(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4168477号
(P4168477)

(45)発行日　平成20年10月22日(2008.10.22)　(24)登録日　平成20年8月15日(2008.8.15)

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

請求項の数 19　(全 48 頁)

(21)出願番号　特願平10-118678
(22)出願日　平成10年4月28日(1998.4.28)
(65)公開番号　特開平11-12519
(43)公開日　平成11年1月19日(1999.1.19)
審査請求日　平成14年10月7日(2002.10.7)
(31)優先権主張番号　特願平9-111435
(32)優先日　平成9年4月28日(1997.4.28)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

前置審査

(73)特許権者　000002369
セイコーエプソン株式会社
東京都新宿区西新宿２丁目４番１号
(74)代理人　100075812
弁理士　吉武　賢次
(74)代理人　100091487
弁理士　中村　行孝
(74)代理人　100094640
弁理士　紺野　昭男
(74)代理人　100107342
弁理士　横田　修孝
(72)発明者　宮　林　利　行
長野県諏訪市大和三丁目３番５号　セイコーエプソン株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】耐光性に優れた画像を実現するインク組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

記録媒体に、

色材と、水と、水溶性有機溶剤と、ポリマー微粒子とを含んでなるインク組成物であって、該ポリマー微粒子が、皮膜形成能を有し、かつ紫外線吸収能および光安定化能を有するポリマーからなるものであるインク組成物と、

該インク組成物と接触して凝集物を生成する反応剤を含んでなる反応液と

を付着させて画像を形成する工程を含んでなる記録方法であって、

前記インク組成物および／または前記反応液がインクジェット記録方法によって記録媒体に付着される、記録方法。

【請求項２】

前記ポリマー微粒子が、紫外線吸収剤および光安定化剤を含有してなるポリマーからなるものである、請求項１記載の記録方法。

【請求項３】

前記紫外線吸収剤または光安定化剤が、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、ヒンダードフェノ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、およびニッケル錯塩系紫外線吸収剤、ならびにヒンダードアミン系光安定化剤からなる群から選択されるものである、請求項２に記載の記録方法。

【請求項４】

前記ポリマー微粒子が、紫外線吸収能および光安定化能を有する部位を構造中に有するポリマーからなるものである、請求項１に記載の記録方法。
【請求項５】
前記紫外線吸収能または光安定化能を有する部位が、ベンゾフェノン骨格、ベンゾトリアゾール骨格、ヒンダードフェノール骨格、サリチレート骨格、シアノアクリレート骨格、およびヒンダードアミン骨格からなる群から選択されるものである、請求項４に記載の記録方法。
【請求項６】
前記ポリマー微粒子が３０℃以下のガラス転移点を有するものである、請求項１～５のいずれか一項に記載の記録方法。
【請求項７】
前記水溶性有機溶剤が１８０℃以上の沸点を有するものである、請求項１～６のいずれか一項に記載の記録方法。
【請求項８】
前記ポリマー微粒子が、熱可塑性ポリマーを主成分とするポリマーからなるものである、請求項１～７のいずれか一項に記載の記録方法。
【請求項９】
前記熱可塑性ポリマーが、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－アクリル酸エチル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸－スチレン共重合体、（メタ）アクリル酸エステル－（メタ）アクリル酸共重合体、スチレン－マレイン酸共重合体、スチレン－イタコン酸エステル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリウレタン、およびポリアミドからなる群から選択されるものである、請求項８記載の記録方法。
【請求項１０】
前記ポリマー微粒子が、単粒子構造を有するものである、請求項１～９のいずれか一項に記載の記録方法。
【請求項１１】
前記ポリマー微粒子が、カルボキシル基またはスルホン酸基のいずれかの官能基を有するものである、請求項１０に記載の記録方法。
【請求項１２】
前記ポリマー微粒子が、コア部分とそれを囲むシェル層とからなるコアシェル構造を有するものである、請求項１～９のいずれか一項に記載の記録方法。
【請求項１３】
シェル層がカルボキシル基またはスルホン酸基のいずれかの官能基を有するものである、請求項１２に記載の記録方法。
【請求項１４】
前記ポリマー微粒子の粒径が５ｎｍ～２００ｎｍである、請求項１～１３のいずれか一項に記載の記録方法。
【請求項１５】
前記ポリマー微粒子が、ポリマーエマルジョンの分散粒子としてインク組成物中に分散されてなる、請求項１～１４のいずれか一項に記載の記録方法。
【請求項１６】
前記ポリマーエマルジョンが３０℃以下の最低成膜温度を有するものである、請求項１５に記載の記録方法。
【請求項１７】
前記色材が染料または顔料である、請求項１～１６のいずれか一項に記載の記録方法。
【請求項１８】
前記反応液が、反応剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるものである、請求項１～１７のいずれか一項に記載の記録方法。
【請求項１９】

前記反応剤が、多価金属塩またはポリアリルアミンもしくはその誘導体である、請求項１８記載の記録方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の背景】

発明の分野

本発明はインク組成物に関し、更に詳しくはインクジェット記録方法に好ましく用いられるインク組成物に関する。

【０００２】

背景技術

インク組成物を用いた記録方法にあっては、色材を溶解または分散させる溶媒成分が必須である。この溶媒成分は安全性の観点から水および水溶性有機溶媒との混合溶媒が広く用いられている。インク組成物が記録媒体上に適用されると、この溶媒成分が記録媒体にしみこむかまたは蒸発することで、色材成分を記録媒体上に定着させ、文字または画像の記録が行われる。得られた画像には種々の性能が要求される。

【０００３】

それら要求性能の中で耐光性については、その性能を改善するために種々の提案がなされている。水溶性染料はその良好な水溶性ゆえ水性インク組成物の色材として多用されているが、一般に耐光性に劣ることが指摘されている。そこで、耐光性に優れる顔料などの非水溶性の色材を分散させたインク組成物が提案されている。

【０００４】

しかしながら、カーボンブラックのような無機顔料および銅フタロシアニン顔料のような含金属有機顔料は耐光性に優れるが、他の有機顔料の多くは十分な耐光性が得られないことが指摘されていた。よって、このような有機顔料を色材として用いたインク組成物の耐光性を向上させる手法が求められているといえる。また、染料はその利用可能な種類の多さが魅力であり、染料を色材として含むインク組成物にあっても画像の耐光性の改善が図れる手法が望まれていた。

【０００５】

さらに近時、カラー画像を複数のインク組成物で形成することが行われている。このような複数のインク組成物を用いるカラー画像にあっては、一色でも耐光性に劣るものが存在すると画像の色相が変わりカラー画像の品質が極端に劣化する。よって、カラーインク組成物にあっては、より制御された耐光性が要求される。

【０００６】

また、最近、インクジェット記録プリンタが広く普及し始めている。このインクジェット記録方法は、インク組成物の小液滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置で高解像度、高品位の画像を、高速で印刷可能という特徴を有する。特にカラーインクジェット記録装置は、画像品質が向上し、写真の出力機としても利用され、デジタル印刷機、プロッター、ＣＡＤ出力デバイス等としても利用されるに至っている。このような広く利用されるに至っているインクジェット記録プリンタによって印刷された画像は、様々な利用の形態が考えられ、特に写真仕様の印刷物などはディスプレイとして長時間蛍光灯または屋外等の直射日光に暴露される場所におかれることが考えられる。よって、インクジェット記録方法に用いられるインク組成物において耐光性は極めて重要な要求性能となっている。

【０００７】

インク組成物の耐光性を向上させる手段として、紫外線吸収剤または光安定剤のインク組成物中への添加が考えられる。しかしながら、紫外線吸収剤および光安定化剤の多くは油溶性であることから、水溶性インク組成物に十分な量を存在させることが難しい。

【０００８】

一方、インクジェット記録方法として、最近新たに、多価金属塩溶液を記録媒体に適用した後、少なくとも一つのカルボキシル基を有する染料を含むインク組成物を適用する方法

が提案されている（例えば、特開平５－２０２３２８号公報）。この方法においては、多価金属イオンと染料とから不溶性複合体が形成され、この複合体の存在により、耐水性がありかつカラーブリードがない高品位の画像を得ることができるとされている。

【０００９】

また、少なくとも浸透性を付与する界面活性剤または浸透性溶剤および塩を含有するカラーインクと、この塩との作用により増粘または凝集するブラックインクとを組合せて使用することにより、画像濃度が高くかつカラーブリードがない高品位のカラー画像が得られるという提案もなされている（特開平６－１０６７３５号公報）。すなわち塩を含んだ第一の液と、インク組成物との二液を印字することで、良好な画像が得られるとするインクジェット記録方法が提案されている。

【００１０】

また、その他にも二液を印字するインクジェット記録方法が提案されている（例えば、特開平３－２４０５５７号公報、特開平３－２４０５５８号公報）。

【００１１】

【発明の概要】

本発明者らは、今般、紫外線吸収能および／または光安定化能を有し、かつ皮膜形成能を有するポリマーを微粒子としてインク組成物に添加することによって、インク組成物の耐光性を向上させる手法を提案する。

【００１２】

すなわち、本発明は、耐光性に優れた印刷画像を実現するインク組成物の提供をその目的としている。

【００１３】

より具体的には、本発明は、耐光性のみならず、耐擦過性、耐水性、さらには、にじみやカラーブリードのない優れた印字品質の画像を得ることができるインク組成物の提供をその目的としている。

【００１４】

さらに、本発明は、インクジェット記録方法に用いられた場合に吐出安定性に優れ、保存安定性にも優れるインク組成物の提供をその目的としている。

【００１５】

さらにまた、本発明は、いわゆる二液を用いた記録方法において品質の良好な画像、とりわけにじみおよびカラーブリードの無い画像、を得ることができるインク組成物の提供をその目的としている。

【００１６】

そして、本発明によるインク組成物は、色材と、水と、水溶性有機溶剤と、ポリマー微粒子とを含んでなるインク組成物であって、該ポリマー微粒子が、皮膜形成能を有し、かつ紫外線吸収能および／または光安定化能を有するポリマーからなるものである。

【００１７】

【発明の具体的説明】

１．インク組成物

本発明によるインク組成物はインク組成物を用いた記録方式に用いられる。インク組成物を用いた記録方式とは、例えば、インクジェット記録方式、ペン等による筆記具による記録方式、その他各種の印字方式が挙げられる。特に本発明によるインク組成物は、インクジェット記録方法に好ましく用いられる。

【００１８】

本発明によるインク組成物は、基本的に、色材と、水と、水溶性有機溶剤と、ポリマー微粒子とを含んでなる。そして、このポリマー微粒子は、皮膜形成能を有し、かつ紫外線吸収能および／または光安定化能を有するポリマーからなるものである。

【００１９】

２．ポリマー微粒子

本発明によるインク組成物において用いられるポリマー微粒子は、皮膜形成能を有するも

のである。

【００２０】

本発明において皮膜形成能を有するポリマー微粒子とは、それが含まれるインク組成物が乾燥した際に、均質な皮膜を形成するものを意味する。以下の理論はあくまで仮定であって、本発明が以下の理論に限定されないことを条件に、本発明によるインク組成物が耐光性に優れた画像を実現する理由を述べれば以下の通りである。本発明によるインク組成物が記録媒体に付着すると、溶媒成分が記録媒体にしみこむかまたは蒸発し、色材を記録媒体上に定着させる。その際、インク組成物中に含まれるポリマー微粒子が皮膜形成能を有することから、色材成分を覆う皮膜が形成される。この膜は、紫外線吸収能および／または光安定化能を有するポリマーからなることから、紫外線吸収能および／または光安定化能を有するものとなる。より具体的には、色材が顔料である場合、顔料がその中に分散した皮膜が形成される。紫外線は、この皮膜に遮られ、その中の顔料までに至らないことから、画像は耐光性を有するものとなる。また、色材が染料である場合、染料がその中に取り込まれた皮膜が記録媒体の表面に形成されるとともに、一部の染料は記録媒体を染めてその中に定着すると考えられる。紫外線は、この皮膜に遮られ、その膜中またはその下にある染料が定着した記録媒体の層まで至らないことから、画像は耐光性を有するものとなると考えられる。

【００２１】

本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子の粒径は５ｎｍ～２００ｎｍ程度であるのが好ましく、より好ましくは５ｎｍ～１００ｎｍ程度である。

【００２２】

また、本発明によるインク組成物中のポリマー微粒子の含有量はインク組成物の１～１０重量％程度が好ましく、より好ましくは１～５重量％の範囲である。

本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は単粒子構造を有するものであるのが好ましい。さらに別の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子はコア部分とそれを囲むシェル層とからなるコアシェル構造を有するものであるのが好ましい。

【００２３】

本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は、ポリマーエマルジョンの分散粒子としてインク組成物中に分散されてなるのが好ましい。すなわち、本発明によるインク組成物を調製するにあたり、ポリマー微粒子は、ポリマーエマルジョンの形態で、インク組成物を構成する成分と混合されるのが好ましい。本発明の好ましい態様によれば、ポリマーエマルジョン中のポリマー微粒子の粒子径は２００ｎｍ程度以下が好ましく、より好ましくは５～１００ｎｍ程度である。

本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子を構成するポリマーのガラス転移点が３０℃以下であるものが好ましい。このようなポリマーを用いることで、本発明によるインク組成物は、常温においてより確実に皮膜を形成する。

【００２４】

さらに本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子がポリマーエマルジョンの分散粒子としてインク組成物中に分散されてなる場合、ポリマーエマルジョンの最低成膜温度が３０℃以下であることが好ましい。ここで、最低成膜温度とは、ポリマーエマルジョンをアルミニウム等の金属板の上に薄く流延し、温度を上げていった時に透明な連続フィルムの形成される温度をいう。この態様によれば、印刷物の速乾性、指触性、耐擦性、および耐水性の向上を図ることができる。

【００２５】

また、本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は熱可塑性ポリマーを成分とするものであることが好ましい。また、ポリマーは架橋されていてもよい。熱可塑性ポリマーの例としては、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－アクリル酸エチル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸－スチレン共重合体、（メタ）アクリル酸エステル－（メタ）アクリル酸共重合体、スチレン－マレイン酸共重合体、スチレン－イタコン酸エステル共重合体、ポ

リ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリウレタン、およびポリアミドが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００２６】

本発明の第一の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は、紫外線吸収剤および／または光安定化剤を含有したポリマーからなる。

【００２７】

また、本発明の第二の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は、紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位を構造中に有するポリマーからなる。

上記したように、紫外線吸収剤および光安定化剤の多くは油溶性であることから、水溶性インク組成物に十分な量存在させることが難しい。しかしながら、本発明よれば、それによって印刷される画像に十分な耐光性を与えることができる水溶性インク組成物を得ることができる。また、上記第一および第二の態様のいずれにあっても、ポリマー微粒子中の紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位の存在量および紫外線吸収剤および／または光安定化剤の存在量を基本的に任意に設定できることから、その紫外線吸収能および／または光安定化能を任意に設定できるとの利点を得ることができる。

【００２８】

なお、本発明において紫外線吸収能および紫外線吸収剤と、光安定化能および光安定化剤とは、当業界において理解されている定義に従うものである。すなわち、その作用機序から、紫外線吸収能および紫外線吸収剤とは、一般に、紫外線のもつ強力なエネルーを、ケト・エノール型互変異性により徐々に熱エネルギーに変換して放出し、安定化するものを意味し、一方光安定化能および光安定化剤とは、ラジカルの捕捉、ヒドロペルオキシドの分解、重金属の捕捉、一重項酸素の消光によって安定化するものを意味する。本発明にあっては、そのいずれかが存在すればよいが、本発明の好ましい態様によれば、その両方が共に存在していることが好ましい。

【００２９】

２－１．第一の態様のポリマー微粒子

本発明の第一の態様によるポリマー微粒子は、後記するポリマー成分に、紫外線吸収剤および／または光安定化剤を物理的に混合したものである。

【００３０】

本発明において利用可能な紫外線吸収剤および光安定化剤としては、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、ヒンダードフェノ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、およびニッケル錯塩系紫外線吸収剤、ならびにヒンダードアミン系光安定化剤からなる群から選択されるものが挙げられる。

【００３１】

さらに具体的には、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、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が挙げられる。

【００３２】

また、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、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が挙げられる。

【００３３】

さらに、サリチレート系紫外線吸収剤としては、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が挙げられる。

【００３４】

また、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

リレートが挙げられる。
【００３５】
さらに、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）が挙げられる。
【００３６】
また、ヒンダードアミン系光安定化剤としては、２，２，６，６，－テトラメチルピペリジン骨格を持つもので、２，２，６，６，－テトラメチルピペリジン－１－オキシル（トリアセトン－アミン－Ｎ－オキシル）が挙げられる。
【００３７】
また、これら紫外線吸収剤または光安定化剤として市販されているものを用いることも可能である。それらの具体例として、次のものが挙げられる。
【００３８】
まず、 ベンゾフェノン系紫外線吸収剤として、
２，４－ジヒドロキシベンゾフェノン（ＳＥＥＳＯＲＢ １００（シブロ化成）、バイオソーブ １００（共同）、ＫＥＭＩＳＯＲＢ １０（ケミプロ化成）、ＡＳＬ ２３（湘南化学工業）、ＵＶＩＮＵＬ ４００（ＢＡＳＦ）、Ｉｎｈｉｂｉｔｏｒ ＤＨＢＰ（Ｅａｓｔｍａｎ Ｋｏｄａｋ））、
２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン（Ｓｕｍｉｓｏｒｂ １１０（住友）、ＳＥＥＳＯＲＢ １０１（シブロ化成）、バイオソーブ １１０（共同）、ＫＥＭＩＳＯＲＢ １１（ケミプロ化成）、ＡＳＬ ２４（湘南化学工業）、ＵＶＩＮＵＬ Ｍ－４０（ＢＡＳＦ）、サイアソーブ ＵＶ ９（ＡＣＣ）、トミソーブ ３００（吉富））、
２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン－５－スルホン酸（ＳＥＥＳＯＲＢ １０１ Ｓ（シブロ化成）、ＫＥＭＩＳＯＲＢ １１ Ｓ（ケミプロ化成）、ＡＳＬ ２４Ｓ，２４ ＳＴ（湘南化学工業）、ＵＶＩＮＵＬ ＭＳ－４０（ＢＡＳＦ）、サイアソーブ ＵＶ ２８４（ＡＣＣ）、ハリソーブ １０１Ｓ（吉富））、
２－ヒドロキシ－４－ｎ－オクトキシベンゾフェノン（アデカスタブ １４１３（旭電化）、Ｓｕｍｉｓｏｒｂ １３０（住友）、ＳＥＥＳＯＲＢ １０２（シブロ化成）、ＫＥＭＩＳＯＲＢ １２（ケミプロ化成）、バイオソーブ ５３０（共同）、サイアソーブ ＵＶ ５３１（ＡＣＣ）、トミソーブ ８００（吉富）、ハリソーブ １０８（播磨））、
２－ヒドロキシ－４－ｎ－ドデシルオキベンゾフェノン（ＩｎｈｉｂｉｔｏｒＤＨＢＰ（Ｅａｓｔｍａｎ Ｋｏｄａｋ）、ＳＥＥＳＯＲＢ １０３（シブロ化成）、ＫＥＭＩＳＯＲＢ １３（ケミプロ化成）、ＵＶ－ｅｈｅｋ Ａｌｄ－３２０（Ｆｅｒｏ））、
ビス（５－ベンゾイル－４－ヒドロキシ－２－メトキシフェニル）メタン（アデカスタブ ＬＡ－５１（旭電化））、
２，２′－ジヒドロキシ－４－メトキシ ベンゾフェノン（ＫＥＭＩＳＯＲＢ１１１（ケミプロ化成）、サイアソーブ ＵＶ ２４（ＡＣＣ））、
２，２′－ジヒドロキシ－４，４′－ジメトキシ ベンゾフェノン（ＵＶＩＮＵＬ Ｄ－４９（ＢＡＳＦ））が挙げられる。
【００３９】
また、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤として、
２－（２′－ヒドロキシ－５′－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール（アデカスタブ ＬＡ－３２（旭電化）、Ｓｕｍｉｓｏｒｂ ２００（住友）、ＳＥＥＳＯＲＢ ７０１（シブロ化成）、ＴＩＮＵＶＩＮ Ｐ（チバ・ガイギー）、ＫＥＭＩＳＯＲＢ ７１（ケミプロ化成）、バイオソーブ ５２０（共同）、ＪＦ－７７（城北））、
２－［２′－ヒドロキシ－３′，５′－ビス（α，α－ジメチルベンジル）フェニル］ベンゾトリアゾール（ＴＩＮＵＶＩＮ ２３４（チバ・ガイギー））、

２－（２′－ヒドロキシ－３′，５′－ジ－ｔ－ブチル－フェニル）ベンゾトリアゾール（アデカスタブ　ＬＡ－３８（旭電化）、Ｓｕｍｉｓｏｒｂ　３２０（住友）、ＳＥＥＳＯＲＢ　７０５（シブロ化成）、ＴＩＮＵＶＩＮ　３２０（チバ・ガイギー）、バイオソーブ　５８２（共同））、
２－（２′－ヒドロキシ－３－ｔ－ブチル－５′－メチルフェニル）－５－クロロベンゾトリゾール（アデカスタブ　ＬＡ－３６（旭電化）、Ｓｕｍｉｓｏｒｂ　３００（住友）、ＳＥＥＳＯＲＢ　７０３（シブロ化成）、ＴＩＮＵＶＩＮ３２６（チバ・ガイギー）、バイオソーブ（共同）、トミソーブ（吉富）、ＪＦ－６００（城北））、
２－（２′－ヒドロキシ－３′，５′－ジ－ｔ－ブチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール（アデカスタブ　ＬＡ－３４（旭電化）、ＳＥＥＳＯＲＢ７０２（シブロ化成）、ＴＩＮＵＶＩＮ　３２７（チバ・ガイギー）、ＫＥＭＩＳＯＲＢ　７２（ケミプロ化成）、バイオソーブ５８０（共同））、
２－（２′－ヒドロキシ－３′，５′－ジ－ｔ－アミル）－ベンゾトリアゾール（Ｓｕｍｉｓｏｒｂ　３５０（住友）、ＳＥＥＳＯＲＢ　７０４（シブロ化成）、ＴＩＮＵＶＩＮ　３２８（チバ・ガイギー）、バイオソーブ　５９１（共同））、
２－（２′－ヒドロキシ－５′－ｔ－オクチルフェニル）ベンゾトリアゾール（Ｓｕｍｉｓｏｒｂ　３４０（住友）、ＳＥＥＳＯＲＢ　７０９（シブロ化成）、バイオソーブ　５８３（共同）、ＪＦ－８３（城北）、Ｃｙａｓｏｒｂ　ＵＶ５４１１（ＡＣＣ））、
２，２′－メチレン　ビス［４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）－６－（２Ｎ－ベンゾトリアゾール－２－イル）フェノール］（アデカスタブ　ＬＡ－３１（旭電化））が挙げられる。

【００４０】

サリチレート系紫外線吸収剤として、
フェニルサリシレート（ＳＥＥＳＯＲＢ　２０１（シブロ化成）、サロールＰ（岩城）、ＫＥＭＩＳＯＲＢ　２１（ケミプロ化成））、
４－ｔ－ブチルフェニルサリシレート（ＳＥＥＳＯＲＢ　２０２（シブロ化成）、ブチサロール（岩城）、ＫＥＭＩＳＯＲＢ　２８（ケミプロ化成）ＤＩＣ　ＴＢＳ（日本））が挙げられる。

【００４１】

シアノアクリレート系紫外線吸収剤として、
エチル－２－シアノ－３，３′－ジフェニルアクリレート（ＳＥＥＳＯＲＢ　５０１（シブロ化成）、バイオソーブ　９１０（共同）、ユヒソレーター　３００（第一化成工業）、ＵＶＩＮＵＬ　Ｎ－５８９（ＢＡＳＦ））、
２－エチルヘキシル－２－シアノ－３，３′－ジフェニルアクリレート（ＵＶＩＮＵＬ　Ｎ－５８９（ＢＡＳＦ））が挙げられる。

【００４２】

また、紫外線吸収剤として、高分子量のものが市販されており、例えば旭電化製のＭＡＲＫ　ＬＡ－５１、ＭＡＲＫ　ＬＡ－３１、シプロ化成製のＳＥＥＳＯＲＢ　７０６、竹本油脂製のＵＶＡ　１０１等が利用可能である。

【００４３】

また、ヒンダードアミン系光安定化剤として、
ビス－［２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニル］セバケート（Ｓａｎｏｌ　ＬＳ－７７０（三共）、アデカスタブ　ＬＡ－７７（旭電化））、
ビス－［Ｎ－メチル－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジニル］セバケート（Ｔｉｎｕｖｉｎ　７６５（チバ・ガイギー）、ＳＡＮＯＬ　ＬＳ　７６５（三共））、
ビス－（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジニル）－２－（３，５－ジ－テトラ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－２－ｎ－ブチルマロネート（ＴＩＮＵＶＩＮ　１４４（チバ・ガイギー））、
テトラキス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）－１，２，３，４－ブタン　テトラ　カルボキシレート（アデカスタブ　ＬＡ－５７（旭電化））、

テトラキス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）－１，２，３，４－ブタン　テトラ　カルボキシレート（アデカスタブ　ＬＡ－５２（旭電化））、
２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル／トリデシル）－１，２，３，４－ブタン　テトラ　カルボキシレート（アデカスタブ　ＬＡ－６７（旭電化）
１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル／トリデシル）－１，２，３，４－ブタン　テトラ　カルボキシレート（アデカスタブ　ＬＡ－６２（旭電化））が挙げられる。

【００４４】

また、本発明の好ましい態様によれば、これら紫外線吸収剤および／または光安定化剤に加えてリン系酸化防止剤をさらに添加するのが好ましい。このリン系酸化防止剤の添加によって、ポリマーの変色および添加剤の変色が抑えられることから、インクの組成物および画像の色調変化が抑制されるという利点が得られる。

【００４５】

本発明の第一の態様によるポリマー微粒子の製造は好ましくは次のように実施することができる。すなわち、（１）反応種であるモノマーと重合触媒とからなる系に紫外線吸収剤および／または光安定剤を添加して重合反応を行い、得られたポリマーを有機溶剤に溶かし、撹拌した状態のそのポリマー溶液に水を添加してエマルジョン化する溶液乳化法、（２）溶剤を用いずに、上記と同様にして得られたポリマーと乳化剤を溶融または混練ミキサーなどで練られた中へ水を少量づつ添加する方法、または（３）溶融されたポリマーを加熱された乳化剤水溶液中へかき混ぜながら徐々に添加してエマルジョン化する直接乳化法等によって得ることができる。また、別の態様によれば、（４）ポリマー微粒子は、紫外線吸収剤および／または光安定剤および触媒の存在下において、ポリオールとジイソシアネートまたはポリイソシアネートとを反応させ、得られたポリウレタンをエマルジョン化させて得ることも可能である。

【００４６】

また、別の態様によれば、本発明において用いられるポリマー微粒子は、公知の乳化重合によって得ることができる。具体的には、紫外線吸収剤および／または光安定剤をモノマーに溶解し、このモノマー成分を、他のモノマー成分と、重合触媒、および乳化剤を存在させた水中において乳化重合することによって得ることができる。ここで、使用可能な乳化剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、およびこれらの混合物があげられる。アニオン活性剤としては、アルキルスルホン酸塩、アルキルスルホン硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン硫酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、脂肪酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンフェニルエーテル硫酸塩などが挙げられる。ノニオン界面活性剤は、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル等が挙げられる。この乳化重合は、ポリマーエマルジョン形態のポリマー微粒子を製造するのに好ましい方法である。本発明の好ましい態様によれば、安定なポリマーエマルジョンを得る観点から、そのＨＬＢが１５から２０の界面活性剤の利用が好ましい。

【００４７】

以上の製造法に用いられるモノマー成分は、上記したポリマー微粒子のポリマー成分を与えるものであれば特に限定されないが、その具体例としては、メチル(メタ）アクリレート、エチル(メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル(メタ）アクリレート、イソブチル(メタ）アクリレート、ｎ－アミル(メタ）アクリレート、イソアミル(メタ）アクリレート、ｎ－ヘキシル(メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル(メタ）アクリレート、オクチル(メタ）アクリレート、デシル(メタ）アクリレート、ドデシル(メタ）アクリレート、オクタデシル(メタ）アクリレート、シクロヘキシル(メタ）アクリレート、フェニル(メタ）アクリレート、ベンジル(メタ）アクリレ

ート、２－ヒドロキシルエチ(メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ）アクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルおよび酢酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等、スチレン、２－メチルスチレン、ビニルトルエン、ｔ－ブチルスチレン、クロルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル類；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類；エチレン、プロピレン、イソプロピレンブタジエン、ビニルピロリドン、塩化ビニル、ビニルエーテル、ビニルケトン、クロロプレン等と、カルボキシル基を含むアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸またはそのモノアルキルエステエル、イタコン酸またはそのモノアルキルエステル、フマル酸またはそのモノアルキルエステルなどのエチレン性不飽和カルボン酸；アミド基を有するアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド等、アミノ基を含むＮ－メチルアミノエチルメタクリレート、Ｎ－メチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルアミノエステル類；Ｎ－（２－ジメチルアミノエチル）アクリルアミド、Ｎ－（２－ジメチルアミノエチル）メタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、等のアルキルアミノ基を有する不飽和アミド類等と、ビニルピリジン等のモノビニルピリジン類、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなどのアルキルアミノ基を有するビニルエーテル類；ビニルイミダゾール等、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸およびその塩、２－アクリロイルアミノ－２－メチルプロパンスルホン酸、およびその塩等のスルホン基を有するものが挙げられる。これらのモノマーは、単独または二種以上を混合して用いることができる。

【００４８】

上記したように、ポリマー微粒子は、単粒子構造またはコアシェル構造とすることができ、この第一の態様のポリマー微粒子にあってもいずれの構造を採用することが可能である。

【００４９】

ここで、コアシェル構造のポリマー微粒子は、特に限定されないが、公知の手法により、一般的には多段階の乳化重合などによって製造することができる。

【００５０】

ポリマー微粒子がコアシェル構造である場合、紫外線吸収剤および／または光安定剤は、コア部とシェル層のいずれに存在してもよく、また両方に存在してもよい。

【００５１】

さらに本発明の好ましい態様によれば、第一の態様のポリマー微粒子が単粒子構造およびコアシェル構造のいずれにおいてもカルボキシル基またはスルホン酸基のいずれかの官能基を有するものであるのが好ましく、さらにアミド基、水酸基、またはアミノ基を有してなるものが好ましい。コアシェル構造の場合、シェル層にこれらの官能基が存在するのが好ましい。これらの基は、上記した製造法において、モノマーの構造中に存在させてもよく、またポリマー微粒子を得た後にその表面にグラフト重合等によって付加させてもよい。このような基の存在は次のような予想される機序から好ましいと思われるが、以下の理論はあくまで仮定であって本発明はこれに限定されるものではない。このようなポリマー粒子表面のカルボキシル基やスルホン酸基、アミド基、アミノ基、水酸基等の親水性基は、紙繊維を構成するセルロースの水酸基（ＯＨ基）と水素結合して、ポリマー微粒子と紙繊維とを強固に吸着させる。その結果、顔料等の色材の紙内部への浸透が抑制される。特に、ポリマー微粒子構造がコアシェル構造であってシェル層にカルボキシル基やスルホン酸基、アミド基、アミノ基、水酸基等の親水性基が含有される場合には、微粒子粒子表面のこれらの親水性基の存在する割合が高まるため、さらに効果が得られる。この紙繊維に吸着したポリマー微粒子の近傍の水および水溶性有機溶媒は紙内部に浸透し減少することからポリマー微粒子同士が合一し、さらに融着して、顔料等の色材を取り込んで皮膜が形成される。更に、これらの基を有するポリマー微粒子を含んだインク組成物は、インクジ

ェットプリンターの記録ヘッドの撥水処理を施したノズルプレート表面を濡らさない。その結果、インクのノズルプレート表面の濡れによる吐出不良や飛行曲がりの発生などはなく吐出安定性に優れたものとなる。さらに、これらの基を有するポリマー微粒子を含んだインク組成物は、保存安定性に優れたものとなる。

【００５２】

２－２．第二の態様のポリマー微粒子

本発明の第二の態様によるポリマー微粒子は、後記するポリマーの構造中に紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位を有するポリマーからなる。この態様において利用可能な紫外線吸収能を有する部位としては、ベンゾフェノン骨格、ベンゾトリアゾール骨格、ヒンダードフェノール骨格、サリチレート骨格、およびシアノアクリレート骨格が挙げられ、また光安定化能を有する部位としてはヒンダードアミン骨格が挙げられる。

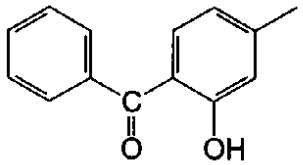
【００５３】

これら骨格の具体的構造を示せば、

ベンゾフェノン骨格：

【００５４】

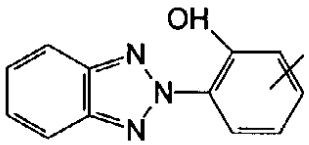
【化１】



ベンゾトリアゾール骨格：

【００５５】

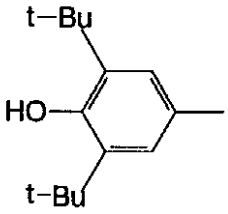
【化２】

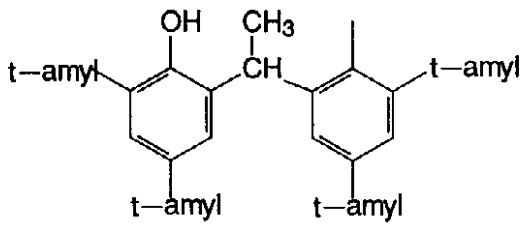


ヒンダードフェノール骨格：

【００５６】

【化３】

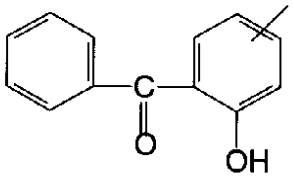




サリチレート骨格：

【００５７】

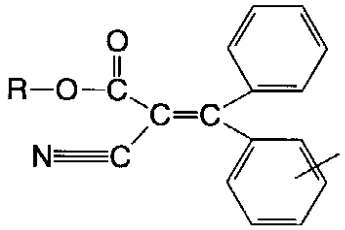
【化４】



シアノアクリレート骨格：

【００５８】

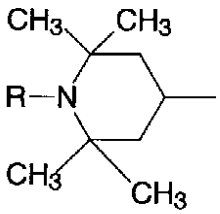
【化５】



および、ヒンダードアミン骨格：

【００５９】

【化６】



である。

【００６０】

紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位のポリマー構造中への導入は、上記骨格を分子構造中に有する共重合可能なモノマーと他のモノマーとを共重合させることによって実施することができる。

【００６１】

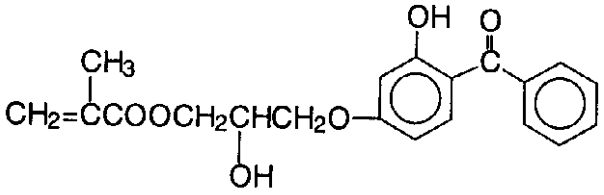
本発明において、紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位を有するモノマーの具体例は、上記した紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位と、メタクロイル基、アクロイル基、ビニル基、アリル基等のエチレン性不飽和基とを有するものである。

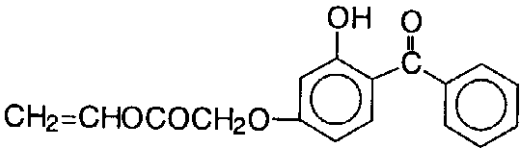
【００６２】

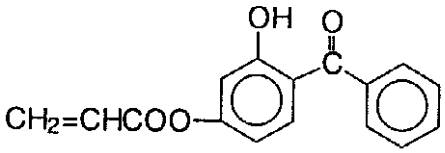
そのようなモノマーの具体例としては、次のものが挙げられる。まず、ベンゾフェノン骨格を有する紫外線吸収部位を有するモノマーの具体例としては、次のものが挙げられる。

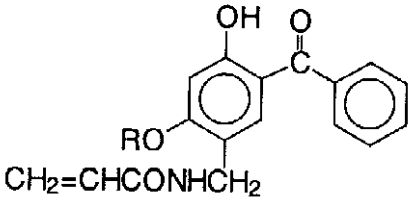
【００６３】

【化７】

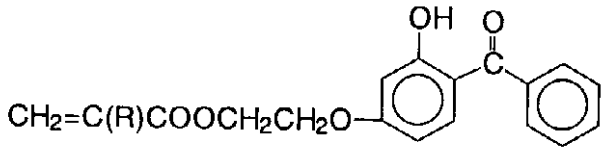






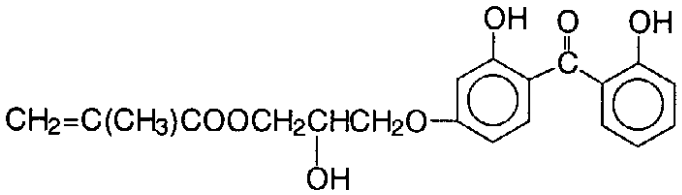


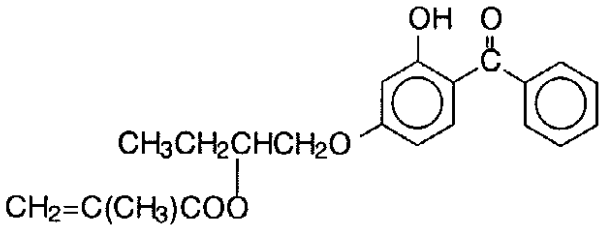
R= CH3 , (CH2)7CH3

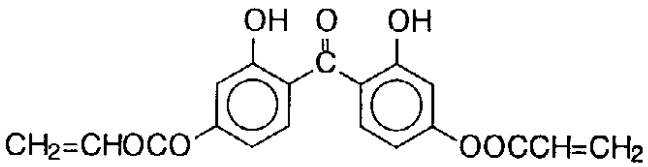


R= H , CH3

【００６４】
【化８】



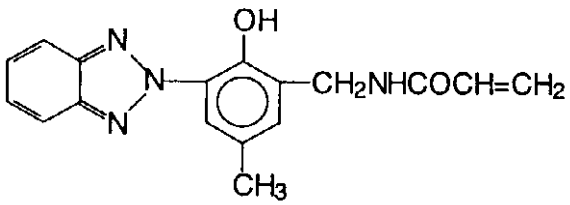


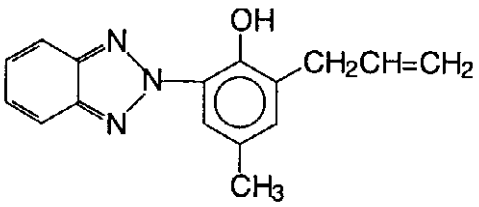


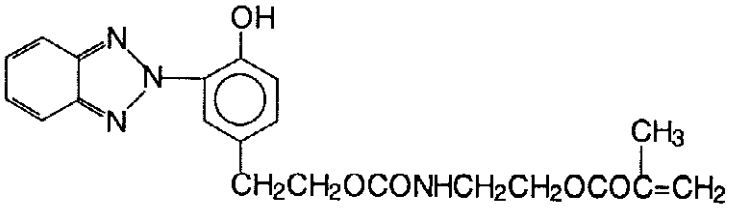
また、ベンゾトリアゾール骨格を有する紫外線吸収部位を有するモノマーの具体例としては、次のものが挙げられる。

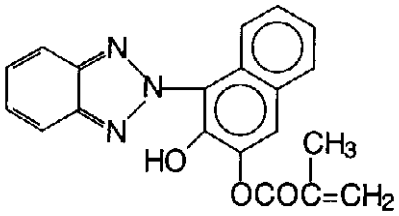
【００６５】

【化９】

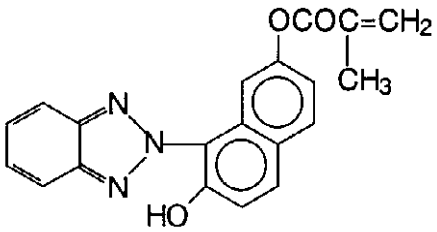


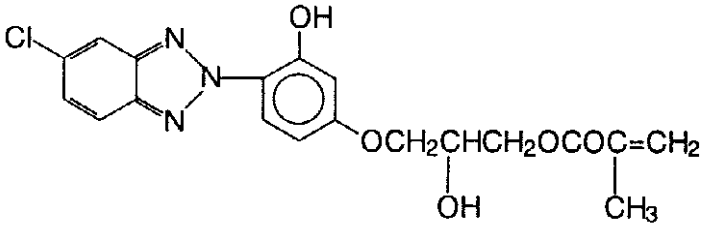




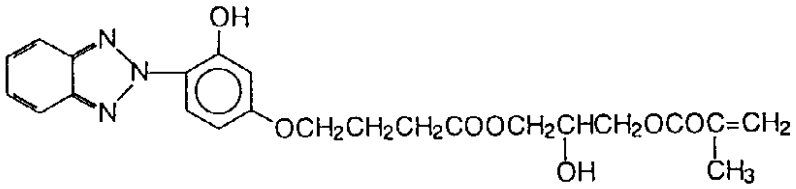


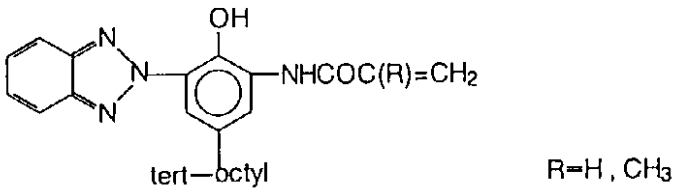
【００６６】
【化１０】



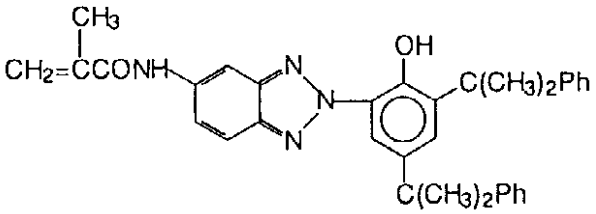


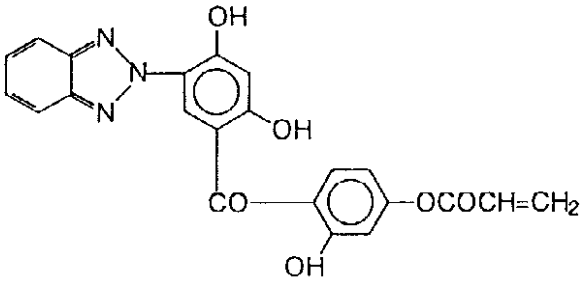
【００６７】
【化１１】

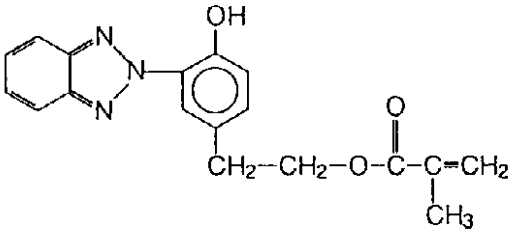




R=H , CH_3



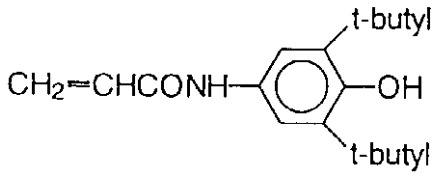


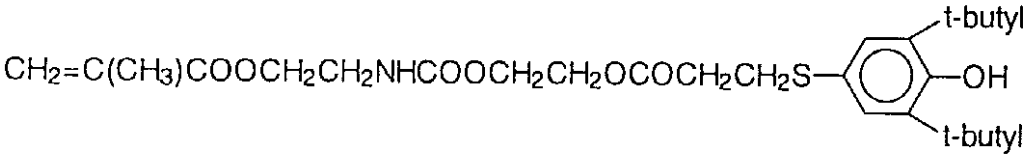


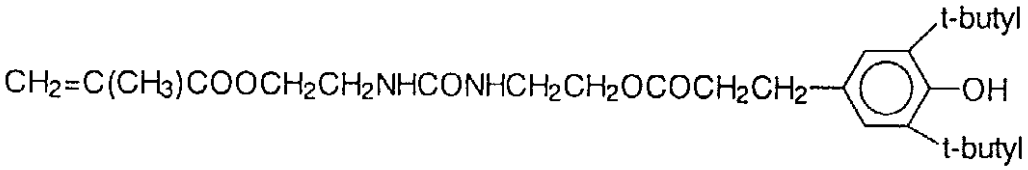
さらに、ヒンダードフェノール骨格を有する紫外線吸収部位を有するモノマーの具体例としては、次のものが挙げられる。

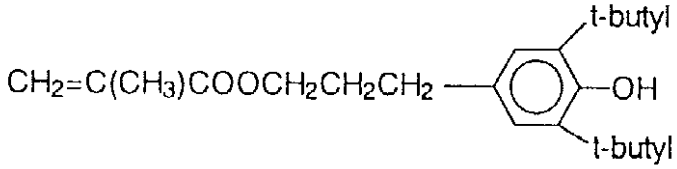
【００６８】

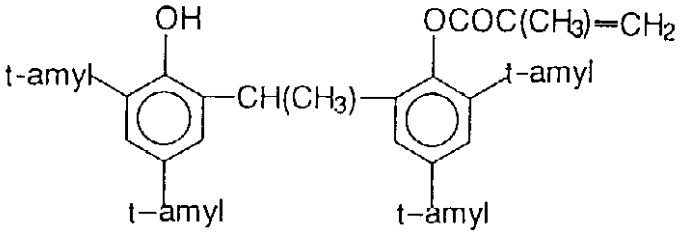
【化１２】







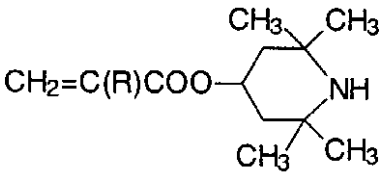




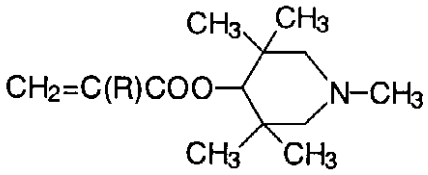
また、ヒンダードアミン骨格を有する光安定部位を有するモノマーの具体例としては、次のものが挙げられる。

【００６９】

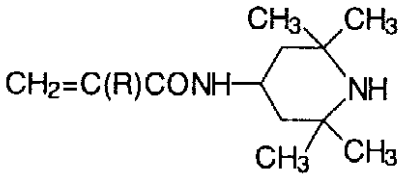
【化１３】

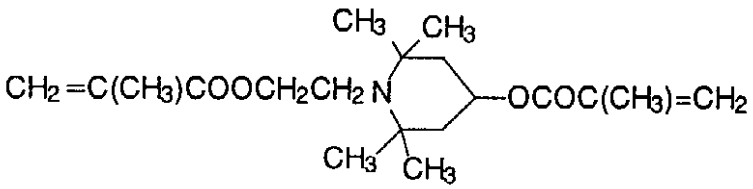


R = H , CH3

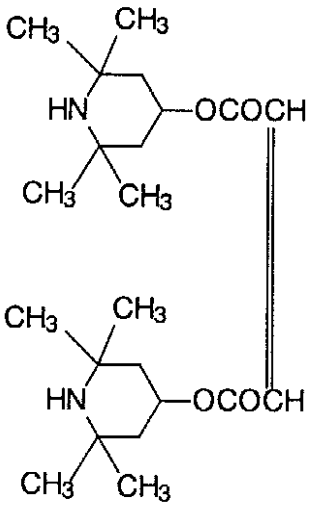


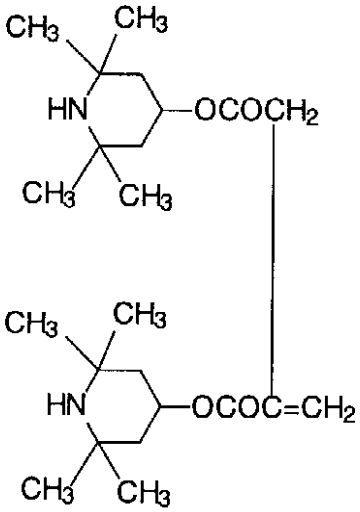
R = H , CH3





【００７０】
【化１４】





紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位を有するモノマーとして、市販されているものを利用することも可能であり、市販品の例としては、ベンゾトリアゾール骨格を有する紫外線吸収部位を有するモノマーとして、大塚化学株式会社から入手可能なＲＵＶＡ－９３（２－（２’－ヒドロキシ－５－メチルアクリルオキシエチルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール）が挙げられる。また、ヒンダートアミン骨格を有する光安定化部位を有するモノマーとして、旭電化工業株式会社から入手可能なアデカスタブＬＡ－８２（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジルメタクリレート）、同ＬＡ－８７（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルメタクリレート）が挙げられる。

【００７１】

この第二の態様によるポリマー微粒子は、紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位を有するモノマーと、他のモノマーの種類を勘案して適宜選択される重合方法によって重合し、製造することができる。

【００７２】

本発明の好ましい態様によれば、本発明において用いられる第二の態様のポリマー微粒子は、公知の乳化重合によって得ることができる。具体的には、ポリマーを構成するモノマー成分と、紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位を有するモノマーとを、重合触媒、および乳化剤を存在させた水中において乳化重合することによって得ることができる。

【００７３】

この第二の態様において用いることができるポリマーを構成するモノマー成分の具体例としては、上記第一の態様のポリマー微粒子を構成するモノマー成分と同様のものが挙げられる。また、上記の乳化重合において用いられる乳化剤の具体例についても、上記第一の態様において説明したものと同様のものが挙げられる。

【００７４】

また、この第二の態様のポリマー微粒子も、ポリマーエマルジョンの形態とされてよく、上記の乳化重合により好ましく製造することができる。また、ポリマーエマルジョンの形態とされた第二の態様のポリマー微粒子として、市販品を利用することも可能であり、その例としてはＢＡＳＦ社製のＵＶＡ－３８３ＭＡおよびＵＶＡ－３８３ＭＧが挙げられる。

【００７５】

上記したように、ポリマー微粒子は、単粒子構造またはコアシェル構造とすることができ、この第二の態様のポリマー微粒子にあってもいずれの構造を採用することが可能である。

【００７６】

ここで、コアシェル構造を有する第二の態様のポリマー微粒子は、上記第一の態様において説明したような手法によって同様に製造することができる。

【００７７】

また、ポリマー微粒子がコアシェル構造である場合、紫外線吸収能および／または光安定化能を有するポリマーは、コア部とシェル層のいずれを構成するものとされてもよく、また両方を構成してもよい。

【００７８】

また、第一の態様によるポリマー微粒子と同様に、この第二の態様によるポリマー微粒子にあっても、カルボキシル基またはスルホン酸基のいずれかの官能基を有するものであるのが好ましく、さらにアミド基、水酸基、またはアミノ基を有してなるものが好ましい。また、この第二の態様によるポリマー微粒子がコアシェル構造の場合、シェル層にこれらの官能基が存在するのが好ましい。

【００７９】

３．色材

本発明によるインク組成物に含まれる色材は、染料、顔料のいずれであってもよいが、顔料が好ましい。

【００８０】

染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料、分散染料、建染染料、可溶性建染染料、反応分散染料、など各種染料を使用することができる。

【００８１】

また、顔料としては、無機顔料、有機顔料を使用することができる。無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、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カーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ顔料（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を含む）、多環式顔料（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、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）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。

特に黒インクとして使用されるカーボンブラックとしては、三菱化学製のNo.2300,No.900,MCF88,No.33,No.40,No.45,No.52,MA7,MA8,MA100,No2200B 等が、コロンビア社製の Raven5750,Raven5250,Raven5000,Raven3500,Raven1255,Raven700 等が、キャボット社製のRegal 400R,Regal 330R,Rega l660R,Mogul L,Monarch 700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, Monarch 1400 等が、デグッサ社製の Color Black FW1,Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Col

or Black FW200, Color Black S150, Color Black S160, Color Black S170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, Special Black 4 等が使用できる。イエローインクに使用される顔料としては、 C.I.Pigment Yellow 1, C.I.Pigment Yellow 2, C.I.Pigment Yellow 3, C.I.Pigment Yellow 12, C.I.Pigment Yellow 13, C.I.Pigment Yellow 14C, C.I.Pigment Yellow 16 ,C.I.Pigment Yellow 17, C.I.Pigment Yellow 73, C.I.Pigment Yellow 74, C.I.Pigment Yellow 75, C.I.Pigment Yellow 83, C.I.Pigment Yellow 93, C.I.Pigment Yellow95, C.I.Pigment Yellow97, C.I.Pigment Yellow 98, C.I.Pigment Yellow114, C.I.Pigment Yellow128, C.I.Pigment Yellow129, C.I.Pigment Yellow151, C.I.Pigment Yellow154 等が挙げられる。また、マゼンタインクに使用される顔料としては、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 57:1, C.I.Pigment Red 112, C.I.Pigment Red 123, C.I.Pigment Red 168, C.I.Pigment Red 184, C.I.Pigment Red 202 等が挙げられる。シアンインクに使用される顔料としては、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 15:34, C.I.Pigment Blue 16, C.I.Pigment Blue 22, C.I.Pigment Blue 60, C.I.Vat Blue 4 , C.I.Vat Blue 60 等が挙げられる。ただし、これらに限定されるものではない。

【００８２】

これらの顔料の粒径は、１０μm以下が好ましく、さらに好ましくは０．１μm以下である。

【００８３】

本発明の好ましい態様によれば、これらの顔料は、分散剤または界面活性剤で水性媒体中に分散させて得られた顔料分散液としてインクに添加されるのが好ましい。好ましい分散剤としては、顔料分散液を調製するのに慣用されている分散剤、例えば高分子分散剤を使用することができる。なお、この顔料分散液に含まれる分散剤および界面活性剤がインク組成物の分散剤および界面活性剤としても機能するであろうことは当業者に明らかであろう。高分子分散剤の好ましい例としては天然高分子が挙げられ、その具体例としては、にかわ、ゼラチン、ガゼイン、アルブミンなどのタンパク質類、アラビアゴム、トラガントゴムなどの天然ゴム類、サポニンなどのグルコシド類、アルギン酸およびアルギン酸プロピレングリコールエステルアルギン酸トリエタノールアミン、アルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導体、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシセルロースなどのセルロース誘導体などが挙げられる。さらに、高分子分散剤の好ましい例として合成高分子が挙げられ、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸－アクリルニトリル共重合体、アクリル酸カリウム－アクリルニトリル共重合体、酢酸ビニル－アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸－アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂、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－メタクリル酸－アクリル酸エステル共重合体、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－アクリル酸エステル共重合体などのスチレン－アクリル樹脂、スチレン－マレイン酸共重合体、スチレン－無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン－アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン－マレイン酸共重合体、および酢酸ビニル－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の酢酸ビニル系共重合体およびそれらの塩が挙げられる。これらの中で、特に疎水性基を持つモノマーと親水性基を持つモノマーとの共重合体、および疎水性基と親水性基を分子構造中に併せ持ったモノマーからなる重合体が好ましい。

【００８４】

本発明のインク組成物における顔料の含有量は、０．５～２５重量％程度が好ましく、より好ましくは２～１５重量％程度である。

【００８５】

４．水溶性有機溶剤

また、本発明によるインク組成物は水溶性有機溶媒を含んでなる。この水溶性有機溶媒は、好ましくは低沸点有機溶剤であり、その例としては、メタノール、エタノール、ｎ－プロピルアルコール、ｉｓｏ－プロピルアルコール、ｎ－ブタノール、ｓｅｃ－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、ｉｓｏ－ブタノール、ｎ－ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、インクの乾燥時間を短くする効果がある。低沸点有機溶剤の添加量はインクの０．１～３０重量％が好ましく、より好ましくは５～１０重量％の範囲である。

【００８６】

また、本発明の好ましい態様によれば、本発明に使用するインク組成物は、さらに高沸点有機溶媒からなる湿潤剤を含んでなることが好ましい。高沸点有機溶媒剤の好ましい例としては、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、プロピレングリコール、ブチレングリコール、１，２，６－ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類、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、トリエチエ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エチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、２－ピロリドン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノンなどがあげられる。

【００８７】

これら湿潤剤の添加量は、インクの０．１～３０重量％が好ましく、より好ましくは１～１０重量％の範囲である。

【００８８】

本発明の好ましい態様によればポリマー微粒子のガラス転移点が３０℃以下またはポリマーエマルジョンの最低成膜温度が３０℃以下である場合、沸点が１８０℃以上の水溶性有機溶媒の使用が好ましい。上記水溶性有機溶媒の好ましい例としては、エチレングリコール（沸点：１９７℃；以下括弧内は沸点を示す）、プロピレングリコール（１８７℃）、ジエチレングリコール（２４５℃）、ペンタメチレングリコール（２４２℃）、トリメチレングリコール（２１４℃）、２－ブテン－１，４－ジオール（２３５℃）、２－エチル－１、３－ヘキサンジオール（２４３℃）、２－メチル－２，４－ペンタンジオール（１９７℃）、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（２０２℃）、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン（２５７～２６０℃）、２－ピロリドン（２４５℃）、グリセリン（２９０℃）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（２４３℃）、ジプロピレングリコールモノエチルグリコール（１９８℃）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（１９０℃）、ジプロピレングリコール（２３２℃）、トリエチレングリコルモノメチルエーテル（２４９℃）、テトラエチレングリコール（３２７℃）、トリエチレングリコール（２８８℃）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（２３０℃）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（２０２℃）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（１９４℃）等が挙げられる。本発明の好ましい態様によれば、高沸点水溶性溶媒として、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ペンタメチレングリコール、トリメチレングリコール、２－ブテン－１，４－ジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、２－メチル－２，４－ペンタンジオール、グリセリン、ジプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、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、および２－ピロリドンから選択されるものを使用するのが好ましい。

【００８９】

更に本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、糖、三級アミン、水酸化アルカリ、またはアンモニアを含有してなるのが好ましい。これらの添加によって、

長期間の保管においても色材の凝集や粘度の上昇がなく保存安定性に優れ、また、開放状態（室温で空気に触れている状態）で放置しても流動性と再分散性を長時間維持し、さらに、印字中もしくは印字中断後の再起動時にノズルの目詰まりが生じることもなく吐出安定性が高いインク組成物が得られる。

【００９０】

本発明によるインク組成物に添加することができる糖は、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、（ソルビット）、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、α－シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式$HOCH_2$（ＣＨＯＨ）ｎCH_2OH　（ここで、ｎ＝２～５の整数を表す）で表される）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖などがあげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビットなどがあげられる。

【００９１】

これら糖類の含有量は、インクの０．１～４０重量％、より好ましくは１～３０重量％の範囲である。

【００９２】

本発明によるインク組成物に添加することができるる三級アミンは、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリイソプロペノールアミン、ブチルジエタノールアミン等が挙げられる。これらは、単独で使用しても併用しても構わない。これら三級アミンの本発明のインク組成物への添加量は、０．１～１０重量％、より好ましくは、０．５～５重量％である。

【００９３】

本発明によるインク組成物に添加することができる水酸化アルカリは、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムであり、本発明のインク組成物への添加量は、０．０１～５重量％であり、好ましくは０．０５～３重量％である。

【００９４】

本発明のインク組成物は、さらに界面活性剤を含有することができる。界面活性剤の例としては、アニオン性界面活性剤（例えばドデシルベンゼルスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など）、非イオン性界面活性剤（例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなど）および、アセチレングリコール（オレフィンＹ、並びにサーフィノール８２、１０４、４４０、４６５、および４８５（いずれもAir Products and Chemicals Inc.製）が挙げられる。これらは単独使用または二種以上を併用することができる。

【００９５】

本発明のインク組成物には、前記のポリマー微粒子に加えて、汎用のポリマー微粒子をも含むことができる。この汎用のポリマー微粒子はポリマーエマルジョンの形態のものを使用することが好ましい。このポリマー微粒子としては、アクリル系ポリマー、酢酸ビニル系ポリマー、スチレン－ブタジエン系コポリマー、塩化ビニル系ポリマー、アクリル－スチレン系コポリマー、ブタジエン系ポリマー、スチレン系ポリマーなどがあげられる。また、これらのポリマー微粒子の粒子径は２００ｎｍ程度以下が好ましく、より好ましくは５～２００ｎｍ程度である。これらのポリマー微粒子はポリマーエマルジョンの形態として市販されているものを使用することも可能であり、例えばマイクロジェルＥ－１００２、Ｅ－５００２（スチレン－アクリル系ポリマーエマルジョン、日本ペイント株式会社製

）、ボンコート４００１（アクリル系ポリマーエマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製）ボンコート５４５４（スチレン－アクリル系ポリマーエマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製）、ＳＡＥ－１０１４（スチレン－アクリル系ポリマーエマルジョン、日本ゼオン株式会社製）、サイビノールＳＫ－２００（アクリル系ポリマーエマルジョン、サイデン化学株式会社製）、などがあげられる。

【００９６】

その他、必要に応じて、ｐＨ調整剤、防腐剤、防かび剤、りん系酸化防止剤等を添加しても良い。

【００９７】

本発明によるインク組成物は、前記成分を適当な方法で分散、混合することによって製造することができる。好ましくは、まず顔料と高分子分散剤と水を適当な分散機（例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、ジェットミル、オングミルなど）で混合し、均一な顔料分散液を調製し、次いで、水に、沸点が１８０℃以上の水溶性有機溶媒、糖、ｐＨ調整剤、防腐剤、防かび剤等を加えて充分溶解させた後、前記のポリマー微粒子を分散粒子とするポリマーエマルジョンを加え適当な分散機で常温で充分に攪拌してインク溶媒を調製する。前記顔料分散液を適当な分散機で攪拌しながら、前記のインク溶媒を徐々に滴下し、さらに充分攪拌する。充分に撹拌した後に、目詰まりの原因となる粗大粒子および異物を除去するためにろ過を行って目的のインク組成物を得る。

【００９８】

５．インクジェット記録方法

本発明によるインク組成物は、上記の通りインクジェット記録方法に好ましく用いられる。さらに本発明によるインク組成物は、複数のカラーインク組成物を用いたカラーインクジェット記録方法に好ましく用いられる。このカラーインクジェット記録方法を図面を用いて説明する。

【００９９】

図１のインクジェット記録装置は、インク組成物をタンクに収納し、インク組成物がインクチューブを介して記録ヘッドに供給される態様である。すなわち、記録ヘッド１とインクタンク２とがインクチューブ３で連通される。ここで、インクタンク２は内部が区切られており、インク組成物、場合によって複数のカラーインク組成物の部屋が設けられてなる。

【０１００】

記録ヘッド１は、キャリッジ４に沿って、モーター５で駆動されるタイミングベルト６によって移動する。一方、記録媒体である紙７はプラテン８およびガイド９によって記録ヘッド１と対面する位置に置かれる。なお、この態様においては、キャップ１０が設けられてなる。キャップ１０には吸引ポンプ１１が連結され、いわゆるクリーニング操作を行なう。吸引されたインク組成物はチューブ１２を介して廃インクタンク１３に溜め置かれる。

【０１０１】

記録ヘッド１のノズル面の拡大図を図２に示す。１ｃで示される部分がインク組成物のノズル面であって、ノズル２２、２３、２４、２５からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。

【０１０２】

さらに、この図２に記載の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を図３を用いて説明する。記録ヘッド１は矢印Ａ方向に移動する。その移動の間に、インク組成物を印字し、印字領域３１を形成する。

【０１０３】

さらに、インクジェット記録装置には、インク組成物の補充がインクタンクであるカートリッジを取り替えることで行なわれるものがある。また、このインクタンクは記録ヘッド

と一体化されたものであってもよい。

【０１０４】

このようなインクタンクを利用したインクジェット記録装置の好ましい例を図４に示す。図中で図１の装置と同一の部材については同一の参照番号を付した。図４の態様において、記録ヘッド１は、インクタンク２と一体化されてなる。印字方法には基本的に図１の装置と同様であってよい。そして、この態様において、記録ヘッド１とインクタンク２は、キャリッジ４上をともに移動する。

【０１０５】

６．二液を用いた記録方法

さらに、本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、インク組成物と、このインク組成物と接触して凝集物を生成する反応剤を含んでなる反応液との二つの液を用いた記録方法に好ましく用いられる。この方法によれば、定着性に優れ、指触性および耐擦性、耐水性に優れ、良好なＯＤ値と光沢性を有する画像を得ることができる。その理由は、色材およびポリマーエマルジョンの分散状態を、反応剤が崩壊させ、凝集物を生じさせ、紙等の記録媒体に対して優れた定着性と、高いＯＤ値と光沢性を有し、フェザリングやブリード、滲みのない高品位の画像が実現されるものと思われる。

【０１０６】

本発明によるインク組成物と接触して凝集物を生成する反応剤の例としては、多価金属塩および／またはポリアリルアミンおよび／またはその誘導体が挙げられる。

【０１０７】

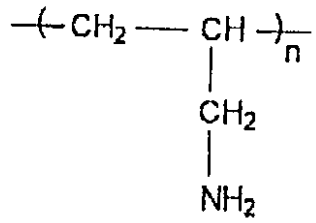
多価金属塩としては、２価以上の多価金属イオンと、これら多価金属イオンに結合する陰イオンとから構成され、水に可溶のものを使用する。多価金属イオンの具体例としては、Ca^{2+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}、Ba^{2+}などの二価金属イオン、Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}などの三価金属イオンがあげらる。陰イオンの具体例としては、Cl^-、NO_3^-、I^-、Br^-、ClO_3^-およびCH_3COO^-などがあげられ、好ましくは、硝酸イオンまたはカルボン酸イオンである。ここで、カルボン酸イオンは、好ましくは炭素数１～６の飽和脂肪族モノカルボン酸および炭素数７～１１の炭素環式モノカルボン酸からなる群から選択されるカルボン酸から誘導されるものである。炭素数１～６の飽和脂肪族モノカルボン酸の好ましい例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ヘキサン酸などが挙げられる。特に蟻酸、酢酸が好ましい。このモノカルボン酸の飽和脂肪族炭化水素基上の水素原子は水酸基で置換されていてもよく、そのようなカルボン酸の好ましい例としては、安息香酸、ナフトエ酸等が挙げられ、より好ましくは安息香酸である。

【０１０８】

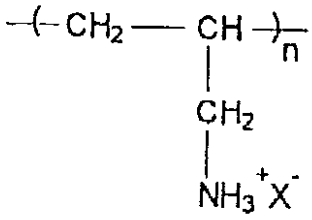
また、ポリアリルアミンおよびポリアリルアミン誘導体は、水に可溶で、水中でプラスに荷電するカチオン系高分子である。例えば、式（ａ）、式（ｂ）、式（ｃ）が挙げられる。

【０１０９】

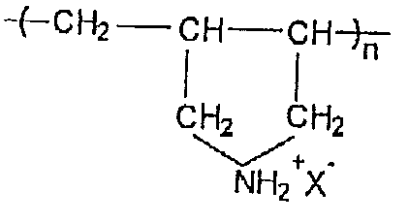
【化１５】



（ａ）



（ｂ）



（ｃ）

（式中、Ｘ⁻は塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、硝酸イオン、燐酸イオン、硫酸イオン、酢酸イオン等を表わす。）
更に、アリルアミンとジアリルアミンが共重合したポリマーやジアリルメチルアンモニウムクロライドと二酸化硫黄との共重合体を使用することができる。

【０１１０】
本発明において用いられる反応液は、基本的に多価金属塩および／またはポリアリルアミンおよび／またはポリアリルアミン誘導体と、水とを含んでなるものである。

【０１１１】
かかる反応液中の前記多価金属塩の濃度は印字品質、目詰まり防止の効果が得られる範囲で適宜決定されてよいが、好ましくは反応液の０．１から４０重量％程度であり、より好ましくは５から２５重量％程度である。また、かかる反応液中の前記ポリアリルアミンおよび／またはポリアリルアミン誘導体の濃度は、反応液の０．５から１０重量％であることが好ましい。。

【０１１２】
また、本発明において反応液には、高沸点有機溶媒などの湿潤剤を含んでなることが好ましい。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、インク組成物の項で記載したものが挙げられる。高沸点有機溶媒は、反応液の乾燥を防ぐことによりヘッドの目詰まりを防止する。

【０１１３】
高沸点有機溶媒の添加量は特に限定されないが、好ましくは　０．５～４０重量％程度であり、より好ましくは２～２０重量％程度である。

【０１１４】
本発明のより好ましい態様によれば、高沸点有機溶媒としてトリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンを添加するのが好ましい。これらを組み合わせて添加する場合、トリエチレングリコールモノブチルエーテルおよびグリセリンの添加量はそれぞれ１０～２０重量％程度および１～１５重量％程度が好ましい。また、この反応液は、前記の界面活性剤を添加してもよい。その他、保存安定性を向上させるために、必要に応じて反応液にアンモニア等のｐＨ調整剤、防腐剤、防かび剤等を添加しても良い。

【０１１５】
また、この反応液は、カラー色材を添加して着色され、インク組成物の機能を兼ね備えたものとしてもよい。
【０１１６】
反応液の記録媒体への付着に関しては、インク組成物を付着させる場所のみ選択的に反応液を付着させる方法と、紙全体に反応液を付着させる方法のいずれの態様であってもよい。前者が反応液の消費量を必要最小限に抑えることができ経済的であるが、反応液とインク組成物双方を付着させる位置にある程度の精度が要求される。一方、後者は、前者に比べ反応液およびインク組成物の付着位置の精度の要求は緩和されるが、紙全体に大量の反応液を付着させることとなり、乾燥の際、紙がカールしやすい。従って、いずれの方法を採用するかは、インク組成物と反応液との組み合わせを考慮して決定されてよい。
【０１１７】
本発明の好ましい態様によれば、上記インク組成物と反応液とは、いわゆるインクジェット記録方法によって記録媒体に適用されるのが好ましい。すなわち、インクジェット記録ヘッドのインク吐出孔から液滴を吐出し、記録媒体に付着させて画像を形成する記録方法が好ましい。
【０１１８】
本発明によるインク組成物と反応液を用いたインクジェット記録方法をさらに図面を用いて説明する。
【０１１９】
図５のインクジェット記録装置は、インク組成物および反応液をタンクに収納し、インク組成物および反応液がインクチューブを介して記録ヘッドに供給される態様である。すなわち、記録ヘッド５１とインクタンク５２とがインクチューブ３で連通される。ここで、インクタンク５２は内部が区切られており、インク組成物、場合によって複数のカラーインク組成物の部屋と反応液の部屋とが設けられてなる。
【０１２０】
記録ヘッド５１は、キャリッジ４に沿って、モーター５で駆動されるタイミングベルト６によって移動する。一方、記録媒体である紙７はプラテン８およびガイド９によって記録ヘッド５１と対面する位置に置かれる。なお、この態様においては、キャップ１０が設けられてなる。キャップ１０には吸引ポンプ１１が連結され、いわゆるクリーニング操作を行なう。吸引されたインク組成物はチューブ１２を介して廃インクタンク１３に溜め置かれる。
【０１２１】
記録ヘッド５１のノズル面の拡大図を図６に示す。５１ｂで示される部分が反応液のノズル面であって、反応液が吐出されるノズル２１が縦方向に設けられてなる。一方、５１ｃで示される部分がインク組成物のノズル面であって、ノズル２２、２３、２４、２５からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。
【０１２２】
さらに、この図６に記載の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を図７を用いて説明する。記録ヘッド５１は矢印Ａ方向に移動する。その移動の間に、ノズル面５１ｂより反応液が吐出され、記録媒体７上に帯状の反応液付着領域６１を形成する。次に、記録媒体７が紙送り方向矢印Ｂに所定量移送される。その間記録ヘッド５１は図中で矢印Ａと逆方向に移動し、記録媒体７の左端の位置に戻る。そして、既に反応液が付着している反応液付着領域にインク組成物を印字し、印字領域６２を形成する。
【０１２３】
また、図８に記載のように記録ヘッド５１において、ノズルを全て横方向に並べて構成することも可能である。図中で、４１ａおよび４１ｂは反応液の吐出ノズルであり、ノズル４２、４３、４４、４５からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。このような態様の記録

ヘッドにおいては、記録ヘッド５１がキャリッジ上を往復する往路、復路いずれにおいても印字が可能である点で、図７に示される記録ヘッドを用いた場合よりも速い速度での印字が期待できる。

【０１２４】

さらに、インクジェット記録装置には、インク組成物の補充がインクタンクであるカートリッジを取り替えることで行なわれるものがある。また、このインクタンクは記録ヘッドと一体化されたものであってもよい。

【０１２５】

このようなインクタンクを利用したインクジェット記録装置の好ましい例を図９に示す。図中で図１の装置と同一の部材については同一の参照番号を付した。図９の態様において、記録ヘッド５１ａおよび５１ｂは、インクタンク５２ａおよび５２ｂと一体化されてなる。記録ヘッド５１ａまたは５１ｂをそれぞれインク組成物および反応液を吐出するものとする。印字方法には基本的に図５の装置と同様であってよい。そして、この態様において、記録ヘッド５１ａとインクタンク５２ａおよび記録ヘッド５１ａおよびインクタンク５２ｂは、キャリッジ４上をともに移動する。

【０１２６】

【実施例】

ポリマーエマルジョン１

撹拌機、還流冷却器、滴下装置、および温度計と窒素導入管を備えた反応容器に、蒸留水２００ｍｌ、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．６ｇを仕込み、窒素雰囲気中で、撹拌しながら７０℃まで加温し、さらに過硫酸カリウム２ｇを添加する。一方、ブチルアクリレート４０ｇ、スチレン５０ｇ、アクリルアミド５ｇ、アクリル酸５ｇ、ｔ－ドデシルメルカプタン０．１５ｇ、および紫外線吸収剤２（２’－ヒドロキシ－５’－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール（シプロ化成製ＳＥＥＳＯＲＢ７０９）１ｇを混合溶解して、これを前記反応容器中に滴下する。さらに、７０℃で６時間反応させた後、常温まで冷却し、中和剤としてアンモニア水を添加してＰＨを調製し、１０μｍのフィルターで濾過して、紫外線吸収剤を含有するポリマー微粒子を分散粒子とするポリマーエマルジョンを得る。このポリマーエマルジョンのガラス転移点は２０℃で最低成膜温度は２５℃である。

【０１２７】

ポリマーエマルジョン２

撹拌機、還流冷却器、滴下装置および温度計と窒素導入管を備えた反応容器に、蒸留水２００ｍｌ、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．６ｇを仕込み、窒素雰囲気中で、撹拌しながら７０℃まで加温し、さらに過硫酸カリウム２ｇを添加する。一方、ブチルアクリレート４０ｇ、スチレン５０ｇ、アクリルアミド５ｇ、アクリル酸５ｇ、ｔ－ドデシルメルカプタン０．１ｇと、紫外線吸収能を有する骨格を持つモノマー２（２’－ヒドロキシ－５’－メタクリロキシエチルフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール　（大塚化学製ＲＵＶＡ－９３）を５ｇと光安定化能を有する骨格を持つモノマー１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジルメタクリレート（旭電化製アデカスタブＬＡ－８２）１ｇを混合溶解して、これを前記反応容器中に滴下する。さらに７０℃で６時間反応させた後、常温まで冷却し、中和剤としてアンモニア水を添加してｐＨを調製し、１０μｍのフィルターで濾過して、紫外線吸収能および光安定能を有する部位を構造中に有するポリマー微粒子を分散粒子とするポリマーエマルジョンを得る。このポリマーエマルジョンのガラス転移点は２０℃で最低成膜温度は２５℃であった。

【０１２８】

ガラス転移点の測定

前記ポリマーエマルジョンの水分を乾燥させて得られたフィルムを示差走査熱量測定装置（ＤＳＣ）にて昇温速度１０℃／ｍｉｎで測定する。

【０１２９】

最低成膜温度の測定

最低成膜温度測定装置をセットし、アルミニウム製の試料板上の温度勾配が平衡に達したところで、試料の前記ポリマーエマルジョンを薄く延ばして乾燥させる。乾燥終了後に試料板上を観察すると、最低成膜温度以上の温度領域では透明な連続フィルムが形成されるが、最低成膜温度以下の温度領域では白色粉末状となる。この境界の温度を最低成膜温度として測定する。

【０１３０】

インクの調製

カラーインク１

（シアンインク１）

Ｃ．Ｉ．－Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ　１５：３	２重量％
スチレン－アクリル酸共重合体アンモニウム塩（分子量７０００、ポリマー成分３８％：分散剤）	１重量％
ポリマーエマルジョン１	５重量％
グリセリン	１０重量％
マルチトール	７重量％
２－ピロリドン	２重量％
トリエタノールアミン	１．０重量％
ＫＯＨ	０．１重量％
純水	残量

【０１３１】

（マゼンタインク１）

Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ　１２２	２重量％
スチレン－アクリル酸共重合体アンモニウム塩（分子量７０００、ポリマー成分３８％：分散剤）	１重量％
ポリマーエマルジョン１	５重量％
グリセリン	１０重量％
マルチトール	７重量％
２－ピロリドン	２重量％
トリエタノールアミン	１．０重量％
ＫＯＨ	０．１重量％
純水	残量

【０１３２】

イエローインク１

Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　９３　　３重量％

スチレン－アクリル酸共重合体アンモニウム塩

（分子量７０００、ポリマー成分３８％：分散剤）　　１重量％

ポリマーエマルジョン１　　５重量％

グリセリン　　１０重量％

マルチトール　　７重量％

２－ピロリドン　　２重量％

トリエタノールアミン　　１．０重量％

ＫＯＨ　　０．１重量％

純水　　残量

【０１３３】

上記のインクの調製は以下の通り行う。

まず、顔料と分散剤と水を混合し、サンドミル（安川製作所製）中で、ガラスビーズ（直径１．７ｍｍ、混合物の１．５倍量（重量））とともに２時間分散させた後、ガラスビーズを取り除き顔料分散液を調製する。次いで、水に上記ポリマーエマルジョン１、グリセリン、マルチトール、２－ピロリドン、トリエタノールアミン、水酸化カリウムを加え、常温で２０分間攪拌した後に、攪拌した状態で上記の顔料分散液を徐々に滴下し、さらに２０分間攪拌する。これを、５μｍのメンブランフィルターでろ過し、インクジェット記録用インクを得る。

【０１３４】

カラーインク２

（シアンインク２）

Ｃ．Ｉ．－Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ　１５：３　　２重量％

スチレン－アクリル酸共重合体アンモニウム塩

（分子量７０００、ポリマー成分３８％：分散剤）　　１重量％

ポリマーエマルジョン２　　５重量％

グリセリン　　１０重量％

マルチトール　　７重量％

２－ピロリドン　　２重量％

トリエタノールアミン　　１．０重量％

ＫＯＨ　　０．１重量％

純水　　残量

【０１３５】

（マゼンタインク２）

Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ　１２２	２重量％
スチレン－アクリル酸共重合体アンモニウム塩（分子量７０００、ポリマー成分３８％：分散剤）	１重量％
ポリマーエマルジョン２	５重量％
グリセリン	１０重量％
マルチトール	７重量％
２－ピロリドン	２重量％
トリエタノールアミン	１．０重量％
ＫＯＨ	０．１重量％
純水	残量

【０１３６】

（イエローインク２）

Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　９３	３重量％
スチレン－アクリル酸共重合体アンモニウム塩（分子量７０００、ポリマー成分３８％：分散剤）	１重量％
ポリマーエマルジョン２	５重量％
グリセリン	１０重量％
マルチトール	７重量％
２－ピロリドン	２重量％
トリエタノールアミン	１．０重量％
ＫＯＨ	０．１重量％
純水	残量

上記のインクの調製はカラーインク１と同様の方法で行った。

【０１３７】

カラーインク３

本インクは、上記の紫外線吸収能を有する部位を構造中に有するポリマー微粒子を分散粒子とする市販のポリマーエマルジョン　ＢＡＳＦ製ＵＶＡ－３８３ＭＡを用いた。かかるポリマー微粒子は２－ヒドロキシ－４－（メタクリロイルオキシエトキシ）ベンゾフェノンを紫外線吸収能を有する部位を持つモノマーとして共重合成分として用いられており、ガラス転移点は約２７℃でかかるポリマーエマルジョンの最低成膜温度は０℃以下である。

【０１３８】

(シアンインク３)

Ｃ．Ｉ．－Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ　１５：３	
	２重量％
スチレン－アクリル酸共重合体アンモニウム塩	
（分子量７０００、ポリマー成分３８％：分散剤）	
	１重量％
ＢＡＳＦ製ＵＶＡ－３８３ＭＡ	５重量％
グリセリン	１０重量％
マルチトール	７重量％
２－ピロリドン	２重量％
トリエタノールアミン	１．０重量％
ＫＯＨ	０．１重量％
純水	残量

【０１３９】

(マゼンタインク３)

Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ　１２２	
	２重量％
スチレン－アクリル酸共重合体アンモニウム塩	
（分子量７０００、ポリマー成分３８％：分散剤）	
	１重量％
ＢＡＳＦ製ＵＶＡ－３８３ＭＡ	５重量％
グリセリン	１０重量％
マルチトール	７重量％
２－ピロリドン	２重量％
トリエタノールアミン	１．０重量％
ＫＯＨ	０．１重量％
純水	残量

【０１４０】

（イエローインク３）

Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　９３	３重量％
スチレン－アクリル酸共重合体アンモニウム塩（分子量７０００、ポリマー成分３８％：分散剤）	１重量％
ＢＡＳＦ製ＵＶＡ－３８３ＭＡ	５重量％
グリセリン	１０重量％
マルチトール	７重量％
２－ピロリドン	２重量％
トリエタノールアミン	１．０重量％
ＫＯＨ	０．１重量％
純水	残量

上記のインクの調製はカラーインク１と同様の方法で行った。

【０１４１】

カラーインク４（比較例）

（シアンインク４）

Ｃ．Ｉ．－Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ　１５：３	２重量％
スチレン－アクリル酸共重合体アンモニウム塩（分子量７０００、ポリマー成分３８％：分散剤）	１重量％
マイクロジェルＥ－５００２（スチレン－アクリル系ポリマーエマルジョン：ポリマー成分２９．２％、ＭＦＴ　約８０℃、日本ペイント製）	５重量％
グリセリン	１０重量％
マルチトール	７重量％
２－ピロリドン	２重量％
トリエタノールアミン	１．０重量％
ＫＯＨ	０．１重量％
純水	残量

【０１４２】

(マゼンタインク４)

Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ　１２２	
	２重量％
スチレンーアクリル酸共重合体アンモニウム塩	
（分子量７０００、ポリマー成分３８％：分散剤）	
	１重量％
マイクロジェルＥ－５００２	
（スチレンーアクリル系ポリマーエマルジョン：	
ポリマー成分２９．２％、ＭＦＴ　約８０℃、	
日本ペイント製）	５重量％
グリセリン	１０重量％
マルチトール	７重量％
２－ピロリドン	２重量％
トリエタノールアミン	１．０重量％
ＫＯＨ	０．１重量％
純水	残量

【０１４３】

(イエローインク４)

Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　９３	
	３重量％
スチレンーアクリル酸共重合体アンモニウム塩	
（分子量７０００、ポリマー成分３８％：分散剤）	
	１重量％
マイクロジェルＥ－５００２	
（スチレンーアクリル系ポリマーエマルジョン：	
ポリマー成分２９．２％、ＭＦＴ　約８０℃、	
日本ペイント製）	５重量％
グリセリン	１０重量％
マルチトール	７重量％
２－ピロリドン	２重量％
トリエタノールアミン	１．０重量％
ＫＯＨ	０．１重量％
純水	残量

上記のインクの調製はカラーインク１と同様の方法で行う。

【０１４４】

カラーインク５（比較例）

（シアンインク５）

Ｃ．Ｉ．－Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ　１５：３	２重量％
スチレン－アクリル酸共重合体アンモニウム塩（分子量７０００、ポリマー成分３８％：分散剤）	１重量％
グリセリン	１０重量％
マルチトール	７重量％
２－ピロリドン	２重量％
トリエタノールアミン	１．０重量％
ＫＯＨ	０．１重量％
純水	残量

【０１４５】

（マゼンタインク５）

Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ　１２２	２重量％
スチレン－アクリル酸共重合体アンモニウム塩（分子量７０００、ポリマー成分３８％：分散剤）	１重量％
グリセリン	１０重量％
マルチトール	７重量％
２－ピロリドン	２重量％
トリエタノールアミン	１．０重量％
ＫＯＨ	０．１重量％
純水	残量

【０１４６】

（イエローインク５）

Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　９３	３重量％
スチレン－アクリル酸共重合体アンモニウム塩（分子量７０００、ポリマー成分３８％：分散剤）	１重量％
グリセリン	１０重量％
マルチトール	７重量％
２－ピロリドン	２重量％
トリエタノールアミン	１．０重量％
ＫＯＨ	０．１重量％
純水	残量

【０１４７】

上記のインクの調製はカラーインク１と同様の方法で行う。

【０１４８】

反応液の調製

（反応液１）

硝酸マグネシウム・六水和物	２５重量％
トリエチレングリコール モノブチルエーテル	１０重量％
グリセリン	２０重量％
純水	残量

【０１４９】

（反応液２）

式（ａ）で示されるポリアリルアミン	５重量％
トリエチレングリコール モノブチルエーテル	１０重量％
グリセリン	２０重量％
純水	残量

【０１５０】

評価試験

評価１：耐光性

（印字方法）

図１のインクジェット記録装置を用いて、カラーインク１～５のイエロー、マゼンタ、シアンの各インクを普通紙Ｘｅｒｏｘ　４０２４、Ｘｅｒｏｘ　Ｐおよびインクジェット専用紙（セイコーエプソン（株）製）に１００％ｄｕｔｙで印字し、３ｃｍ×３ｃｍのベタ画像を得る。

実施例１：上記の印字方法でカラーインク１を用いて得られる記録物。

実施例２：上記の印字方法でカラーインク２を用いて得られる記録物。

実施例３：上記の印字方法でカラーインク３を用いて得られる記録物。

比較例１：上記の印字方法でカラーインク４を用いて得られる記録物。

比較例２：上記の印字方法でカラーインク５を用いて得られる記録物。

図５のインクジェット記録装置を用いて、反応液１とカラーインク１～５のイエロー、マゼンタ、シアンの各インクを普通紙Ｘｅｒｏｘ　４０２４、Ｘｅｒｏｘ　Ｐおよびインク

ジェット専用紙（セイコーエプソン（株）製）に１００％ｄｕｔｙで印字し、３ｃｍ×３ｃｍのベタ画像を得る。
実施例４：上記の印字方法で反応液１とカラーインク１を用いて得られる記録物。
実施例５：上記の印字方法で反応液１とカラーインク２を用いて得られる記録物。
実施例６：上記の印字方法で反応液１とカラーインク３を用いて得られる記録物。
比較例３：上記の印字方法で反応液１とカラーインク４を用いて得られる記録物。
比較例４：上記の印字方法で反応液１とカラーインク５を用いて得られる記録物。
【０１５１】
評価方法
上記の方法で得られるベタ画像の記録物をキセノンフェードメーターを用い６００時間の暴露試験を行う。ベタ画像部分の暴露前の色と暴露後の色を、Ｍａｃｂｅｔｈ　ＣＥ－７０００分光光度計（Ｍａｃｂｅｔｈ製）で測定し、ＣＩＥで規定されるＬ＊ａ＊ｂ＊色差表示法で示し、ベタ画像部分の暴露前後の色変化を次式で求める色差で表わす。
色差：ΔＥ＊ａｂ＝［（ΔＬ＊）^{2}＋（Δａ＊）^{2}＋（Δｂ＊）^{2}］$^{1/2}$
その値を以下の基準で評価する。

評価基準：○：$\Delta E^{*ab} \leqq 10$
△：$10 < \Delta E^{*ab} \leqq 20$
×：$\Delta E^{*ab} > 20$

また、ベタ画像部分の暴露前の色濃度と暴露後の色濃度を、Ｍａｃｂｅｔｈ　濃度計ＴＲ９２７（Ｍａｃｂｅｔｈ製）で測定し、ベタ画像部分の暴露前後の色濃度変化を以下の基準で評価する。

評価基準：○：ＯＤ値の変化が５％以下。
△：ＯＤ値の変化が５～１０％。
×：ＯＤ値の変化が１０％以上。

評価結果は次の表に示される通りである。
【表１】

評価１　耐光性（反応液を使用しない場合）

	カラーインク		反応液	耐光性	
				暴露前後の色差	暴露前後のＯＤ値変化
実施例１	1	シアン	なし	○	○
		マゼンダ		○	○
		イエロー		△	△
実施例２	2	シアン	なし	○	○
		マゼンダ		○	○
		イエロー		○	○
実施例３	3	シアン	なし	○	○
		マゼンダ		○	○
		イエロー		○	○
比較例１	4	シアン	なし	○	○
		マゼンダ		△	△
		イエロー		×	×
比較例２	5	シアン	なし	○	○
		マゼンダ		△	△
		イエロー		×	×

【表２】

評価１　耐光性（反応液を使用する場合）

	カラーインク		反応液	耐光性	
				暴露前後の色差	暴露前後のＯＤ値変化
実施例４	1	シアン	1	○	○
		マゼンダ		○	○
		イエロー		△	△
実施例５	2	シアン	1	○	○
		マゼンダ		○	○
		イエロー		○	○
実施例６	3	シアン	1	○	○
		マゼンダ		○	○
		イエロー		○	○
比較例３	4	シアン	1	○	○
		マゼンダ		△	△
		イエロー		×	×
比較例４	5	シアン	1	○	○
		マゼンダ		△	△
		イエロー		×	×

【０１５２】

評価２：印字品質（にじみ）

図５のインクジェット記録装置を用いて、反応液１または反応液２とカラーインク１～５のイエロー、マゼンタ、シアンの各インクで以下の各紙に印刷を行う。その組み合わせは下記の通りである。

実施例７：上記の印字方法で反応液１とカラーインク１を用いて得られる記録物。

実施例８：上記の印字方法で反応液１とカラーインク２を用いて得られる記録物。

実施例９：上記の印字方法で反応液２とカラーインク１を用いて得られる記録物。

実施例１０：上記の印字方法で反応液２とカラーインク２を用いて得られる記録物。

比較例５：上記の印字方法でカラーインク４を用いて得られる記録物。

比較例６：上記の印字方法で反応液１とカラーインク５を用いて得られる記録物。

印刷は、まず反応液を１００％ｄｕｔｙで印刷した後、各色のカラーインクでアルファベット２４文字を印刷する。反応液、インクともに吐出量は０．０７μｇ／ｄｏｔ、密度は３６０ｄｐｉとする。

評価に使用する記録紙は以下の通りである。

▲１▼Ｘｅｒｏｘ　Ｐ紙（ゼロックス株式会社製）

▲２▼Ｒｉｃｏｐｙ　６２００紙（リコー株式会社製）

▲３▼Ｘｅｒｏｘ　４０２４紙（ゼロックス株式会社製）
▲４▼Ｎｅｅｎａｈ　Ｂｏｎｄ紙（キンバリークラーク社製）
▲５▼Ｘｅｒｏｘ　Ｒ紙（ゼロックス株式会社製・再生紙）
▲６▼やまゆり紙（本州製紙株式会社製・再生紙）
得られた記録物の文字におけるにじみの発生の有無を目視で観察し、以下のように評価する。
◎：全紙ににじみの発生なく鮮明な文字が得られている。
○：一部の用紙にひげ状のにじみの発生がある。
△：全紙にひげ状のにじみがある。
×：文字の輪郭がはっきりしないほどにじみが発生している。
評価結果は次の表に示されるとおりである。
【表３】

評価２　印字品質（にじみ）

	カラーインク		反応液	印字品質（にじみ）
実施例７	1	シアン	1	○
		マゼンダ		○
		イエロー		○
実施例８	2	シアン	1	◎
		マゼンダ		◎
		イエロー		◎
実施例９	1	シアン	2	○
		マゼンダ		○
		イエロー		○
実施例10	2	シアン	2	◎
		マゼンダ		◎
		イエロー		◎
比較例５	4	シアン	なし	×
		マゼンダ		×
		イエロー		×
比較例６	5	シアン	1	△
		マゼンダ		△
		イエロー		△

【０１５３】
評価３：耐擦性試験（耐ラインマーカー性）
評価２で印字した記録物を２４時間常温で乾燥させた後に、ゼブラ社水性蛍光ペン　ＺＥ

ＢＲＡ　ＰＥＮ２（商標）を用いて、かかる記録物の印刷文字を筆圧４．９×１０^{5}Ｎ／ｍ^{2}で擦り、汚れの有無を目視で観察し、次のように評価する。
○：２回擦っても全く汚れが生じない。
×：１回の擦りでは汚れが生じる。
この評価結果は、次の表に示されるとおりであった。
【表４】

評価３　耐擦性

	カラーインク		反応液	耐擦性
実施例４	1	シアン	1	○
		マゼンダ		○
		イエロー		○
実施例５	2	シアン	1	○
		マゼンダ		○
		イエロー		○
実施例６	3	シアン	1	○
		マゼンダ		○
		イエロー		○
比較例３	4	シアン	1	×
		マゼンダ		×
		イエロー		×
比較例４	4	シアン	1	×
		マゼンダ		×
		イエロー		×

【０１５４】
評価４：カラーブリード
図５のインクジェット記録装置を用いて、反応液１とカラーインク１～５のイエロー、マゼンタ、シアンの各インクで以下の各紙に印刷を行う。その組み合わせは下記の通りである。
実施例１１：上記の印字方法で反応液１とカラーインク１を用いて得られる記録物。
実施例１２：上記の印字方法で反応液１とカラーインク２を用いて得られる記録物。
実施例１３：上記の印字方法で反応液２とカラーインク１を用いて得られる記録物。
比較例７：上記の印字方法で反応液は用いないで、カラーインク４のみを用いて得られる記録物。
比較例８：上記の印字方法で反応液１とカラーインク５を用いて得られる記録物。
また、評価に使用する記録紙を以下に示す。
▲１▼Ｘｅｒｏｘ　Ｐ紙（ゼロックス株式会社製）
▲２▼Ｒｉｃｏｐｙ　６２００紙（リコー株式会社製）
▲３▼Ｘｅｒｏｘ　４０２４紙（ゼロックス株式会社製）

▲４▼Ｎｅｅｎａｈ　Ｂｏｎｄ紙（キンバリークラーク社製）
▲５▼Ｘｅｒｏｘ　Ｒ紙（ゼロックス株式会社製・再生紙）
▲６▼やまゆり紙（本州製紙株式会社製・再生紙）
印刷は、まず反応液を１００％ｄｕｔｙで印刷した後、カラーインクの各色（シアン、マゼンタ、イエロー）を印字する。各色の境界部分での不均一な色の混じりの発生の有無を目視で観察し、以下の基準で評価する。反応液、インクともに吐出量は０．０７μｇ／ｄｏｔ、密度は３６０ｄｐｉとする。
○：色の混じりがなく境界が鮮明な場合
△：ひげ状に色の混じりが発生した場合
×：境界がはっきりしないほど色が混じった場合
評価結果は次の表に示されるとおりである。
【表５】

評価４　カラーブリード

	カラーインク	反応液	カラーブリード
実施例11	1	1	△
実施例12	2	1	○
実施例13	3	1	△
比較例７	4	なし	×
比較例８	5	1	△

【０１５５】
評価５：保存安定性
ガラス製サンプル瓶に以下のインク組成物５０ｃｃを入れ、６０℃で２週間放置し、粘度、沈降物および異物の発生の有無を調べる。
実施例１５：カラーインク１を本試験に供した。
実施例１６：カラーインク２を本試験に供した。
実施例１７：カラーインク３を本試験に供した。
比較例９：カラーインク４を本試験に供した。
比較例１０：カラーインク５を本試験に供した。
評価は以下のように行う。
○：沈降物、異物の発生がなく、粘度変化もない。
△：沈降物、異物の発生ないが、粘度変化がある。
×：沈降物または異物の発生がある。
この評価結果は、第７表に示されるとおりであった。
【０１５６】
評価６：目詰まり信頼性
図１のインクジェット記録装置のヘッドに、カラーインク１～５のイエロー、マゼンタ、シアンの各インクをそれぞれ充填し、１０分間連続して英数文字を印刷する。その後、プリンターを停止し、キャップをせずに、温度４０℃、湿度２５％の環境下で、１週間放置する。放置後に再び英数文字を印刷し、放置前と同等の印字品質が得られるまでに要した復帰動作の回数を調べる。
なお、試験に供するインク組成物は以下の通りである。
実施例１５：カラーインク１を本試験に供した。
実施例１６：カラーインク２を本試験に供した。

実施例１７：カラーインク３を本試験に供した。
比較例９：カラーインク４を本試験に供した。
比較例１０：カラーインク５を本試験に供した。
評価の判定は以下の基準に従い行う。
０～２回の復帰動作で初期と同等の印字品質が得られた。：○
３～５回の復帰動作で初期と同等の印字品質が得られた。：△
６回以上の復帰動作で初期と同等の印字品質が得られなかった。：×
この評価結果は、第７表に示されるとおりである。

【０１５７】

評価７：吐出安定性

インクジェットプリンターＭＪ－７００Ｖ２Ｃ（セイコーエプソン株式会社製）にインク組成物を充填し、吐出量は０．７μｇ／ｄｏｔ、密度は３６０ｄｐｉで、常温でアルファベット文字を連続印字する。ドット抜け、およびインクの飛び散りを観察し、１０回以上発生するまでの時間を調べる。
なお、試験に供するインク組成物は以下の通りである。
実施例１５：カラーインク１を本試験に供した。
実施例１６：カラーインク２を本試験に供した。
実施例１７：カラーインク３を本試験に供した。
比較例９：　カラーインク４を本試験に供した。
比較例１０：カラーインク５を本試験に供した。
評価は以下のように行う。
４８時間以上ドット抜け、またはインクの飛び散りが１０回発生しない。：◎
２４～４８時間の内にドット抜け、またはインクの飛び散りが１０回発生する。：○
１～２４時間の内にドット抜け、またはインクの飛び散りが１０回発生する。：△
１時間以内にドット抜け、またはインクの飛び散りが１０回以上発生する。：×
この評価結果は、次の表に示されるとおりである。

【表６】

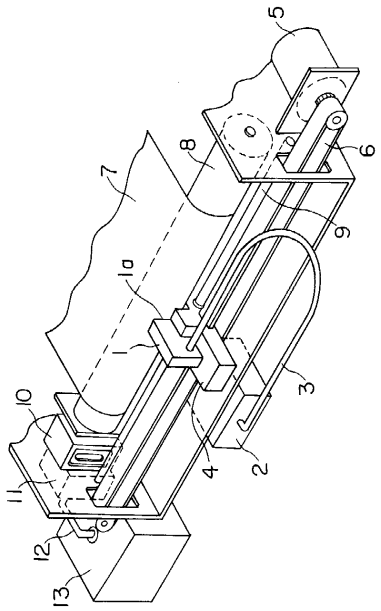
	カラーインク	評価５ 保存安定性	評価６ 目詰まり信頼性	評価７ 吐出安定性
実施例15	1	○	○	○
実施例16	2	○	○	◎
実施例17	3	○	○	○
比較例９	4	○	○	○
比較例10	5	×	×	×

【図面の簡単な説明】

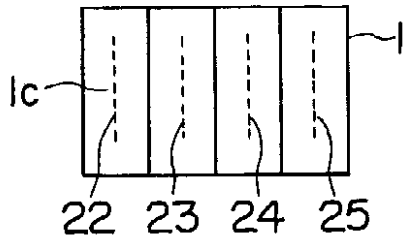
【図１】本発明による方法を実施するインクジェット記録装置を示す図であって、この態様

においては記録ヘッドとインクタンクがそれぞれ独立してなり、インク組成物はインクチューブにより記録ヘッドに供給される。
【図２】記録ヘッドのノズル面の拡大図であり、１ｃが、インク組成物が吐出される複数のノズルが縦方向に並んで設けられてなるノズル面である。
【図３】　図２の記録ヘッドを用いたインクジェット記録を説明する図である。図中で、３１はインク組成物が印字されたものである。
【図４】　本発明による方法を実施するインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクが一体化されてなる。
【図５】　本発明による方法を実施するインクジェト記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクがそれぞれ独立してなり、インク組成物および反応液はインクチューブにより記録ヘッドに供給される。
【図６】記録ヘッドのノズル面の拡大図であって、５１ｂが反応液のノズル面であり、５１ｃがインク組成物のノズル面である。
【図７】図２の記録ヘッドを用いたインクジェット記録を説明する図である。図中で、６１は反応液付着領域であり、６２は反応液が付着した上にインク組成物が印字された印字領域である。
【図８】記録ヘッドの別の態様を示す図であって、吐出ノズルがすべて横方向に並べて構成されたものである。
【図９】本発明による方法を実施するインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクが一体化されてなる。
【符号の説明】
１，５１　記録ヘッド
２，５２　インクタンク
３　インクチューブ
２２，２３，２４，２５　インク吐出ノズル
３１　印字領域
２１　反応液吐出ノズル
６１　反応液付着領域
６２　印字領域

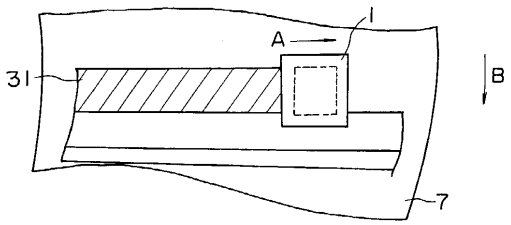
【図１】


5
8
6
7
9
1a
1
3
10
4
2
11
12
13

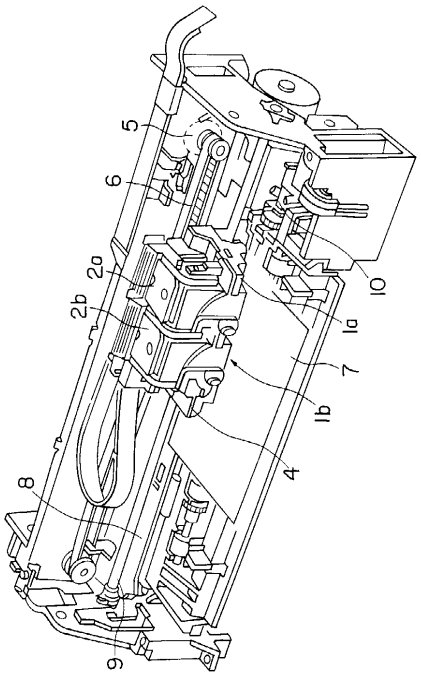
【図２】


1
1c
22
23
24
25

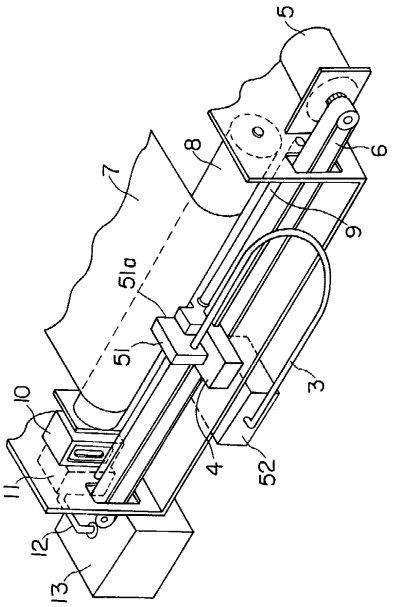
【図３】


A
1
31
B
7

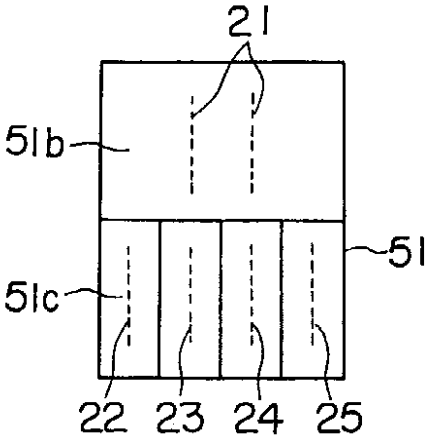
【図４】


5
6
2a
2b
10
1a
7
1b
4
8
9

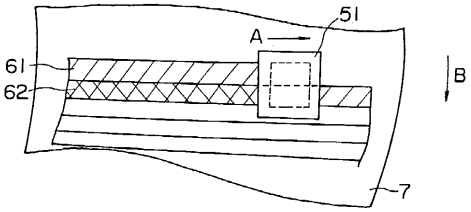
【図５】


5
8
6
7
9
51a
51
3
10
4
52
11
12
13

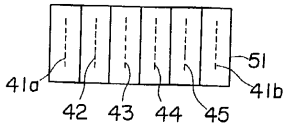
【図６】


21
51b
51
51c
22
23
24
25

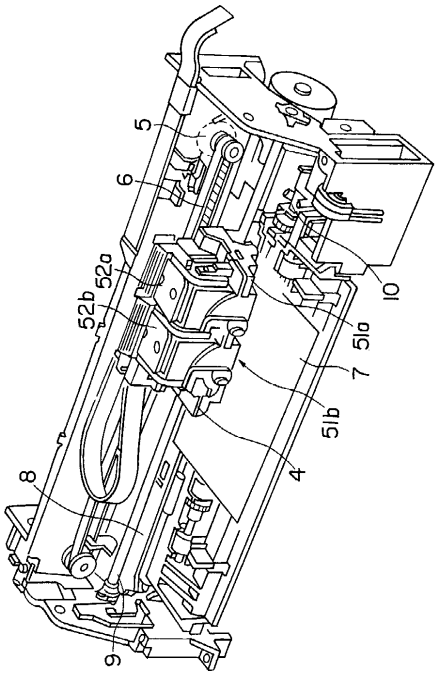
【図７】


51
A
61
62
B
7

【図８】


41a
51
41b
42
43
44
45

【図９】


5
6
52a
52b
10
51a
7
51b
4
8
9

フロントページの続き

審査官　菅原　洋平

(56)参考文献　特開平０７－１０２２００（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０９７５４０（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２２７８１１（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２４１３２７（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２５５９０７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B41M　5/00
B41J　2/01-2/21
C09D　11/00-11/20