装置の構成等により自由に設定が可能である。

【０２１６】

図２２（ａ）～（ｄ）は、本実施態様にかかるインクジェットヘッドにおけるワイピング動作を説明する図である。ワイピング時にはブレード１１８Ａ、１１８Ｂ及び拭き部材１１７を保持したホルダ１１０Ａが図中矢印方向に移動すると（同図（ａ））、やがて第１のブレード１１８Ａが吐出口面２０５に当接し（同図（ｂ））、更にホルダ１１０Ａが移動することによって第２のブレード１１８Ｂも吐出口面２０５に当接する（同図（ｃ））。これら２つのブレードの当接及びその状態での吐出口面との相対的な摺動によって、前述のように吐出口面２０５に付着する液体組成物とインクとの混合物等の異物を除去することができる。そして、ホルダ１１０Ａが更に同方向に移動することによって、ブレードの当接は解除され（同図（ｄ））、ワイピングを終了する。

尚、同図（ｃ）に示すように、より自由長の長い第２のブレード１１８Ｂが吐出口面２０５と当接することによるブレード１１８Ｂの変形によって、拭き部材１１７も同様に変形し、これにより、拭き部材１１７は吐出口面２０５に当接せず、ワイピングのみが行われることになる。

【０２１７】

図２３（ａ）～（ｃ）は、本実施態様の拭き動作を説明する図である。

拭き動作は、ホルダ１１０Ａの図２２に示した移動とは逆方向の移動によって行われる。即ち、図２３（ａ）に示す初期状態から同図（ｂ）に示す矢印方向にホルダ１１０Ａが移動するのに伴なって、拭き部材１１７は吐出口面２０５に当接し、これにより拭き動作が行われ、前述した液体組成物とインクとの混合物を除去することができる。そして、ホルダ１１０Ａが更に同方向に移動することによって当接が解除され（同図（ｃ））、拭き動作を終了する。尚、同図（ｂ）に明らかなように、その拭き動作では、ブレード１１８Ｂ及び１１８Ａがともに吐出口面２０５に当接しワイピングも同時に行われる。

【０２１８】

尚、本発明に使用する記録装置において、上記ではインク及び液体組成物に熱エネルギーを作用させてインク液滴を吐出するインクジェット記録装置を例に挙げたが、その他、圧電素子を使用するピエゾ方式のインクジェット記録装置でも同様に利用できる。

【０２１９】

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの具体例に限定され

るものではない。
【実施例】
次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中、部及び％とあるのは特に断りのない限り質量基準である。
また、文中のゼータ電位は、微粒子の固形分濃度が０．１％になるよう液体組成物をイオン交換水で分散させた後に、ゼータ電位測定機（ブルックヘブン社製、ＢＩ－ＺＥＴＡｐｌｕｓ、液温２０℃、アクリルセル使用）で測定した値である。ｐＨは、作成した液体組成物に対し、液温２５℃でｐＨメーター計（堀場製作所（株）製、カスタニーｐＨメーターＤ－１４）を用いて測定した。微粒子の平均粒子直径は、微粒子の固形分濃度を０．１％になるよう液体組成物をイオン交換水で分散させた後に、動的光散乱法粒度分布計（ブルックヘブン社製、ＢＩ－９０、液温２０℃、アクリルセル使用）を用いて測定した。
【０２２０】
先ず、本発明の液体組成物の作製について説明する。
以下に示す各成分を混合溶解した後、ポアサイズが１μｍのメンブレンフィルター（商品名、フロロポアフィルター、住友電工（株）製）にて加圧濾過し、本発明の液体組成物Ａ、Ｂ、Ｃ及びＤを得た。また、液体組成物の細孔半径分布及び細孔容積は、下記手順に従って前処理した後、試料をセルに入れ、１２０℃で８時間真空脱気してカンタクローム社製のオムニソーブ１を用いて窒素吸着脱離法により測定した。細孔半径及び細孔容積は、Ｂａｒｒｅｔｔらの方法（Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，Ｖｏｌ．７３，３７３，１９５１）により計算から求めた。
（１）上記液体組成物を大気雰囲気下１２０℃で１０時間乾燥して、ほぼ溶媒分を蒸発させて乾燥する。
（２）上記乾燥物を１２０℃から７００℃まで１時間で昇温させた後、７００℃で３時間焼成する。
（３）焼成後、上記焼成物を徐々に常温に戻し、焼成物をメノウ乳鉢で摺り潰して粉体化する。
【０２２１】
（アルミナ水和物の合成例）
米国特許明細書第４，２４２，２７１号に記載の方法でアルミニウムドデキシドを製造した。次に、米国特許明細書第４，２０２，８７０号に記載された方法で、前記アルミニウムドデキシドを加水分解してアルミナスラリーを製造した。このアルミナスラリーをアルミナ水和物の固形分が８．２％になるまで水を加えた。アルミナスラリーのｐＨは９．７であった。３．９％の硝酸溶液を加えてｐＨを調整し、表１に示す熟成条件でコロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを８３℃でスプレードライすることによってＡ～Ｄのアルミナ水和物を作製した。このアルミナ水和物はいずれも水中で表面がプラスに帯電し、カチオン性を示した。また、これらのアルミナ水和物をイオン交換水に分散させてコロジオン膜上に滴下して測定用試料を作製し、透過型電子顕微鏡で観察したところ、すべて平板形状の微粒子であった。
【０２２２】
【表１】

表１

アルミナ水和物	A	B	C	D
熟成前pH	5.7	5.9	5.8	5.7
熟成温度（℃）	120	100	120	120
熟成期間	8時間	5時間	12時間	3日間
熟成装置	オートクレーブ			

【０２２３】

＜液体組成物Ａの組成＞

・グリセリン　７．５％

・ジエチレングリコール　７．５％

・アルミナ水和物Ａ（平均粒子直径：１３０ｎｍ）　１０．０％

・硝酸　０．３％

・水　７４．７％

【０２２４】

上記で得られた液体組成物ＡのｐＨは３．８であり、ゼータ電位は＋３８ｍＶであった。また、インクタンクに液体組成物Ａを充填し、６０℃／Ｄｒｙ・１ヶ月の保存試験を行った後もインクタンク内に沈降物は見られず、記録ヘッドからの吐出安定性も良好であった。また、液体組成物Ａから得られた微粒子凝集物は細孔半径が３～３０ｎｍの範囲における細孔容積は０．９６ｍｌ／ｇであり、３０ｎｍを越える範囲での細孔容積は０．００５ｍｌ／ｇであった。また、３～２０ｎｍの範囲での細孔容積は０．９４ｍｌ／ｇであり、２０ｎｍを越える範囲での細孔容積は０．０２ｍｌ／ｇであった。

【０２２５】

＜液体組成物Ｂの組成＞

・１．５－ペンタンジオール　１０．０％

・エチレングリコール　７．５％

・アルミナ水和物Ｂ（平均粒子直径：８０ｎｍ）　１０．０％

・硝酸　０．６％

・水　７１．９％

【０２２６】

上記で得られた液体組成物ＢのｐＨは３．７であり、ゼータ電位は＋４１ｍＶであった。また、インクタンクに液体組成物Ｂを充填し、６０℃／Ｄｒｙ・１ヶ月の保存試験を行った後もインクタンク内に沈降物は見られず、記録ヘッドからの吐出安定性も良好であった。また、液体組成物Ｂから得られた微粒子凝集物は細孔半径が３～３０ｎｍの範囲における細孔容積は０．４５ｍｌ／ｇであり、３０ｎｍを越える範囲での細孔容積は０．００１ｍｌ／ｇであった。また、３～２０ｎｍの範囲での細孔容積は０．４４ｍｌ／ｇであり、

２０ｎｍを越える範囲での細孔容積は０．０１ｍｌ／ｇであった。

【０２２７】

＜液体組成物Ｃの組成＞

・グリセリン　７．５％

・プロピレングリコール　７．５％

・アルミナ水和物Ｃ（平均粒子直径：１８０ｎｍ）　１０．０％

・硝酸　０．５％

・水　７４．５％

【０２２８】

上記で得られた液体組成物ＣのｐＨは３．７であり、ゼータ電位は＋３９ｍＶであった。また、インクタンクに液体組成物Ｃを充填し、６０℃／Ｄｒｙ・１ヶ月の保存試験を行った後もインクタンク内に沈降物は見られず、記録ヘッドからの吐出安定性も良好であった。また、液体組成物Ｃから得られた微粒子凝集物は細孔半径が３～３０ｎｍの範囲における細孔容積は０．９０ｍｌ／ｇであり、３０ｎｍを越える範囲での細孔容積は０．０１ｍｌ／ｇであった。また、３～２０ｎｍの範囲での細孔容積は０．８３ｍｌ／ｇであり、２０ｎｍを越える範囲での細孔容積は０．０８ｍｌ／ｇであった。

【０２２９】

＜液体組成物Ｄの組成＞

・２－ピロリドン　７．５％

・エチレン尿素　７．５％

・アルミナ水和物Ｄ（平均粒子直径：２１０ｎｍ）　１０．０％

・硝酸　０．５％

・水　７４．５％

【０２３０】

上記で得られた液体組成物ＤのｐＨは４．２であり、ゼータ電位は＋３６ｍＶであった。また、インクタンクに液体組成物Ｄを充填し、６０℃／Ｄｒｙ・１ヶ月の保存試験を行った後もインクタンク内に沈降物は見られず、記録ヘッドからの吐出安定性も良好であった。また、液体組成物Ｄから得られた微粒子凝集物は細孔半径が３～３０ｎｍの範囲における細孔容積は０．７９ｍｌ／ｇであり、３０ｎｍを越える範囲での細孔容積は０．０５ｍｌ／ｇであった。また、３～２０ｎｍの範囲での細孔容積は０．７０ｍｌ／ｇであり、２０ｎｍを越える範囲での細孔容積は０．１４ｍｌ／ｇであった。

【０２３１】

次に、本発明の実施例及び比較例で使用するインクサブセット１及び２の作製について説明する。

＜インクサブセット１の作製＞

下記に示す各成分を混合し、十分攪拌して溶解後、ポアサイズが０．４５μｍのフロロポアフィルター（商品名、住友電工（株）製）にて加圧濾過し、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの各染料インク、Ｂｋ１、Ｙ１、Ｍ１及びＣ１を得、これらの染料インクからなる組み合わせをインクサブセット１とした。

【０２３２】

［ブラックインクＢｋ１］
・Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック１９５　２．５部
・２－ピロリドン　１０部
・グリセリン　５部
・イソプロピルアルコール　４部
・水酸化ナトリウム　０．４部
・水　７８．１部

【０２３３】
［イエローインクＹ１］
・Projet Fast Yellow 2 (Zeneca社製)　２．０部
・Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー８６　１．０部
・チオジグリコール　８部
・エチレングリコール　８部
・アセチレノールＥＨ（川研ケミカルス社製）　０．２部
・イソプロピルアルコール　４部
・水　７６．８部

【０２３４】
［マゼンタインクＭ１］
・Projet Fast Magenta 2 (Zeneca社製)　３部
・グリセリン　７部
・尿素　７部
・アセチレノールＥＨ（川研ケミカルス社製）　０．２部
・イソプロピルアルコール　４部
・水　７８．８部

【０２３５】
［シアンインクＣ１］
・Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー１９９　３部
・エチレングリコール　７部
・ジエチレングリコール　１０部
・アセチレノールＥＨ（川研ケミカルス社製）　０．３部
・水　７９．７部

【０２３６】
＜インクサブセット２の作製＞
下記に示す各成分によって顔料分散液を調製し、これを用いてブラックインクＢｋ２を作

製した。更に同様の顔料分散液を用いてイエロー、マゼンタ及びシアンの各顔料インク、Ｙ２、Ｍ２及びＣ２を得、これらの顔料インクからなる組み合わせをインクサブセット２とした。

【０２３７】

［ブラックインクＢｋ２］

（顔料分散液の作製）

・スチレン－アクリル酸－アクリル酸エチル共重合体
（酸価１４０、重量平均分子量５，０００）１．５部
・モノエタノールアミン　１．０部
・ジエチレングリコール　５．０部
・イオン交換水　８１．５部

【０２３８】

上記成分を混合し、ウォーターバスで７０℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液に新たに試作されたカーボンブラック（ＭＣＦ８８、三菱化成製）１０部、イソプロピルアルコール１部を加え、３０分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

・分散機：サンドグラインダー（五十嵐機械製）
・粉砕メディア：ジルコニウムビーズ、１ｍｍ径
・粉砕メディアの充填率：５０％（体積比）
・粉砕時間：３時間

更に遠心分離処理（１２，０００ｒｐｍ．、２０分間）を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

【０２３９】

（ブラックインクＢｋ２の作製）

上記の顔料分散液を使用し、下記の組成比を有する成分を混合し、顔料を含有するインクを作製し、これをブラックインクＢｋ２とした。

・上記顔料分散液　３０．０部
・グリセリン　１０．０部
・エチレングリコール　５．０部
・Ｎ－メチルピロリドン　５．０部
・エチルアルコール　２．０部
・イオン交換水　４８．０部

【０２４０】

［イエローインクＹ２］

ブラックインクＢｋ２の調製の際に使用したカーボンブラック（ＭＣＦ８８、三菱化成製）１０部を、ピグメントイエロー７４に代えたこと以外はブラックインクＢｋ２の調製と同様にして、顔料含有イエローインクＹ２を調製した。

【０２４１】

［マゼンタインクＭ２］

ブラックインクＢｋ２の調製の際に使用したカーボンブラック（ＭＣＦ８８、三菱化成製）１０部を、ピグメントレッド７に代えたこと以外はブラックインクＢｋ２の調製と同様にして、顔料含有マゼンタインクＭ２を調製した。

【０２４２】

［シアンインクＣ２］

ブラックインクＢｋ２の調製の際に使用したカーボンブラック（ＭＣＦ８８、三菱化成製）１０部を、ピグメントブルー１５に代えたこと以外はブラックインクＢｋ２の調製と同様にして、顔料含有シアンインクＣ２を調製した。

【０２４３】

（実施例１～８）

上記のようにして得られた本発明の液体組成物Ａ～Ｄと、インクサブセット１（Ｂｋ１、

Ｙ１、Ｍ１及びＣ１）、及びインクサブセット２（Ｂｋ２、Ｙ２、Ｍ２及びＣ２）の各色インクを用いて、下記の表２の組み合わせで、印字を行った。これを本発明の実施例１～８とした。

【０２４４】

【表２】

表２

実施例	インクサブセット	液体組成物
1	1（染料系）	A
2	1（染料系）	B
3	1（染料系）	C
4	1（染料系）	D
5	2（顔料系）	A
6	2（顔料系）	B
7	2（顔料系）	C
8	2（顔料系）	D

【０２４５】

上記のようにして液体組成物Ａ～Ｄとインクサブセット１及び２を組み合わせて使用する実施例１～８の着色部の形成方法においては、ＰＰＣ用紙（キヤノン製）に記録を行った。また、その際に使用したインクジェット記録装置としては、図１に示したのと同様の記録装置を用い、図３に示した記録ヘッドを５つ用いてカラー画像を形成した。この際、液体組成物を先打ちして先ず記録紙上に付着させ、その後、インクを付着させた。

【０２４６】

具体的には、印字領域を３回の走査で印字する３パスファイン印字を行った。このとき、液体組成物は各パス毎にイエロー、マゼンタ、シアン及びブラックのいずれかのインクが付与される画素位置に付与した。即ち、各パス毎のイエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの印字データの論理和を液体組成物の付与データとして用いた。尚、該ファイン印字時のファインマスクの種類には、特に制限はなく、公知の技術が利用可能であるので、ここでの詳細な説明は省略する。

【０２４７】

ここで用いた記録ヘッドは、６００ｄｐｉの記録密度を有し、駆動条件としては、駆動周波数９．６ｋＨｚとした。６００ｄｐｉのヘッドを使用したときの１ドット当たりの吐出量はイエロー、マゼンタ、シアンインク及び液体組成物については夫々１５ｎｇ、ブラックインクについては１ドット当たり３０ｎｇのヘッドを使用した。尚、これらの記録条件は、実施例及び比較例を通じて同一である。

【０２４８】

（比較例１及び２）

インクサブセット１及び２のみを用いて、下記の表３のようにして印字を行った。

【表３】

表3

比較例	インクサブセット	液体組成物
1	1	なし
2	2	なし

【０２４９】
上記インクサブセット１及びインクサブセット２のみを用いて記録（比較例１及び２）において用いた記録ヘッドは、６００ｄｐｉの記録密度を有し、駆動条件としては、駆動周波数９．６ｋＨｚとした。６００ｄｐｉのヘッドを使用したときの１ドット当たりの吐出量は、イエロー、マゼンタ及びシアンインクについては夫々約１５ｎｇ、ブラックインクについては１ドット当たり約３０ｎｇのヘッドを使用し、実施例１～８の場合と同条件で記録を行った。
【０２５０】
［評価方法及び評価基準］
上記の実施例１～８及び比較例１、２で得られた夫々の記録画像について、下記の評価方法及び評価基準で評価を行った。その結果を表４に示した。
【０２５１】
（記録画像の評価方法）
（１）発色性
高精細ＸＹＺ・ＣＩＥＬＡＢ・ＲＧＢ標準画像（ＳＨＩＰＰ）（監修：高精細標準画像作成委員会、発行：画像電子学会）のＲＧＢカラーチャートをプリンタを用いて印字し、それらのカラーチャートを測色した。発色性の評価は同技術解説書に記載されている方法で色彩分布の３次元的な広がり（以下、文中では色域体積と呼ぶ）の計算を行い、比較した。その際、印字画像を形成する際の画像処理は同一条件とし、測色は、印字後２４時間経過後、ＧＲＥＴＡＧスペクトロリノで光源：Ｄ５０、視野角：２°の条件で測定した。その評価基準を以下に示した。インクサブセットのみの印字画像（比較例１及び２）に対しての色域体積の比を、評価基準とした。
【０２５２】
ＡＡＡ：色域体積比が１．７倍以上
ＡＡ　：色域体積比が１．５～１．７倍未満
Ａ　　：色域体積比が１．４～１．５倍未満
ＢＢ　：色域体積比が１．２～１．４倍未満
Ｂ　　：色域体積比が１．０～１．２倍未満
Ｃ　　：色域体積比が１．０倍未満
【０２５３】
尚、これとは別に、インクジェット用コート紙（商品名：カラーＢＪ用紙ＬＣ－１０１、キヤノン（株）製）を用いてインクサブセット１で印字して画像を形成し、上記の比較例１の印字物との色域体積の比を求めたところ１．３倍であった。
【０２５４】
（２）均一性
前記したプリンターを用いて、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラック各色のインクのベタ画像を印字した後、目視にて、白モヤと色ムラに関して色の均一性を評価した。特に均一性の悪い色を評価対象とした。評価基準は、以下の通りである。
Ａ：白モヤや色ムラは殆ど発生しない。
Ｂ：若干紙の繊維に沿って白モヤや色ムラが見えるが、実質上問題のないレベルである。
Ｃ：紙の繊維に沿って著しく白モヤや色ムラが見える。
【０２５５】

（３）スジムラ
前記したプリンターを用いて、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラック各色のインクのベタ画像を印字した後、目視にて、スジムラを評価した。特にスジムラの悪い色を評価対象とした。評価基準は以下の通りである。
Ａ：スジムラは殆ど発生しない。
Ｂ：若干ヘッドスキャン毎のスジムラが見えるが、実質上問題のないレベルである。
Ｃ：著しくヘッドスキャン毎の白いスジムラが見える。
【０２５６】
（４）耐擦過性
前記したプリンターを用いて、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラック各色のインクのベタ画像を印字した。印字して１６時間後、印字部の上にシルボン紙を重ね、更にその上に３．５ｃｍ×３．５ｃｍの分銅を載せ、４０ｇ／ｃｍ^3 の圧力をかけながら１５ｃｍ／ｓｅｃ．の速度でシルボン紙を引張って印字部の耐擦過性を評価した。特に耐擦過性の悪い色を評価対象とした。評価基準は以下の通りである。
Ａ：インク落ちは殆ど発生しない。
Ｂ：若干インクがシルボン紙に付着するが、印字部の色落ちは目立つレベルではない。
Ｃ：インクがシルボン紙に多く付着し、明確に印字部の色落ちが生じる。
【０２５７】
（５）風合い
前記したプリンターを用いて、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラック各色のインクのベタ画像を印字した後、目視にて被記録媒体の風合いを評価した。評価基準は、以下の通りである。
Ａ：印字部及び未印字部ともに違和感がなく普通紙の風合いを残している。
Ｂ：印字部と未印字部で風合いが異なる、または記録媒体全体が普通紙の風合いと大きく異なる。
【０２５８】
【表４】

表4

	発色性	均一性	スジムラ	擦過性	風合い
実施例１	AAA	A	A	A	A
実施例２	AAA	A	A	A	A
実施例３	AAA	A	A	A	A
実施例４	AA	A	A	A	A
実施例５	AAA	A	A	A	A
実施例６	AAA	A	A	A	A
実施例７	AAA	A	A	A	A
実施例８	AAA	A	A	A	A
比較例１	B	C	A	A	A
比較例２	B	C	A	C	A

【０２５９】
（実施例９～１５）
使用する被記録媒体の種類による画像品質への影響を調べるため、上記で作成した液体組成物Ａとインクサブセット１との組み合わせからなるインクセットを用いて、下記１）～７）の商品名で広く流通している７種類の「普通紙」を用いて画出し試験を行った。画像形成に際しては、これらの各普通紙上で、インクサブセット１を構成する４色のインク各々と、液体組成物Ａとを、実施例１～８の場合と同様に印字して実施例９～１５の記録画像とした。そして、得られた画像について、実施例１～８と同様の方法で評価し、結果を下記表５に示した。
【０２６０】
被記録媒体
１）キヤノン社製：ＰＢ用紙
２）キヤノン社製：Ｂｒｉｌｌｉａｎｔ　Ｗｈｉｔｅ　ｐａｐｅｒ
３）Ｕｎｉｏｎ　Ｃａｍｐ社製：Ｇｒｅａｔ　Ｗｈｉｔｅ　Ｉｎｋｊｅｔ
４）ハンマーミル（Ｈａｍｍｅｒｍｉｌｌ）社製：Ｊｅｔ　Ｐｒｉｎｔ
５）ゼロックス（Ｘｅｒｏｘ）社製：Ｘｅｒｏｘ　４０２４
６）ヒューレットパッカード（Ｈｅｗｌｅｔｔ　Ｐａｃｋａｒｄ）社製：Ｂｒｉｇｈｔ Ｗｈｉｔｅ　Ｉｎｋｊｅｔ　Ｐａｐｅｒ
７）Ａｕｓｓｄａｔ　Ｒａｙ社製：Ｒａｙ　Ｊｅｔ
【０２６１】
【表５】

表５

	被記録媒体	発色性	均一性	スジムラ	擦過性	風合い
実施例9	1)	AAA	A	A	A	A
実施例10	2)	AAA	A	A	A	A
実施例11	3)	AAA	A	A	A	A
実施例12	4)	AAA	A	A	A	A
実施例13	5)	AAA	A	A	A	A
実施例14	6)	AAA	A	A	A	A
実施例15	7)	AAA	A	A	A	A

【０２６２】
以上の結果、実施例９～１５の着色部の形成方法においては、表５に示されているように、被記録媒体の種類によらず、発色性、均一性、スジムラ、耐擦過性及び風合いのいずれにおいても満足できる画像が得られることが確認できた。
【０２６３】
【発明の効果】
以上説明したように、本発明によれば、特に、普通紙に対するカラーインクジェット記録を行った場合に、優れた発色性と色の均一性が得ることを可能とする液体組成物に起因する細孔物性の測定方法、普通紙の風合いを残しながらインクジェット用コート紙並みの優れた発色性と色の均一性が得ることができ、且つベタ画像部のスジムラが少なく、印字部の耐擦過性に優れたインクジェット記録画像が得られる液体組成物、該液体組成物を組み

合わせたインクセット、被記録媒体に着色部を形成する方法及びインクジェット記録装置が提供される。本発明によって提供される液体組成物は、上記した優れた画像の提供を可能とするのみならず、保存安定性や、記録ヘッドからの吐出安定性等のインクジェット記録特性に優れたものである。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明を適用したインクジェットプリント装置を模式的に示す一部破断斜視図である。

【図２】図１中のヘッドカートリッジの模式的斜視図である。

【図３】図１中のヘッドカートリッジのインク吐出部の構造を模式的に示す部分斜視図である。

【図４】図１のインクジェットプリント装置のワイピング動作を示す模式図であり、（Ａ）は各ヘッドのプリント領域側からホームポジションへの移動とインク用ブレードの上昇、（Ｂ）はプリントヘッドのワイピング、（Ｃ）は液体組成物吐出ヘッドのワイピング、（Ｄ）は各ブレードの下降をそれぞれ示す。

【図５】図１のインクジェットプリント装置のワイピング動作を示す模式図であり、（Ａ）は各ブレードの上昇、（Ｂ）は各ヘッドのホームポジションからプリント領域側への移動、（Ｃ）は液体組成物用ブレードの下降、（Ｄ）はプリントヘッドのワイピングとインク用ブレードの下降をそれぞれ示す。

【図６】図１のインクジェットプリント装置のワイピング動作を示す模式図であり、（Ａ）はインク用ブレードの上昇、（Ｂ）は各ヘッドのホームポジション側からプリント領域側への移動とプリントヘッドのワイピング、（Ｃ）は各ヘッドのプリント領域側からホームポジション側への移動とインク用ブレードの待機と液体組成物用ブレードの上昇、（Ｄ）各ヘッドのホームポジション側への移動と液体組成物吐出ヘッドのワイピングをそれぞれ示す。

【図７】図１のインクジェットプリント装置の廃液回収系統を示す模式図である。

【図８】図７の廃液回収系統の一部変更例を示す模式図である。

【図９】コート紙にインクジェット記録を行なったときの着色部の状態を説明する模式的断面図である。

【図１０】本発明にかかるインクカートリッジの一実施態様を示す概略図である。

【図１１】図１０のインクカートリッジを装着した記録ヘッドの概略図である。

【図１２】本発明にかかる記録ユニットの一実施態様を示す概略図である。

【図１３】本発明にかかるインクジェット画像の着色部の状態を説明する模式的断面図である。

【図１４】本発明にかかるインクジェット記録画像の着色部の形成工程を示す概略工程図である。

【図１５】記録ユニットの斜視図である。

【図１６】本発明にかかるインクジェットプリント装置の一つの実施態様を模式的に示す一部破断斜視図である。

【図１７】図１６のインクジェットプリント装置のワイピング動作を示す模式図であり、（Ａ）はインク用ブレードの上昇、（Ｂ）はプリントヘッドのワイピング、（Ｃ）はインク用ブレードの下降、（Ｄ）は液体組成物が適正位置についた後の両ブレードの上昇、（Ｅ）は液体組成物と第２のブラックインク用ヘッドのワイピング、（Ｆ）は両ブレードの下降をそれぞれ示す。

【図１８】本発明の一実施態様にかかるインクジェットプリント装置を示す概略斜視図である。

【図１９】図１８のインクジェットプリント装置におけるワイピング及び拭き動作のための機構を説明するための模式図である。

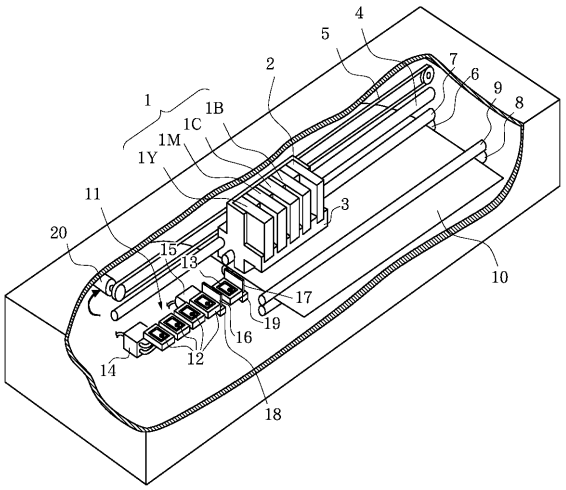
【図２０】図１８の実施態様におけるインクジェットヘッドの吐出口面及びその吐出口面に付着した液体組成物とインクとの混合物を示す図である。

【図２１】（ａ）及び（ｂ）は図１９に示した機構のそれぞれ正面図及び側面図である。

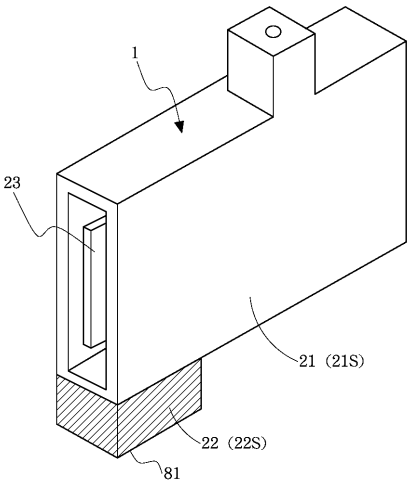
【図２２】（ａ）～（ｄ）は図１９の実施態様のワイピング動作を説明する図である。
【図２３】（ａ）～（ｃ）は図１９の実施態様の拭き動作を説明する図である。
【符号の説明】
１：プリントヘッド（インク吐出ヘッドカートリッジ）
２：液体組成物吐出ヘッド（液体組成物吐出ヘッドカートリッジ）
３：キャリッジ
４：ガイド軸（走査レール）
５：駆動ベルト
６、７、８、９：搬送ローラ
１０：被記録媒体
１１：回復ユニット
１２：キャップ（プリントヘッド用）
１３：キャップ（液体組成物吐出ヘッド用）
１４：吸引ポンプ（インク用）
１５：吸引ポンプ（液体組成物用）
１６：ブレード（プリントヘッド用）
１７：ブレード（液体組成物吐出ヘッド用）
１８、１９：ブレードホルダー
２０、２０Ｂｋ１、２０Ｓ、２０ＢＫ２、：インクタンク
２１：液貯留タンク部
２２：（インク）吐出部
２２Ａ：（液体組成物）吐出部
２３：ヘッド側コネクタ
２４：廃液タンク
２５：吸収体
２６：廃インク導管
２７：廃液導管
８１：吐出口形成面
８２：吐出口
８３：共通液室
８４：液路
８５：電気熱変換体（発熱抵抗体等）
１００：インクジェットプリント装置
１０１：キャリッジ
１０２：ヘッドユニット
１０３：インクジェットカートリッジ
１０４、１０５：ガイド軸
１０６：被記録媒体
１０７：スイッチ部及び表示素子部
１０８：プラテン
１０９：送りローラ
１１０：回復系ユニット
１１０Ａ：ブレード及び拭き部材を保持するホルダ
１１７：拭き部材
１１８Ａ、１１８Ｂ：ブレード
２００、２００Ｂｋ、２００Ｂｋ１、２００ＢＫ２、２００Ｓ、２００Ｙ、２００Ｍ、２００Ｃ：インクジェットヘッド
２０１：体組成物とインクとの混合物
２０５：吐出口面
２０６：吐出口

９０１：基紙
９０３：インク受容層
９０５：多孔質微粒子
９０７：接着剤
９０９：インク浸透部
１００１：カートリッジ
１００３：インク収容部
１００５：液体組成物収容部
１１０１：記録ヘッド
１２０１：記録ユニット
１２０３：記録ヘッド
１３０１：被記録媒体
１３０２：空隙
１３０３：微粒子
１３０５：色材
１３０７、１３０９：微粒子凝集物
１４００：着色部
１４０１：反応部
１４０２：インク流出部
１４０３：被記録媒体
１４０４：色材
１４０５：空隙
１４０６：液体組成物
１４０７：液溜り
１４１３：インク
１４１５：凝集物
１５００：記録ユニット
１５０１：ヘッド部
１５０２：大気連通孔

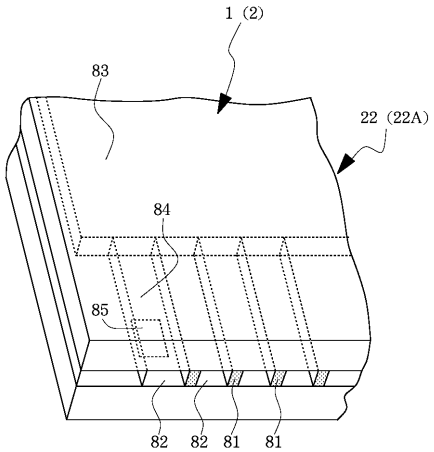
【図１】


4
5
2
7
6
9
8
1
1B
1C
1M
1Y
3
11
20
15
13
10
17
19
16
12
14
18

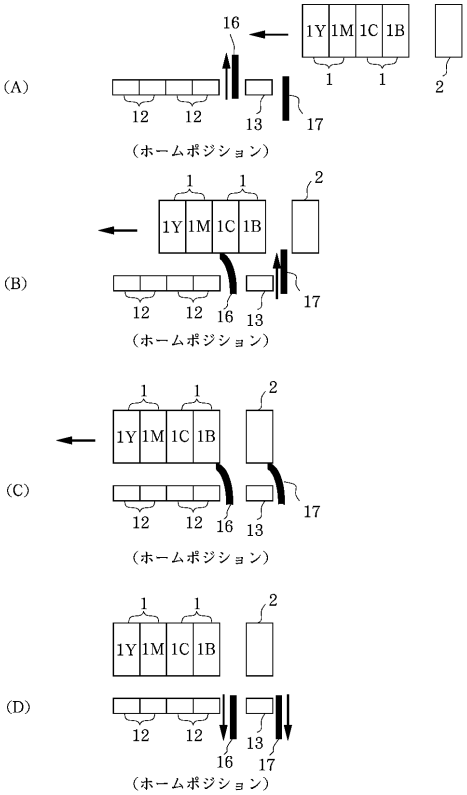
【図２】


1
23
21（21S）
22（22S）
81

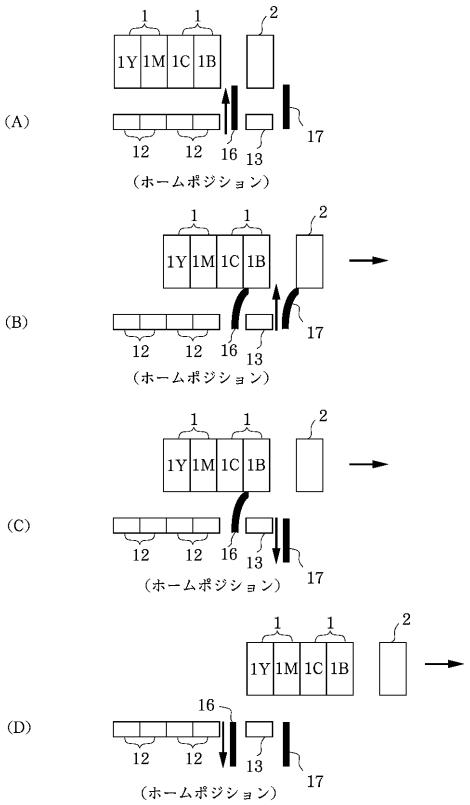
【図３】


1（2）
83
22（22A）
84
85
82
82
81
81

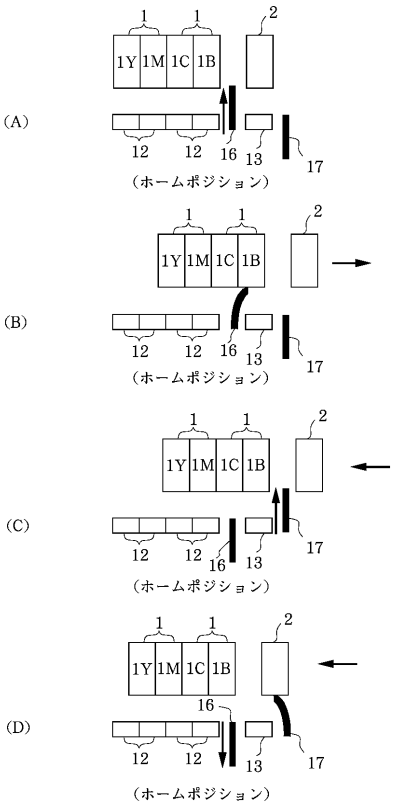
【図４】


(A)
16
1Y 1M 1C 1B
1
1
2
12
12
13
17
（ホームポジション）
(B)
1
1
2
1Y 1M 1C 1B
12
12
16
13
17
（ホームポジション）
(C)
1
1
2
1Y 1M 1C 1B
12
12
16
13
17
（ホームポジション）
(D)
1
1
2
1Y 1M 1C 1B
12
12
13
16
17
（ホームポジション）

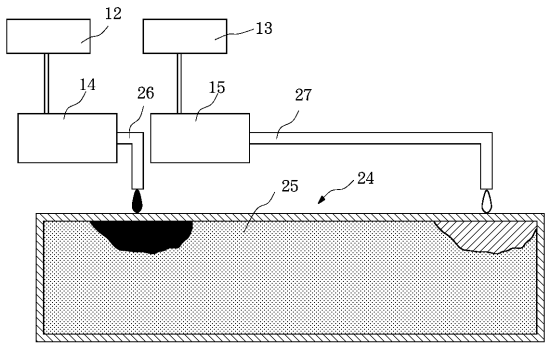
【図５】


(A)
(B)
(C)
(D)
1Y 1M 1C 1B
1
2
12
16
13
17
（ホームポジション）

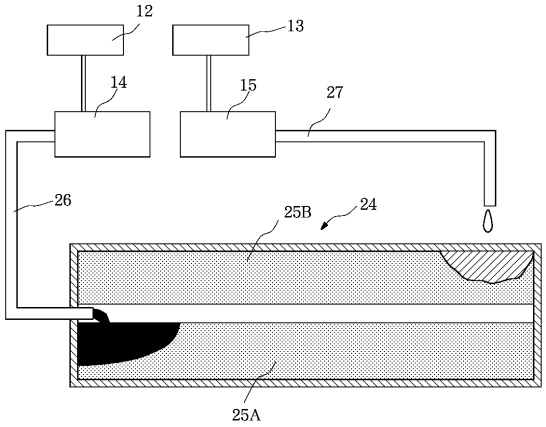
【図６】


(A)
(B)
(C)
(D)
1Y 1M 1C 1B
1
2
12
16
13
17
（ホームポジション）

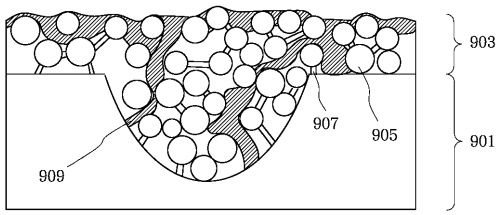
【図７】


12
13
14
26
15
27
25
24

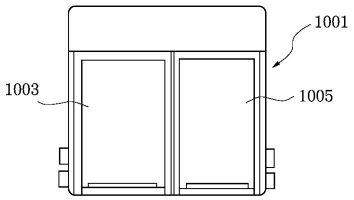
【図８】


12
13
14
15
27
26
25B
24
25A

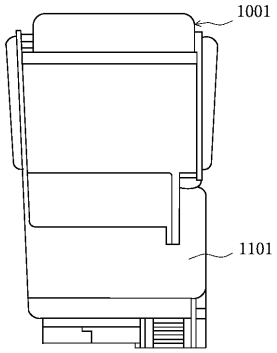
【図９】



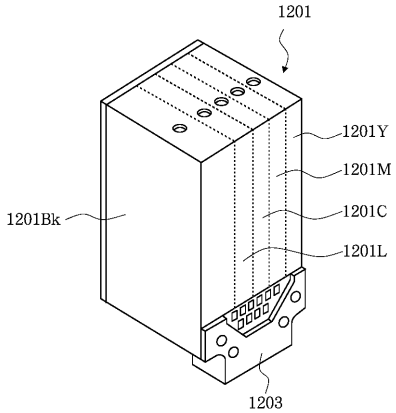
【図１０】



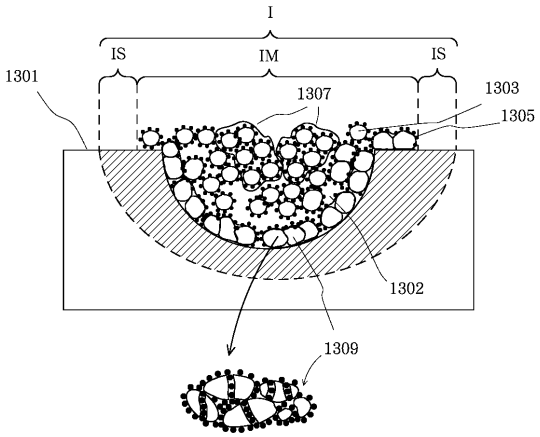
【図１１】



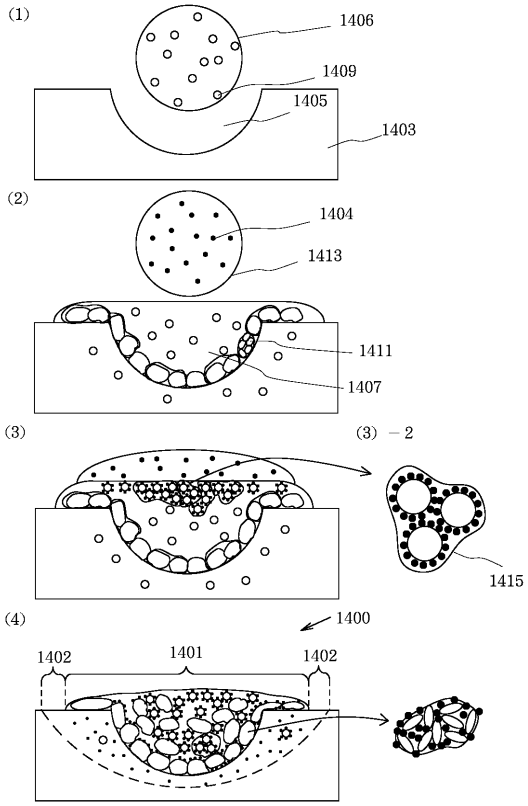
【図１２】



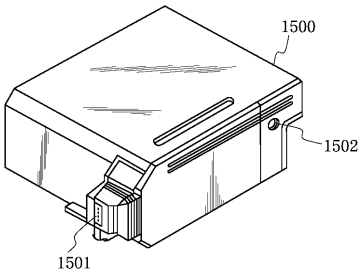
【図１３】



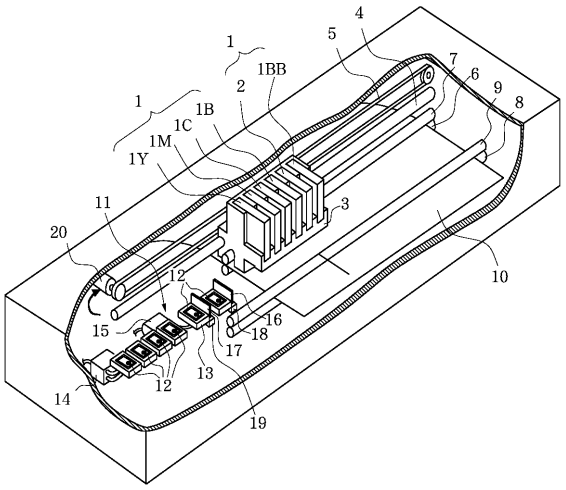
【図１４】



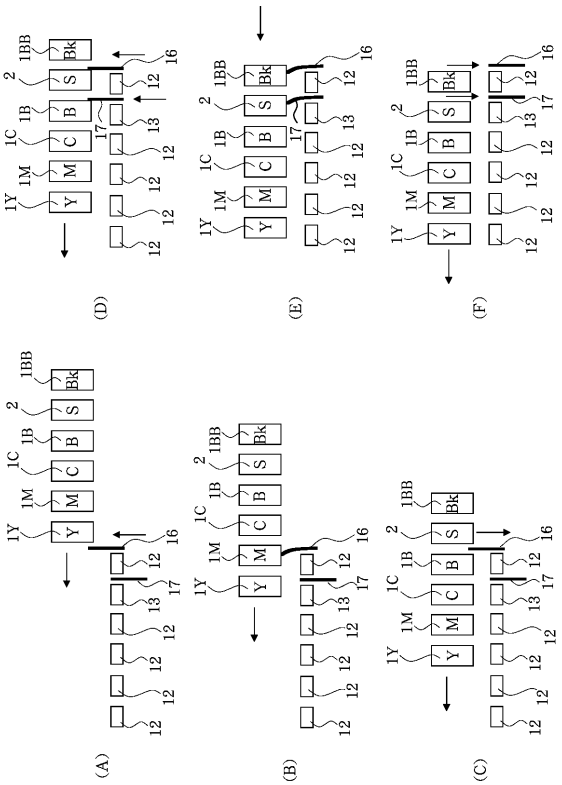
【図１５】



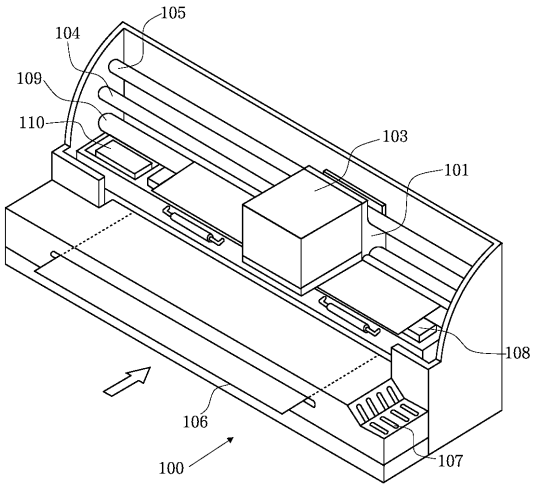
【図１６】



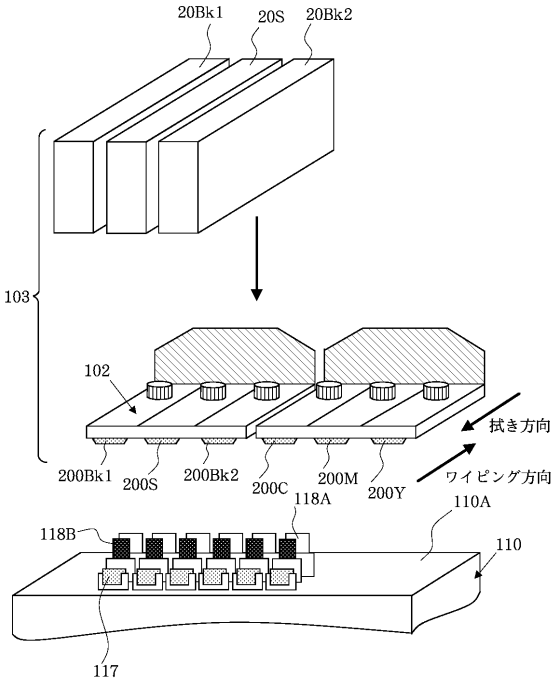
【図１７】



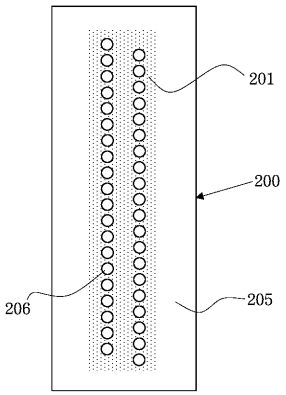
【図１８】



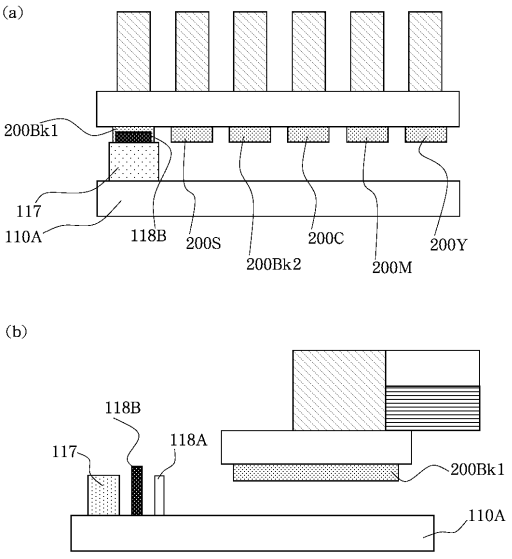
【図１９】



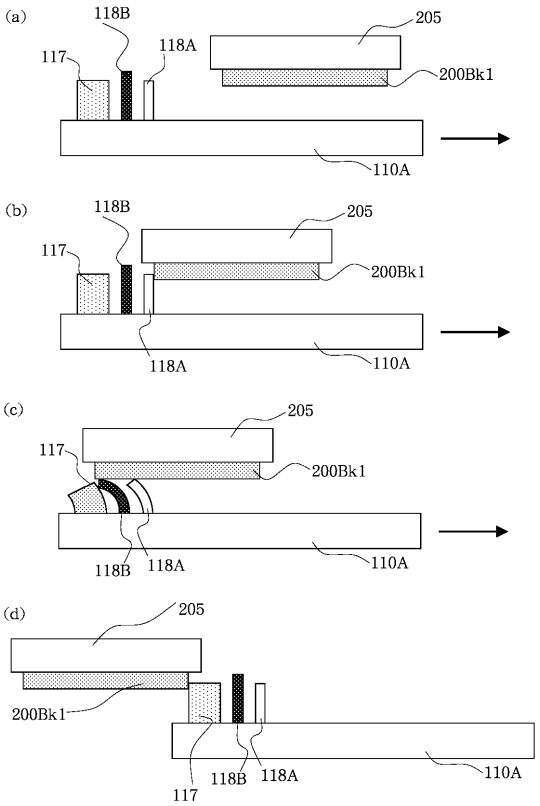
【図２０】



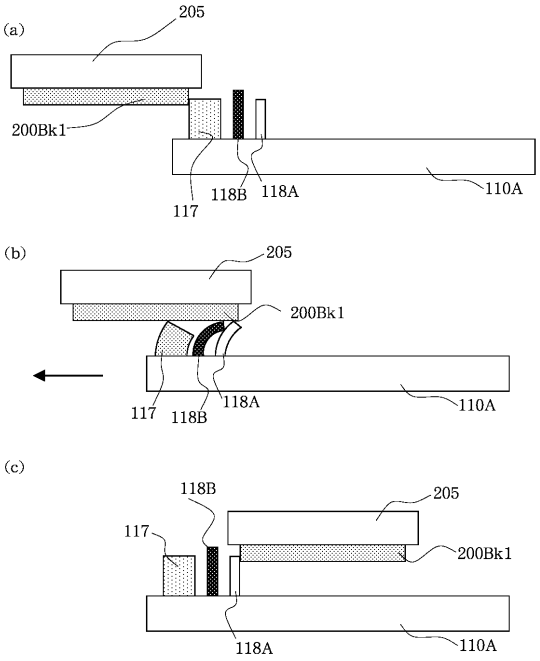
【図２１】



【図２２】


(a)
118B
205
118A
117
200Bk1
110A
(b)
118B
205
117
200Bk1
118A
110A
(c)
205
117
200Bk1
118B
118A
110A
(d)
205
200Bk1
118B
118A
110A
117

【図２３】


(a)
205
200Bk1
117
118B
118A
110A
(b)
205
200Bk1
117
118B
118A
110A
(c)
118B
205
117
200Bk1
118A
110A

フロントページの続き

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

審査官　野田　定文

(56)参考文献　特開平１１－２２８８９０（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０６２０１０（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１８３０４６（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１８０７５０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－０８８４２６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－２１８６３８（ＪＰ，Ａ）

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