

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年12月11日 (11.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/102093 A1

- (51) 国際特許分類: C09D 11/02, B41M 5/00, B41J 2/01 (74) 代理人: 廣田 浩一, 外(HIROTA, Koichi et al.); 〒151-0053 東京都渋谷区代々木一丁目19番地12 新代々木ビル206 山の手合同国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/07016
- (22) 国際出願日: 2003年6月3日 (03.06.2003) (81) 指定国 (国内): CN, KR, SG, US.
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2002-162053 2002年6月3日 (03.06.2002) JP 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社リコー (RICOH COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒143-8555 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 Tokyo (JP). 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小西 昭子 (KONISHI, Akiko) [JP/JP]; 〒143-0015 東京都大田区大森西4-6-6 グランドステージ大森 405号 Tokyo (JP).

(54) Title: RECORDING INK, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, INK CARTRIDGE, INK-RECORDED MATTER, INK-JET RECORDER, AND METHOD OF INK-JET RECORDING

(54) 発明の名称: 記録用インク及びその製造方法、並びに、インクカートリッジ、インク記録物、インクジェット記録装置及びインクジェット記録方法

(57) Abstract: A recording ink which has excellent storage stability, is improved in delivery stability especially during continuous delivery or after delivery stopping, and can give a high-quality image reduced in ink running. The recording ink comprises a colorant, surfactant, penetrant, and antifoaming agent. It contains coarse particles with a particle diameter of 0.5 μm or larger in an amount of 3.0×10^7 (per 5 μL), and the proportion of particles with a particle diameter of 1 to 5 μm , excluding 5 μm , in those coarse particles is up to 1% by number. Preferred embodiments include: one in which the colorant comprises a pigment which has at least one hydrophilic group and is water-dispersible or water-soluble in the absence of a dispersant; one in which the surfactant comprises at least one member selected among polyoxyethylene alkyl ether surfactants and polyoxyethylene alkyl ether acetate surfactants; one in which the penetrant comprises at least either of 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol and 2-ethyl-1,3-hexanediol; and one in which the antifoaming agent is one selected among silicone antifoaming agents.

(57) 要約: 本発明は、保存安定性に優れ、吐出安定性、特に連続吐出中又は吐出休止後の吐出安定性が改善され、滲みの少ない高画質が得られる記録用インク等を提供することを目的とする。本発明の記録用インクは、着色剤、界面活性剤、浸透剤及び消泡剤を含み、粒径が0.5 μm 以上の粗大粒子を 3.0×10^7 (個/5 μL)以下含み、かつ粒径が1 μm 以上5 μm 未満の粒子の前記粗大粒子における量が1個数%以下である。着色剤が、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及び水溶性の少なくともいずれかを示す顔料である態様、界面活性剤が、ポリオキシエチレンアルキルエーテル界面活性剤及びポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩界面活性剤から選択される少なくとも1種である態様、浸透剤が、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール及び2-エチル-1, 3-ヘキサジオールの少なくともいずれかである態様、消泡剤がシリコン消泡剤から選択される態様、などが好ましい。

WO 03/102093 A1

明 細 書

記録用インク及びその製造方法、並びに、インクカートリッジ、インク記録物、インクジェット記録装置及びインクジェット記録方法

技術分野

本発明は、インクジェット記録方式による記録に好適な記録用インク及びその製造方法、並びに、該記録用インクを用いた、インクカートリッジ、インク記録物、インクジェット記録装置及びインクジェット記録方法に関する。

背景技術

インクジェット記録方式によるインクジェットプリンタは、普通紙への印字が可能、カラー化が容易、小型で安価、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。一般に、インクジェット記録方式に用いられる記録用インクに要求される特性としては、高画質を達成するための色調、画像濃度、滲みなど、信頼性を達成するための着色剤の溶解安定性・保存安定性等、記録画像の保存性を確保するための耐水性・耐光性等、高速化を達成するためのインクの速乾性、などがあり、従来より、該記録用インクについてこれらの特性を満たすための各種提案がなされている。

前記記録用インクに用いる着色剤としては、当初、発色性が良好で信頼性が高い等の点で染料が主流であったが、近年、記録画像に耐光性や耐水性等を付与する目的でカーボンブラック等の顔料が使用されてきている。また、近年、印字の高品質化・高速化を達成する目的で記録用インクを小滴化して吐出する傾向にあり、そのため、プリンター等におけるインク吐出用のノズルが小径化されてきている。しかし、前記顔料を用いた記録用インクを小径化されたノズルにて安定に吐出させるのは難しく、このため、吐出安定性に優れた記録用インクの製造方法が多数提案されてきている。例えば、記録用インクを製造後、該記録用インクを悪条件（例えば50℃にて3日間）で放置し凝集物を形成させ、これを濾過して除去する方法が提案されている（特開昭57-190059号公報参照）。しかし、この場合、記録用インクの製造効率が悪

く、原料のロット差により前記凝集物の形成性が異なり、低コストで製造することができないという問題がある。

このため、粒径 $2 \mu\text{m}$ 以上の粒子状物の総体積を $3.5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ ($\text{cm}^3 / \text{cm}^3$ インク) とした記録用インクの提案がなされている (特許第 3102209 号公報参照)。しかし、この提案の場合、インク流路に発生する気泡を破壊・除去することにより吐出安定性を確保し、画像欠陥を防止することを目的とし、経時による凝集物の生成を抑制することができず、保存安定性、吐出安定性を十分に改善することができないという問題がある。

一方、記録用インクの保存安定性を向上させる目的で、粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上の顔料の粒子数が 7.5×10^4 (個/ μl インク) 以下となるように制御することが提案されている (特開平 11-140356 号公報参照)。しかし、この場合、顔料の濃度範囲が低すぎるため、高解像度で高速印字を行うことが困難である上、高顔料濃度まで精製するとコストアップになり現実的ではないという問題がある。

また、記録用インクの保存安定性及び画像濃度を向上させる目的で、例えば、粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上の粒子を $6 \times 10^4 \sim 6 \times 10^5$ 個/ μl とし、かつ粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上の粒子数を 50 個/ μl 以下とする記録用インクが提案されている (特開 2000-204305 号公報参照)。しかし、これは、該粒子には顔料凝集物のみならず水性ポリマー凝集物も含まれ、顔料凝集物の生成を制御するものではない。

カラー画像では色境界滲み等が画質に与える影響が大きいため、記録用インクの紙への浸透速度を上げ、該記録用インクの速乾性を向上させる目的で、各種界面活性剤や浸透剤を記録用インクに添加して高画質を確保する試みが多数提案されている。例えば、水溶性染料、多価アルコール類及び水におけるミセル濃度での表面張力が $20 \sim 50 \text{ dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$ を示す界面活性剤を記録用インクに含有させることが提案されている (特開昭 55-29546 号公報参照)。しかし、この場合、見かけ上の乾燥性は向上するものの、紙の種類によっては滲みが顕著となるという問題がある。また、界面活性剤としてのジアルキルスルホ琥珀酸又はその塩を記録用インクに添加する提案がなされている (特公昭 60-23793 号公報参照)。しかし、この場合、ジオクチルスルホ琥珀酸ナトリウム、ジ(2-エチルヘキシル)スルホ琥珀酸ナトリウム等は、紙の種類によって画素径が著しく異なり、カートリッジへの充填時、ヘッ

ドへのカートリッジ装着時及び装着後のインク吸引時、印字中、印字休止時等において気泡が発生し易く、吐出不良を引き起こし易いという問題がある。

そこで、気泡の発生乃至巻込みを防止するための各種提案がなされている。例えば、JIS K 3362-1970に基づくインクの起泡力及び泡の安定性が特定の範囲にあるものを使用することにより、ヘッド及びインク供給系への濡れ性を向上させて、印字安定性を確保可能な記録用インクが提案されている（特許第2707658号公報参照）。しかし、この場合、プラスチック部材への濡れ性は向上するものの、記録装置の構成部材の種類によっては効果が生じないという問題がある。また、JIS K 3362に基づく5分後の泡の安定度が0mm（1分後の泡の安定度が5mm未満）である記録用インクが提案されている（特公平7-26049号公報参照）。しかし、この場合、炭素数が5以下の低級アルキルアルコールに限定されており、汎用性がなく、また、浸透性が低いため、高速印字時の画質が悪いという問題がある。また、特定のアセチレングリコール系界面活性剤を用いた記録用インクも提案されている（特開2000-144026号公報参照）。しかし、この場合、該特定のアセチレングリコール系界面活性剤は、着色剤の種類によっては、該着色剤と相互作用を生じて乾燥速度が向上しないことがあり、カーボンブラック等の顔料を用いると該顔料が凝集し易くなり、ノズルの目詰まりやインク吐出方向の曲がりなどが生じ易くなるという問題がある。

一方、界面活性剤を添加することなくインクの乾燥速度を向上させる方法として、例えば、染料と水溶性グリコールエーテル類とを含む記録用インクが提案されている（特開平8-113739号公報参照）。また、顔料とジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル等のグリコールエーテル類と水とを含有するインク組成物が提案されている（特開平10-95941号公報参照）。しかし、これらの場合、乾燥速度を向上させるために大量のグリコールエーテル類の添加が必要となる結果、インクに臭気が生じ、安全性が十分ではなく、インクとの接触部が劣化してしまうという問題がある。また、特定のグリコール系溶剤を含有するカーボンブラックインクが提案されている（特開平7-331142号公報参照）。しかし、この場合、該特定のグリコール系溶剤を含有するカーボンブラックインクは浸透性が不十分であり、画質に劣るという問題がある。また、有機シリコン化合物を含有するインク組成物が提

案されている（特開平9-31380号公報3参照）。しかし、この場合、前記有機シリコン化合物を含有するインク組成物は、消泡効果は有するものの、界面活性剤等を含有していないため、紙に対する浸透性が遅く、画質が良くないという問題がある。

他方、インクの浸透性を確保しつつ、インクの起泡性を抑制する目的で、消泡剤を添加する各種提案がなされている。しかし、該消泡剤は、一般に抑泡効果と破泡効果とを有するが、前記抑泡効果を高めるためには前記消泡剤をインク液中に均一分散させる必要がある一方、前記破泡効果を高めるためには前記消泡剤をインク液の表面近くに存在させる必要があり、該消泡剤を用いた場合には、前記抑泡効果と前記破泡効果とを現実に両立させるのが容易ではなく、前記破泡効果を生じさせる目的で添加された不溶性粒子により、信頼性が低下するという問題がある。

したがって、インクジェット記録方式に好適であり、保存安定性に優れ、吐出安定性、特に連続吐出中又は吐出休止後の吐出安定性が改善され、滲みの少ない高画質が得られる記録用インク及びその関連技術は未だ提供されていないのが現状である。

本発明は、従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、保存安定性に優れ、吐出安定性、特に連続吐出中又は吐出休止後の吐出安定性が改善され、滲みの少ない高画質が得られる記録用インク、及びその製造方法、並びに、該インクを用いた、インクカートリッジ、インク記録物、インクジェット記録装置及びインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明の記録用インクは、着色剤、界面活性剤、浸透剤及び消泡剤を含み、粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子を 3.0×10^7 （個/ $5\mu\text{l}$ ）以下含み、かつ粒径が $1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 未満の粒子の前記粗大粒子における量が1個数%以下である。該記録用インクによると、長期間に亘る保存安定性が良好であり、吐出安定性、特に連続吐出中又は吐出休止後の吐出不良が改善され、滲みが少ない高画質が得られる。

本発明の記録用インクの製造方法は、着色剤、界面活性剤、浸透剤及び消泡剤を混合してインク液を調製するインク液調製工程と、該インク液に対し、遠心分離、限外濾過及びフィルタ濾過の少なくともいずれかを行い、粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以上の粗大粒

子を 3.0×10^7 (個/5 μ l) 以下とし、かつ粒径が 1 μ m 以上 5 μ m 未満の粒子の前記粗大粒子における量を 1 個数% 以下とする粗大粒子調整工程とを含む。該記録用インクの製造方法においては、前記インク液調製工程において、前記着色剤、前記界面活性剤、前記浸透剤及び前記消泡剤が混合されてインク液が調製される。前記粗大粒子調整工程において、前記インク液に対し、遠心分離、限外濾過及びフィルタ濾過の少なくともいずれかが行われ、粒径が 0.5 μ m 以上の粗大粒子が 3.0×10^7 (個/5 μ l) 以下とされ、かつ粒径が 1 μ m 以上 5 μ m 未満の粒子の前記粗大粒子における量が 1 個数% 以下とされる。その結果、本発明の前記記録用インクが効率的に製造される。

本発明のインクカートリッジは、本発明の前記記録用インクを容器中に收容してなる。該インクカートリッジは、インクジェット記録方式によるプリンター等に好適に使用される。該インクカートリッジに收容されたインクを用いて記録を行うと、長期間に亘る保存安定性が良好であり、吐出安定性、特に連続吐出中又は吐出休止後の吐出不良が改善され、滲みが少ない高画質が得られる。

本発明のインクジェット記録装置は、本発明の前記記録用インクにエネルギーを印加し、該記録用インクを飛翔させて画像を形成するインク飛翔手段を少なくとも有する。該インクジェット記録装置においては、前記インク飛翔手段が、本発明の前記記録用インクにエネルギーを印加し、該記録用インクを飛翔させて画像を形成する。その結果、長期間に亘って該記録用インクの保存安定性が良好に維持され、吐出安定性、特に連続吐出中又は吐出休止後の吐出不良が改善され、滲みが少ない高画質が得られる。

本発明のインクジェット記録方法は、本発明の前記記録用インクにエネルギーを印加し、該記録用インクを飛翔させて画像を形成するインク飛翔工程を少なくとも含む。該インクジェット記録方法においては、前記インク飛翔工程において、本発明の前記記録用インクにエネルギーを印加し、該記録用インクを飛翔させて画像が形成される。その結果、長期間に亘って該記録用インクの保存安定性が良好に維持され、吐出安定性、特に連続吐出中又は吐出休止後の吐出不良が改善され、滲みが少ない高画質が得られる。

本発明のインクジェット記録物は、記録材上に本発明の前記記録用インクを用いて

形成された画像を有してなる。該インクジェット記録物においては、滲みが少ない高画質が前記記録材に保持される。

図面の簡単な説明

図1は、本発明のインクカートリッジの一例を示す概略説明図である。

図2は、本発明のインクジェット記録装置の一例を示す概略説明図である。

図3は、図2のインクジェット記録装置の内部構造の一例を示す概略説明図である。

図4は、図2のインクジェット記録装置の内部構造の示す概略平面図である。

発明を実施するための最良の形態

(記録用インク)

本発明の記録用インクは、粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子を 3.0×10^7 (個/ $5\mu\text{l}$) 以下含み、かつ粒径が $1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 未満の粒子の前記粗大粒子における量が1個数%以下であり、着色剤、界面活性剤、浸透剤及び消泡剤を含み、更に必要に応じて湿潤剤などのその他の成分を含む。

—粗大粒子—

前記粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子の量としては、例えば、 3.0×10^7 (個/ $5\mu\text{l}$) 以下であることが必要であり、 8.0×10^6 (個/ $5\mu\text{l}$) 以下であることが好ましい。また、該量は、室温等の通常保存条件で満たしていることが好ましく、 50°C で30日間放置後等の劣悪保存条件でも満たしているのがより好ましい。

該粗大粒子の量が、前記数値範囲内であると、目詰まり等を起こし難く、吐出安定性が向上し、ある程度の粗大粒子も存在する結果、小インク液滴での高速印字等を行っても十分な画像濃度が得られる。なお、粒径が $5\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子は、本来、ノズル目詰まりを生ずる点で好ましくないが、通常、インクジェット記録方式のプリンター等には、ノズルヘッドに至るインク流路に、インクカートリッジからの異物の混入を防ぐ目的で、平均孔径が $5\mu\text{m}$ 程度のフィルタが取り付けられているので、現在では、ノズルの目詰まり等の直接の原因にはなり難い。前記粗大粒子の量が、前記通

常保存条件のみならず、前記劣悪保存条件でも満たされていると、保存安定性、吐出安定性等に優れる点で好ましい。

前記粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 未満の粒子の前記粗大粒子における量としては、例えば、1 個数%以下であることが必要であり、0.005~1 個数%以下が好ましい。また、該量は、室温等の通常保存条件で満たしていることが好ましく、 50°C で 30 日間放置後等の劣悪保存条件でも満たしているのがより好ましい。

前記量が、前記数値範囲内にあると、凝集の核となり易い大きな粒子が少ないため保存安定性に優れる一方、1 個数%を超えると、長期間に亘る保存安定性が顕著に劣化することがある。また、前記量が、前記通常保存条件のみならず、前記劣悪保存条件でも満たされていると、保存安定性、吐出安定性等に優れる点で好ましい。

前記粗大粒子の 50°C で 30 日間放置後における増加率としては、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、低いことが好ましく、例えば、50 個数%以下がより好ましく、40 個数%以下が更に好ましく、20 個数%以下が特に好ましい。

前記増加率が、50 個数%を超えると、記録用インクの保存安定性、吐出安定性等が十分でないことがある。

前記粗大粒子の測定は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択した方法等により行うことができ、例えば、個数カウント方式粒度分布測定装置 (Particle Sizing Systems 社製、「AccuSizer 780」) などを用いて行うことができる。

前記記録用インクにおける粗大粒子数及び粒度分布は、例えば、該記録用インクの製造時に、遠心分離、フィルタ濾過、限外濾過等を行うことにより所望の範囲に制御乃至調整することができる。

—着色剤—

前記着色剤としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、顔料、染料、これらを含むポリマー微粒子、などが挙げられる。

これらは、1 種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、記録画像に耐光性や耐水性を付与可能な点で、顔料が好ましい。

前記顔料としては、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、無機顔料、有機顔料のいずれであってもよい。

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、カーボンブラックなどが好ましい。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。

前記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）、酸化チタン等の金属類、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。

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、81、83、95、97、98、100、101、104、408、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 (ロードミンレーキ)、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。

前記着色剤として前記顔料を使用する場合、該顔料としては、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、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及び水溶性の少なくともいずれかを示す自己分散型顔料が好ましい。

この場合、該自己分散型顔料は、表面に前記親水基 (カルボキシル基、スルホン基など) が存在し表面が改質されているため、分散剤の不存在下でも水中に分散可能であり、前記記録用インク中での分散性、分散安定性に優れ、また、該自己分散型顔料を含む前記記録用インクは、保存安定性、吐出安定性 (例えば、間欠吐出安定性) 等に優れ、乾燥後の再分散性に優れるため、長期間印字を休止してヘッドのノズル付近のインクの水分が蒸発しても、目詰まり等が生ずることがなく、簡単なクリーニングを行うだけで容易に、高品質な印字乃至画像を得ることができ、かつ記録後の記録物の耐水性をより向上させることができる点で有利である。

前記親水基としては、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、水との相互作用が強い有極性の基乃至原子団などが挙げられ、具体的には、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NR}_3\text{X}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 、などが挙げられる (ただし、前記Rは、アルキル基を表し、前記Mは、アルカリ金属又は $-\text{NH}_4$ を表し、前記Xは、ハロゲン原子を

表す)。これらの中でも、分散安定性及び印字後の画像の耐水性等の点で、スルホン基 ($-SO_3H$)、カルボキシル基 ($-COOH$) が好ましい。

前記自己分散型顔料は、前記顔料の表面に前記親水基 (例えば、スルホン基、カルボキシル基等) を化学的に結合させる方法、前記顔料を次亜ハロゲン酸及び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方法、などにより製造することができる。

前記自己分散型顔料は、相乗効果により、間欠吐出安定性等に優れ、高品質な印字乃至画像を記録可能な点で、前記界面活性剤、前記浸透剤等と併用してもよい。

前記染料としては、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、酸性染料、直接性染料、塩基性染料、反応性染料、などが挙げられる。

前記酸性染料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、食用染料として知られているものなどが挙げられ、例えば、C. I. アシッド・イエロー17、23、42、44、79、142; C. I. アシッド・レッド1、8、13、14、18、26、27、35、37、42、52、82、87、89、92、97、106、111、114、115、134、186、249、254、289; C. I. アシッド・ブルー9、29、45、92、249; C. I. アシッド・ブラック1、2、7、24、26、94; C. I. フード・イエロー2、3、4; C. I. フード・レッド7、9、14; C. I. フード・ブラック1、2、などが挙げられる。

前記直接性染料としては、例えば、C. I. ダイレクト・イエロー1、12、24、26、33、44、50、120、132、142、144、86; C. I. ダイレクト・レッド1、4、9、13、17、20、28、31、39、80、81、83、89、225、227; C. I. ダイレクト・オレンジ26、29、62、102; C. I. ダイレクト・ブルー1、2、6、15、22、25、71、76、79、86、87、90、98、163、165、199、202; C. I. ダイレクト・ブラック19、22、32、38、51、56、71、74、75、77、154、168、171、などが挙げられる。

前記塩基性染料としては、例えば、C. I. ベーシック・イエロー1、2、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、29、32、36、40

、41、45、49、51、53、63、465、67、70、73、77、87、91；C. I. ベーシック・レッド2、12、13、14、15、18、22、23、24、27、29、35、36、38、39、46、49、51、52、54、59、68、69、70、73、78、82、102、104、109、112；C. I. ベーシック・ブルー1、3、5、7、9、21、22、26、35、41、45、47、54、62、65、66、67、69、75、77、78、89、92、93、105、117、120、122、124、129、137、141、147、155；C. I. ベーシック・ブラック2、8、などが挙げられる。

前記反応性染料としては、例えば、C. I. リアクティブ・ブラック3、4、7、11、12、17；C. I. リアクティブ・イエロー1、5、11、13、14、20、21、22、25、40、47、51、55、65、67；C. I. リアクティブ・レッド1、14、17、25、26、32、37、44、46、55、60、66、74、79、96、97；C. I. リアクティブ・ブルー1、2、7、14、15、23、32、35、38、41、63、80、95、などが挙げられる。

前記ポリマー微粒子としては、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、ポリマー微粒子中に色材を含有させたもの、ポリマー微粒子の表面に色材を吸着させたもの、などが好適に挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。なお、前記色材は、その全部が前記ポリマー微粒子中に含有乃至表面に吸着されていなくてもよく、その一部がエマルジョン中に分散されていてもよい。

前記色材としては、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、水不溶性色材、水難溶性色材などが挙げられ、具体的には、上述した染料、上述した顔料などが好適に挙げられる。これらの中でも、得られる記録物の耐光性や耐水性に優れる点で、前記顔料が好ましい。

前記ポリマー微粒子の材料としては、例えば、ビニルポリマー、ポリエステル、ポリウレタン、などが挙げられる。これらは、1種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、ビニルポリマー、ポリエステルなどが好ましい。

前記ポリマー微粒子は、公知の方法に従って製造することができるが、ここで、以

下にその一製造例を示す。即ち、例えば、先ず、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1リットルのフラスコ内を十分に窒素ガスで置換した後、スチレン、アクリル酸、ラウリルメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、スチレンマクロマー、及びメルカプトエタノールを混合し、65℃に昇温する。次に、スチレン、アクリル酸、ラウリルメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、ヒドロキシシルエチルメタクリレート、スチレンマクロマー、メルカプトエタノール、アゾビスメチルバレロニトリル、及びメチルエチルケトンの混合溶液を2.5時間かけて、フラスコ内に滴下する。滴下後、アゾビスメチルバレロニトリル、及びメチルエチルケトンの混合溶液を0.5時間かけて、フラスコ内に滴下する。65℃にて1時間熟成した後、アゾビスメチルバレロニトリルを添加し、1時間熟成させた。反応終了後、フラスコ内にメチルエチルケトンを添加して、ポリマー溶液を得る。次に、前記ポリマー溶液(A)、C.I.ピグメントイエロー97、1mol/lの水酸化カリウム水溶液、メチルエチルケトン、及びイオン交換水を十分に攪拌した後、ロールミルを用いて混練し、得られたペーストをイオン交換水に投入し、十分に攪拌した後、エバポレータを用いてメチルエチルケトン、及び水を留去する。以上により、黄色のポリマー微粒子の水分散体が得られる。

前記着色剤の平均粒径としては、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、体積累積パーセントが50%の値で、10~200nmが好ましく、50~150nmがより好ましい。

前記平均粒径が、10nm未満であると、インク中の分散安定性が損なわれ、印字の際に画像濃度が低くなってしまうことがあり、200nmを超えると、画像の定着性等に劣り、長期保存時における凝集、目詰まり等が生じ易くなることがある。

前記平均粒径は、例えば、インク中のブラウン運動を行っている粒子にレーザー光を照射し、粒子から戻ってくる光(後方散乱光)の振動数(光の周波数)の変化量から粒子径を求める動的散乱法(ドップラー散乱光解析)などにより測定することができる。

前記着色剤の前記記録用インクにおける含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、0.5~15質量%が好ましく、5~12質量%がより好ましい。

前記含有量が、0.5質量%未満であると、画像の濃度が薄く、コントラストのない画像となることがあり、15質量%を超えると、前記着色剤の分散安定性を確保することが難しく、ノズル等の目詰まりが生じ易く、信頼性が悪くなることがある。

なお、前記着色剤としては、分散剤の存在下、水分散性乃至水溶性であるもの、換言すれば、該分散剤の存在によって水分散性乃至水溶性を発現するものも好ましい。この場合、前記分散剤により、前記記録用インク中における該着色剤の分散性を向上させることができ、高品質な印字乃至画像が得られ、記録後の記録物の耐水性をより向上させることができ、裏抜け等を効果的に防止することができる点で有利である。

前記分散剤としては、特に制限はなく、顔料分散液の調製時に用いられる分散剤などが好適に挙げられ、例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸-アクリロニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸共重合体-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、酢酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニル-脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、などが挙げられる。

これらは、1種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、表面にカルボキシル基を有しているものが好ましい。この場合、前記カルボキシル基の解離定数が他の酸基に比較して小さいため、前記着色剤が記録材に付着した後、記録用インクのpHの低下や、前記記録材の表面近傍に存在するカルシウム等の多価金属イオンとの相互作用などにより、該分散剤自体の溶解度が低下したり、該分散剤や前記顔料が凝集してしまうことがないため、普通紙等の比較的サイズ度の大きな記録材に印字乃至画像形成した際でも、十分な乾燥速度が得られ、かつ裏抜けが少ない点で有利である。

前記分散剤の重量平均分子量(Mw)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、3,000～50,000が好ましく、5,000～30,000がより好ましく、7,000～15,000が特に好ましい。

前記分散剤の重量平均分子量が、3,000未満であると、分散安定性が十分でないことがあり、50,000を超えると、該分散剤自体の増粘で前記記録用インクの吐出安定性が悪くなることがある。

前記着色剤と前記分散剤との質量比（着色剤：分散剤）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、1：0.06～1：3が好ましく、1：0.125～1：3がより好ましい。

前記質量比における前記分散剤の量が、少なすぎると、分散効果が十分でないことがあり、多すぎると、記録用インクの粘度が高くなることがある。

—界面活性剤—

前記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、両性界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記両性界面活性剤としては、例えば、アラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシン、N-アルキル-N,N-ジメチルアンモニウムベタイン、などが挙げられる。

前記アニオン系界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩界面活性剤、リン酸エステル、などが挙げられる。

前記カチオン系界面活性剤としては、例えば、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリン等アミン塩型界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウム等の四級アンモニウム塩型界面活性剤、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界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル界面活性剤、アセチレ

ングリコール界面活性剤などが挙げられる。

前記界面活性剤として、フッ素含有界面活性剤を使用してもよく、該フッ素含有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、フルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤、フルオロアルキル基を有するカチオン界面活性剤、などが好適である。

前記フルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、例えば、炭素数2～10のフルオロアルキルカルボン酸又はその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジナトリウム、3-[オメガフルオロアルキル(C6～C11)オキシ]-1-アルキル(C3～C4)スルホン酸ナトリウム、3-[オメガフルオロアルカノイル(C6～C8)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(C11～C20)カルボン酸又はその金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C7～C13)又はその金属塩、パーフルオロアルキル(C4～C12)スルホン酸又はその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(C6～C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(C6～C10)-N-エチルスルホン酸グリシン塩、モノパーフルオロアルキル(C6～C16)エチルリン酸エステル、などが挙げられる。

前記フルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤の市販品としては、例えば、サーフロンS-111、S-112、S-113(旭硝子社製)、フロラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-29(住友3M社製)、ユニダインDS-101、DS-102、(タイキン工業社製)、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833(大日本インキ社製)、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-100、F150(ネオス社製)、などが挙げられる。

前記フルオロアルキル基を有するカチオン界面活性剤としては、例えば、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級又は二級アミン酸、パーフルオロアルキル(C6～C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩等の脂肪族4級アン

モニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、などが挙げられる。

前記フルオロアルキル基を有するカチオン界面活性剤の市販品としては、例えば、サーフロンS-121（旭硝子社製）、フロラードFC-135（住友3M社製）、ユニダインDS-202（ダイキン工業社製）、メガファックF-150、F-824（大日本インキ社製）、エクトップEF-132（トーケムプロダクツ社製）、フタージェントF-300（ネオス社製）、などが挙げられる。

これらの界面活性剤の中でも、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤が好ましく、前記記録用インクの保存安定性、吐出安定性、画像品質等の点で、ポリオキシエチレンアルキルエーテル界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩界面活性剤がより好ましい。

前記ポリオキシエチレンアルキルエーテル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、一般式、 $C_nH_{n+1}O(C_mH_{2m}O)_lH$ （ただし、該一般式中、 n 、 m 及び l は、整数を表す。）、で表される化合物から選択されるものが好ましく、具体的には、 $C_8H_{17}O(C_2H_4O)_2H$ 、 $C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_4H$ 、 $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_3H$ 、 $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_7H$ 、 $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{12}H$ 、 $C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_3H$ 、 $C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_5H$ 、 $C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_7H$ 、 $C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_9H$ 、 $C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_{12}H$ 、 $C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_{20}H$ 、 $C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_{30}H$ 、 $C_{14}H_{29}O(C_2H_4O)_{30}H$ 、などが挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよいが、後者の場合、1種単独では前記記録用インク中に溶解し難い場合に有効であり、該記録用インクへの溶解性を向上させることができる点で有利である。該ポリオキシエチレンアルキルエーテル界面活性剤としては、市販品を使用してもよく、該市販品としては、例えば、BTシリーズ（日光ケミカルズ（株）製）、ソフタノールシリーズ（日本触媒（株）製）、ディスパノール（日本油脂（株）製）、などが挙げられる。

前記ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩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、一般式、 $C_nH_{n+1}O(C_mH_{2m}O)_lCH_2COOH$ （ただし、該一般式中、 n 、 m 及び l は、整数を表す。）

、で表される化合物から選択されるものが好ましく、具体的には、 $C_8H_{17}O$ (C_2H_4O)₃CH₂COOH、 $C_{10}H_{21}O$ (C_2H_4O)₄CH₂COOH、 $C_{12}H_{25}O$ (C_2H_4O)₃CH₂COOH、 $C_{12}H_{25}O$ (C_2H_4O)₄CH₂COOH、 $C_{12}H_{25}O$ (C_2H_4O)₅CH₂COOH、 $C_{12}H_{25}O$ (C_2H_4O)₁₂CH₂COOH、 $C_{13}H_{27}O$ (C_2H_4O)₃CH₂COOH、 $C_{13}H_{27}O$ (C_2H_4O)₅CH₂COOH、 $C_{13}H_{27}O$ (C_2H_4O)₇CH₂COOH、 $C_{13}H_{27}O$ (C_2H_4O)₉CH₂COOH、 $C_{13}H_{27}O$ (C_2H_4O)₁₂CH₂COOH、 $C_{14}H_{29}O$ (C_2H_4O)₃CH₂COOH、 $C_{14}H_{29}O$ (C_2H_4O)₁₂CH₂COOH、などが挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。後者の場合、1種単独では前記記録用インク中に溶解し難い場合に有効であり、該記録用インクへの溶解性を向上させることができる点で有利である。なお、合成時の副生成物として生成される無機塩は、イオン交換樹脂等を用いて精製除去することができる。該ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩界面活性剤は、市販品を使用してもよく、該市販品としては、例えば、NIKKOL ECTシリーズ、NIKKOL AKY POシリーズ（日光ケミカルズ（株）製）、ビューライトシリーズ（三洋化成工業（株）製）、などが挙げられる。

前記界面活性剤の前記記録用インクにおける含有量としては、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、0.05～10質量%が好ましく、0.1～5質量%がより好ましく、0.1～3質量%が特に好ましい。

前記界面活性剤が前記記録用インク中に含有されていると、記録材（紙など）への浸透性を高め速乾性とすることができ、文字滲み、境界滲み等を抑制することができ、前記界面活性剤の含有量が、0.05質量%未満であると、記録紙への浸透性が十分でないことがあり、10質量%を超えると、記録用インクの増粘や、界面活性剤自体の低温での析出が生ずることがある。

—浸透剤—

前記浸透剤としては、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、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2

種以上を併用してもよい。

前記浸透剤の前記記録用インクにおける含有量としては、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、0.1～5.0質量%が好ましく、2.0～4.0質量%がより好ましい。

前記浸透剤が前記記録用インクに含有されていると、高速印字時でも滲みを低減することができ、また、吐出安定性及び吐出応答性を向上させることができ、前記含有量が、0.1質量%未満であると、速乾性が得られず画像に滲みが生ずることがあり、5.0質量%を超えると、前記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、また、記録媒体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等が発生することがある。

—消泡剤—

前記消泡剤としては、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、シリコーン消泡剤、ポリエーテル消泡剤、脂肪酸エステル消泡剤などが好適に挙げられる。これらは、1種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、破泡効果に優れる点でシリコーン消泡剤が好ましい。

前記シリコーン消泡剤としては、例えば、オイル型シリコーン消泡剤、コンパウンド型シリコーン消泡剤、自己乳化型シリコーン消泡剤、エマルジョン型シリコーン消泡剤、変性シリコーン消泡剤、などが挙げられる。該変性シリコーン消泡剤としては、例えば、アミノ変性シリコーン消泡剤、カルピノール変性シリコーン消泡剤、メタクリル変性シリコーン消泡剤、ポリエーテル変性シリコーン消泡剤、アルキル変性シリコーン消泡剤、高級脂肪酸エステル変性シリコーン消泡剤、アルキレンオキサイド変性シリコーン消泡剤、などが挙げられる。これらの中でも、水系媒体である前記記録用インクへの使用を考慮すると、前記自己乳化型シリコーン消泡剤、前記エマルジョン型シリコーン消泡剤などが好ましい。

前記消泡剤としては、市販品を使用してもよく、該市販品としては、信越化学工業（株）製のシリコーン消泡剤（KS508、KS531、KM72、KM85等）、東レ・ダウ・コーニング（株）製のシリコーン消泡剤（Q2-3183A、SH5510等）、日本ユニカー（株）製のシリコーン消泡剤（SAG30等）、旭電化工業

(株)製の消泡剤（アデカネートシリーズ等）、などが挙げられる。

前記消泡剤の前記記録用インクにおける含有量としては、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、0.001～3質量%が好ましく、0.05～0.5質量%がより好ましい。

前記消泡剤が前記記録用インク中に含有されていると、特に経時の保存安定性や吐出安定性に優れ、前記含有量が、0.001質量%未満であると、含有効果が十分でないことがあり、3質量%を超えると、目詰まりの原因となり易く、前記記録用インクの信頼性が悪くなることがある。

なお、前記消泡剤として、破泡効果を高める観点から無機微粒子を多量に含有するものを使用する場合、該消泡剤を用いた前記記録用インクが、粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子を 3.0×10^7 （個/ $5\mu\text{l}$ ）以下含み、かつ粒径が $1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 未満の粒子の前記粗大粒子における量が1個数%以下である必要があることから、前記無機微粒子を必要に応じて適宜除去等すればよい。

本発明においては、前記記録用インクの保存安定性・吐出安定性を確保する目的で、前記記録用インクに湿潤剤を添加しておくのが好ましい。前記湿潤剤としては、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、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、などが挙げられる。これらは、1種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、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、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、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。

前記湿潤剤の前記記録用インクにおける含有量としては、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、5～40質量%が好ましく、15～35質量%

がより好ましい。

前記湿潤剤が前記記録用インクに含有されていると、該記録用インクの水分蒸発が抑制され、ノズルのインク吐出口での前記着色剤の析出、粘度上昇による吐出不良等を効果的に抑制することができ、吐出信頼性の高い記録用インクが得られ、前記含有量が、5質量%未満であると、使用による効果が乏しくなることがあり、40質量%を超えると、水性インクの粘度が高くなってしまい、吐出安定性に影響を与えてしまうことがある。

前記湿潤剤を前記記録用インクに添加させる場合、該湿潤剤と水溶性有機溶媒とを好適に併用することができる。前記水溶性有機溶媒としては、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、多価アルコール類、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、 γ -ブチロラクトン、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。該水溶性有機溶媒は、前記記録用インクにおける水分蒸発を抑制する観点からは、前記湿潤剤と共に水溶性有機溶媒を併用するのが好ましい。

前記多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、グリセロール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,3-ブタントリオール、ペトリオール、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、N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジン、 ϵ -カプロラクタム、などが挙げられる。

前記アミド類としては、例えば、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、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、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、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、スルホラン、チオ

ジエタノール、などが挙げられる。

前記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、防黴剤、防腐剤、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。

前記pH調整剤としては、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、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、硫酸ナトリウム、酢酸塩、乳酸塩、安息香酸塩、トリエタノールアミン、アンモニア、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール (AMP)、リン酸アンモニウム、リン酸ナトリウム、リン酸リチウム等のアルカリ、酢酸、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、プロピオン酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸又は無機酸、などが挙げられる。

前記防黴剤としては、例えば、酢酸ナトリウム (特開昭52-12008号公報、特開昭55-65268号公報)、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム塩 (ソジウムオマジン) (特開昭57-174359号公報)、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン (特開昭52-12009号公報)、6-アセトキシ-2,4-ジメチル-m-ジオキサン (特開昭59-215369号公報)、ソルビン酸ソーダ (特開昭61-179275号公報)、イソプロピルメチルフェノール、4-クロル-3,5-ジメチルフェノール (特開昭54-81902号公報)、安息香酸アルカリ塩、グルコン酸クロルヘキシジン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、p-オキシ安息香酸エステル類、などが挙げられる。これらは、1種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、りん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-テトラキキサスピロ[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。

前記アミン系酸化防止剤としては、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。

前記硫黄系酸化防止剤としては、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。

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。

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。

シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、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、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。

本発明の記録用インクの物性としては、特に制限はないが、例えば、表面張力、粘度、導電率、pH等が以下の範囲であることが好ましい。

前記表面張力としては、20℃で、25～55 mN/mが好ましい。前記表面張力が、25 mN/m未満であると、紙上での滲みが顕著になり、安定した噴射が得られないことがあり、55 mN/mを超えると、紙へのインク浸透が十分に起らず、乾燥時間の長時間化を招くことがある。

前記粘度としては、25℃で、3～12 mPa·sが好ましく、6～10 mPa·

s がより好ましい。前記粘度が、 $3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満であると、画像に滲みが生ずることがあり、 $12 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を超えると、吐出安定性の確保が困難になることがある。

前記導電率としては、例えば、 0.5 S/m 以下が好ましく、 $0.005 \sim 0.4 \text{ S/m}$ がより好ましい。

前記 pH としては、例えば、 $7 \sim 10$ が好ましい。

本発明の記録用インクの着色としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックなどが挙げられる。これらの着色を2種以上併用したインクセットを使用して記録を行うと、多色画像を形成することができ、全色併用したインクセットを使用して記録を行うと、フルカラー画像を形成することができる。

本発明の記録用インクは、各種分野において好適に使用することができ、インクジェット記録方式による画像形成装置（プリンター等）において好適に使用することができ、例えば、印字又は印字前後に被記録用紙及び前記記録用インクを $50 \sim 200$ °C で加熱し、印字定着を促進する機能を有するもののプリンター等に使用することもでき、以下の本発明のインクカートリッジ、インク記録物、インクジェット記録装置、インクジェット記録方法に特に好適に使用することができる。

本発明の記録用インクは、公知の方法に従って製造することができるが、以下の本発明の記録用インクの製造方法により好適に製造することができる。

（記録用インクの製造方法）

本発明の記録用インクの製造方法は、インク液調製工程と粗大粒子調整工程とを少なくとも含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の工程を含む。

前記インク液調製工程は、上述した着色剤、上述した界面活性剤、上述した浸透剤、上述した消泡剤、更に目的に応じて適宜選択した前記その他の成分を混合してインク液を調製する工程である。

前記混合の方法・条件としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、公知の混合装置、攪拌装置等を用いて行うことができる。

前記粗大粒子調整工程は、前記インク液に対し、遠心分離、限外濾過及びフィルタ

濾過の少なくともいずれかを行い、粒径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子を 3.0×10^7 (個/ $5\ \mu\text{l}$) 以下とし、かつ粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 未満の粒子の前記粗大粒子における量を1個数%以下とする工程である。

前記遠心分離、前記限外濾過及び前記フィルタ濾過は、単独で行ってもよいし、組合せて行ってもよく、また、その回数としては、1回であってもよいし、複数回であってもよい。

前記遠心分離は、例えば、公知の遠心分離装置（例えば、(株)関西遠心分離機製作所製高速遠心分離機など）等を用いて行うことができ、その条件としては、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、 $800\ \text{rpm}$ で15分間などが挙げられる。

前記限外濾過は、濾過によってコロイド粒子を分散媒から分離する濾過操作であり、例えば、コロジオン膜、ゼラチン膜、セロハン膜、ケイ酸膜等の限外濾過膜を用いて加圧下で好適に行うことができる。

前記フィルタ濾過は、例えば、平均孔径が $1.2 \sim 5.0\ \mu\text{m}$ のメンブレンフィルタ、などを用いて好適に行うことができる。

以上の本発明の記録用インクの製造方法により、本発明の前記記録用インクが効率的に製造される。

(インクカートリッジ)

本発明のインクカートリッジは、本発明の前記記録用インクを容器中に収容してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の部材等を有してなる。

前記容器としては、特に制限はなく、目的に応じてその経序、構造、大きさ、材質等を適宜選択することができ、例えば、アルミニウムラミネートフィルム、樹脂フィルム等で形成されたインク袋などを少なくとも有するもの、などが好適に挙げられる。

本発明のインクカートリッジの一態様について、図面を参照しながら説明する。図1に示すインクカートリッジ1は、記録用インクを内部に収容するインク袋2と、インク袋2を収納する筐体3とを有する。インク袋2は、アルミニウムラミネートフィルムからなる略長形状の可撓性を有する袋状部を有し、内部に本発明の前記記録用

インクを充填した状態で収容する。筐体 3 は、第 1 筐体 1 1 と、第 2 筐体 1 2 と、第 3 筐体 1 3 とで形成される。インクカートリッジ 1 においては、第 1 筐体 1 1 と第 2 筐体 1 2 とがねじ部材 8 2 によって締め付け固定される。

本発明のインクカートリッジは、本発明の前記記録用インク（インクセット）を収容し、各種インクジェット記録装置に着脱可能に装着して用いることができ、また、後述する本発明のインクジェット記録装置に着脱可能に装着して用いるのが特に好ましい。

（インクジェット記録装置及びインクジェット記録方法）

本発明のインクジェット記録装置は、インク飛翔手段を少なくとも有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の手段、例えば、刺激発生手段、制御手段等を有してなる。

本発明のインクジェット記録方法は、インク飛翔工程を少なくとも含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の工程、例えば、刺激発生工程、制御工程等を含む。

本発明のインクジェット記録方法は、本発明のインクジェット記録装置により好適に実施することができ、前記インク飛翔工程は前記インク飛翔手段により好適に行うことができる。また、前記その他の工程は、前記その他の手段により好適に行うことができる。

ーインク飛翔工程及びインク飛翔手段ー

前記インク飛翔工程は、前記本発明の記録用インクに、刺激を印加し、該記録用インクを飛翔させて画像を形成する工程である。

前記インク飛翔手段は、前記本発明の記録用インクに、刺激を印加し、該記録用インクを飛翔させて画像を形成する手段である。該インク飛翔手段としては、特に制限はなく、例えば、インク吐出用の各種のノズル、などが挙げられる。

前記刺激は、例えば、前記刺激発生手段により発生させることができ、該刺激としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、熱（温度）、圧力、振動、光、などが挙げられる。これらは、1 種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、熱、圧力が好適に挙げられる。

なお、前記刺激発生手段としては、例えば、加熱装置、加圧装置、圧電素子、振動発生装置、超音波発振器、ライト、などが挙げられ、具体的には、例えば、圧電素子等の圧電アクチュエータ、発熱抵抗体等の電気熱変換素子を用いて液体の膜沸騰による相変化を利用するサーマルアクチュエータ、温度変化による金属相変化を用いる形状記憶合金アクチュエータ、静電力を用いる静電アクチュエータ等、などが挙げられる。

前記記録用インクの飛翔の態様としては、特に制限はなく、前記刺激の種類等に応じて異なり、例えば、前記刺激が「熱」の場合、記録ヘッド内の前記記録用インクに対し、記録信号に対応した熱エネルギーを例えばサーマルヘッド等を用いて付与し、該熱エネルギーにより前記記録用インクに気泡を発生させ、該気泡の圧力により、該記録ヘッドのノズル孔から該記録用インクを液滴として吐出噴射させる方法、などが挙げられる。また、前記刺激が「圧力」の場合、例えば記録ヘッド内のインク流路内にある圧力室と呼ばれる位置に接着された圧電素子に電圧を印加することにより、圧電素子が撓み、圧力室の容積が縮小して、前記記録ヘッドのノズル孔から該記録用インクを液滴として吐出噴射させる方法、などが挙げられる。

前記飛翔させる前記記録用インクの液滴は、その大きさとしては、例えば3～40 μm とするのが好ましく、その吐出噴射の速さとしては5～20 m/s とするのが好ましく、その駆動周波数としては1 kHz以上とするのが好ましく、その解像度としては300 dpi以上とするのが好ましい。

なお、前記制御手段としては、前記各手段の動きを制御することができる限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シーケンサー、コンピュータ等の機器が挙げられる。

本発明のインクジェット記録装置により本発明のインクジェット記録方法を実施する一の態様について、図面を参照しながら説明する。図2に示すインクジェット記録装置は、装置本体101と、装置本体101に装着した用紙を装填するための給紙トレイ102と、装置本体101に装着され画像が記録（形成）された用紙をストックするための排紙トレイ103と、インクカートリッジ装填部104とを有する。インクカートリッジ装填部104の上面には、操作キーや表示器などの操作部105が配置されている。インクカートリッジ装填部104は、インクカートリッジ1の脱着

を行うための開閉可能な前カバー 115 を有している。

装置本体 101 内には、図 3 及び図 4 に示すように、図示を省略している左右の側板に横架したガイド部材であるガイドロッド 131 とステア 132 とでキャリッジ 133 を主走査方向に摺動自在に保持し、主走査モータ（不図示）によって図 4 で矢示方向に移動走査する。

キャリッジ 133 には、イエロー（Y）、シアン（C）、マゼンタ（M）、ブラック（Bk）の各色の記録用インク滴を吐出する 4 個のインクジェット記録用ヘッドからなる記録ヘッド 134 を複数のインク吐出口を主走査方向と交叉する方向に配列し、インク滴吐出方向を下方に向けて装着している。

記録ヘッド 134 を構成するインクジェット記録用ヘッドとしては、圧電素子などの圧電アクチュエータ、発熱抵抗体などの電気熱変換素子を用いて液体の膜沸騰による相変化を利用するサーマルアクチュエータ、温度変化による金属相変化を用いる形状記憶合金アクチュエータ、静電力を用いる静電アクチュエータなどを記録用インクを吐出するためのエネルギー発生手段として備えたものなどを使用できる。

また、キャリッジ 133 には、記録ヘッド 134 に各色のインクを供給するための各色のサブタンク 135 を搭載している。サブタンク 135 には、図示しない記録用インク供給チューブを介して、インクカートリッジ装填部 105 に装填された本発明のインクカートリッジ 1 から本発明の前記記録用インクが供給されて補充される。

一方、給紙トレイ 103 の用紙積載部（圧板） 141 上に積載した用紙 142 を給紙するための給紙部として、用紙積載部 141 から用紙 142 を 1 枚ずつ分離給送する半月コロ（給紙コロ 143）、及び給紙コロ 43 に対向し、摩擦係数の大きな材質からなる分離パッド 144 を備え、この分離パッド 144 は給紙コロ 143 側に付勢されている。

この給紙部から給紙された用紙 142 を記録ヘッド 134 の下方側で搬送するための搬送部として、用紙 142 を静電吸着して搬送するための搬送ベルト 151 と、給紙部からガイド 145 を介して送られる用紙 142 を搬送ベルト 151 との間で挟んで搬送するためのカウンタローラ 152 と、略鉛直上方に送られる用紙 142 を略 90° 方向転換させて搬送ベルト 151 上に倣わせるための搬送ガイド 153 と、押さえ部材 154 で搬送ベルト 151 側に付勢された先端加圧コロ 155 とが備え

られ、また、搬送ベルト151表面を帯電させるための帯電手段である帯電ローラ156が備えられている。

搬送ベルト151は、無端状ベルトであり、搬送ローラ157とテンションローラ158との間に張架されて、ベルト搬送方向に周回可能である。搬送ベルト151の裏側には、記録ヘッド134による印写領域に対応してガイド部材161が配置されている。なお、記録ヘッド134で記録された用紙142を排紙するための排紙部として、搬送ベルト151から用紙142を分離するための分離爪171と、排紙ローラ172及び排紙コロ173とが備えられており、排紙ローラ172の下方に排紙トレイ103が配されている。

装置本体101の背面部には、両面給紙ユニット181が着脱自在に装着されている。両面給紙ユニット181は、搬送ベルト151の逆方向回転で戻される用紙142を取り込んで反転させて再度カウンタローラ152と搬送ベルト151との間に給紙する。なお、両面給紙ユニット181の上面には手差し給紙部182が設けられている。

このインクジェット記録装置においては、給紙部から用紙142が1枚ずつ分離給紙され、略鉛直上方に給紙された用紙142は、ガイド145で案内され、搬送ベルト151とカウンタローラ152との間に挟まれて搬送される。更に先端を搬送ガイド153で案内されて先端加圧コロ155で搬送ベルト151に押し付けられ、略90°搬送方向を転換される。

このとき、帯電ローラ156によって搬送ベルト157が帯電されており、用紙142は、搬送ベルト151に静電吸着されて搬送される。そこで、キャリッジ133を移動させながら画像信号に応じて記録ヘッド134を駆動することにより、停止している用紙142にインク滴を吐出して1行分を記録し、用紙142を所定量搬送後、次行の記録を行う。記録終了信号又は用紙142の後端が記録領域に到達した信号を受けることにより、記録動作を終了して、用紙142を排紙トレイ103に排紙する。

そして、サブタンク135内の記録用インクの残量ニアエンドが検知されると、インクカートリッジ1から所要量の記録用インクがサブタンク135に補給される。

このインクジェット記録装置においては、本発明のインクカートリッジ1中の記録

用インクを使い切ったときには、インクカートリッジ1における筐体3を分解して内部のインク袋2だけを交換することができる。また、インクカートリッジ1は、縦置きで前面装填構成としても、安定した記録用インクの供給を行うことができる。したがって、装置本体101の上方が塞がって設置されているような場合、例えば、ラック内に収納したり、あるいは装置本体101の上面に物が置かれているような場合でも、インクカートリッジ1の交換を容易に行うことができる。

なお、ここでは、キャリッジが走査するシリアル型（シャトル型）インクジェット記録装置に適用した例で説明したが、ライン型ヘッドを備えたライン型インクジェット記録装置にも同様に適用することができる。

また、本発明のインクジェット記録装置及びインクジェット記録方法は、インクジェット記録方式による各種記録に適用することができ、例えば、インクジェット記録用プリンタ、ファクシミリ装置、複写装置、プリンタ/ファックス/コピー複合機、などに特に好適に適用することができる。

（記録物）

本発明のインクジェット記録装置及びインクジェット記録方法により記録された記録物は、本発明の記録物である。本発明の記録物は、記録材上に本発明の前記記録用インクを用いて形成された画像を有してなる。

前記記録材としては、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、普通紙、光沢紙、特殊紙、布、フィルム、OHPシート、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記記録物は、高画質で滲みがなく、経時安定性に優れ、各種の印字乃至画像の記録された資料等として各種用途に好適に使用することができる。

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

（実施例1）

ーブラックインクの調製ー

前記自己分散型顔料としてのブラック顔料（東洋インキ社製、「KM-9036」

、平均粒径102 nm) 50質量%、グリセリン10質量%、1, 3-ブタンジオール15質量%、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール2質量%、2-ピロリドン2質量%、界面活性剤($C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_7H$) 1質量%、自己乳化型シリコーン消泡剤(信越化学工業社製、「KS508」) 0.1質量%、及びイオン交換水(残量)を混合し、室温にて十分に攪拌した後、平均孔径1.2 μm のメンブレンフィルターを用いて濾過を行った。以上により、実施例1のブラックインクを調製した。

(実施例2)

イエローインクの調製

前記顔料としてのC. I. ピグメントイエロー97 30質量%、ポリオキシエチレンオレイルエーテル硫酸アンモニウム15質量%、エチレングリコール30質量%、及び純水 残量を混合した後、湿式サンドミルにて分散を行い、遠心分離処理(800 rpmで15分間)により粗大粒子を取り除き、平均粒径が120 nmのイエロー顔料分散液(1)を調製した。

次に、前記イエロー顔料分散液(1) 20質量%、グリセリン5質量%、ジエチレングリコール15質量%、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール2質量%、界面活性剤($C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_5CH_2COOH$)のNa塩1質量%、シリコーン消泡剤(信越化学工業社製、「KS531」) 0.1質量%、及びイオン交換水(残量)を混合した後、室温にて十分に攪拌した後、平均孔径1.2 μm のメンブレンフィルターを用いて濾過を行った。以上により、実施例2のイエローインクを調製した。

(実施例3)

マゼンタインクの調製

前記顔料としてのC. I. ピグメントレッド122 30質量%、ポリオキシエチレンオレイルエーテル硫酸アンモニウム15質量%、グリセリン30質量%、及び純水 残量を混合し、3本ロールミルを用いて分散を行い、遠心分離処理(800 rpmで15分間)により粗大粒子を取り除き、顔料の平均粒径が150 nmのマゼンタ顔料分散液(2)を調製した。

次に、前記マゼンタ顔料分散液（2）25質量%、グリセリン5質量%、ジエチレングリコール15質量%、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール2質量%、界面活性剤（ $C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_5CH_2COOH$ ）のNa塩1質量%、シリコーン消泡剤（信越化学工業社製、「KS531」）0.1質量%、及びイオン交換水（残量）を混合し、室温にて十分に攪拌した後、平均孔径1.2 μm のメンブレフィルターを用いて濾過を行った。以上により、実施例3のマゼンタインクを調製した。

（実施例4）

—シアンインクの調製—

まず、前記顔料としてのC. I. ピグメントブルー15:3 30質量%、ポリオキシエチレンオレイルエーテル硫酸アンモニウム15質量%、エチレングリコール30質量%、及び純水 残量を混合し、湿式サンドミルを用いて分散を行い、遠心分離処理（800rpmで15分間）により粗大粒子を取り除き、平均粒径が100nmのシアン顔料分散液（3）を調製した。

次に、前記シアン顔料分散液（3）15質量%、グリセリン5質量%、ジエチレングリコール15質量%、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール2質量%、界面活性剤（ $C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_3CH_2COOH$ ）のNa塩1質量%、シリコーン消泡剤（信越化学工業社製、「KS531」）0.1質量%、及びイオン交換水（残量）を混合し、室温にて十分に攪拌した後、平均孔径1.2 μm のメンブレフィルターにて濾過を行った。以上により、実施例4のシアンインクを調製した。

（実施例5）

—シアンインクの調製—

前記顔料としての自己分散型のC. I. ピグメントブルー15:3 20質量部、及びスルホラン70質量部を仕込み、オイルバス中で120℃にした後、スルファミン酸10質量部を添加して5時間スルホン化を行った後、冷却し、遠心分離処理（800rpmで15分間）により粗大粒子を取り除き、粒径が110nmのシアン顔料分散液（4）を調製した。

次に、前記シアン顔料分散液（4）50質量%、グリセリン5質量%、ジエチレングリコール15質量%、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオール2質量%、界面活性剤（ $C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_5CH_2COOH$ ）のNa塩1質量%、シリコン消泡剤（信越化学工業社製、「KS531」）0.1質量%、及びイオン交換水（残量）を混合し、室温にて十分に攪拌した後、平均孔径1.2 μm のメンブレンフィルターを用いて濾過を行った。以上により、実施例5のシアンインクを調製した。

（実施例6）

—ポリマー溶液（A）の合成—

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1リットルのフラスコ内を十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を混合して混合液を調製し、65℃に昇温した。該混合液に、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18gの混合溶液を2.5時間かけて、フラスコ内に滴下した。滴下終了後、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18gの混合溶液を0.5時間かけて、フラスコ内に滴下した。65℃にて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、1時間熟成させた。反応終了後、フラスコ内にメチルエチルケトン364gを添加した。以上により、濃度が50質量%のポリマー溶液（A）800gを合成した。

—顔料含有ポリマー微粒子の水分散体の調製—

前記ポリマー溶液（A）28g、前記顔料としてのC. I. ピグメントイエロー7 26g、1mol/lの水酸化カリウム水溶液13.6g、メチルエチルケトン20g、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イオン交換水200gに投入し、十分に攪拌した後、エバ

ポレータを用いてメチルエチルケトン及び水を留去した後、遠心分離処理（800 rpmで15分間）により、イエローポリマー微粒子水分散体を調製した。

得られたイエローポリマー微粒子水分散体におけるイエローポリマー微粒子の平均粒径は80 nmであり、固形分量は20質量%であった。

—イエローインクの調製—

次に、前記イエローポリマー微粒子水分散体40質量%、グリセリン5質量%、ジエチレングリコール15質量%、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール2質量%、界面活性剤（ $C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_5CH_2COOH$ ）のNa塩1質量%、シリコーン消泡剤（信越化学工業社製、「KS531」）0.1質量%、及びイオン交換水（残量）を混合した後、室温にて十分に攪拌した後、平均孔径1.2 μ mのメンブレンフィルターを用いて濾過を行った。以上により、実施例6のイエローインクを調製した。

（実施例7）

—顔料含有ポリマー微粒子の水分散体の調製—

実施例6において、前記顔料としてのC. I. ピグメントイエロー97をC. I. ピグメントレッド122に代えた以外は、実施例6と同様にして、マゼンタポリマー微粒子水分散体を調製した。

得られたマゼンタポリマー微粒子水分散体におけるマゼンタポリマー微粒子の平均粒径は150 nmであり、固形分量は20質量%であった。

—マゼンタインクの調製—

前記マゼンタポリマー微粒子水分散体50質量%、グリセリン5質量%、ジエチレングリコール15質量%、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール2質量%、界面活性剤（ $C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_5CH_2COOH$ ）のNa塩1質量%、シリコーン消泡剤（信越化学工業社製、「KS531」）0.1質量%、及びイオン交換水（残量）を混合し、室温にて十分に攪拌した後、平均孔径1.2 μ mのメンブレンフィルターにて濾過を行った。以上により、実施例7のマゼンタインクを調製した。

(実施例 8)

—顔料含有ポリマー微粒子の水分散体の調製—

実施例 6 において、前記顔料としての C. I. ピグメントイエロー 97 を C. I. ピグメントブルー 15 : 3 に代えた以外は、実施例 6 と同様にして、シアンポリマー微粒子の水分散体を調製した。

得られたシアンポリマー微粒子水分散体におけるシアンポリマー微粒子の平均粒径は 115 nm であり、固形分量は 20 質量%であった。

—シアンインクの調製—

前記シアンポリマー微粒子水分散体 40 質量%、グリセリン 5 質量%、ジエチレングリコール 15 質量%、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオール 2 質量%、界面活性剤 ($C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_3CH_2COOH$) の Na 塩 1 質量%、シリコーン消泡剤 (信越化学工業社製、「KS531」) 0.1 質量%、及びイオン交換水 (残量) を混合し、室温にて十分に攪拌した後、平均孔径 1.2 μm のメンブレンフィルターを用いて濾過を行った。以上により、実施例 8 のシアンインクを調製した。

(比較例 1)

—ブラックインクの調製—

前記着色剤としての CAB-O-JET 200 (スルホン基付加型顔料、平均粒径 130 nm、Cabot 社製) 50 質量%、グリセリン 10 質量%、ジエチレングリコール 30 質量%、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール 2 質量%、界面活性剤 ($C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_3CH_2COOH$) の Na 塩 1 質量%、シリコーン消泡剤 (日本ユニカー社製、「SAG30」(エマルジョン型)) 0.03 質量%、及びイオン交換水 (残量) を混合し、室温にて十分に攪拌した後、平均孔径 1.2 μm のメンブレンフィルターを用いて濾過を行った。以上により、比較例 1 のブラックインクを調製した。

(比較例 2)

—イエローインクの調製—

実施例 2 において、遠心分離処理を行わなかった以外は、実施例 2 と同様にして、比較例 2 のイエローインクを調製した。なお、比較例 2 のイエロー顔料分散液における顔料の平均粒径は 180 nm であった。

(比較例 3)

—マゼンタインクの調製—

実施例 3 において、遠心分離処理を行わなかった以外は、実施例 3 と同様にして、比較例 3 のマゼンタインクを調製した。なお、比較例 3 のマゼンタ顔料分散液における顔料の平均粒径は 220 nm であった。

(比較例 4)

—シアンインクの調製—

実施例 4 において、遠心分離処理を行わなかった以外は、実施例 4 と同様にして、比較例 4 のシアンインクを調製した。なお、比較例 4 のシアン顔料分散液における顔料の平均粒径は 165 nm であった。

(比較例 5)

—シアンインクの調製—

実施例 5 において、遠心分離処理を行わなかった以外は、実施例 5 と同様にして、比較例 5 のシアンインクを調製した。なお、比較例 5 のシアン顔料分散液における顔料の平均粒径は 185 nm であった。

得られた実施例 1～8 及び比較例 1～5 の各記録用インクについて、以下の評価を行った。結果を表 1 に示した。

<記録用インク中の粗大粒子数の測定>

AccuSizer 780 (Particle Sizing Systems 社製) により、各記録用インク 5 μ l 中に存在する粒径 0.5 μ m 以上の粗大粒子数の測定を行った。また、測定データから粒径 0.5 μ m 以上 1 μ m 未満、粒径 1 μ m 以上 5 μ m 未満、及び粒径 5 μ m 以上の粒子数を算出し、総粗大粒子数に占める割合

を算出した。

<吐出安定性（間欠吐出安定性）>

実施例及び比較例で作製した記録用インクを用い、間欠吐出安定性評価を行った。

評価機としてインクジェット（I J）プリンターIPSiO Jet 300（株式会社リコー製）を使用し、一定時間吐出を行わない状態でキャリッジをスキャン（空スキャン）させた後、I J用コート紙上に全ノズル各20滴印字した。その後、回復動作（ページ50滴）を行う評価を10回繰り返した。空スキャン時間は5秒、15秒、30秒、及び60秒の4段階で行った。評価は20滴の印字中の特に第1滴目のドット噴射方向について拡大写真をとり、目視により以下の基準にて評価した。

[第1滴目のドット噴射方向評価の判断基準]

- ・・・噴射方向乱れが無く、ノズルがほぼ1列に並んでいる状態
- △・・・若干噴射方向が乱れているが、第2発目の列に及んでいない状態
- ×・・・第1発目のドットが第2発目のドットのラインを超えている状態
- ××・・・噴射が見られない状態

表 1

インク種	評価1		評価2
	粗大粒子数	%	
実施例1	4.5×10^5	0.02	○
実施例2	3.5×10^6	0.75	○
実施例3	2.5×10^6	0.34	○
実施例4	1.2×10^7	0.20	○
実施例5	7.5×10^6	0.11	○
実施例6	2.4×10^6	0.63	○
実施例7	1.1×10^6	0.82	○
実施例8	4.0×10^6	0.41	○
比較例1	1.5×10^6	1.60	△
比較例2	3.5×10^7	1.20	×
比較例3	8.0×10^6	2.20	△
比較例4	1.0×10^8	2.60	××
比較例5	2.0×10^7	1.50	×

表1の結果から、インク5 μ l中に存在する粒径が0.5 μ m以上の粗大粒子数が 3.0×10^7 個以下であり、かつ粒径1 μ m以上5 μ m未満の範囲の粒子数が前記粗大粒子数の1%以下であると、吐出安定性が高いことが判る。

(実施例9)

—シアンインクの調製—

実施例5において、メンブレンフィルターの平均孔径を1.2 μ mから5.0 μ mに変えた以外は、実施例5と同様にして、実施例9のシアンインクを調製した。

(比較例6)

—シアンインクの調製—

比較例5において、メンブレンフィルターの平均孔径を1.2 μ mから5.0 μ mに変えた以外は、比較例5と同様にして、比較例6のシアンインクを調製した。

実施例 5 及び 9 の各記録用インク、並びに、比較例 5 及び 6 の各記録用インクについて、50℃にて30日間放置する前後において、上記同様の評価を行った。結果を表 2 に示した。

表 2

インク種	保存前			保存後		
	評価1		評価2	評価1		評価2
	粗大粒子数	%		粗大粒子数	%	
実施例5	7.5×10^6	0.11	○	8.2×10^6	0.20	○
実施例6	9.4×10^6	0.42	○	1.3×10^7	0.88	△
比較例5	2.0×10^7	1.50	×	6.0×10^7	1.72	×
比較例6	1.0×10^7	1.20	△	1.8×10^7	3.50	×

表 2 の結果から、比較例 5 及び 6 のように、インク 5 μ l 中に存在する粒径が 0.5 μ m 以上の粗大粒子数が 3.0×10^7 個以下であっても、粒径 1 μ m 以上 5 μ m 未満の範囲の粒子数が前記粗大粒子数の 1 % 以上であると、実施例 5 及び 9 に比べて、吐出安定性が低下し、特に、長期間保存後において極端に悪くなり、保存安定性が劣ることが判る。

(実施例 10)

—インクセットの調製—

実施例 1～4 の各記録用インクから構成される実施例 10 のインクセットを調製した。

(比較例 7)

—インクセットの調製—

実施例 10 において、実施例 1～4 の各記録用インクから、界面活性剤及び浸透剤 (2-エチル-1,3-ヘキサンジオール又は 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール) を除いた以外は、実施例 10 と同様にして、比較例 7 のインクセットを調製した。

(比較例 8)

—インクセットの調製—

実施例 10 において、実施例 1～4 の各記録用インクから、浸透剤（2-エチル-1,3-ヘキサジオール又は 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオール）を除いた以外は、実施例 10 と同様にして、比較例 8 のインクセットを調製した。

(実施例 11)

—インクセットの調製—

実施例 1、6、7 及び 8 の各記録用インクから構成される実施例 11 のインクセットを調製した。

(実施例 12)

—インクセットの調製—

実施例 11 において、実施例 1、6、7、8 の各記録用インクの界面活性剤を、フッ素含有界面活性剤（FT-110（ネオス社製））に代えた以外は、実施例 11 と同様にして、実施例 12 のインクセットを作製した。

得られた実施例 10～12 及び比較例 7～8 の各インクセットについて、以下の評価を行った。結果を表 3 に示した。

<画質（色境滲み）評価>

前記インクジェット（IJ）プリンター IPSiO Jet 300（株式会社リコー製）を用い、評価用紙として普通紙を使用した。文字画像を印字し、その文字滲み、色境界滲みについて下記基準で評価を行った。

[評価基準]

- ◎・・・滲みが観られない状態
- ・・・滲みがほとんど観られない状態
- △・・・滲みが若干観られる状態
- ×・・・滲みが明確に観られる状態

表 3

	文字滲み	色境界滲み
実施例10のインクセット	◎	◎
実施例11のインクセット	◎	◎
実施例12のインクセット	○	○
比較例7のインクセット	△	×
比較例8のインクセット	○	△

表3の結果から、界面活性剤及び浸透剤の少なくともいずれかを含む比較例7～8のインクセットは、紙への浸透性が悪く、濃度が高くても滲み易く、特に高速で印字した場合には、滲みにより画質が低下することが判った。

これに対し、実施例10～12のインクセット、特に実施例10及び11のインクセットは、文字滲み及び色境界滲みが生じることなく、高品位な画質を有することが判った。

次に、実施例4、5、8の各記録用インク、及び実施例12のインクセットにおけるシアンインクについて以下の評価を行った。結果を表4に示した。

<吐出安定性評価（連続吐出安定性）>

前記インクジェット（IJ）プリンターIPSiO Jet 300（株式会社リコー製）を用い、ベタ画像を連続で印字し、吐出不良が発生するまでの時間（秒）を測定した。

表 4

	時間(s)
実施例4	600
実施例5	900
実施例8	500
実施例12のシアンインク	200

表4の結果から、実施例5の自己分散型顔料を含むインクが、吐出安定性が最も高いことが判った。また、実施例12のフッ素含有界面活性剤を添加したインクセットよりも、実施例4、5及び8の方が、吐出安定性に優れる傾向が観られた。

(比較例 9)

ーインクセットの調製ー

実施例 10 において、実施例 1～4 の各記録用インクから、消泡剤を除いた以外は、実施例 10 と同様にして、比較例 9 のインクセットを調製した。

実施例 10 のインクセット及び比較例 9 のインクセットについて、以下の評価を行った。結果を表 5 に示した。

<カートリッジ装填時の初期充填性>

各記録用インクを脱気してカートリッジに充填し、インクジェット (IJ) プリンター IPSiO Jet 300 (株式会社リコー製) に装填後、初期充填動作を行い、その後ノズルチェックパターンを印字させ、初期充填性能をノズル抜けが無くなるまでに行った初期充填動作回数で以下の基準にて評価した。

〔評価基準〕

◎・・・1回で充填できた

×・・・2回以上

<印字中の回復動作回数と記録用インク使用量>

各記録用インクを充填したインクジェット (IJ) プリンター IPSiO Jet 300 (株式会社リコー製) を用い、各色毎にベタ画像を打たせ、ノズル抜けが生じたら、回復動作を行い、1色につき、全部で A4 用紙 20 枚を印字した。印字前後のカートリッジの質量を測定し、使用した記録用インクの量を算出し、また、印字中に行った回復動作の回数をチェックした。

表 5

	評価5	評価6	
	回数	回数	インク使用量(g)
実施例10のインクセット			
ブラックインク	◎	3	13.5
イエローインク	◎	2	13
マゼンタインク	◎	2	13
シアンインク	◎	1	12.5
比較例9のインクセット			
ブラックインク	×	6	15
イエローインク	×	5	14.5
マゼンタインク	×	8	16
シアンインク	×	7	15.5

表5の結果から、消泡剤を添加しない比較例9のインクセットは、実施例10のインクセットに比べて、初期充填性が悪く、また、気泡を巻きこみやすいことから、吐出不良が多くなることが判った。

(実施例13)

ー記録用インクの調製ー

実施例1において、自己乳化型シリコーン消泡剤としてのKS508（信越化学工業社製）を、エマルジョン型のシリコーン消泡剤としてのKM72F（信越化学工業社製）に代えた以外は、実施例1と同様にして、実施例13の記録用インクを調製した。

(比較例10)

ー記録用インクの調製ー

実施例1において、自己乳化型シリコーン消泡剤としてのKS508（信越化学工業社製）を非シリコーン消泡剤（ポリエーテル系消泡剤、旭電化社製「LG294」）に代えた以外は、実施例1と同様にして、比較例10の記録用インクを調製した。

得られた実施例 1、13 及び比較例 10 の記録用インクについて、以下の評価を行った。結果を表 6 に示した。

<経時安定性>

各記録用インクを 50℃の環境下で 10 日間保存し、保存前後での記録用インクの起泡力を J I S K 3 3 6 2 に基づいて、25℃の環境下で行い、以下の基準にて評価した。

[評価基準]

- ◎・・・保存前後で起泡力に差が生じない状態
- ・・・保存後の起泡力の低下が、保存前の 30%未満である状態
- △・・・保存後の起泡力の低下が、保存前の 30%以上 50%未満である状態
- ×・・・保存後の起泡力の低下が、保存前の 50%以上である状態

表 6

	経時安定性
実施例 1	◎
実施例 13	○
比較例 10	×

表 6 の結果から、実施例 1 の自己乳化型シリコーン消泡剤、及び実施例 13 のエマルジョン型シリコーン消泡剤が経時安定性に優れることが判った。

産業上の利用可能性

本発明によると、従来における諸問題を解決することができ、保存安定性に優れ、吐出安定性、特に連続吐出中又は吐出休止後の吐出安定性が改善され、滲みの少ない高画質が得られる記録用インク、及びその製造方法、並びに、該インクを用いた、インクカートリッジ、インク記録物、インクジェット記録装置及びインクジェット記録方法を提供することができる。

請求の範囲

1. 着色剤、界面活性剤、浸透剤及び消泡剤を含み、粒径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子を 3.0×10^7 (個/ $5\ \mu\text{l}$) 以下含み、かつ粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 未満の粒子の前記粗大粒子における量が1個数%以下であることを特徴とする記録用インク。
2. 着色剤が、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及び水溶性の少なくともいずれかを示す顔料である請求の範囲第1項に記載の記録用インク。
3. 着色剤が、分散剤の存在下で水分散性及び水溶性の少なくともいずれかを示す請求の範囲第1項に記載の記録用インク。
4. 着色剤が、水不溶性色材及び水難溶性色材の少なくともいずれかを含むポリマー微粒子である請求の範囲第1項に記載の記録用インク。
5. 着色剤の平均粒径が $10 \sim 200\ \text{nm}$ である請求の範囲第1項に記載の記録用インク。
6. 界面活性剤が、ポリオキシエチレンアルキルエーテル界面活性剤及びポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩界面活性剤から選択される少なくとも1種である請求の範囲第1項に記載の記録用インク。
7. ポリオキシエチレンアルキルエーテル界面活性剤が、一般式、 $\text{C}_n\text{H}_{n+1}\text{O}(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_l\text{H}$ (ただし、該一般式中、 n 、 m 及び l は、整数を表す。)、で表される化合物から選択され、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩界面活性剤が、一般式、 $\text{C}_n\text{H}_{n+1}\text{O}(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_l\text{CH}_2\text{COOH}$ (ただし、該一般式中、 n 、 m 及び l は、整数を表す。)、で表される化合物から選択される請求の範囲第6項に記載の記録用インク。
8. 浸透剤が、2, 2, 4-トリメチルー1, 3-ペンタンジオール及び2-エチルー1, 3-ヘキサンジオールの少なくともいずれかである請求の範囲第1項に記載の記録用インク。
9. 消泡剤がシリコーン消泡剤から選択される請求の範囲第1項に記載の記録用インク。

- 1 0. シリコーン消泡剤が、自己乳化型及びエマルジョン型のいずれかである請求の範囲第 9 項に記載の記録用インク。
- 1 1. 湿潤剤を含む請求の範囲第 1 項に記載の記録用インク。
- 1 2. 水溶性有機溶媒を含む請求の範囲第 1 項に記載の記録用インク。
- 1 3. 粗大粒子の 5 0 °C で 3 0 日間放置後における増加率が、5 0 個数%以下である請求の範囲第 1 項に記載の記録用インク。
- 1 4. シアンインク、マゼンタインク、イエローインク及びブラックインクから選択される少なくとも 1 種である請求の範囲第 1 項に記載の記録用インク。
- 1 5. 着色剤、界面活性剤、浸透剤及び消泡剤を混合してインク液を調製するインク液調製工程と、該インク液に対し、遠心分離、限外濾過及びフィルタ濾過の少なくともいずれかを行い、粒径が 0. 5 μ m 以上の粗大粒子を $3. 0 \times 10^7$ (個/5 μ l) 以下とし、かつ粒径が 1 μ m 以上 5 μ m 未満の粒子の前記粗大粒子における量を 1 個数%以下とする粗大粒子調整工程とを含むことを特徴とする記録用インクの製造方法。
- 1 6. 着色剤、界面活性剤、浸透剤及び消泡剤を含み、粒径が 0. 5 μ m 以上の粗大粒子を $3. 0 \times 10^7$ (個/5 μ l) 以下含み、かつ粒径が 1 μ m 以上 5 μ m 未満の粒子の前記粗大粒子における量が 1 個数%以下である記録用インクを、容器中に収容してなることを特徴とするインクカートリッジ。
- 1 7. 着色剤、界面活性剤、浸透剤及び消泡剤を含み、粒径が 0. 5 μ m 以上の粗大粒子を $3. 0 \times 10^7$ (個/5 μ l) 以下含み、かつ粒径が 1 μ m 以上 5 μ m 未満の粒子の前記粗大粒子における量が 1 個数%以下である記録用インクに、刺激を印加し、該記録用インクを飛翔させて画像を形成するインク飛翔手段を少なくとも有することを特徴とするインクジェット記録装置。
- 1 8. 刺激が、熱 (温度)、圧力、振動及び光から選択される少なくとも 1 種である請求の範囲第 1 7 項に記載のインクジェット記録装置。
- 1 9. 着色剤、界面活性剤、浸透剤及び消泡剤を含み、粒径が 0. 5 μ m 以上の粗大粒子を $3. 0 \times 10^7$ (個/5 μ l) 以下含み、かつ粒径が 1 μ m 以上 5 μ m 未満の粒子の前記粗大粒子における量が 1 個数%以下である記録用インクに、刺激を印加し、該記録用インクを飛翔させて画像を形成するインク飛翔工程を少なくとも含む

ことを特徴とするインクジェット記録方法。

20. 刺激が、熱（温度）、圧力、振動及び光から選択される少なくとも1種である請求の範囲第19項に記載のインクジェット記録方法。

21. 記録材上に、着色剤、界面活性剤、浸透剤及び消泡剤を含み、粒径が0.5 μm 以上の粗大粒子を 3.0×10^7 （個/ $5 \mu\text{l}$ ）以下含み、かつ粒径が1 μm 以上5 μm 未満の粒子の前記粗大粒子における量が1個数%以下である記録用インクを用いて形成された画像を有してなることを特徴とするインク記録物。

図 1

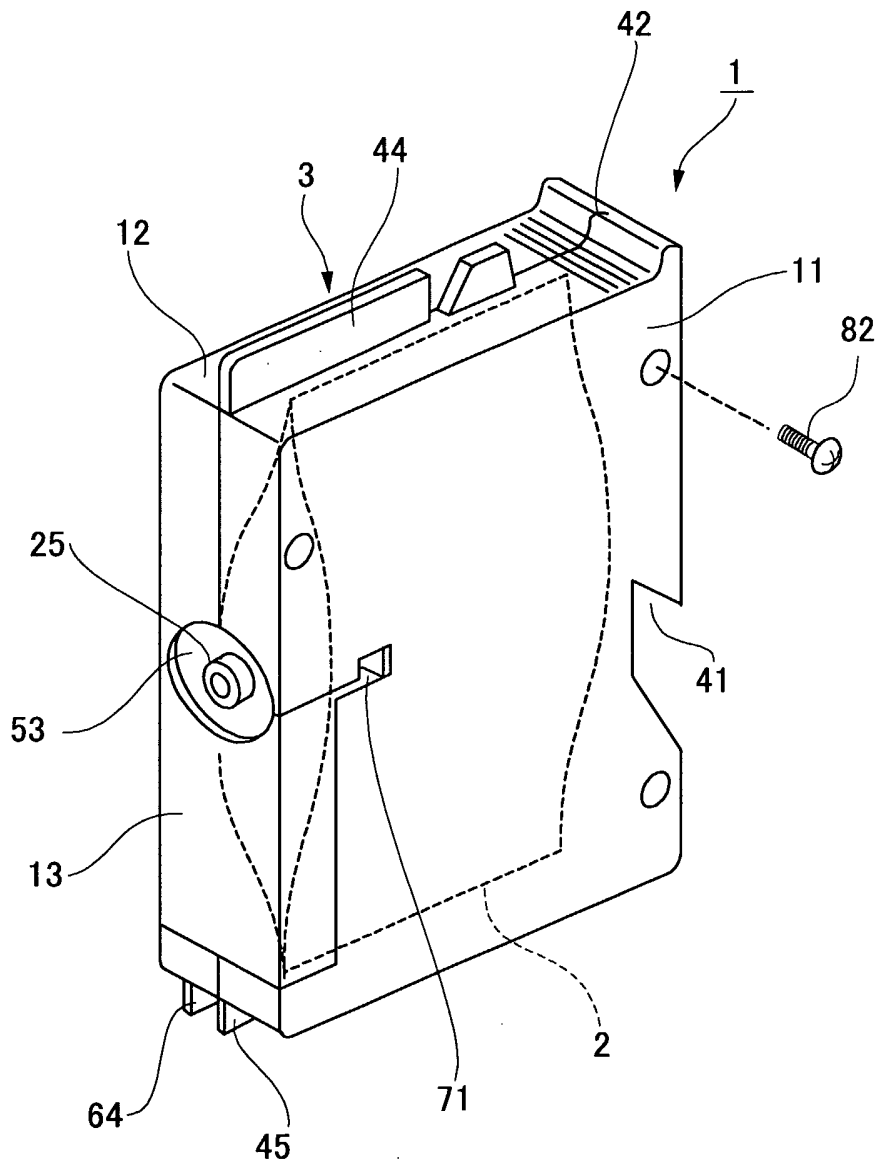


図 2

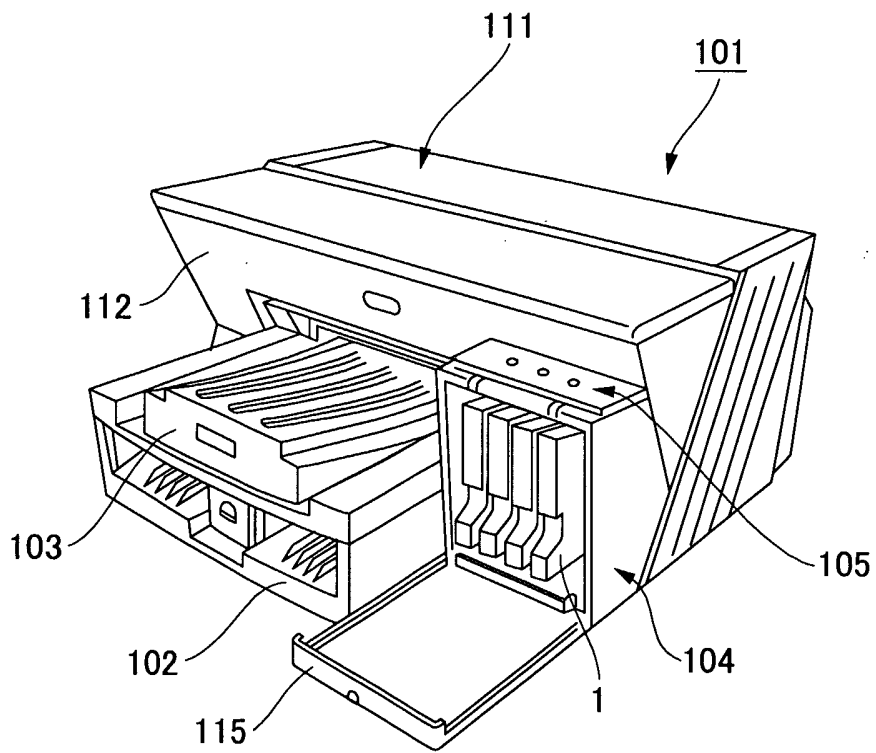


図 3

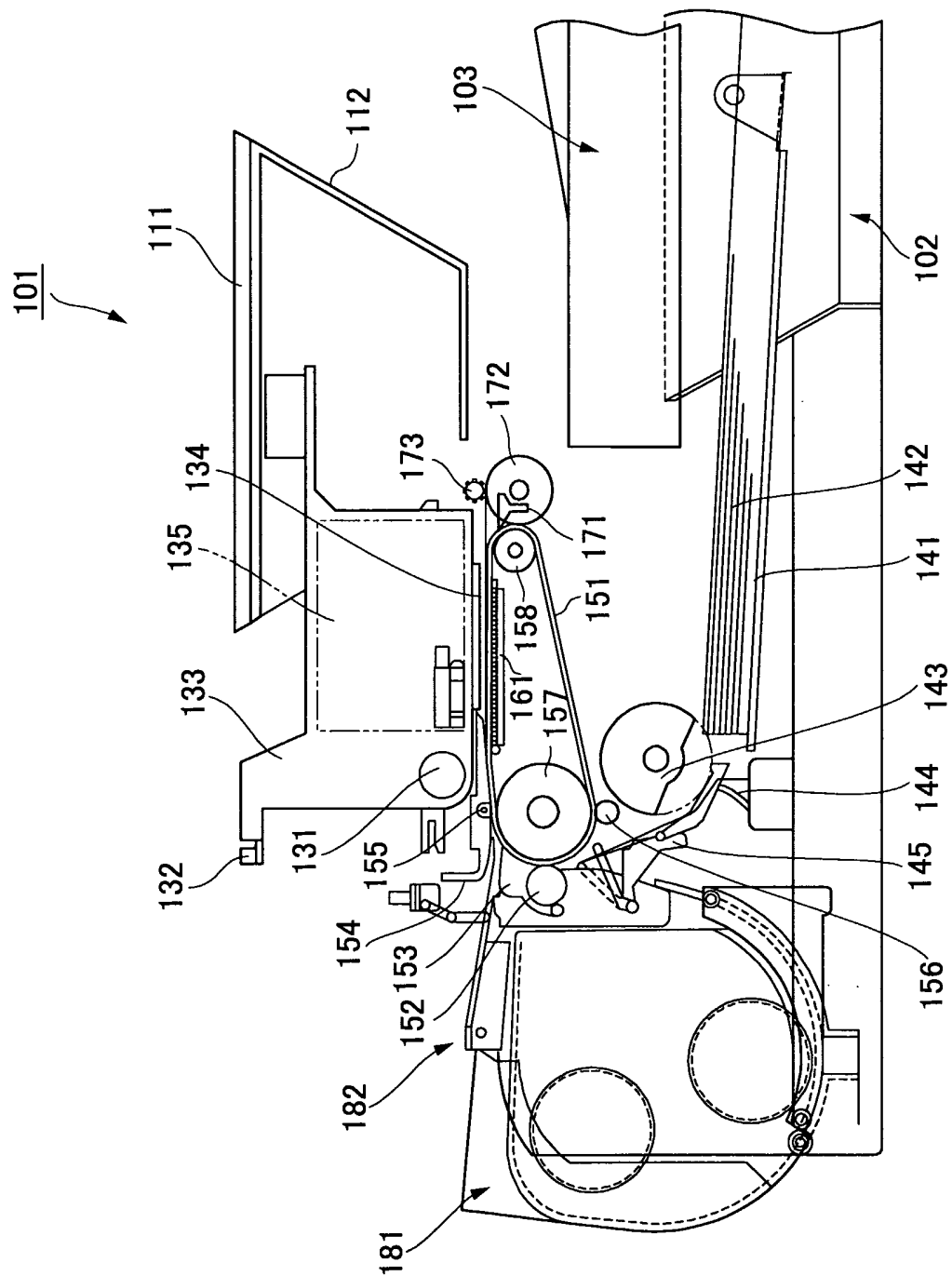
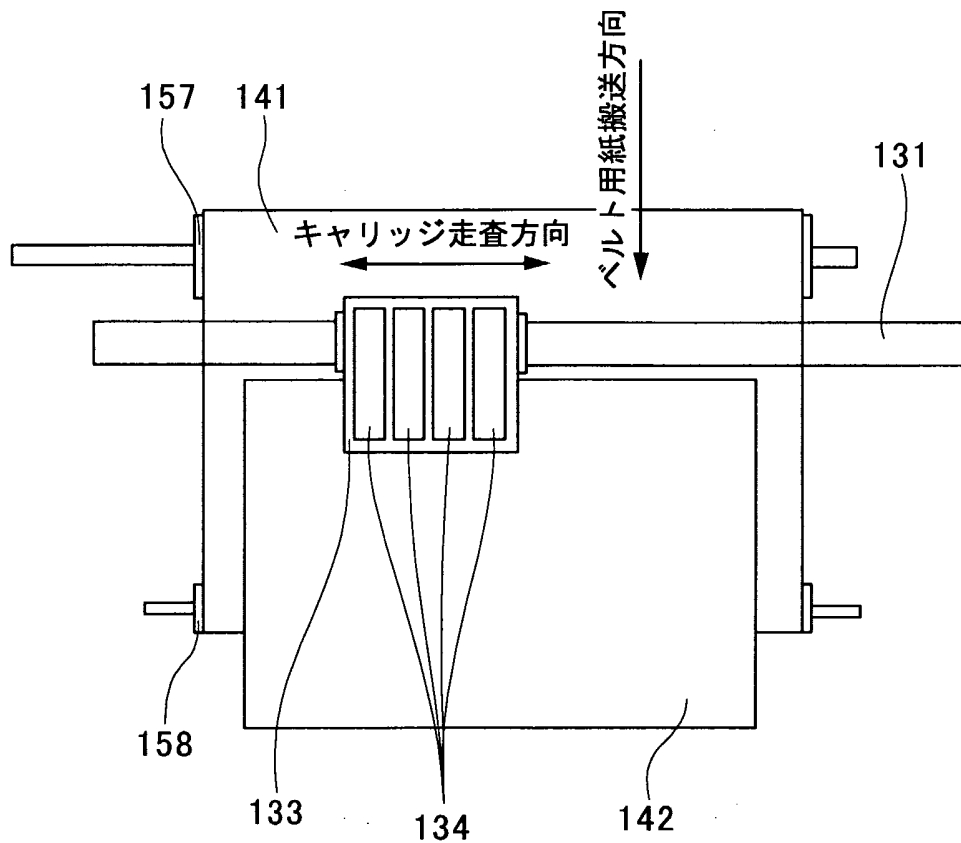


図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/07016

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09D11/02, B41M5/00, B41J2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09D11/02, B41M5/00, B41J2/01

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-121434 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 23 April, 2002 (23.04.02), Claims; Par. Nos. [0047] to [0068] (Family: none)	1-7, 11-21 8-10
X Y	JP 2002-146255 A (Seiko Epson Corp.), 22 May, 2002 (22.05.02), Claims; Par. Nos. [0018] to [0026], [0037] to [0038] (Family: none)	1-7, 11-21 8-10
X Y	EP 1167468 A1 (CANON KABUSHIKI KAISHA), 02 January, 2002 (02.01.02), Claims; Par. Nos. [0051] to [0052], [0062] to [0066], [0091] to [0112] & US 2002/12035 A1 & JP 2002-88289 A	1-7, 11-21 8-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 09 July, 2003 (09.07.03)	Date of mailing of the international search report 22 July, 2003 (22.07.03)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/07016

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 1146094 A1 (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.), 17 October, 2001 (17.10.01), Claims; Par. Nos. [0011] to [0028], [0049] to [0072] & US 2001/29870 A1 & JP 2002-121419 A & JP 2002-121460 A & JP 2002-241638 A	1-7,11-21 8-10
X Y	JP 2002-146246 A (Seiko Epson Corp.), 22 May, 2002 (22.05.02), Claims; Par. Nos. [0045] to [0062], [0066], [0078] to [0082], [0085] to [0086] (Family: none)	1-7,11-21 8-10
X Y	JP 2002-121446 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 23 April, 2002 (23.04.02), Claims; Par. Nos. [0023], [0029], [0047] (Family: none)	1-7,11-21 8-10
Y	JP 2002-97389 A (Ricoh Co., Ltd.), 02 April, 2002 (02.04.02), Claims (Family: none)	8
Y	JP 2000-53898 A (Kao Corp.), 22 February, 2000 (22.02.00), Claims; Par. Nos. [0038] to [0042] (Family: none)	9,10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C09D11/02, B41M5/00, B41J2/01

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C09D11/02, B41M5/00, B41J2/01

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

- 日本国実用新案公報 1922-1996年
- 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
- 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
- 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-121434 A (富士ゼロックス株式会社) 2002.04.23 特許請求の範囲【0047】 - 【0068】 (ファミリーなし)	1-7, 11-21 8-10
X Y	JP 2002-146255 A (セイコーエプソン株式会社) 2002.05.22 特許請求の範囲【0018】 - 【0026】 , 【0037】 - 【0038】 , (ファミリーなし)	1-7, 11-21 8-10
X Y	EP 1167468 A1 (CANON KABUSHIKI KAISYA) 2002.01.02 Claims 【0051】 - 【0052】 , 【0062】 - 【0066】 , 【0091】 - 【0112】 & US 2002/12035 A1 & JP 2002-88289 A	1-7, 11-21 8-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.07.03

国際調査報告の発送日

22.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
山田 泰之



4V 8720

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	EP 1146094 A1 (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD) 2001. 10. 17 Claims 【0011】 - 【0028】 , 【0049】 - 【0072】 & US 2001/29870 A1 & JP 2002-121419 A & JP 2002-121460 A & JP 2002-241638 A	1-7, 11-21 8-10
X Y	JP 2002-146246 A (セイコーエプソン株式会社) 2002. 05. 22 特許請求の範囲 【0045】 - 【0062】 , 【0066】 , 【0078】 - 【0082】 , 【0085】 - 【0086】 (ファミリーなし)	1-7, 11-21 8-10
X Y	JP 2002-121446 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2002. 04. 23 特許請求の範囲 【0023】 , 【0029】 , 【0047】 (ファミリーなし)	1-7, 11-21 8-10
Y	JP 2002-97389 A (株式会社リコー) 2002. 04. 02 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	8
Y	JP 2000-53898 A (花王株式会社) 2000. 02. 22 特許請求の範囲 【0038】 - 【0042】 , (ファミリーなし)	9, 10