

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6962001号  
(P6962001)

(45) 発行日 令和3年11月5日(2021.11.5)

(24) 登録日 令和3年10月18日(2021.10.18)

(51) Int. Cl.	F I
<b>B 4 1 M 5/00 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/00 1 0 0
<b>B 4 1 J 2/01 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/00 1 3 2
<b>C 0 9 D 11/30 (2014.01)</b>	B 4 1 J 2/01 1 2 5
<b>C 0 9 D 11/36 (2014.01)</b>	B 4 1 J 2/01 5 0 1
	B 4 1 J 2/01 1 2 3

請求項の数 19 (全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-101703 (P2017-101703)	(73) 特許権者	000002369
(22) 出願日	平成29年5月23日 (2017.5.23)		セイコーエプソン株式会社
(65) 公開番号	特開2018-134853 (P2018-134853A)		東京都新宿区新宿四丁目1番6号
(43) 公開日	平成30年8月30日 (2018.8.30)	(74) 代理人	100090387
審査請求日	令和2年4月2日 (2020.4.2)		弁理士 布施 行夫
(31) 優先権主張番号	特願2017-30065 (P2017-30065)	(74) 代理人	100090398
(32) 優先日	平成29年2月21日 (2017.2.21)		弁理士 大淵 美千栄
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(74) 代理人	100148323
			弁理士 川▲崎▼ 通
前置審査		(74) 代理人	100168860
			弁理士 松本 充史
		(72) 発明者	松▲崎▼ 明子
			長野県諏訪市大和3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】 記録方法及び記録装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

インク組成物を記録媒体へ付着させるインク組成物付着工程と、  
 前記インク組成物の前記記録媒体への付着の際における前記記録媒体の表面温度を、一次乾燥温度に加熱する一次乾燥工程と、  
 前記インク組成物付着工程を行った記録媒体を、二次乾燥手段へ搬送する搬送工程と、  
 前記二次乾燥手段により前記記録媒体の表面温度を二次乾燥温度に加熱する二次乾燥工程と、を備え、  
 前記インク組成物付着工程は、インクジェットヘッドを、走査方向に移動させながら、  
前記インクジェットヘッドから前記インク組成物を吐出して、前記記録媒体に付着させる走査を、複数回行うことで行い、  
前記一次乾燥工程は、前記インクジェットヘッドと対向する位置の前記記録媒体へ行い  
、  
前記二次乾燥手段は、前記搬送工程の搬送方向において、前記インクジェットヘッドよりも下流側に位置し、  
前記インク組成物は、色材と水と樹脂と水溶性有機溶剤とを含む水系インク組成物であり、  
前記一次乾燥温度が30 以上50 以下であり、前記二次乾燥温度が60 以上160 以下であり、  
 前記記録媒体への前記インク組成物の付着の完了から前記二次乾燥工程が完了するまで

において、前記記録媒体の表面温度の前記一次乾燥温度( )に対する最低温度変化が - 10%以上 - 3%以下であり、最高温度変化が20%以上370%以下であり、

前記記録媒体への前記インク組成物の付着の完了から、前記記録媒体の表面温度が前記二次乾燥温度に達するまでの平均昇温速度が、7 ( / s ) 以下であり、

前記記録媒体への前記インク組成物の付着の完了から、前記記録媒体の該インク組成物の付着が完了した地点が前記二次乾燥手段へ搬送され前記二次乾燥温度に達するまでの時間が10秒以上である、記録方法。

【請求項2】

前記記録媒体の媒体幅が、350mm以上である、請求項1に記載の記録方法。

【請求項3】

前記最低温度変化が、-7%以上 - 3%以下である、請求項1又は請求項2に記載の記録方法。

【請求項4】

前記二次乾燥温度が、前記一次乾燥温度より20 以上高い、請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の記録方法。

【請求項5】

前記記録媒体へのインク組成物の付着の完了から、前記二次乾燥温度に達するまでの時間が10秒以上250秒以内である、請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の記録方法。

【請求項6】

前記一次乾燥温度が30 以上40 以下である、請求項1ないし請求項5のいずれか1項に記載の記録方法。

【請求項7】

前記二次乾燥温度が60 以上140 以下である、請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載の記録方法。

【請求項8】

前記搬送工程において、前記記録媒体が搬送される搬送経路に、加熱手段および保温手段の少なくとも一方を備える、請求項1ないし請求項7のいずれか1項に記載の記録方法。

【請求項9】

前記記録媒体が、剥離紙付き記録媒体である、請求項1ないし請求項8のいずれか1項に記載の記録方法。

【請求項10】

前記記録媒体への前記インク組成物の付着の完了から、前記記録媒体が前記二次乾燥手段へ搬送され前記二次乾燥温度に達するまでの時間が10秒以上60秒以下である、請求項1ないし請求項9のいずれか1項に記載の記録方法。

【請求項11】

前記記録媒体への前記インク組成物の付着が完了する地点から、前記二次乾燥温度に達するまでの搬送経路の長さが500mm以下である、請求項1ないし請求項10のいずれか1項に記載の記録方法。

【請求項12】

前記記録媒体への前記インク組成物の付着の完了から、前記記録媒体の該インク組成物の付着が完了した地点が前記二次乾燥手段へ搬送され前記二次乾燥温度に達するまでの時間が55秒以上である、請求項1ないし請求項11のいずれか1項に記載の記録方法。

【請求項13】

前記インク組成物が、標準沸点が280 超の有機溶剤の含有量が3質量%以下であり、標準沸点が150 以上280 以下の有機溶剤を含む水系インク組成物である、請求項1ないし請求項11のいずれか1項に記載の記録方法。

【請求項14】

前記記録媒体への前記インク組成物の付着が完了する地点から、前記二次乾燥温度に達

10

20

30

40

50

するまでの搬送経路の長さが150～500mmである、請求項1ないし請求項13のいずれか1項に記載の記録方法。

【請求項15】

非吸収性および低吸収性の何れかの記録媒体への記録を行う、請求項1ないし請求項14のいずれか1項に記載の記録方法。

【請求項16】

前記記録媒体へインク組成物の成分を凝集させる凝集剤を含む反応液を付着させる工程を備える、請求項1ないし請求項15のいずれか1項に記載の記録方法。

【請求項17】

前記インク組成物の前記記録媒体の付着領域への最大の付着量が $3\text{mg}/\text{inch}^2$ 以上である、請求項1ないし請求項16のいずれか1項に記載の記録方法。 10

【請求項18】

前記一次乾燥温度が40以下であり、前記最低温度変化が-10%以上である、請求項1ないし請求項17のいずれか1項に記載の記録方法。

【請求項19】

請求項1ないし請求項18のいずれか一項に記載の記録方法で記録を行う、記録装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、記録方法及び記録装置に関する。 20

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録装置の記録ヘッドのノズルから微小なインク滴を吐出させて、記録媒体上に画像を記録するインクジェット記録方法が知られており、サイン印刷分野、高速ラベル印刷分野での使用も検討されている。そして、インク低吸収性の記録媒体（例えば、アート紙やコート紙）またはインク非吸収性の記録媒体（例えば、プラスチックフィルム）に対して画像の記録を行う場合、インク組成物（以下、「インク」とも呼ぶ。）として、非水系の溶剤系インク組成物が用いられる他、地球環境面及び人体への安全性等の観点から、樹脂エマルジョンを含有する水系インク組成物の使用が検討されている。

【0003】

これらのインクを用いて印字する場合、インクの定着性や乾燥性を向上させる目的で、プラテンヒーターにより記録中に記録媒体を加熱したり（一次乾燥）、記録後にプラテンヒーターとは別に設けた乾燥炉において記録媒体の加熱（二次乾燥）が行われる。ここで、記録媒体上のインクを乾燥させるときに、インク付与量に応じた温度制御や、プラテンヒーターの温度を制御することにより、画質及び又は耐擦性が優れる記録方法が知られている（例えば、特許文献1、2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2015-205476号公報 40

【特許文献2】特開2013-28093号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記技術では、記録後の記録媒体が乾燥炉に入るまでの温度が管理されておらず、記録媒体の搬送経路において温度が急激に下降する。そして、一度温度が下がった記録媒体は乾燥炉で急激に加温されるため、急激な温度変化により記録媒体が変形したりする。また、媒体表面に結露が発生して、記録画像の耐擦性に劣る場合がある。特に、粘着メディア等の複数の層から形成される記録媒体の場合には、各層の間で体積膨張差が発生するため、変形量が大きくなり、記録媒体によれが発生する場合がある。 50

## 【 0 0 0 6 】

そこで、本発明に係る幾つかの態様は、上述の課題の少なくとも一部を解決することで、記録媒体の変形が防止でき、画質及び又は耐擦性が優れる記録方法を提供するものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 7 】

本発明は上述の課題の少なくとも一部を解決するためになされたものであり、以下の態様又は適用例として実現することができる。

## 【 0 0 0 8 】

## [ 適用例 1 ]

本発明に係る記録方法の一態様は、  
 インク組成物を記録媒体へ付着させるインク組成物付着工程と、  
 前記インク組成物の前記記録媒体への付着の際における前記記録媒体の表面温度を、一次乾燥温度に加熱する一次乾燥工程と、  
 前記インク組成物付着工程を行った記録媒体を、二次乾燥手段へ搬送する搬送工程と、  
 前記二次乾燥手段により、前記記録媒体の表面温度を二次乾燥温度に加熱する二次乾燥工程と、を備え、

10

前記記録媒体への前記インク組成物の付着の完了から前記二次乾燥工程が完了するまでにおいて、前記記録媒体の表面温度の前記一次乾燥温度( )に対する最低温度変化が - 4 0 % 以上であり最高温度変化が 3 7 0 % 以下であり、

20

前記記録媒体への前記インク組成物の付着の完了から、前記記録媒体の表面温度が前記二次乾燥温度に達するまでの平均昇温速度が、7 ( / s ) 以下であることを特徴とする。

## 【 0 0 0 9 】

適用例 1 の記録方法によれば、インク組成物付着工程後の記録媒体の表面温度が所定の温度変化内となるように管理することにより、記録媒体の熱膨張による寸法変化が防止される。また、記録媒体の表面温度が所定の温度変化内となるように管理することにより、搬送経路内でインクの乾燥が十分に進むため、得られた画質と画像の耐擦性も向上する。さらに、記録媒体の表面温度の一次乾燥温度( )に対する最低温度変化が - 4 0 % 以上であり最高温度変化が 3 7 0 % 以下であることにより、熱が無駄にならず、省エネルギーとなる。

30

## 【 0 0 1 0 】

## [ 適用例 2 ]

上記適用例において、  
 前記記録媒体の媒体幅が、3 5 0 m m 以上であることができる。

## 【 0 0 1 1 】

本発明では、記録媒体の媒体幅が 3 5 0 m m 以上であるような記録媒体においても、上記のような効果が得られる。

## 【 0 0 1 2 】

## [ 適用例 3 ]

上記適用例において、  
 前記最低温度変化が、- 3 5 % 以上であることができる。

40

## 【 0 0 1 3 】

適用例 3 によれば、最低温度変化が - 3 5 % 以上であることにより、熱が無駄にならず、より記録媒体の変形が防止でき、画質及び又は耐擦性が優れる記録方法を提供することができる。

## 【 0 0 1 4 】

## [ 適用例 4 ]

上記適用例において、  
 前記二次乾燥温度が、前記一次乾燥温度以上であることができる。

50

## 【 0 0 1 5 】

適用例 4 によれば、二次乾燥温度が一次乾燥温度以上であることにより、インクが乾燥され、より記録媒体の変形が防止でき、画質及び又は耐擦性が優れる記録方法を提供することができる。

## 【 0 0 1 6 】

## [ 適用例 5 ]

上記適用例において、

前記記録媒体へのインク組成物の付着の完了から、前記二次乾燥温度に達するまでの時間が 2 5 0 秒以内であることができる。

## 【 0 0 1 7 】

適用例 5 によれば、記録媒体へのインク組成物の付着の完了から、前記二次乾燥温度に達するまでの時間が 2 5 0 秒以内とすることにより、より記録媒体の変形が防止でき、画質及び又は耐擦性が優れる記録方法を提供することができる。

## 【 0 0 1 8 】

## [ 適用例 6 ]

上記適用例において、

前記一次乾燥温度が 3 0 以上 6 0 以下であり、前記二次乾燥温度が 5 0 以上 1 6 0 以下であることができる。

## 【 0 0 1 9 】

適用例 6 によれば、上記乾燥温度であることにより、インクのブリードを抑えて画質が優れ、得られた画像の耐擦性も優れる。

## 【 0 0 2 0 】

## [ 適用例 7 ]

上記適用例において、

前記搬送工程において、前記記録媒体が搬送される搬送経路に、加熱手段および保温手段の少なくとも一方を備えることができる。

## 【 0 0 2 1 】

適用例 7 によれば、搬送経路に、加熱手段および保温手段の少なくとも何れか一方を備えることにより、搬送経路において記録媒体の表面温度が下がらないように温度調整することが可能となる。

## 【 0 0 2 2 】

## [ 適用例 8 ]

上記適用例において、

前記記録媒体が、剥離紙付き記録媒体であることができる。

## 【 0 0 2 3 】

適用例 8 によれば、記録媒体が、剥離紙付き記録媒体である場合においても、剥離紙と記録媒体との間の体積膨張差の発生を抑制して記録媒体の変形が防止でき、画質及び又は耐擦性が優れる記録方法を提供することができる。

## 【 0 0 2 4 】

## [ 適用例 9 ]

上記適用例において、

前記記録媒体への前記インク組成物の付着の完了から、前記記録媒体が前記二次乾燥手段へ搬送され前記二次乾燥温度に達するまでの時間が 6 0 秒以下であることができる。

## 【 0 0 2 5 】

適用例 9 によれば、より記録媒体の変形が防止でき、画質及び又は耐擦性が優れる記録方法を提供することができる。

## 【 0 0 2 6 】

## [ 適用例 1 0 ]

上記適用例において、

前記記録媒体への前記インク組成物の付着が完了する地点から、前記二次乾燥温度に達

10

20

30

40

50

するまでの搬送経路の長さが500mm以下であることができる。

【0027】

適用例10によれば、より記録媒体の変形が防止でき、画質及び又は耐擦性が優れる記録方法を提供することができる。

【0028】

[適用例11]

上記適用例において、

前記インク組成物が、色材と水と樹脂と水溶性有機溶剤とを含む水系インク組成物であるか、又は、色材と有機溶剤とを含む溶剤系インク組成物であることができる。

【0029】

適用例11によれば、上記のようなインク組成物を用いた記録方法において、記録媒体の変形が防止でき、画質及び又は耐擦性が優れる記録方法を提供することができる。

【0030】

[適用例12]

上記適用例において、

前記インク組成物が、標準沸点が280 超の有機溶剤の含有量が3質量%以下であり、標準沸点が150 以上280 以下の有機溶剤を含む水系インク組成物であることができる。

【0031】

適用例12によれば、上記のようなインク組成物を用いた記録方法において、記録媒体の変形が防止でき、画質及び又は耐擦性が優れる記録方法を提供することができる。

【0032】

[適用例13]

上記適用例において、

前記インク組成物付着工程が、インクジェットヘッドからインク組成物を吐出することで行われることができる。

【0033】

適用例13によれば、インク組成物付着工程が、インクジェットヘッドからインク組成物を吐出することで行われる場合において、記録媒体の変形が防止でき、画質及び又は耐擦性が優れる記録方法を提供することができる。

【0034】

[適用例14]

上記適用例において、

非吸収性および低吸収性の何れかの記録媒体への記録を行うことができる。

【0035】

適用例14によれば、非吸収性および低吸収性の何れかの記録媒体への記録を行う場合においても、記録媒体の変形が防止でき、画質及び又は耐擦性が優れる記録方法を提供することができる。

【0036】

[適用例15]

上記適用例において、

前記記録媒体へインク組成物の成分を凝集させる凝集剤を含む反応液を付着させる工程を備えることができる。

【0037】

適用例15によれば、反応液を用いた記録方法においても、記録媒体の変形が防止でき、画質及び又は耐擦性が優れる記録方法を提供することができる。また、凝集剤の凝集作用により、より高画質な画像を形成することができる。

【0038】

[適用例16]

上記適用例において、

10

20

30

40

50

前記インク組成物の前記記録媒体の付着領域への最大の付着量が  $3 \text{ mg / inch}^2$  以上であることができる。

【0039】

適用例16によれば、インク組成物の付着量が  $3 \text{ mg / inch}^2$  以上である場合においても、記録媒体の変形が防止でき、画質及び又は耐擦性が優れる記録方法を提供することができる。

【0040】

[適用例17]

上記適用例において、

前記一次乾燥温度が  $40$  以下であり、前記最低温度変化が  $-10\%$  以上であることができる。

10

【0041】

適用例17によれば、一次乾燥温度が  $40$  以下であり、最低温度変化が  $-10\%$  以上であることにより、より記録媒体の変形が防止でき、画質及び又は耐擦性が優れる記録方法を提供することができる。

【0042】

[適用例18]

本発明に係る記録装置の一態様は、

適用例1ないし適用例17のいずれか1例に記載の記録方法で記録を行うことを特徴とする。

20

【0043】

適用例18によれば、上記適用例に記載の記録方法で記録を行うことにより、記録媒体の変形が防止でき、画質及び又は耐擦性が優れる記録方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1】本発明の実施形態に係る記録方法に用いるインクジェットプリンターを模式的に示す側面図。

【図2】本発明の実施形態に係る記録方法における、記録媒体の表面温度の変化を示す図。

【発明を実施するための形態】

30

【0045】

以下に本発明のいくつかの実施形態について説明する。以下に説明する実施形態は、本発明の一例を説明するものである。本発明は以下の実施形態になんら限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において実施される各種の変形形態も含む。なお、以下で説明される構成の全てが本発明の必須の構成であるとは限らない。

【0046】

本実施形態に係る記録方法は、インク組成物を記録媒体へ付着させるインク組成物付着工程と、前記インク組成物の前記記録媒体への付着の際における前記記録媒体の表面温度を、一次乾燥温度までに加熱する一次乾燥工程と、前記インク組成物付着工程を行った記録媒体を、二次乾燥手段へ搬送する搬送工程と、前記二次乾燥手段により、前記記録媒体の表面温度を二次乾燥温度までに加熱する二次乾燥工程と、を備え、前記記録媒体への前記インク組成物の付着の完了から前記二次乾燥工程が完了するまでにおいて、前記記録媒体の表面温度の前記一次乾燥温度( )に対する最低温度変化が  $-40\%$  以上であり最高温度変化が  $370\%$  以下であり、前記記録媒体への前記インク組成物の付着の完了から、前記記録媒体の表面温度が前記二次乾燥温度に達するまでの平均昇温速度が、  $7$  ( / s ) 以下であることを特徴とする。

40

【0047】

以下、本実施形態に係る記録方法について、この記録方法により記録を行う記録装置、インク組成物(以下、「インク」とも呼ぶ。)、反応液、記録媒体、記録方法の順に説明する。

50

## 【 0 0 4 8 】

## 1 . 記録装置

本実施形態に係る記録方法が実施される記録装置の一例について、図面を参照しながら説明する。なお、本実施形態に係る記録方法に使用できる記録装置は、以下の態様に限定されるものではない。

## 【 0 0 4 9 】

また、以下の各図においては、説明を分かりやすくするため、実際とは異なる尺度で記載している場合があり、図面に付記する座標においては、Z軸方向が上下方向、+Z方向が上方向、Y軸方向が前後方向、+Y方向が前方向としている。なお、以下の説明において、直交、平行、一定など、本来厳密に解される表現を使用した場合であっても、それらは厳密な直交、平行、一定のみを意味するものではなく、装置性能上許容される程度の誤差や装置製造時に生じ得る程度の誤差も含む意味である。

10

## 【 0 0 5 0 】

本実施形態で用いられる記録装置としては、例えば、図1に示すような、インクジェットプリンター（以下、単に「プリンター」ともいう。）が挙げられる。

## 【 0 0 5 1 】

図1は、本実施形態に係る「記録装置」としてのプリンター100を模式的に示す側面図である。プリンター100は、「記録媒体」としてのロール状に巻かれた状態で供給されるロール紙（記録媒体）1を複数平行してセットすることが可能で、複数のロール紙1に画像を記録（印刷）することができるマルチロール式のインクジェットプリンターである。

20

## 【 0 0 5 2 】

プリンター100は、記録部10、搬送部20、供給部30、巻取部40、搬送路（搬送経路）50、プレ加熱部60、第一の加熱部（一次乾燥手段）70、第二の加熱部（二次乾燥手段）80、制御部90などを備えている。プリンター100の記録部10、プレ加熱部60及び第一の加熱部70は、筐体75中に設けられる構成となっており、プリンター100は、制御部90により全体の駆動が制御されている。

## 【 0 0 5 3 】

ロール紙1は、供給部30から供給され、記録に伴い搬送路50によって記録部10を経由し、巻取部40に収納される。ロール紙1としては、後述するように、例えば、上質紙、キャスト紙、アート紙、コート紙、合成紙、また、PET（Polyethylene terephthalate）、PP（polypropylene）などから成るフィルムなどを使用することができる。また、ロール紙1としては、帯状の剥離紙（ロール紙）に、間隔をあけて複数のラベルが貼付されたラベル用紙を用いることもできる。

30

## 【 0 0 5 4 】

記録部10は、記録ヘッド11、キャリッジ12、ガイド軸（図示せず）などから構成されている。記録ヘッド11は、「液滴」としてのインク滴や反応液滴を吐出する複数のノズルを備えたインクジェットヘッドである。そして、記録ヘッド11がロール紙1と対向する領域が印字領域となる。

## 【 0 0 5 5 】

記録ヘッド11としては、従来公知の方式を使用できる。公知の方式の一例としては、例えば、圧電素子の振動を利用して液滴を吐出するもの、即ち電歪素子の機械的変形によりインク滴を形成するヘッドが挙げられる。ガイド軸は、ロール紙1が移動する搬送方向Xに対して交差する走査方向に延在している。キャリッジ12は記録ヘッド11を搭載しており、制御部90によって駆動制御されるキャリッジモーター（図示せず）により、ガイド軸に沿って往復移動（走査移動）する。このように、キャリッジ12を走査方向に移動させながら、記録ヘッド11からインク滴を吐出する動作と、搬送部20によりロール紙1を搬送方向Xに移動させる搬送動作とを交互に繰り返すことにより、ロール紙1に所望の画像を形成（記録）する。

40

## 【 0 0 5 6 】

50

なお、本実施形態では、記録部 10 が、走査方向に往復移動するシリアルヘッドによる構成となっているが、インクを吐出するノズルを搬送方向 X と交差する方向に、ロール紙 1 がセットされ得る範囲に亘って並べたラインヘッドの構成であっても良い。更に、上記のような所謂インクジェット式の記録ヘッド以外の記録部を有するプリンターであってもよい。

#### 【0057】

搬送部 20 は、記録部 10 において、ロール紙 1 を搬送方向 X に移動させる搬送機構であり、一对のローラー 21 A、21 B を二組備える構成としている。ローラー 21 A、21 B は、互いに外周を接し合っして回転可能に構成されている。ローラー 21 A、21 B は、制御部 90 によって制御されるモーター（図示せず）からの動力によって回転駆動される。そして、ロール紙 1 をローラー 21 A と 21 B との間に挟持した状態でローラー 21 A、21 B を回転駆動することによって、ロール紙 1 を搬送路 50 に沿って搬送する。なお、搬送部 20 は、これらのローラーによる構成に限定するものではなく、例えば、搬送ベルトなどによって構成しても良い。

10

#### 【0058】

供給部 30 は、記録が行われる前のロール紙 1 を収容する収容部であり、搬送路 50 において記録部 10 の上流側に位置し、繰出軸 31 などを備えている。繰出軸 31 は、制御部 90 によって駆動制御される繰出モーター（図示せず）により回転して、セットしたロール紙 1 を供給部 30 の下流側に配置される記録部 10 に向けて繰り出す。

20

#### 【0059】

巻取部 40 は、記録が完了したロール紙 1 を巻き取り、ロール状に巻かれた状態で収納する収納部であり、搬送路 50 において記録部 10 の下流側に位置し、巻取軸 41 などを備えている。巻取軸 41 は、制御部 90 によって駆動制御される巻取モーター（図示せず）により回転する回転軸であり、回転軸を軸心として記録部 10 を経て送られてきたロール紙 1 を巻き取る。

#### 【0060】

搬送路 50 は、ロール紙 1 を、供給部 30 から、記録部 10 を経由して巻取部 40 まで搬送する搬送経路であり、記録部 10 においてロール紙 1 を支持する媒体支持部 62 やプラテン 72、媒体支持部 82 などにより構成されている。

30

#### 【0061】

プレ加熱部 60 は、記録が行われる前（すなわちインク滴が付与される前）のロール紙 1 の表面を予備加熱（プレ加熱）する部分であり、搬送路 50 において供給部 30 の下流側で記録部 10 の上流側に位置する。インク組成物の吐出前にロール紙 1 がプレ加熱されることにより、記録媒体であるロール紙 1 が特に非吸収性及び低吸収性の記録媒体である場合に、滲みが少ない高画質な画像を形成することができる。この場合、プレ加熱温度は、30～60 が好ましい。

#### 【0062】

プレ加熱部 60 は、加熱または保温のためのプレ加熱ユニット 61 を有し、プレ加熱ユニット 61 は、媒体支持部 62 に支持されて搬送されるロール紙 1 の表面に対向する位置に配置されるヒーターを有している。このヒーターは、例えば、発熱抵抗体を用いて構成され、さらに、ヒーターが放射する赤外線を効率的にロール紙 1 に照射するための反射板を備える構成としてもよい。また、媒体支持部 62 にヒーターを備える構成としてもよい。なお、図 1 において、プレ加熱ユニット 61 と媒体支持部 62 は Y 軸方向に同じ長さを有し、プレ加熱ユニット 61 によって加熱される領域全体がプレ加熱領域となる。

40

#### 【0063】

第一の加熱部 70 は、インク滴が付与される際のロール紙 1 の表面温度を一次乾燥温度に加熱する部分であり、搬送路 50 において、プレ加熱部 60 の下流側で巻取部 40 の上流側に位置する。第一の加熱部 70 は、プラテン 72 の、記録ヘッド 11 と対向する位置にヒーターを有する構成（例えば、プラテンヒーター）としてもよいし、記録ヘッド 11 にヒーターを有する構成（例えば、IRヒーター）としてもよい。これらのヒーターは、

50

記録媒体であるロール紙 1 に対しインク組成物が吐出される際に、ロール紙 1 の表面温度（一次加熱温度）は 30 以上となるように加熱することが好ましい。これにより、ロール紙 1 に付着したインク組成物をより速やかに乾燥し、ブリードを抑制することができる。

#### 【0064】

なお、プラテンヒーター及び I R ヒーターは、記録ヘッド 11 からのインク組成物吐出時において、記録媒体であるロール紙 1 の表面を加熱するものであり、I R ヒーターは、記録ヘッド 11 側から記録媒体を加熱することができる。これにより、記録ヘッド 11 も同時に加熱されやすいが、プラテンヒーターなど記録媒体の裏面から加熱される場合と比べて、記録媒体の厚みの影響を受けずに昇温することができる。これに対し、プラテンヒーターは、記録ヘッド 11 側と反対側から記録媒体を加熱することができる。これにより、記録ヘッド 11 が比較的加熱されにくくなり、記録ヘッド 11 のノズルの目詰まりなどが起こりにくくなる。そして、プラテンヒーターまたは I R ヒーターによって加熱される領域全体が一次加熱領域となる。

10

#### 【0065】

第二の加熱部 80 は、記録が行われた（すなわちインク滴が付与された）ロール紙 1 を加熱して乾燥（二次加熱）を行う部分であり、搬送路 50 において記録部 10 の下流側で巻取部 40 の上流側に位置する。この二次加熱により、画像が記録された記録媒体の表面に付着したインク組成物中に含まれる水分などがより速やかに蒸発飛散して、インク組成物中に含まれる樹脂などによって皮膜が形成される。このようにして、記録媒体上においてインク乾燥物が強固に定着（接着）して、耐擦性に優れた高画質な画像を短時間で得ることができる。

20

#### 【0066】

第二の加熱部 80 は、加熱または保温のための加熱ユニット 81 を有し、加熱ユニット 81 は、媒体支持部 82 に支持されて搬送されるロール紙 1 のインク滴が付与された表面に対向する位置に配置されるヒーターを有している。このヒーターは、例えば、発熱抵抗体を用いて構成され、さらに、ヒーターが放射する赤外線を効率的にロール紙 1 に照射するための反射板を備える構成としてもよい。また、ここで用いられるヒーターは、第一の加熱部 70 での一次加熱温度よりも記録媒体の表面温度を高い温度（二次加熱温度）に加熱することが好ましく、好ましくは 50 以上 160 以下となるように記録媒体を加熱する。なお、図 1 において、加熱ユニット 81 と媒体支持部 82 は Y 軸方向に同じ長さを有し、加熱ユニット 81 によって加熱される領域全体が二次加熱領域となる。

30

#### 【0067】

上記の「記録媒体を加熱」するとは、記録媒体の表面温度を所望の温度まで上昇させることを言い、記録媒体を直接加熱することに限られない。また、記録媒体の加熱温度は、記録媒体の表面温度を測定することによって得られる温度である。

#### 【0068】

なお、プリンター 100 において、記録媒体であるロール紙 1 へのインク組成物の付着が完了する地点から、二次乾燥温度に達するまでの搬送路 50 に沿った長さは、500 mm 以下とするように設定することが好ましい。この長さは、400 mm 以下であることがより好ましく、300 mm 以下であることがさらに好ましく、250 mm 以下であることが特に好ましい。また、下限は限るものではないが、30 mm 以上であることが好ましく、50 mm 以上であることがより好ましく、100 mm 以上であることがさらに好ましく、150 mm 以上であることが特に好ましい。このように搬送経路の長さを設定することにより、記録媒体の変形が防止でき、画質及び又は耐擦性が優れる記録方法を提供することができる。また、搬送路 50 の設計のしやすさの点でも好ましい。

40

#### 【0069】

また、搬送路 50 の長さは、ロール紙 1 の搬送速度（mm / s）にもよるが、例えば、記録媒体へのインク組成物の付着の完了から、二次乾燥温度に達するまでの時間が 250 秒以内であることができるような長さとすることができ、好ましくは 200 秒以下であり

50

、より好ましくは150秒以下であり、さらに好ましくは100秒以下であり、いっそう好ましくは60秒以下となるような長さである。

【0070】

なお、プリンター100において、筐体75は、プレ加熱領域と一次加熱領域の全体を覆うように構成されるだけでなく、一次加熱領域と二次加熱領域との間を覆うように構成される。このため、一次加熱領域から二次加熱領域へと搬送されるロール紙1の表面温度が下がらないよう保温する保温手段として機能する。さらに、一次加熱領域から二次加熱領域へと搬送されるロール紙1の表面温度を一定に保つようにするために、上記各加熱部に備えられたヒーターの他に、インク組成物付着工程を行った記録媒体であるロール紙1を二次乾燥する前に加熱するための加熱手段を備える構成としてもよい。また、第二の加熱部80の加熱ユニット81の長さを長く設定し、一次加熱領域と二次加熱領域との間を短くするようにしてもよく、また、一次加熱領域と二次加熱領域との間にフードを設ける構成としてもよい。

10

【0071】

また、本実施形態において、プリンター100は、例えば、第二の加熱部80の下流に、さらにファン(図示せず)を備える構成としてもよい。このファンは、ヒーターによるインク組成物の乾燥後、記録媒体であるロール紙1上に付着したインク組成物をより効率的に乾燥させるためのものである。また、ファンによりインク組成物を冷却することにより、記録媒体であるロール紙1上に密着性よく被膜を形成することができる。

【0072】

2. インク組成物

本実施形態に係る記録方法において用いられるインク組成物は、インク組成物は、色材、水、樹脂、および水溶性有機溶剤を含む水系インク組成物であるか、又は、色材と有機溶剤とを含む溶剤系インク組成物である。以下、本実施形態に係る記録方法において用いられるインク組成物について説明する。

20

【0073】

2.1. 水系インク組成物

本実施形態に係る記録方法においてインク組成物として用いられる水系インク組成物は、色材、水、樹脂、および水溶性有機溶剤を含む。本実施形態における水系インク組成物とは、水を主要な溶媒として含む組成物である。

30

【0074】

2.1.1. 色材

本実施形態に係る水系インク組成物が含有する色材としては、染料や顔料等を挙げることができ、光やガス等に対して退色しにくい性質を有していることから顔料を用いることが好ましい。そのため、顔料を用いてプラスチック等の記録媒体上に形成された画像は、耐水性、耐ガス性、耐光性等に優れ、保存性が良好となる。

【0075】

本実施形態において使用可能な顔料としては、特に制限されないが、無機顔料や有機顔料が挙げられる。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、サーマル法等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。一方、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、キレートアゾ顔料等を含む)、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、キノフラロン顔料等)、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック等を使用することができる。

40

【0076】

本実施形態で使用可能な顔料の具体例のうち、カーボンブラックとしては、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、もしくはチャンネルブラック等(C. I. ピグメントブラック7)、また市販品としてNo. 2300、900、MCF88、No. 20B、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、MA77、MA100、No. 2200B等(以上全て商品名、三菱化学株式会社製)、カ

50

ラーブラックFW1、FW2、FW2V、FW18、FW200、S150、S160、S170、プリテックス35、U、V、140U、スペシャルブラック6、5、4A、4、250等(以上全て商品名、デグサ社製)、コンダクテックスSC、ラーベン1255、5750、5250、5000、3500、1255、700等(以上全て商品名、コロンビアカーボン社製)、リガール400R、330R、660R、モグルL、モナーク700、800、880、900、1000、1100、1300、1400、エルフテックス12等(以上全て商品名、キャボット社製)が挙げられる。

【0077】

イエローインクに使用される顔料としては、例えば、C.I.ピグメントイエロー1、2、3、12、13、14、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、109、110、114、120、128、129、138、150、151、154、155、180、185、213等が挙げられる。

10

【0078】

マゼンタインクに使用される顔料としては、例えば、C.I.ピグメントレッド5、7、12、48(Ca)、48(Mn)、57(Ca)、57:1、112、122、123、168、184、202、209、C.I.ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

【0079】

シアンインクに使用される顔料としては、例えば、C.I.ピグメントブルー1、2、3、15:3、15:4、16、22、60等が挙げられる。

20

【0080】

グリーンインクに使用される顔料としては、例えば、C.I.ピグメントグリーン7、8、36等が挙げられる。

【0081】

オレンジインクに使用される顔料としては、例えば、C.I.ピグメントオレンジ43、51、66等が挙げられる。

【0082】

なお、グリーンインクやオレンジインク等、上記以外の色のインクに用いられる顔料としては、従来公知のものが挙げられる。顔料は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

30

【0083】

色材の含有量は、インク的全質量(100質量%)に対して、例えば、1.0質量%以上20質量%以下であることが好ましく、1.5質量%以上10質量%以下であることがより好ましく、2質量%以上7質量%以下であることがさらに好ましい。

【0084】

色材として顔料を使用する場合には、顔料が水中で安定的に分散保持できるようにすることが好ましい。その方法としては、水溶性樹脂及び/又は水分散性樹脂等の樹脂分散剤にて分散させる方法(以下、この方法により処理された顔料を「樹脂分散顔料」ということがある。)、分散剤にて分散させる方法(以下、この方法により処理された顔料を「分散剤分散顔料」ということがある。)、顔料粒子表面に親水性官能基を化学的・物理的に導入し、前記の樹脂あるいは分散剤なしで水中に分散及び/又は溶解可能とする方法(以下、この方法により処理された顔料を「表面処理顔料」ということがある。)等が挙げられる。

40

【0085】

本実施形態において、インク組成物は、前記の樹脂分散顔料、分散剤分散顔料、表面処理顔料のいずれも用いることができ、必要に応じて複数種混合した形で用いることもできるが、樹脂分散顔料を含有していることが好ましい。

【0086】

樹脂分散顔料に用いられる樹脂分散剤としては、ポリビニルアルコール類、ポリアクリル酸、アクリル酸-アクリルニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合

50

体、アクリル酸 - アクリル酸エステル共重合体、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 - メタクリル酸 - アクリル酸エステル共重合体、スチレン - - メチルスチレン - アクリル酸共重合体、スチレン - - 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、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、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等及びこれらの塩が挙げられる。これらの中でも、疎水性官能基を有するモノマーと親水性官能基を持つモノマーとの共重合体、疎水性官能基と親水性官能基とを併せ持つモノマーからなる重合体が好ましい。共重合体の形態としては、ランダム共重合体、ブロック共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体のいずれの形態でも用いることができる。

10

## 【 0 0 8 7 】

上記の塩としては、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリ - i s o - プロパノールアミン、アミノメチルプロパノール、モルホリン等の塩基性化合物との塩が挙げられる。これら塩基性化合物の添加量は、上記樹脂分散剤の中和当量以上であれば特に制限はない。

## 【 0 0 8 8 】

上記樹脂分散剤の分子量は、重量平均分子量として 1 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 の範囲であることが好ましく、3 , 0 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 の範囲であることがより好ましい。分子量が上記範囲であることにより、着色剤の水中での安定的な分散が得られ、またインク組成物に適用した際の粘度制御等がしやすい。

20

## 【 0 0 8 9 】

以上述べた樹脂分散剤としては市販品を用いることもできる。詳しくは、ジオンクリル 6 7 ( 重量平均分子量 : 1 2 , 5 0 0 、酸価 : 2 1 3 ) 、ジオンクリル 6 7 8 ( 重量平均分子量 : 8 , 5 0 0 、酸価 : 2 1 5 ) 、ジオンクリル 5 8 6 ( 重量平均分子量 : 4 , 6 0 0 、酸価 : 1 0 8 ) 、ジオンクリル 6 1 1 ( 重量平均分子量 : 8 , 1 0 0 、酸価 : 5 3 ) 、ジオンクリル 6 8 0 ( 重量平均分子量 : 4 , 9 0 0 、酸価 : 2 1 5 ) 、ジオンクリル 6 8 2 ( 重量平均分子量 : 1 , 7 0 0 、酸価 : 2 3 8 ) 、ジオンクリル 6 8 3 ( 重量平均分子量 : 8 , 0 0 0 、酸価 : 1 6 0 ) 、ジオンクリル 6 9 0 ( 重量平均分子量 : 1 6 , 5 0 0 、酸価 : 2 4 0 ) ( 以上商品名、B A S F ジャパン株式会社製 ) 等が挙げられる。

30

## 【 0 0 9 0 】

また、界面活性剤分散顔料に用いられる界面活性剤としては、アルカンスルホン酸塩、  
- オレフィンスルホン酸塩、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、アシルメチルタウリン酸塩、ジアルキルスルホ琥珀酸塩、アルキル硫酸エステル塩、硫酸化オレフィン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩、モノグリセライトリン酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤、アルキルピリジウム塩、アルキルアミノ酸塩、アルキルジメチルベタイン等の両性界面活性剤、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アルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミド、グリセリンアルキルエステル、ソルビタンアルキルエステル等のノニオン性界面活性剤が挙げられる。

40

## 【 0 0 9 1 】

上記樹脂分散剤または上記界面活性剤の顔料に対する添加量は、顔料 1 0 0 質量部に対して好ましくは 1 質量部以上 1 0 0 質量部以下であり、より好ましくは 5 質量部以上 ~ 5 0 質量部以下である。この範囲であることにより、顔料の水中への分散安定性が確保できる。

## 【 0 0 9 2 】

また、表面処理顔料としては、親水性官能基として、- O M 、 - C O O M 、 - C O - 、 - S O <sub>3</sub> M 、 - S O <sub>2</sub> N H <sub>3</sub> 、 - R S O <sub>3</sub> M 、 - P O <sub>3</sub> H M 、 - P O <sub>3</sub> M <sub>3</sub> 、 - S O <sub>3</sub> N

50

HCO<sub>2</sub>R、-NH<sub>2</sub>、-NR<sub>2</sub>（但し、式中のMは、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表し、Rは、炭素数1～12のアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基または置換基を有していてもよいナフチル基を示す。）等が挙げられる。これらの官能基は、顔料粒子表面に直接および/または他の基を介してグラフトされることによって、物理的および/または化学的に導入される。多価の基としては、炭素数が1～12のアルキレン基、置換基を有していてもよいフェニレン基又は置換基を有していてもよいナフチレン基等を挙げる事ができる。

#### 【0093】

また、前記の表面処理顔料としては、硫黄を含む処理剤によりその顔料粒子表面に-SO<sub>3</sub>Mおよび/または-RSO<sub>3</sub>M（Mは対イオンであって、水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、又は有機アンモニウムイオンを示す。）が化学結合するように表面処理されたもの、すなわち、前記顔料が、活性プロトンを持たず、スルホン酸との反応性を有せず、顔料が不溶ないしは難溶である溶剤中に、顔料を分散させ、次いでアミド硫酸、又は三酸化硫黄と第三アミンとの錯体によりその粒子表面に-SO<sub>3</sub>Mおよび/または-RSO<sub>3</sub>Mが化学結合するように表面処理され、水に分散および/または溶解が可能なものとされたものであることが好ましい。

#### 【0094】

前記官能基またはその塩を顔料粒子の表面に直接または多価の基を介してグラフトさせる表面処理手段としては、種々の公知の表面処理手段を適用することができる。例えば、市販の酸化カーボンブラックにオゾンや次亜塩素酸ソーダ溶液を作用し、カーボンブラックをさらに酸化処理してその表面をより親水化処理する手段（例えば、特開平7-258578号公報、特開平8-3498号公報、特開平10-120958号公報、特開平10-195331号公報、特開平10-237349号公報）、カーボンブラックを3-アミノ-N-アルキル置換ピリジウムブロマイドで処理する手段（例えば、特開平10-195360号公報、特開平10-330665号公報）、有機顔料が不溶又は難溶である溶剤中に有機顔料を分散させ、スルホン化剤により顔料粒子表面にスルホン基を導入する手段（例えば、特開平8-283596号公報、特開平10-110110号公報、特開平10-110111号公報）、三酸化硫黄と錯体を形成する塩基性溶剤中に有機顔料を分散させ、三酸化硫黄を添加することにより有機顔料の表面を処理し、スルホン基又はスルホンアミノ基を導入する手段（例えば、特開平10-110114号公報）等が挙げられるが、本発明で用いられる表面処理顔料のための作製手段はこれらの手段に限定されるものではない。

#### 【0095】

一つの顔料粒子にグラフトされる官能基は単一でも複数種であってもよい。グラフトされる官能基の種類及びその程度は、インク中での分散安定性、色濃度、及びインクジェットヘッド前面での乾燥性等を考慮しながら適宜決定されてよい。

#### 【0096】

以上述べた樹脂分散顔料、界面活性剤分散顔料、表面処理顔料を水中に分散させる方法としては、樹脂分散顔料については顔料と水と樹脂分散剤、界面活性剤分散顔料については顔料と水と界面活性剤、表面処理顔料については表面処理顔料と水、また各々に必要に応じて水溶性有機溶剤・中和剤等を加えて、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、オングミル等の従来用いられている分散機にて行うことができる。この場合、顔料の粒径としては、平均粒径で20nm～500nmの範囲になるまで、より好ましくは50nm～200nmの範囲になるまで分散することが、顔料の水中での分散安定性を確保する点で好ましい。

#### 【0097】

##### 2.1.2. 水

本実施形態において、水系インク組成物は、水を含む。水は、インク組成物の主となる媒体であり、乾燥によって蒸発飛散する成分である。水は、イオン交換水、限外濾過

10

20

30

40

50

水、逆浸透水、蒸留水等の純水または超純水のようなイオン性不純物を極力除去したものであることが好ましい。また、紫外線照射または過酸化水素添加等により滅菌した水を用いると、水系インク組成物を長期保存する場合にカビやバクテリアの発生を抑制できるので好適である。

#### 【0098】

水の含有量は、水系インク組成物の総量に対して、40質量%以上、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは60質量%以上であり、さらに好ましくは70質量%以上である。水の含有量が40質量%以上であることにより、水系インク組成物を比較的粘度とすることができる。また、水の含有量の上限は、水系インク組成物の総量に対して、好ましくは90質量%以下であり、より好ましくは85質量%以下であり、さらに好ましくは80質量%以下である。

10

#### 【0099】

##### 2.1.3. 樹脂

本実施形態において、水系インク組成物は、水溶性および/または非水溶性の樹脂成分を含有する。該樹脂成分は、インクを固化させ、さらにインク固化物を記録媒体上に強固に定着させる作用を有する。樹脂は、水系インク組成物中に溶解された状態、または水系インク組成物中に分散された状態のいずれの状態であってもよい。溶解状態の樹脂としては、本実施形態で使用する水系インク組成物の顔料を分散させる場合に使用する、上記の樹脂分散剤を用いることができる。また、分散状態の樹脂としては、本実施形態で使用するインク組成物の液媒体に難溶あるいは不溶である樹脂を、微粒子状にして分散させて（すなわちエマルジョン状態、あるいはサスペンション状態にして）含ませることができる。

20

#### 【0100】

上記の樹脂としては、上記の樹脂分散剤として用いられる樹脂の他、ポリアクリル酸エステルもしくはその共重合体、ポリメタクリル酸エステルもしくはその共重合体、ポリアクリロニトリルもしくはその共重合体、ポリシアノアクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ポリスチレンもしくはそれらの共重合体、石油樹脂、クロマン・インデン樹脂、テルペン樹脂、ポリ酢酸ビニルもしくはその共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルエーテル、ポリ塩化ビニルもしくはその共重合体、ポリ塩化ビニリデン、フッ素樹脂、フッ素ゴム、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピロリドンもしくはその共重合体、ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾール、ポリブタジエンもしくはその共重合体、ポリクロロプレン、ポリイソプレン、天然樹脂等が挙げられる。この中で、特に分子構造中に疎水性部分と親水性部分とを併せ持つものが好ましい。

30

#### 【0101】

上記の樹脂を微粒子状態で得るには、以下に示す方法で得られ、そのいずれの方法でもよく、必要に応じて複数の方法を組み合わせてもよい。その方法としては、所望の樹脂を構成する単量体中に重合触媒（重合開始剤）と分散剤とを混合して重合（すなわち乳化重合）する方法、親水性部分を持つ樹脂を水溶性有機溶剤に溶解させその溶液を水中に混合した後に水溶性有機溶剤を蒸留等で除去することで得る方法、樹脂を非水溶性有機溶剤に溶解させその溶液を分散剤と共に水溶液中に混合して得る方法等が挙げられる。上記の方法は、用いる樹脂の種類・特性に応じて適宜選択することができる。樹脂を分散する際に用いることのできる分散剤としては、特に制限はないが、アニオン性界面活性剤（例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、ラウリルリン酸ナトリウム塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートアンモニウム塩等）、ノニオン性界面活性剤（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ピ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等）を挙げることができ、これらを単独あるいは二種以上を混合して用いることができる。

40

#### 【0102】

50

上記のような樹脂として、微粒子状態（エマルジョン形態、サスペンション形態）で用いる場合、公知の材料・方法で得られるものを用いることも可能である。例えば、特公昭62-1426号公報、特開平3-56573号公報、特開平3-79678号公報、特開平3-160068号公報、特開平4-18462号公報等に記載のものを用いてもよい。また、市販品を用いることもでき、例えば、マイクロジェルE-1002、マイクロジェルE-5002（以上商品名、日本ペイント株式会社製）、ボンコート4001、ボンコート5454（以上商品名、大日本インキ化学工業株式会社製）、SAE1014（商品名、日本ゼオン株式会社製）、サイピノールSK-200（商品名、サイデン化学株式会社製）、ジョンクリル7100、ジョンクリル390、ジョンクリル711、ジョンクリル511、ジョンクリル7001、ジョンクリル632、ジョンクリル741、ジョンクリル450、ジョンクリル840、ジョンクリル74J、ジョンクリルHRC-1645J、ジョンクリル734、ジョンクリル852、ジョンクリル7600、ジョンクリル775、ジョンクリル537J、ジョンクリル1535、ジョンクリルPDX-7630A、ジョンクリル352J、ジョンクリル352D、ジョンクリルPDX-7145、ジョンクリル538J、ジョンクリル7640、ジョンクリル7641、ジョンクリル631、ジョンクリル790、ジョンクリル780、ジョンクリル7610（以上商品名、BASFジャパン株式会社製）等が挙げられる。

10

#### 【0103】

樹脂を微粒子状態で用いる場合、インク組成物の保存安定性・吐出安定性を確保する点から、その平均粒径は5nm～400nmの範囲が好ましく、より好ましくは50nm～200nmの範囲である。

20

#### 【0104】

樹脂のガラス転移温度（Tg）は、例えば、-20以上100以下であることが好ましく、-10以上80以下であることがより好ましい。

#### 【0105】

樹脂の含有量は、インク組成物全量に対して、固形分換算で好ましくは0.1質量%以上15質量%以下であり、より好ましくは0.5質量%以上10質量%以下である。この範囲内であることにより、プラスチックメディア上においても、本実施形態に係るインクジェット記録方法に用いられるインク組成物を固化・定着させることができる。

30

#### 【0106】

##### 2.1.4. 水溶性有機溶剤

本実施形態に係る水系インク組成物は、水溶性有機溶剤を含有する。水溶性有機溶剤は、非吸収性記録媒体に対するインクの密着性を高めたり、インクジェット記録装置のヘッドの乾燥を抑制するなどの機能を備える。

#### 【0107】

水溶性有機溶剤としては、特に限定されないが、例えば、1,2-アルカンジオール類、多価アルコール類（1,2-アルカンジオール類を除く。）、ピロリドン誘導体、グリコールエーテル類等が挙げられる。さらには、水溶性有機溶剤として、アルカンジオール類、ポリオール類が挙げられる。

#### 【0108】

1,2-アルカンジオール類としては、例えば、1,2-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール、1,2-オクタンジオール等が挙げられる。1,2-アルカンジオール類は、記録媒体に対する水系インク組成物の濡れ性を高めて均一に濡らす作用に優れている。1,2-アルカンジオール類を含有する場合には、その含有量が、水系インク組成物の全質量に対して、1質量%以上20質量%以下とすることができる。

40

#### 【0109】

多価アルコール類（1,2-アルカンジオール類を除く。）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、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ト

50

リメチロールプロパン、グリセリン等が挙げられる。多価アルコール類を含有する場合には、水系インク組成物の全質量に対して、1質量%以上20質量%以下とすることができる。

【0110】

ピロリドン誘導体としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、N-ブチル-2-ピロリドン、5-メチル-2-ピロリドン等が挙げられる。ピロリドン誘導体は、樹脂の良好な溶解剤として作用する。ピロリドン誘導体を含有する場合には、水系インク組成物の全質量に対して、1質量%以上30質量%以下とすることができる。

【0111】

グリコ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イソブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノイソヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノイソヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノイソヘキシルエーテル、エチレングリコールモノイソヘブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソヘブチルエーテル、トリエチレングリコールモノイソヘブチルエーテル、エチレングリコールモノオクチルエーテル、エチレングリコールモノイソオクチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソオクチルエーテル、トリエチレングリコールモノイソオクチルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノ-2-エチルペンチルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルペンチルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ-2-メチルペンチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-2-メチルペンチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、及びトリプロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。これらは、1種単独か又は2種以上を混合して使用することができる。グリコールエーテル類は、水系インク組成物の記録媒体に対する濡れ性などを制御することができる。

【0112】

アルカンジオール類としては、炭素数5以上のアルカンのジオール類が挙げられ、アルカンの炭素数は限るものではないが、好ましくは10以下であり、より好ましくは9以下である。アルカンジオール類としては、例えば、前述の1,2-アルカンジオール類などが挙げられるが、1,2置換体に限るものではない。アルカンジオール類は、記録媒体に対する水系インク組成物の濡れ性を高めて均一に濡らす作用に優れている。水系インク組成物がアルカンジオール類を含有する場合には、その含有量が、水系インク組成物の全質量に対して、1質量%以上20質量%以下とすることができる。

【0113】

ポリオール類としては、炭素数4以下のアルカンのジオール、該炭素数4以下のアルカンのジオールの縮合物、アルカンの3価以上のポリオールなどが挙げられる。ポリオール類としては、例えば、前述の多価アルコール類などが挙げられるが、1,2-アルカンジオールであって炭素数4以下のアルカンのジオールであるものを含んでいてもよい。ポリオール類は、ノズルのインクの乾燥を防止する作用に優れている。水系インク組成物がポリオール類を含有する場合には、水系インク組成物の全質量に対して、1質量%以上20質量%以下とすることができる。

【0114】

水溶性有機溶剤の含有量は、特に限定されるものではないが、水系インク組成物の全質量に対して、例えば1質量%以上40質量%以下とすることができる、下限値は3質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましく、10質量%以上がさらに好ましく、20質

10

20

30

40

50

量%以上がよりさらに好ましく、25質量%以上が特に好ましく、30質量%以上がいっそう好ましい。また、水溶性有機溶剤の含有量の上限値は35質量%以下が好ましい。

【0115】

なお、水系インク組成物は、水溶性有機溶剤として、標準沸点が150以上280以下である水溶性有機溶剤を含むことが好ましい。また、標準沸点が280超の水溶性有機溶剤の含有量が3質量%以下であることが好ましい。この場合、水系インク組成物の乾燥性が良いため、記録工程で得られた記録物のベタツキが低減され、得られた記録物は耐擦性に優れる。

【0116】

標準沸点が150以上280以下である水溶性有機溶剤である水溶性有機溶剤としては、アルカンジオールおよびアルキレングリコールモノエーテル誘導体の少なくとも1種の水溶性有機溶剤が好ましく用いられる。また、水溶性有機溶剤の標準沸点は、250以下であることが好ましく、230以下であることがより好ましい。また、標準沸点が250以下である水溶性有機溶剤の含有量は、20質量%以上であることがより好ましく、25質量%以上であることがさらに好ましく、30質量%以上であることがいっそう好ましい。

【0117】

標準沸点が280を超える有機溶剤は、インク組成物の水分を吸収して、インクジェットヘッド付近のインク組成物を増粘させる場合がある。これにより、インクジェットヘッドの吐出安定性を低下させる場合がある。

【0118】

沸点が280超の水溶性有機溶剤としては、例えば、グリセリンを挙げることができる。水系インク組成物がグリセリンのような吸湿性の高い高沸点有機溶剤を添加したメ場合、ヘッドの目詰まりや、キャップ装置の動作不良の原因となる。また、グリセリンは、防腐性が乏しく、カビや菌類を繁殖させやすいので、インク組成物に含有しないことが好ましい。

【0119】

したがって、本実施形態において、水系インク組成物において、標準沸点280超の水溶性有機溶剤の含有量は、2質量%以下であることがより好ましく、1質量%以下であることがさらに好ましく、0.5質量%以下であることがいっそう好ましく、0.1質量%以下であることが特に好ましく、0.05質量%以下であることが特に好ましい。

【0120】

2.1.5. 界面活性剤

本実施形態において、水系インク組成物は、界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤は、インクの表面張力を低下させることで、記録媒体との濡れ性を向上させる機能を有する。界面活性剤の中でも、例えば、アセチレングリコール系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤などを好ましく用いることができる。

【0121】

アセチレングリコール系界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、サーフィノール104、104E、104H、104A、104BC、104DPM、104PA、104PG-50、104S、420、440、465、485、SE、SE-F、504、61、DF37、CT111、CT121、CT131、CT136、TG、GA、DF110D、オルフィンB、Y、P、A、STG、SPC、E1004、E1010、PD-001、PD-002W、PD-003、PD-004、EXP.4001、EXP.4036、EXP.4051、AF-103、AF-104、AK-02、SK-14、AE-3（以上全て商品名、日信化学工業株式会社製）、アセチレノールE00、E00P、E40、E100（以上全て商品名、川研ファインケミカル社製）が挙げられる。

【0122】

シリコン系界面活性剤としては、特に限定されないが、ポリシロキサン系化合物が好ま

10

20

30

40

50

しく挙げられる。当該ポリシロキサン系化合物としては、特に限定されないが、例えばポリエーテル変性オルガノシロキサンが挙げられる。当該ポリエーテル変性オルガノシロキサンの市販品としては、例えば、BYK - 306、BYK - 307、BYK - 333、BYK - 341、BYK - 345、BYK - 346、BYK - 348（以上商品名、BYK社製）、KF - 351A、KF - 352A、KF - 353、KF - 354L、KF - 355A、KF - 615A、KF - 945、KF - 640、KF - 642、KF - 643、KF - 6020、X - 22 - 4515、KF - 6011、KF - 6012、KF - 6015、KF - 6017（以上商品名、信越化学工業社製）が挙げられる。

【0123】

フッ素系界面活性剤としては、フッ素変性ポリマーを用いることが好ましく、具体例としては、BYK - 340（ビックケミー・ジャパン社製）が挙げられる。

10

【0124】

界面活性剤を含有する場合には、その含有量は、水系インク組成物の全質量に対して、0.1質量%以上2.5質量%以下とすることができる。

【0125】

2.1.6. その他の含有成分

本実施形態において、水系インク組成物は、さらに、pH調整剤、ポリオレフィンワックス、防腐剤・防かび剤、防錆剤、キレート化剤等を含有してもよい。これらの材料を添加すると、インク組成物の有する特性をさらに向上させることができる。

【0126】

pH調整剤としては、例えば、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、アンモニア、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリスプロパノールアミン、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等が挙げられる。

20

【0127】

ポリオレフィンワックスとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン等のオレフィンまたはその誘導体から製造したワックスおよびそのコポリマー、具体的には、ポリエチレン系ワックス、ポリプロピレン系ワックス、ポリブチレン系ワックス等が挙げられる。ポリオレフィンワックスとしては、市販されているものを利用することができ、具体的には、ノプロコートPEM17（商品名、サンプロコ株式会社製）、ケミパールW4005（商品名、三井化学株式会社製）、AQUACER515、AQUACER593（以上商品名、ビックケミー・ジャパン株式会社製）等を用いることができる。

30

【0128】

ポリオレフィンワックスを添加すると、インク非吸収性または低吸収性の記録媒体上に形成された画像の物理的接触に対する滑り性を向上させることができ、画像の耐擦性を向上できる点から好ましい。ポリオレフィンワックスの含有量は、インク組成物の全質量に対して、好ましくは0.01質量%以上10質量%以下であり、より好ましくは0.05質量%以上1質量%以下である。ポリオレフィンワックスの含有量が、上記範囲にあると、上述の効果が十分に発揮される。

【0129】

防腐剤・防かび剤としては、例えば、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ジベンジソチアゾリン-3-オン等が挙げられる。市販品では、プロキセルXL2、プロキセルGXL（以上商品名、アビシア社製）や、デニサイドCSA、NS-500W（以上商品名、ナガセケムテックス株式会社製）等が挙げられる。

40

【0130】

防錆剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

【0131】

キレート化剤としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸およびそれらの塩類（エチレ

50

ンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム塩等)等が挙げられる。

【0132】

2.1.7. 水系インク組成物の物性

本実施形態で用いられる水系インク組成物は、画像品質とインクジェット記録用のインクとしての信頼性とのバランスの観点から、20における表面張力が20mN/m以上40mN/mであることが好ましく、20mN/m以上35mN/m以下であることがより好ましい。なお、表面張力の測定は、例えば、自動表面張力計CBVP-Z(商品名、協和界面科学株式会社製)を用いて、20の環境下で白金プレートをインクで濡らしたときの表面張力を確認することにより測定することができる。

【0133】

また、同様の観点から、本実施形態で用いられる水系インク組成物の20における粘度は、3mPa・s以上10mPa・s以下であることが好ましく、3mPa・s以上8mPa・s以下であることがより好ましい。なお、粘度の測定は、例えば、粘弾性試験機MCR-300(商品名、Pysica社製)を用いて、20の環境下での粘度を測定することができる。

【0134】

2.2. 溶剤系インク組成物

本実施形態に係る記録方法において用いられる溶剤系インク組成物は、色材と有機溶剤とを含む。

【0135】

なお、本実施形態における溶剤系インク組成物とは、有機溶剤等を主要な溶媒として、水を主要な溶媒としない組成物である。組成物中の水の含有量はその組成物100質量%に対して5質量%以下であり、3質量%以下が好ましく、2質量%以下がより好ましく、1質量%以下がさらに好ましく、0.5質量%以下が特に好ましい。インク組成物(100質量%)における有機溶剤等の含有量は50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましく、90質量%以上が特に好ましい。また、限られるものではないが、組成物の調製において主な溶媒成分として意図的に水を添加せず不純物として不可避免的に水分を含んでしまう場合は許容される組成物としてもよい。

【0136】

2.2.1. 色材

本実施形態で用いられる溶剤系インク組成物は、色材を含む。色材としては、従来の溶剤系インクに通常用いられている無機顔料又は有機顔料等の顔料または染料を、単独または混合して用いることができる。有機顔料としては、例えば、アゾ顔料(例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等)、多環式顔料(フタロシアニン顔料、ペリレンおよびペリレン顔料、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、キノフタロニ顔料等)、染料レーキ(例えば、塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等)、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料等が挙げられる。また、無機顔料としては、カーボンブラック、二酸化チタン、シリカ、アルミナ等が挙げられる。染料としては、例えばアゾ染料、金属錯塩染料、ナフトール染料、アントラキノン染料、インジゴ染料、カーボニウム染料、キノンイミン染料、キサンチン染料、シアニン染料、キノリン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料、ベンゾキノン染料、ナフトキノン染料、フタロシアニン染料、又は金属フタロシアニン染料を用いることができ、特に油性染料が好ましい。これらの顔料又は染料を単独で用いるか、あるいはそれらの2種又はそれ以上の組み合わせで使用することもできるが、耐候性の観点からは顔料が好ましい。顔料一次粒子の体積平均粒径は、50~500nm、好ましくは50~200nmである。

【0137】

色材の含有量は、所望に応じて適宜設定でき、特に限定されるものではないが、通常、インク組成物の全質量に対して、0.1質量%以上10質量%以下であり、好ましくは0.5質量%以上8質量%以下、より好ましくは1質量%以上6質量%以下である。色材の

10

20

30

40

50

含有量が上記範囲にあることで、発色性に優れ、このインク組成物によって形成された画像は、耐候性が良好となる。

【0138】

また、色材として顔料を使用する場合には、顔料分散剤を含有してもよく、通常の溶剤系インク、特に、インクジェット記録用溶剤系インクにおいて用いられている任意の分散剤を用いることができる。

【0139】

分散剤としては、有機溶媒の溶解度パラメーターが8～11であるときに有効に作用する分散剤を用いるのが好ましい。こうした分散剤としては市販品を利用することが可能であり、その具体例としては例えば、ヒノアクトKF1-M、T-6000、T-7000、T-8000、T-8350P、T-8000E（以上商品名、武生ファインケミカル株式会社製）等のポリエステル系高分子化合物、ソルスパース20000、24000、32000、32500、33500、34000、35200、37500（以上商品名、LUBRIZOL社製）、Disperbyk-161、162、163、164、166、180、190、191、192、2091、2095（以上商品名、ビッケミー・ジャパン社製）、フローレンDOPA-17、22、33、G-700（以上商品名、共栄社化学株式会社製）、アジスパーPB821、PB711（以上商品名、味の素株式会社製）、LP4010、LP4050、LP4055、POLYMER400、401、402、403、450、451、453（以上商品名、EFKAケミカルズ社製）等が挙げられる。顔料分散剤を使用する場合の含有量は、含有される顔料に応じて適宜選択することができるが、インク組成物中の顔料の含有量100質量部に対して、好ましくは5質量部以上200質量部以下、より好ましくは30質量部以上120質量部以下である。

【0140】

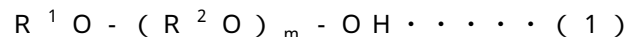
2.2.2. 有機溶剤

本実施形態で用いられる溶剤系インク組成物は、有機溶剤を含む。有機溶剤としてとしては、特に限定されないが、例えば、アルキレングリコールモノエーテル系溶剤、アルキレングリコールジエーテル系溶剤、ラクトン（環状エステル）等が挙げられる。

【0141】

<アルキレングリコールモノエーテル系溶剤>

アルキレングリコールモノエーテル系溶剤としては、下記一般式(1)で表される化合物を含有することが好ましい。



(一般式(1)中、 $R^1$ は炭素数1以上4以下のアルキル基を表す。 $R^2$ は炭素数2以上4以下のアルキレン基を表す。 $m$ は1～7の整数を表す。)

【0142】

ここで、 $R^1$ における「炭素数1以上4以下のアルキル基」としては、直鎖状または分岐状のアルキル基であることができ、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ so-プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基等が挙げられる。

【0143】

また、上記一般式(1)において、 $R^2$ における「炭素数2以上4以下のアルキレン基」としては、例えば、エチレン基、 $n$ -プロピレン基、イソプロピレン基、またはブチレン基等が挙げられる。さらに、上記一般式(1)において、 $R^1$ の炭素数及び $m$ が大きいほうが、部材へのダメージ低減の点で好ましく、 $m$ は3～6の整数であることが好ましい。

【0144】

上記一般式(1)で表される化合物である溶剤の具体例としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、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イソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレング

10

20

30

40

50

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、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、ペンタエチレングリコールモノメチルエーテル、ペンタエチレングリコールモノエチルエーテル、ペンタエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられる。これらの化合物は、1種単独又は2種以上を混合して使用することができる。

10

## 【0145】

<アルキレングリコールジエーテル系溶剤>

アルキレングリコールジエーテル系溶剤としては、例えば、下記一般式(2)で表される化合物が挙げられる。



(一般式(2)中、 $R^3$ 及び $R^5$ は、各々独立して炭素数1以上4以下のアルキル基を表す。 $R^4$ は炭素数2以上4以下のアルキレン基を表す。 $n$ は1~7の整数を表す。)

## 【0146】

ここで、 $R^3$ 及び $R^5$ における「炭素数1以上4以下のアルキル基」としては、直鎖状または分岐状のアルキル基であることができ、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ so-プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基等が挙げられる。

20

## 【0147】

また、上記一般式(2)において、 $R^4$ における「炭素数2以上4以下のアルキレン基」としては、例えば、エチレン基、 $n$ -プロピレン基、イソプロピレン基、またはブチレン基等が挙げられる。さらに、上記一般式(2)において、 $R^3$ 及び $R^5$ の炭素数及び $n$ が大きいほうが、部材へのダメージ低減の点で好ましく、 $n$ は3~6の整数であることが好ましい。

## 【0148】

上記一般式(2)で表される化合物である溶剤の具体例としては、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル等が挙げられる。アルキレングリコールジエーテル類は、1種単独又は2種以上を混合して使用することができる。

30

40

## 【0149】

上記アルキレングリコールエーテル系溶剤の含有量は、溶剤系インク組成物の総質量に対して80質量%以下であることが好ましく、より好ましくは30質量%以上75質量%以下であり、さらに好ましくは40質量%以上70質量%以下である。

## 【0150】

<ラクトン(環状エステル)>

本実施形態で用いられる溶剤系インク組成物は、有機溶剤としてラクトン(環状エステル)を含有してもよい。溶剤系インク組成物がラクトンを含むことにより、記録媒体の記録面(例えば、塩化ビニル系樹脂を含む記録面)の一部を溶解して記録媒体の内部にイン

50

ク組成物を浸透させることができる。このように記録媒体の内部にインクが浸透することで、記録媒体上に記録した画像の耐擦性（摩擦堅牢性）を向上させることができる。換言すると、ラクトンは、塩化ビニル系樹脂との親和性が高いため、溶剤系のインク組成物の成分を記録面に浸潤させやすい（食い付かせやすい）。ラクトンがこのような作用を有する結果、これを配合したインク組成物が、屋外環境等の厳しい条件下であっても、耐擦性に優れた画像を形成できるものと考えられる。

【0151】

ラクトンとは、ヒドロキシル基とカルボキシル基とを有する1つの分子において、当該分子内で、該ヒドロキシル基と該カルボキシル基とが脱水縮合した構造を有する化合物である。環状エステルは、炭素原子を2個以上、酸素原子を1個含む複素環を有し、当該複素環を形成する酸素原子に隣接してカルボニル基が配置された構造を有する化合物である。

10

【0152】

ラクトンのうち、単純な構造を有するものとしては、 $\epsilon$ -プロピオラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、および $\epsilon$ -カプロラクトン等を例示することができる。なお、ラクトンの複素環の環員数には特に制限が無く、さらに、例えば、複素環の環員には任意の側鎖が結合していてもよい。ラクトンは、1種単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0153】

本実施形態で用いられる溶剤系インク組成物によって形成される画像の耐擦性をより高める観点からは、上記例示したラクトンのうち、3員環以上7員環以下のラクトンが好ましく、5員環または6員環のラクトンを用いることがより好ましく、いずれの場合でも側鎖を有さないことがより好ましい。このようなラクトンの具体例としては、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -バレロラクトンが挙げられる。また、このようなラクトンは、特にポリ塩化ビニルとの親和性が高いため、ポリ塩化ビニルが含有される記録媒体に付着された場合に、耐擦性を高める効果を極めて顕著に得ることができる。

20

【0154】

ラクトンを配合する場合における、溶剤系インク組成物の全量に対する含有量（複数種を使用する場合にはその合計量）は、5質量%以上50質量%以下であり、好ましくは7質量%以上30質量%以下、より好ましくは10質量%以上20質量%以下である。

30

【0155】

<その他の有機溶剤>

本実施形態で用いられるインク組成物は、前記例示した有機溶剤の他に、以下に例示する有機溶剤をさらに含有してもよい。

【0156】

そのような有機溶剤としては、好ましくは極性有機溶剤、例えば、アルコール類（メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、フッ化アルコール等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等）、カルボン酸エステル類（酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等）、エーテル類（ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等）、多価アルコール類（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等）等が挙げられる。

40

【0157】

また、有機溶剤として、（多価）アルコール類を含有してもよい。（多価）アルコール類としては、グリセリン、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,2-ヘプタ

50

ンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオールや、2-メチルペンタン-2,4-ジオール等が挙げられる。

【0158】

また、溶剤系インク組成物にはアミン類を配合してもよく、例えば、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリブタノールアミン、N,N-ジメチル-2-アミノエタノール、N,N-ジエチル-2-アミノエタノール等のヒドロキシルアミンが挙げられ、1種または複数種を用いることができる。

【0159】

また、有機溶剤として、ラウリン酸メチル、ヘキサデカン酸イソプロピル（パルミチン酸イソプロピル）、ミリスチン酸イソプロピル、オレイン酸メチル、オレイン酸エチル等の高級脂肪酸エステル、炭素数2～8の脂肪族炭化水素のジカルボン酸（炭素数はカルボキシル基の炭素を除く）を炭素数1～5のアルキル基でジエステル化した二塩基酸ジエステル、並びに、炭素数6～10の脂肪族炭化水素のモノカルボン酸（炭素数はカルボキシル基の炭素を除く）をアミド化した（アミド窒素原子を置換している置換基がそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～4のアルキル基である）アルキルアミド（N,N-ジメチルデカンアミド等）等が挙げられる。

【0160】

ここで例示したその他の有機溶剤は、1種又は複数種を、溶剤系インク組成物に対して、適宜の配合量で添加し、溶剤の総含有量がインク組成物の総質量に対し80質量%以上となるように添加することができる。例えば、これらの溶剤の含有量は、溶剤系インク組成物の全質量に対して、0.05質量%以上5質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以上3質量%以下であることがさらに好ましい。

【0161】

ここで例示したその他の有機溶剤は、一種又は複数種を、溶剤系インク組成物に対して、適宜の配合量で添加することができる。

【0162】

2.2.3. 定着樹脂

本実施形態で用いられる溶剤系インク組成物は、上述の色材を記録媒体に定着させるための定着樹脂を含有してもよい。

【0163】

定着樹脂としては、アクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂、ロジン変性樹脂、フェノール樹脂、テルペン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、セルロースアセテートブチレート等の繊維系樹脂、ビニルトルエン-メチルスチレン共重合体樹脂等が挙げられる。これらの中でも、アクリル樹脂及び塩化ビニル樹脂よりなる群から選択される少なくとも1種の樹脂であることが好ましく、塩化ビニル樹脂がより好ましい。これらの定着樹脂を含有することにより、記録媒体への定着性を向上でき、また耐擦性も向上する。

【0164】

本実施形態で用いられる溶剤系インク組成物における定着樹脂の固形分含有量は、好ましくは0.05質量%以上15質量%以下、より好ましくは0.1質量%以上10質量%以下、さらに好ましくは1質量%以上5質量%以下である。定着樹脂の含有量が前記範囲であると、記録媒体に対して優れた定着性が得られる。

【0165】

<アクリル樹脂>

アクリル樹脂としては、例えば、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合樹脂、スチレン-(メタ)アクリル共重合樹脂、エチレン-(メタ)アクリル共重合樹脂、エチレンアルキル(メタ)アクリレート樹脂、エチレン-(メタ)アクリル

10

20

30

40

50

酸エステル共重合樹脂等の(メタ)アクリル系モノマー、または、これと他のモノマーとの共重合樹脂が挙げられる。これらは、単独または複数組み合わせる用いることができる。

【0166】

上記のアクリル樹脂としては、市販品を用いてもよく、例えば、アクリペットMF(商品名、三菱レイヨン社製、アクリル樹脂)、スミペックスLG(商品名、住友化学社製、アクリル樹脂)、パラロイドBシリーズ(商品名、ローム・アンド・ハース社製、アクリル樹脂)、パラペットG-1000P(商品名、クラレ社製、アクリル樹脂)等が挙げられる。なお、本発明において、「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸及びメタクリル酸の両方を意味するものとし、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート及びメタクリレートの両方を意味するものとする。

10

【0167】

<塩化ビニル樹脂>

塩化ビニル樹脂としては、例えば、塩化ビニルと、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸、マレイン酸、ビニルアルコール等の他のモノマーとの共重合体が挙げられるが、これらの中でも塩化ビニル及び酢酸ビニルに由来する構成単位を含む共重合体(以下、「塩酢ビ共重合体」ともいう。)が好ましく、ガラス転移温度が60~80である塩酢ビ共重合体がより好ましい。

【0168】

塩酢ビ共重合体は、常法によって得ることができ、例えば、懸濁重合によって得ることができる。具体的には、重合器内に水と分散剤と重合開始剤を仕込み、脱気した後、塩化ビニル及び酢酸ビニルを圧入し懸濁重合を行うか、塩化ビニルの一部と酢酸ビニルを圧入して反応をスタートさせ、残りの塩化ビニルを反応中に圧入しながら懸濁重合を行うことができる。

20

【0169】

塩酢ビ共重合体は、その構成として、塩化ビニル単位を70~90質量%含有することが好ましい。上記範囲であれば、インク組成物中に安定して溶解するため長期の保存安定性に優れる。さらには、吐出安定性に優れ、記録媒体に対して優れた定着性を得ることができる。

【0170】

また、塩酢ビ共重合体は、塩化ビニル単位及び酢酸ビニル単位とともに必要に応じて、その他の構成単位を備えていても良く、例えば、カルボン酸単位、ビニルアルコール単位、ヒドロキシアルキルアクリレート単位が挙げられ、とりわけビニルアルコール単位が好ましく挙げられる。前述の各単位に対応する単量体を用いることで得ることができる。カルボン酸単位を与える単量体の具体例としては、例えば、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸が挙げられる。ヒドロキシアルキルアクリレート単位を与える単量体の具体例としては、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチルビニルエーテル等が挙げられる。これらの単量体の含有量は、本発明の効果を損なわない限り限定されないが、例えば、単量体全量の15質量%以下の範囲で共重合させることができる。

30

40

【0171】

また、塩酢ビ共重合体は市販されているものを用いてもよく、例えば、ソルバインCN、ソルバインCNL、ソルバインC5R、ソルバインTA5R、ソルバインCL、ソルバインCLL(以上、日信化学工業株式会社製)、カネビニールHM515(株式会社カネ力製)等が挙げられる。

【0172】

これらの樹脂の平均重合度は、特に限定されないが、好ましくは150~1100、より好ましくは200~750である。これらの樹脂の平均重合度が上記範囲である場合、本実施形態で用いられる溶剤系インク組成物中に安定して溶解するため、長期の保存安定性に優れる。さらには、吐出安定性に優れ、記録媒体に対して優れた定着性を得ることが

50

できる。なお、これらの樹脂の平均重合度は、比粘度を測定し、これから算出されるものであり、「JIS K 6720-2」に記載の平均重合度算出方法に準じて求めることができる。

#### 【0173】

また、これらの樹脂の数平均分子量は、特に限定されないが、好ましくは10000～50000、より好ましくは12000～42000である。なお、数平均分子量は、GPCによって測定することが可能であり、ポリスチレン換算とした相対値として求めることができる。

#### 【0174】

##### 2.2.4. 界面活性剤

本実施形態で用いられる溶剤系インク組成物には、表面張力を低下させて記録媒体との濡れ性を向上させる観点から、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、または非イオン性界面活性剤であるポリオキシエチレン誘導体を添加してもよい。

#### 【0175】

シリコン系界面活性剤としては、ポリエステル変性シリコンやポリエーテル変性シリコンを用いることが好ましい。具体例としては、BYK-315、315N、347、348、BYK-UV3500、3510、3530、3570（以上商品名、ビッケミー・ジャパン社製）が挙げられる。

#### 【0176】

フッ素系界面活性剤としては、フッ素変性ポリマーを用いることが好ましく、具体例としては、BYK-340（ビッケミー・ジャパン社製）が挙げられる。

#### 【0177】

また、ポリオキシエチレン誘導体としては、アセチレングリコール系界面活性剤を用いることが好ましい。具体例としては、サーフィノール82、104、465、485、TG（以上商品名、エアプロダクツジャパン社製）、オルフィンSTG、E1010（以上商品名、日信化学株式会社製）、ニッサンノニオンA-10R、A-13R（以上商品名、日油株式会社製）、フローレントG-740W、D-90（以上商品名、共栄社化学株式会社製）、ノイゲンCX-100（商品名、第一工業製薬株式会社製）等が挙げられる。

#### 【0178】

本実施形態で用いられる溶剤系インク組成物における界面活性剤の含有量は、好ましくは0.05質量%以上3質量%以下、より好ましくは0.5質量%以上2質量%以下、さらに好ましくは1質量%以上1.5質量%以下である。

#### 【0179】

##### 2.2.5. その他の成分

本実施形態で用いられる溶剤系インク組成物には、必要に応じて、pH調整剤、エチレンジアミン四酢酸塩（EDTA）等のキレート化剤、防腐剤・防かび剤、及び防錆剤等、所定の性能を付与するための物質を添加することができる。

#### 【0180】

##### 2.2.6. 溶剤系インク組成物の調製方法

本実施形態で用いられる溶剤系インク組成物は、前述した成分を任意な順序で混合し、必要に応じて濾過等をして不純物を除去することにより得られる。各成分の混合方法としては、メカニカルスターラー、マグネチックスターラー等の攪拌装置を備えた容器に順次材料を添加して攪拌混合する方法が好適に用いられる。濾過方法としては、遠心濾過、フィルター濾過等を必要に応じて行うことができる。

#### 【0181】

##### 2.2.7. 溶剤系インク組成物の物性

本実施形態で用いられる溶剤系インク組成物は、記録品質とインクジェット記録用のインクとしての信頼性とのバランスの観点から、20における表面張力が20mN/m以上50mN/mであることが好ましく、25mN/m以上40mN/m以下であることが

10

20

30

40

50

より好ましい。なお、表面張力の測定は、自動表面張力計CBVP-Z（協和界面科学株式会社製）を用いて、20 の環境下で白金プレートをインクで濡らしたときの表面張力を確認することにより測定することができる。

#### 【0182】

また、同様の観点から、溶剤系インク組成物の20における粘度は、2mPa・s以上15mPa・s以下であることが好ましく、2mPa・s以上10mPa・s以下であることがより好ましい。なお、粘度の測定は、粘弾性試験機MCR-300（Physica社製）を用いて、20の環境下で、Shear Rateを10~1000に上げていき、Shear Rate 200時の粘度を読み取ることにより測定することができる。

10

#### 【0183】

##### 3. 反応液

次に、後述する記録工程で用いることができる反応液について説明する。本実施形態で用いられる反応液は、インク組成物のうち、特に水系インク組成物の成分を凝集させる凝集剤、その他の成分を含有し、凝集剤の凝集作用により、より高画質な画像を形成することができる。

#### 【0184】

##### 3.1. 凝集剤

本実施形態で用いられる反応液は、インク組成物の成分を凝集させる凝集剤を含有する。反応液が凝集剤を含むことにより、後述する記録工程において、凝集剤とインク組成物に含まれる樹脂とが速やかに反応する。そうすると、インク組成物中の色材や樹脂の分散状態が破壊され、色材や樹脂が凝集する。そして、この凝集物が色材の記録媒体への浸透を阻害するため、記録画像の画質の向上の点で優れたものとなると考えられる。

20

#### 【0185】

凝集剤としては、例えば、多価金属塩、カチオン性化合物（カチオン性樹脂、カチオン性界面活性剤等）、有機酸が挙げられる。これらの凝集剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらの凝集剤の中でも、インク組成物に含まれる樹脂との反応性に優れるという点から、多価金属塩及び有機酸よりなる群から選択される少なくとも1種の凝集剤を用いることが好ましい。

#### 【0186】

多価金属塩としては、二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、水に可溶性化合物である。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挙げられる。陰イオンとしては、 $Cl^-$ 、 $I^-$ 、 $Br^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $ClO_3^-$ 、 $NO_3^-$ 、及び $HCOO^-$ 、 $CH_3COO^-$ などが挙げられる。これらの多価金属塩の中でも、反応液の安定性や凝集剤としての反応性の観点から、カルシウム塩及びマグネシウム塩が好ましい。

30

#### 【0187】

有機酸としては、例えば、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、ポリアクリル酸、酢酸、グリコール酸、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、アスコルビン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、スルホン酸、オルトリン酸、ピロリドンカルボン酸、ピロンカルボン酸、ピロールカルボン酸、フランカルボン酸、ピリジンカルボン酸、クマリン酸、チオフェンカルボン酸、ニコチン酸、若しくはこれらの化合物の誘導体、又はこれらの塩等が好適に挙げられる。有機酸は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

40

#### 【0188】

カチオン性樹脂としては、例えば、カチオン性のウレタン樹脂、カチオン性のオレフィン樹脂、カチオン性のアリルアミン樹脂等が挙げられる。

#### 【0189】

カチオン性のウレタン樹脂としては、公知のものを適宜選択して用いることができる。

50

カチオン性のウレタン樹脂としては、市販品を用いることができ、例えば、ハイドラン CP-7010、CP-7020、CP-7030、CP-7040、CP-7050、CP-7060、CP-7610（以上商品名、大日本インキ化学工業株式会社製）、スーパーフレックス 600、610、620、630、640、650（商品名、第一工業製薬株式会社製）、ウレタンエマルジョン WBR-2120C、WBR-2122C（以上商品名、大成ファインケミカル株式会社製）等を用いることができる。

【0190】

カチオン性のオレフィン樹脂は、エチレン、プロピレン等のオレフィンを構造骨格に有するものであり、公知のものを適宜選択して用いることができる。また、カチオン性のオレフィン樹脂は、水や有機溶剤等を含む溶媒に分散させたエマルジョン状態であってもよい。カチオン性のオレフィン樹脂としては、市販品を用いることができ、例えば、アローベース CB-1200、CD-1200（商品名、ユニチカ株式会社製）等が挙げられる。

10

【0191】

カチオン性のアリルアミン樹脂としては、公知のものを適宜選択して用いることができ、例えば、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリアリルアミンアミド硫酸塩、アリルアミン塩酸塩・ジアリルアミン塩酸塩コポリマー、アリルアミン酢酸塩・ジアリルアミン酢酸塩コポリマー、アリルアミン酢酸塩・ジアリルアミン酢酸塩コポリマー、アリルアミン塩酸塩・ジメチルアリルアミン塩酸塩コポリマー、アリルアミン・ジメチルアリルアミンコポリマー、ポリジアリルアミン塩酸塩、ポリメチルジアリルアミン塩酸塩、ポリメチルジアリルアミンアミド硫酸塩、ポリメチルジアリルアミン酢酸塩、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ジアリルアミン酢酸塩・二酸化硫黄コポリマー、ジアリルメチルエチルアンモニウムエチルサルフェイト・二酸化硫黄コポリマー、メチルジアリルアミン塩酸塩・二酸化硫黄コポリマー、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・二酸化硫黄コポリマー、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・アクリルアミドコポリマー等を挙げることができる。このようなカチオン性のアリルアミン系樹脂としては、市販品を用いることができ、例えば、PAA-HCL-01、PAA-HCL-03、PAA-HCL-05、PAA-HCL-3L、PAA-HCL-10L、PAA-H-HCL、PAA-SA、PAA-01、PAA-03、PAA-05、PAA-08、PAA-15、PAA-15C、PAA-25、PAA-H-10C、PAA-D11-HCL、PAA-D41-HCL、PAA-D19-HCL、PAS-21CL、PAS-M-1L、PAS-M-1、PAS-22SA、PAS-M-1A、PAS-H-1L、PAS-H-5L、PAS-H-10L、PAS-92、PAS-92A、PAS-J-81L、PAS-J-81（商品名、ニッポーメディカル会社製）、ハイモ Neo-600、ハイモロック Q-101、Q-311、Q-501、ハイマックス SC-505、SC-505（以上商品名、ハイモ株式会社製）等を用いることができる。

20

30

【0192】

カチオン性界面活性剤としては、例えば、第1級、第2級及び第3級アミン塩型化合物、アルキルアミン塩、ジアルキルアミン塩、脂肪族アミン塩、ベンザルコニウム塩、第4級アンモニウム塩、第4級アルキルアンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、オニウム塩、イミダゾリニウム塩等が挙げられる。カチオン性界面活性剤の具体例としては、ラウリルアミン、ヤシアミン、ロジンアミン等の塩酸塩、酢酸塩等、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム、ジメチルエチルラウリルアンモニウムエチル硫酸塩、ジメチルエチルオクチルアンモニウムエチル硫酸塩、トリメチルラウリルアンモニウム塩酸塩、セチルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムプロマイド、ジヒドロキシエチルラウリルアミン、デシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ドデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラデシルジメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルジメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルジメチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

40

50

## 【0193】

凝集剤は、水への溶解度が600g/L以下であってもよい。本実施形態では、後述するメンテナンス液を用いてインクジェットヘッドのメンテナンスを行うため、水への溶解度が低く、ノズル面乾燥により凝集剤が析出しやすい場合であっても、反応液によるノズル面の吐出不良を解消することが可能となる。なお、水への溶解度が500g/L以下であっても本発明の効果が得られ、さらに、水への溶解度が400g/L以下、さらには300g/L以下であっても本発明の効果が得られる。

## 【0194】

反応液の凝集剤の濃度は、反応液1kg中において、0.03mol/kg以上であってもよい。また、反応液1kg中において、0.1mol/kg以上1.5mol/kg以下であってもよく、0.2mol/kg以上0.9mol/kg以下であってもよい。また、凝集剤の含有量は、例えば、反応液の総質量に対し、0.1質量%以上25質量%以下であってもよく、0.2質量%以上20質量%以下であってもよく、0.3質量%以上10質量%以下であってもよい。

10

## 【0195】

なお、凝集剤が、インク組成物に含まれる樹脂と反応することの確認は、例えば、「樹脂の凝集性試験」で樹脂が凝集するか否かによって行うことができる。「樹脂の凝集性試験」は、例えば、樹脂を所定濃度含む樹脂液に、所定濃度に調整した凝集剤溶液を滴下しながら混合攪拌し、混合液に沈殿物が発生したか否かを目視で確認することにより行う。

## 【0196】

## 3.2.水

本実施形態で用いられる反応液は、水を主溶媒とすることが好ましい。この水は、反応液を記録媒体に付着させた後、乾燥により蒸発飛散する成分である。水としては、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水又は超純水のようなイオン性不純物を極力除去したものであることが好ましい。また、紫外線照射または過酸化水素添加等により滅菌した水を用いると、反応液を長期保存する場合にカビやバクテリアの発生を防止できるので好適である。反応液に含まれる水の含有量は、反応液の全質量に対して、例えば、40質量%以上とすることができ、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは55質量%以上であり、さらに好ましくは65質量%以上である。

20

## 【0197】

## 3.3.有機溶剤

本実施形態で用いられる反応液には、有機溶剤を添加してもよい。有機溶剤を添加することにより、記録媒体に対する反応液の濡れ性を向上させたりすることができる。有機溶剤としては、上述のインク組成物で例示する有機溶剤と同様のものを使用できる。有機溶剤の含有量は、特に限定されるものではないが、反応液の全質量に対して、例えば、1質量%以上40質量%以下とすることができ、好ましくは5質量%以上30質量%以下である。

30

## 【0198】

なお、反応液は、有機溶剤として、標準沸点が280以下である水溶性有機溶剤を含み、標準沸点が280超の水溶性有機溶剤の含有量が3質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがより好ましく、0.5質量%以下であることが更に好ましい。この場合、反応液の乾燥性が良いため、反応液の乾燥が迅速に行われるほか、記録工程で得られた記録物のベタツキ低減や耐擦性に優れる。

40

## 【0199】

標準沸点が280以下である水溶性有機溶剤としては、ピロリドン誘導体、アルカンジオールおよびアルキレングリコールモノエーテル誘導体の少なくとも1種の水溶性有機溶剤が好ましく用いられる。また、水溶性有機溶剤の標準沸点は、250以下であることが好ましく、230度以下であることがより好ましく、210以下であることがさらに好ましい。また、標準沸点が280以下である水溶性有機溶剤の含有量は、5質量%以上であることがより好ましく、10質量%以上であることがさらに好ましく、15質量

50

%以上であることがより好ましい。

#### 【0200】

##### 3.4. 界面活性剤

本実施形態で用いられる反応液には、界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤を添加することにより、反応液の表面張力を低下させ、記録媒体との濡れ性を向上させることができる。界面活性剤の中でも、例えば、アセチレングリコール系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤を好ましく用いることができる。これらの界面活性剤の具体例については、上述のインク組成物で例示する界面活性剤と同様のものを使用できる。界面活性剤の含有量は、特に限定されるものではないが、反応液の全質量に対して、0.1質量%以上1.5質量%以下とすることができる。

10

#### 【0201】

##### 3.5. その他の成分

本実施形態で用いられる反応液には、必要に応じて、pH調整剤、防腐剤・防かび剤、防錆剤、キレート化剤等を添加してもよい。

#### 【0202】

##### 3.6. 反応液の物性

本実施形態で用いられる反応液は、インクジェット式記録ヘッドで吐出させる場合には、20における表面張力が20mN/m以上40mN/mであることが好ましく、20mN/m以上35mN/m以下であることがより好ましい。なお、表面張力の測定は、例えば、自動表面張力計CBVP-Z(商品名、協和界面科学株式会社製)を用いて、20の環境下で白金プレートを反応液で濡らしたときの表面張力を確認することにより測定することができる。

20

#### 【0203】

また、同様の観点から、本実施形態で用いられる反応液の20における粘度は、3mPa·s以上10mPa·s以下であることが好ましく、3mPa·s以上8mPa·s以下であることがより好ましい。なお、粘度の測定は、例えば、粘弾性試験機MCR-300(商品名、Physica社製)を用いて、20の環境下での粘度を測定することができる。

#### 【0204】

##### 3.7. 反応液の調製方法

本実施形態で用いられる反応液は、上記の各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。上記の各成分を十分に攪拌した後、目詰まりの原因となる粗大粒子及び異物を除去するためにろ過を行って、目的の反応液を得ることができる。

30

#### 【0205】

##### 4. 記録媒体

本実施形態において、印刷対象となる記録媒体は特に制限されるものではないが、インク低吸収性または非吸収性の記録媒体を用いることができる。後述する本実施形態の記録方法によれば、インク組成物付着工程後の記録媒体の表面温度が所定の温度変化内となるように管理することにより、記録媒体の熱膨張による寸法変化が防止され、また、記録媒体の表面温度が所定の温度変化内となるように管理することにより、搬送経路内でインクの乾燥が十分に進むため、得られた画質と画像の耐擦性も向上する。

40

#### 【0206】

なお、本明細書における「インク低吸収性または非吸収性の記録媒体」とは、インク組成物を全く吸収しない、またはほとんど吸収しない性質を有する記録媒体を指す。定量的には、インク非吸収性または低吸収性の記録媒体とは、「プリストー(Bristow)法において接触開始から30ms $e c^{1/2}$ までの水吸収量が10mL/m<sup>2</sup>以下である記録媒体」を指す。このプリストー法は、短時間での液体吸収量の測定方法として最も普及している方法であり、日本紙パルプ技術協会(JAPAN TAPPI)でも採用されている。試験方法の詳細は「JAPAN TAPPI紙パルプ試験方法2000年版」の規格No.51「紙及び板紙-液体吸収性試験方法-プリストー法」に述べられている。

50

これに対して、インク吸収性の記録媒体とは、インク非吸収性または低吸収性の記録媒体に該当しない記録媒体のことを指す。

【0207】

インク非吸収性の記録媒体としては、例えば、インク吸収層を有していないプラスチックフィルム、紙等の基材上にプラスチックがコーティングされているものやプラスチックフィルムが接着されているもの等が挙げられる。ここでいうプラスチックとしては、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン等が挙げられる。

【0208】

インク低吸収性の記録媒体としては、表面にインクを受容するための塗工層が設けられた記録媒体が挙げられ、例えば、基材が紙であるものとしては、アート紙、コート紙、マット紙等の印刷本紙が挙げられ、基材がプラスチックフィルムである場合には、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の表面に、親水性ポリマーが塗工されたもの、シリカ、チタン等の粒子がバインダーとともに塗工されたものが挙げられる。これらの記録媒体は、透明な記録媒体であってもよい。

10

【0209】

なお、記録媒体として剥離紙付き記録媒体を用いることもできる。後述するように、本実施形態では、インク組成物付着工程後の記録媒体の表面温度が所定の温度変化内となるように管理することにより、記録媒体の熱膨張による寸法変化が防止されるため、記録媒体が、剥離紙付き記録媒体である場合においても、剥離紙と記録媒体との間の体積膨張差の発生を抑制して記録媒体の変形が防止でき、画質及び又は耐擦性が優れる記録方法を提供することができる。

20

【0210】

そのような剥離紙付き記録媒体としては、樹脂材の一例であるポリ塩化ビニル製のフィルムと、紙材の一例である剥離紙とが粘着材を介して積層されたものが挙げられる。このような記録媒体は、屋内外で掲示される広告などのサイン用途等に広く使用されている。この場合、ポリ塩化ビニル製のフィルム側を記録面として、記録面に種々の記録を行い、記録面の裏側に積層された剥離紙を剥離してフィルムを各種の下地基材に貼り付けることによって、フィルムを広告として活用することができる。

30

【0211】

また、剥離紙付き記録媒体として、帯状の剥離紙（ロール紙）に、間隔をあけて複数のラベルが貼付されたラベル用紙が挙げられる。ラベルの裏面はシールとなっており、ラベルは枠に沿って剥離紙から取り剥がすことができる。このような帯状の剥離紙において、ラベルに対応する領域が記録面であり、画像の印刷が可能な領域である。

【0212】

なお、本実施形態で用いられる記録媒体は、媒体幅が、350mm以上であることができる。後述する本実施形態に係る記録方法では、記録媒体の媒体幅が350mm以上であるような大きな記録媒体においても、温度管理を行うことにより、大型の炉などを設けることなく、記録媒体の変形が防止でき、画質及び又は耐擦性が優れる記録方法を提供することができる。また、媒体幅が大きいほど記録媒体の熱膨張や熱変形が大きく、搬送に伴う記録媒体の搬送誤差が大きくなりやすかったり、記録媒体のよれが大きく発生したりするところ、記録媒体の変形量を低減できる点で本実施形態の記録方法が特に有用である。

40

【0213】

本実施形態において、記録媒体の媒体幅の下限値は、限るものではないが、300mm以上が好ましく、350mm以上がより好ましく、700mm以上がさらに好ましく、1000mm以上がよりさらに好ましく、1300mm以上が特に好ましい。また、記録媒体の媒体幅の上限値は、限るものではないが、4000mm以下が好ましく、3000mm以下がより好ましく、2000mm以下がさらに好ましい。記録媒体の媒体幅が上記の範囲である場合、面積の大きな記録物の記録が可能である点や、記録媒体の変形量を低減

50

できる点で好ましい。

【0214】

また、本実施形態で用いられる記録媒体は、線膨張率 ( $10^{-5}/$ ) が  $5 \sim 30$  の範囲であることが好ましく、より好ましくは  $6 \sim 27$  の範囲であり、さらに好ましくは  $7 \sim 25$  の範囲である。記録媒体の線膨張率が前記範囲にあることにより、記録媒体の変形量を小さくすることができる。また、本実施形態で用いられる記録媒体は、ヤング率 (GPa) が  $0.1 \sim 5$  の範囲であることが好ましく、より好ましくは  $0.5 \sim 4$  の範囲であり、さらに好ましくは  $1 \sim 3$  の範囲である。記録媒体のヤング率が前記範囲にあることにより、記録媒体の変形量を小さくすることができる。

【0215】

5. 記録方法

本実施形態に係る記録方法は、上記の記録装置を用いて、記録媒体に対してインクを用いて記録を行うものであり、インク組成物を記録媒体へ付着させるインク組成物付着工程と、前記インク組成物の前記記録媒体への付着の際における前記記録媒体の表面温度を、一次乾燥温度に加熱する一次乾燥工程と、前記インク組成物付着工程を行った記録媒体を、二次乾燥手段へ搬送する搬送工程と、前記二次乾燥手段により、前記記録媒体の表面温度を二次乾燥温度に加熱する二次乾燥工程と、を備え、前記記録媒体への前記インク組成物の付着の完了から前記二次乾燥工程が完了するまでにおいて、前記記録媒体の表面温度の前記一次乾燥温度 ( ) に対する最低温度変化が  $-40\%$  以上であり最高温度変化が  $370\%$  以下であり、前記記録媒体への前記インク組成物の付着の完了から、前記記録媒体の表面温度が前記二次乾燥温度に達するまでの平均昇温速度が、 $7$  ( / s ) 以下であることを特徴とする。以下、各工程について説明する。なお、図2は、本発明の実施形態に係る記録方法における、記録媒体の表面温度の変化を示す図である。

【0216】

5.1. インク組成物付着工程

本実施形態に係る記録方法において、インク組成物付着工程は、インク組成物を記録媒体へ付着させる工程である。すなわち、図1において、記録媒体であるロール紙1に、記録ヘッド11から上記インク組成物を吐出して付着させる工程である。これにより、記録媒体であるロール紙1にインク組成物が付着されて印字領域に画像が形成される。

【0217】

インク組成物付着工程において、インク組成物の記録媒体の印字領域への最大の付着量の下限值が  $3 \text{ mg / inch}^2$  以上であることが好ましく、 $5 \text{ mg / inch}^2$  以上であることがより好ましく、 $10 \text{ mg / inch}^2$  以上であることがさらに好ましい。また、インク組成物の記録媒体の印字領域への最大の付着量の上限值が  $20 \text{ mg / inch}^2$  以下であることが好ましく、 $15 \text{ mg / inch}^2$  以下であることがより好ましく、 $13 \text{ mg / inch}^2$  以下であることがさらに好ましい。インク組成物の付着量が前記範囲にあることにより、画質が優れる。また、インク組成物の付着量が前記範囲にあるような記録方法においても、下記の温度管理により、記録媒体の変形が防止でき、画質及び又は耐擦性が優れる記録方法を提供することができる。

【0218】

5.2. 一次乾燥工程

本実施形態に係る記録方法において、一次乾燥工程は、インク組成物付着工程において、インク組成物の記録媒体への付着の際における記録媒体の表面温度を、一次乾燥手段 ( 第一の加熱部 )  $70$  を用いて一次乾燥温度までに加熱する工程である。この工程により、ロール紙1に付着したインク組成物のブリードを抑制することができる。一次乾燥工程における一次乾燥温度は、記録媒体の表面温度の上限が、好ましくは  $60$  以下、より好ましくは  $50$  以下、さらに好ましくは  $45$  以下、よりさらに好ましくは  $40$  以下、特に好ましくは  $38$  以下となるように加熱する。また、記録媒体の表面温度の下限が、好ましくは  $30$  以上、より好ましくは  $32$  以上、特に好ましくは  $35$  以上となるように加熱する。記録媒体の表面温度が  $60$  以下であることにより、インクジェットヘッド

10

20

30

40

50

の加熱が抑制され、印刷中のノズルの抜けが抑制され、連続吐出安定性がより向上する。また、記録媒体の表面温度が30以上であることにより、記録媒体、特に塩化ビニルのような非吸収性記録媒体上のインク組成物のドットの埋まり性がより向上し、画質がより向上する。ここで、一次乾燥温度( )とは、インク付着時の記録媒体表面の最高温度を意味する。

#### 【0219】

##### 5.3. 搬送工程

本実施形態に係る記録方法において、搬送工程は、インク組成物付着工程を行った記録媒体を、二次乾燥手段である第二の加熱部80へ搬送する工程である。これにより、記録媒体であるロール紙1が二次加熱領域に搬送される。搬送工程における搬送速度(mm/s)は、P-P長(mm)をP-P時間(s)で割って得た値であり、P-P長(mm)とは、記録媒体のインクの付着の完了から二次乾燥温度に達するまでの距離であり、P-P時間(s)とは記録媒体のある地点における、インクの付着の完了から二次乾燥温度に達するまでの時間を意味する。この搬送速度(mm/s)は、印刷生産性の点により、1mm/s以上であることが好ましく、5mm/s以上であることがより好ましく、10mm/s以上であることがさらに好ましい。

10

#### 【0220】

##### 5.4. 二次乾燥工程

本実施形態に係る記録方法において、二次乾燥工程は、インク組成物付着工程を行った記録媒体の表面温度を、二次乾燥手段である第二の加熱部80により、二次乾燥温度までに加熱する工程である。この工程により、ロール紙1に付着したインク組成物をより速やかに乾燥させることができる。二次乾燥工程における二次乾燥温度は、一次乾燥温度以上であることが好ましく、一次乾燥温度よりも10以上高いことがより好ましく、20以上高いことがさらに好ましく、30以上高いことがいっそう好ましく、40以上高いことがよりいっそう好ましい。なお、二次乾燥温度は、一次乾燥温度よりも100以下高いことが好ましい。二次乾燥温度が前記範囲にあることにより、記録媒体の変形が防止でき、画質及び又は耐擦性が優れる記録方法を提供することができる。

20

#### 【0221】

つまり、二次乾燥工程における二次乾燥温度は、記録媒体の表面温度の上限が、好ましくは160以下、より好ましくは150以下、さらに好ましくは145以下、よりさらに好ましくは140以下となるように加熱する。また、記録媒体の表面温度の下限が、好ましくは50以上、より好ましくは60以上、特に好ましくは70以上となるように加熱する。本実施形態では、記録装置の第一の加熱部70と第二の加熱部80、つまり、一次加熱領域と二次加熱領域とが別々に設けられているため、第二の加熱部80の二次乾燥温度により、一次加熱領域における記録ヘッド11が影響を受けにくく、吐出に影響を与えにくい。

30

#### 【0222】

また、本実施形態に係る記録方法において、記録媒体へのインク組成物の付着の完了から、二次乾燥工程が完了するまでにおいて、記録媒体の表面温度の一次乾燥温度( )に対する最低温度変化が-40%以上であり最高温度変化が370%以下であり、かつ、記録媒体へのインク組成物の付着の完了から、記録媒体の表面温度が二次乾燥温度に達するまでの平均昇温速度が、7( /s)以下である。本実施形態では、インク組成物付着工程後の記録媒体の表面温度がこのような温度変化内となるように管理することにより、記録媒体の熱膨張による寸法変化が防止される。また、記録媒体の表面温度が所定の温度変化内となるように管理することにより、搬送経路内でインクの乾燥が十分に進むため、得られた画質及び又は画像の耐擦性も向上する。さらに、記録媒体の表面温度の一次乾燥温度( )に対する最低温度変化が-40%以上であり最高温度変化が370%以下とすることにより、熱が無駄にならず、省エネルギーとなる。

40

#### 【0223】

ここで、二次乾燥温度( )とは、二次加熱領域における記録媒体表面の最高温度であ

50

り、最低温度（ ）とは、本実施形態に係る記録方法における記録媒体表面の最低温度を意味する。したがって、最低温度変化（％）とは、 $\{(\text{最低温度} - \text{一次乾燥温度}) / \text{一次乾燥温度}\} \times 100$ を意味する。また、最高温度変化（％）とは、 $\{(\text{二次乾燥温度} - \text{一次乾燥温度}) / \text{一次乾燥温度}\} \times 100$ を意味する。また、平均昇温速度（ / s ）は、 $:(\text{二次乾燥温度} - \text{一次乾燥温度}) / P - P \text{時間}\} \times 100$ を意味する。なお、最低温度変化と最高温度変化は、小数第1位の数を四捨五入した値を用い、平均昇温速度では、小数第3位の数を四捨五入した値を用いるものとする。

#### 【0224】

図2において、矢印Aは、一次乾燥工程後の記録媒体の表面温度が最低温度となるまでの温度変化を示しており、この一次乾燥温度に対する温度変化が最低温度変化である。また、矢印Bは、一次乾燥工程後の記録媒体の表面温度が最高温度となるまでの温度変化を示しており、この一次乾燥温度に対する温度変化が最高温度変化である。

10

#### 【0225】

本実施形態に係る記録方法では、最低温度変化の下限値は、-35%以上であることが好ましく、より好ましくは-30%以上であり、さらに好ましくは-20%以上であり、いっそう好ましくは-10%以上であり、特に好ましくは-7%以上である。一方、最低温度変化の上限値は、0%以下であることが好ましく、より好ましくは-3%以下であり、さらに好ましくは-5%以下であり、いっそう好ましくは-10%以下である。なお、最低温度変化は、寸法変化を抑える観点から高い方が好ましい。一方、搬送経路の加熱機構、保温機構を簡略できる観点からは、最低温度変化は低い方が好ましい。なお、最低温度変化の際の記録媒体表面温度は、記録装置を停止した状態で、搬送路に記録媒体を放置した場合の記録媒体の表面温度より高いことが好ましい。より具体的には、一次乾燥で加熱した記録媒体の最低温度変化が、搬送路に設けた加熱機構を停止した状態で搬送路を搬送した場合や搬送路に設けた保温機構を取り外した状態で搬送路を搬送した場合の最低温度変化よりも高い（温度の低下が小さい）ことが好ましい。

20

#### 【0226】

また、本実施形態に係る記録方法では、最高温度変化の上限値は、350%以下であることが好ましく、より好ましくは300%以下であり、下限値は好ましくは0%以上であり、より好ましくは20%以上であり、さらに好ましくは30%以上であり、いっそう好ましくは50%以上であり、よりいっそう好ましくは70%以上であり、100%以上、150%以上、さらには200%以上、最も好ましくは250%以上である。寸法変化の点では、最高温度変化は低い方が好ましいが、得られる画像の耐擦性の点では、最高温度変化は高い方が好ましい。

30

#### 【0227】

さらに、本実施形態に係る記録方法では、平均昇温速度の上限値は6（ / s ）以下であることが好ましく、5（ / s ）以下であることがより好ましく、4（ / s ）以下であることがさらに好ましい。また、平均昇温速度の下限値は0.2（ / s ）以上であることが好ましく、1（ / s ）以上であることがより好ましく、2（ / s ）以上であることがさらに好ましい。平均昇温速度が前記範囲にあることにより、寸法変化が防止され、得られた画質や画像の耐擦性も向上する。

40

#### 【0228】

なお、記録媒体へのインク組成物の付着の完了から、二次乾燥温度に達するまでの時間が250秒以内であることが好ましく、100秒以内であることがより好ましく、80秒以内であることがいっそう好ましく、60秒以内であることが最も好ましい。また下限は限るものではないが、5秒以上が好ましく、10秒以上がさらに好ましい。記録媒体へのインク組成物の付着の完了から、二次乾燥温度に達するまでの時間が250秒以内とすることにより、より記録媒体の変形が防止でき、画質及び又は耐擦性が優れる記録方法を提供することができる。また記録装置の設計のしやすさからも好ましい。

#### 【0229】

また、記録媒体へのインク組成物の付着の完了から、記録媒体が二次乾燥手段へ搬送さ

50

れ二次乾燥温度に達するまでの時間は、前段の時間と同様の時間とすることができるが、60秒以下であることが好ましく、50秒以下であることがより好ましく、40秒以下であることがさらに好ましく、30秒以下であることが最も好ましい。記録媒体へのインク組成物の付着の完了から、記録媒体が二次乾燥手段へ搬送され二次乾燥温度に達するまでの時間が60秒以下であることにより、より記録媒体の変形が防止でき、画質及び又は耐擦性が優れる記録方法を提供することができる。

#### 【0230】

##### 5.5. その他の工程

##### <プレ加熱工程>

本実施形態に係る記録方法において、インク組成物付着工程に先立って、記録媒体をプレ加熱するプレ加熱工程を行うことが好ましい。プレ加熱工程は、上述のプレ加熱部60において、記録媒体であるロール紙1をプレ加熱する。この工程により、記録媒体の表面が加熱されるため、インク組成物付着工程における温度変化が小さくなり、記録媒体の変形が防止でき、画質及び又は耐擦性が優れる記録方法を提供することができる。プレ加熱工程におけるプレ加熱温度は、一次乾燥工程における一次乾燥温度と同程度の温度であることが好ましく、例えば、記録媒体の表面温度の上限が、好ましくは60以下、より好ましくは50以下、さらに好ましくは45以下、よりさらに好ましくは40以下、特に好ましくは38以下となるように加熱する。また、記録媒体の表面温度の下限が、好ましくは30以上、より好ましくは32以上、特に好ましくは35以上となるように加熱する。

#### 【0231】

##### <反応液付着工程>

本実施形態に係る記録方法において、インク組成物付着工程に先立って、記録媒体に画像を形成する領域に、予め反応液を付与する反応液付着工程を行ってもよい。反応液付着工程により、より画質を向上させることができ好ましい。

#### 【0232】

反応液を付着させる方法としては、例えば、スピンコート、スプレーコート、グラビアロールコート、リバースロールコート、パーコート、インクジェット法等のいずれの方法も使用できる。これらの中でも、インクジェット法（インクジェット記録方式）を用いることが好ましい。インクジェット法を使用する場合には、インクジェット記録用ヘッドのノズルから反応液の液滴を吐出させて、記録媒体に付着させる。上述した反応液は、これに含まれる有機溶剤によって、その表面張力をインクジェット記録方式に適した値に設定しやすいため、反応液をノズルから吐出する際の吐出安定性が良好となる。

#### 【0233】

反応液付着工程の後、インク組成物付着工程の前に、記録媒体に付与した反応液を乾燥させる工程を備えていてもよい。この場合には、例えば、記録媒体に付着した反応液に触れた際に、べたつきが感じられない程度まで乾燥を行う。反応液の乾燥工程は、自然乾燥で行ってもよいが、乾燥速度の向上などの観点により、加熱を伴う乾燥であることが好ましい。

#### 【0234】

以上示したように、本実施形態に係る記録方法では、インク組成物付着工程後の記録媒体の表面温度が所定の温度変化内となるように管理することにより、記録媒体の熱膨張による寸法変化が防止される。特に、一次加熱領域の温度が下がらないように制御し、一次加熱領域から二次加熱領域との間の温度変化が大きくなるように制御することにより、記録媒体の熱膨張による寸法変化が防止される。また、記録媒体の表面温度が所定の温度変化内となるように管理することにより、搬送経路内でインクの乾燥が十分に進むため、得られた画質と画像の耐擦性も向上する。さらに、記録媒体の表面温度の一次乾燥温度（ ）に対する最低温度変化が-40%以上であり最高温度変化が370%以下とすることにより、熱が無駄にならず、省エネルギーとなる。

#### 【0235】

## 6. 実施例及び比較例

以下、本発明の実施形態を実施例及び比較例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

### 【0236】

#### 6.1. 溶剤系インク組成物の調製

容器に、表1に記載の濃度に相当する量の有機溶剤のみをそれぞれのインクごとに攪拌して、混合溶剤を得た。得られた混合溶剤の一部を取り分けて、Solsperser37500（商品名、LUBRIZOL社製）と、顔料と、を所定量添加して、ホモジナイザーを用いて予備分散した後に、直径0.3mmのジルコニアビーズを充填したビーズミルにて分散処理を行うことにより、顔料の平均粒子径130nmの顔料分散体を得た。そして、混合溶剤の一部を取り分けていたものに、樹脂を加えて攪拌して溶解させた樹脂溶液を得た。上記の顔料分散体に、混合溶剤の残部、界面活性剤および上記の樹脂溶液を混ぜ入れて、1時間攪拌してから、5μmのPTFE製メンブランフィルターを用いて濾過することで、インク1を得た。なお、表1中の数値は全て質量%を示す。

### 【0237】

【表1】

		インク1
色材	PB-15:3	4
顔料分散剤	Solsperse37500	4
有機溶剤	γブチロラクトン	20
	DEGBME	22
	DPGDME	40
界面活性剤	BYK340	2
樹脂	HM515	8
合計		100

### 【0238】

なお、表1中で使用した成分は、下記の通りである。

- ・PB-15:3（C.I.ピグメントブルー15:3、銅フタロシアニン顔料）
- ・Solsperser37500（商品名、LUBRIZOL社製、樹脂分散剤）
- ・ブチロラクトン（標準沸点204）
- ・DEGBME（ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、標準沸点212）
- ・DEGDME（ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、標準沸点176）
- ・BYK340（商品名、ピクケミー・ジャパン株式会社製、フッ素系界面活性剤）
- ・HM515（商品名「カネビニールHM515」、株式会社カネカ製、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体）

### 【0239】

#### 6.2. 水系インク組成物の調製

表2の配合割合になるように各成分を混合攪拌した後、10μmのメンブランフィルターでろ過することにより、インク2、3を調製した。なお、表2中の数値は全て質量%を示し、イオン交換水は水系インク組成物の全質量が100質量%となるように添加した。

### 【0240】

【表 2】

		有機溶剤の標準沸点(°C)	インク2	インク3
顔料	カーボンブラック		2	2
有機溶剤	プロピレングリコール	188	10	5
	2-ピロリドン	245	20	20
	グリセリン	290	-	5
界面活性剤	BYK348		0.4	0.4
	DF110D		0.3	0.3
樹脂	ジョンクリル7610		4	4
ワックス	AQUACER593		1	1
添加剤	トリエタノールアミン		0.5	0.5
	EDTA		0.05	0.05
水			残分	残分
合計			100	100

10

## 【0241】

なお、表2中で使用した成分は、下記の通りである。

- ・BYK348（商品名、ピクケミー・ジャパン株式会社製、シリコーン系界面活性剤）
- ・DF110D（商品名「サーフィノールDF110D」、日信化学工業株式会社製、アセチレン系界面活性剤）
- ・ジョンクリル7610（商品名、BASFジャパン株式会社製、スチレンアクリル樹脂
- ・AQUACER593（商品名、ピクケミー・ジャパン株式会社製、ポリプロピレン系ワックス）
- ・EDTA（エチレンジアミン四酢酸ナトリウム）

20

## 【0242】

## 6.3. 反応液の調製

表3の配合割合になるように各成分を混合攪拌した後、10 $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過することにより、各反応液を調製した。なお、表3中の数値は全て質量%を示し、イオン交換水は反応液の全質量が100質量%となるように添加した。

## 【0243】

【表3】

	反応液1
硫酸Mg	5
1,3-ブタンジオール	10
2-ピロリドン	20
BYK348	0.4
DF110D	0.3
水	残量
合計	100

30

## 【0244】

なお、表3中で使用した界面活性剤（BYK348、DF110D）は、表2と同じ成分である。

40

## 【0245】

## 6.4. 評価方法

## 6.4.1. 記録物の作成

（画質評価用）

インクジェットプリンター：SC-S50650（セイコーエプソン株式会社製）の改造機に記録媒体を搬入し、ヘッドの1ノズル列に充填したカラーインクを720 $\times$ 1440dpiの解像度、10mg/inch<sup>2</sup>の付着量でインクジェット塗布した。反応液を用いる場合は、カラーインクを付着する前に、インクヘッドの記録媒体搬送方向の上流側

50

にスタガ配置された反応液ヘッドの1ノズル列に充填した反応液を720×720 dpiの解像度、1.0 mg / inch<sup>2</sup>の付着量で、インクジェット塗布した。なお、反応液付着中の記録媒体温度は表4中のインク印刷時の温度と同じとした。二次乾燥炉の位置を移動可能として二次乾燥炉までの炉長を調整可能とし搬送炉にフードを設けた。

【0246】

SC-S50650の改造機は、具体的には次の通りである。印刷ユニットフードを乾燥炉までカバーするように改造し、各例毎に乾燥炉長が異なるように設定した。各例毎にフードの解放の程度(解放角)を調整し、最低温度変化を調整した。また、主走査と副走査の合間にインターバル時間を設けることで、搬送速度やP-P時間を調整した。温度の測定は、記録媒体の記録面表面に熱電対を貼り付け、最大温度と最低温度、及びそれぞれの時間を測定した。なお、印字温度25は、一次加熱をヒーターオフとし、一次加熱を行わなかったものであり、常温で記録したものである。

【0247】



・ P - P 時間 ( s ) : 記録媒体のある地点における、インクの付着の完了から二次乾燥温度に達するまでの時間。

・ 最低温度 ( ) : 記録媒体表面の最低温度。

・ 最低温度変化 ( % ) :  $\{ ( \text{最低温度} - \text{一次乾燥温度} ) / \text{一次乾燥温度} \} \times 100$

・ 最高温度変化 ( % ) :  $\{ ( \text{二次乾燥温度} - \text{一次乾燥温度} ) / \text{一次乾燥温度} \} \times 100$

・ 平均昇温速度 ( / s ) :  $\{ ( \text{二次乾燥温度} - \text{一次乾燥温度} ) / \text{P - P 時間} \} \times 100$

・ 記録媒体種 : 記録媒体 1 は、ポリ塩化ビニルシート ( O R A F O L 株式会社製、品番 O R A J E T 3 1 6 4 X G - 0 1 0 ( 1 3 7 0 m m ) 光沢塩ビグレー糊 ; 幅 1 3 7 0 m m ) 。記録媒体 2 は、記録媒体 1 の幅が狭くなる様に加工して幅 3 0 0 m m としたものである。

10

・ P - P 長 ( m m ) : 記録媒体のインクの付着の完了から二次乾燥温度に達するまでの距離。

なお、最低温度変化と最高温度変化では、小数第 1 位の数を四捨五入した値を用い、平均昇温速度では、小数第 3 位の数を四捨五入した値を用いた。

#### 【 0 2 4 9 】

##### 6 . 4 . 2 . 寸法安定性評価

記録媒体 1 に対して、1 2 5 0 × 6 0 0 m m ( 記録媒体 2 に対しては、2 7 0 × 6 0 0 m m ) の画像を作成し、表 4 に示した条件で乾燥を行った記録媒体の、剥離紙との幅方向の端の寸法差を測定し、幅方向の変形量を算出した。ここで、変形量が 1 % 未満であれば、実使用可能な範囲である。

20

#### 【 0 2 5 0 】

##### 6 . 4 . 3 . 画質の評価

上記のようにして、1 0 m m × 1 0 m m のベタパターンを記録し、目視にて印刷ムラの有無を確認し、以下の基準で評価した。

A : パターン内にインクの濃さが不均一になっている様子が観察されない。

B : パターン内にインクの濃さが不均一になっている様子が、目視では観察されないがルーペで観察される。

C : 目視でも細かな不均一さが認められる。

D : 目視でも大きな不均一さが認められるが、パターンの輪郭ははっきりしている。

E : パターンの輪郭も滲んでおり、輪郭がぼけている。

30

#### 【 0 2 5 1 】

##### 6 . 4 . 4 . 耐擦性の評価

学振型摩擦堅牢度試験機 A B - 3 0 1 ( 商品名、テスター産業社製 ) を用いて耐擦性の評価を行った。具体的には、画像の記録された記録媒体の表面を、白綿布 ( J I S L 0 8 0 3 準拠 ) を取り付けた摩擦子で、荷重 3 0 0 g をかけて塗膜が剥がれるまで、又は、3 0 往復擦った。そして、記録媒体の表面における画像 ( 塗膜 ) のはがれ具合を目視で観察した。評価基準は以下の通りである。

A : 2 0 往復以上 2 9 往復以下で塗膜の剥がれが認められた。

B : 1 0 往復以上 1 9 往復以下で塗膜の剥がれが認められた。

C : 9 往復以内に塗膜の剥がれが認められた。

40

#### 【 0 2 5 2 】

##### 6 . 4 . 5 . 印刷速度の評価

印刷生産性の点で好ましいかどうかを、以下の基準で評価した。

A : 搬送速度が 1 0 m m / s 以上。

B : 搬送速度が 1 m m / s 以上 1 0 m m / s 未満。

C : 搬送速度が 1 m m / s 未満。

#### 【 0 2 5 3 】

##### 6 . 4 . 6 . 吐出安定性の評価

上記「 6 . 4 . 1 . 記録物の作成」の条件で、記録を 1 時間連続して行った。記録終了後、インクのノズル列 ( 3 6 0 ノズル ) の不吐出有無を確認し、以下の基準で評価した。

50

- A：不吐出ノズル無。
- B：不吐出ノズルが1～3個。
- C：不吐出ノズルが4個以上。

## 【0254】

## 6.4.7. 寸法安定性（目視）の評価

上記の寸法安定性評価で用いた記録物の幅方向の端部の、記録媒体の本体と剥離紙との寸法差が生じている部分を、記録媒体から50cmの距離で目視で観察し、以下の基準で評価した。

- A：記録媒体本体の端と剥離紙の端とが一致していないと認識できない。
- B：記録媒体本体の端と剥離紙の端とが一致していないと認識できる。

10

## 【0255】

## 6.5. 評価結果

実施例1～12は、水系インク及び溶剤系インクのどちらを使用した例も、比較例と比べて寸法安定性が優れかつ耐擦性及び又は画質が優れていた。これに対し、比較例はいずれも寸法安定性が劣るか、耐擦性や画質が劣るかであった。

## 【0256】

詳細には、実施例2、3では、実施例1よりもインク塗布量が多いが、記録の際に反応液を用いているため、インクの塗布量が多くなってもそれほど画質が低下しなかった。しかし、インクの塗布量が多いことにより、記録媒体を浸透・膨潤する溶剤の量が増えるため、平均昇温速度が速くなると記録媒体が変形しやすい傾向にあった。実施例4では、搬送速度が実施例1よりも遅くなり、二次乾燥温度が高くなったことにより、画質が向上したが記録媒体が変形しやすい傾向にあった。実施例5では、一次乾燥温度を高くし、搬送速度を遅くし、さらに、二次乾燥温度を低くしたため、実施例1よりも記録媒体が変形しやすく、吐出安定性に劣る結果となった。実施例6では、インクがグリセリンを含むため、画質が劣る結果となった。実施例7では、反応液を用いなかったため、実施例1よりも画質が劣る結果となった。実施例8、9では、一次乾燥温度が好ましい範囲にあったため、実施例1よりも画質が向上したが、寸法安定性がやや劣る結果となった。実施例10では、溶剤系インクを用いているが、水系インクと同様に高い結果が得られた。実施例11では、平均昇温速度が高かったため、画質と耐擦性がやや劣る結果となった。実施例12では、実施例1よりも反応液およびインクの塗布量が多いため、寸法安定性がやや劣る結果となった。

20

30

## 【0257】

これらに対し、比較例1では最低温度変化が大きく、一次乾燥温度を高くしたため、寸法安定性と吐出安定性に劣る結果となった。比較例2では、一次加熱をしなかったため最高温度変化が大きくなり、画質と寸法安定性に劣る結果となった。比較例3では、平均昇温速度高すぎたため、寸法安定性に劣る結果となった。比較例4では、加熱をしなかったため、寸法は変化しなかったが、画質および耐擦性に劣る結果となった。比較例5では、最低温度変化が-4.2%であったため、寸法変化に劣る結果となった。比較例6では最高温度変化が大きすぎたため、やはり寸法変化に劣る結果となった。

## 【0258】

本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。例えば、本発明は、実施形態で説明した構成と実質的に同一の構成（例えば、機能、方法及び結果が同一の構成、あるいは目的及び効果が同一の構成）を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成の本質的でない部分を置き換えた構成を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成と同一の作用効果を奏する構成又は同一の目的を達成することができる構成を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成に公知技術を付加した構成を含む。

40

## 【符号の説明】

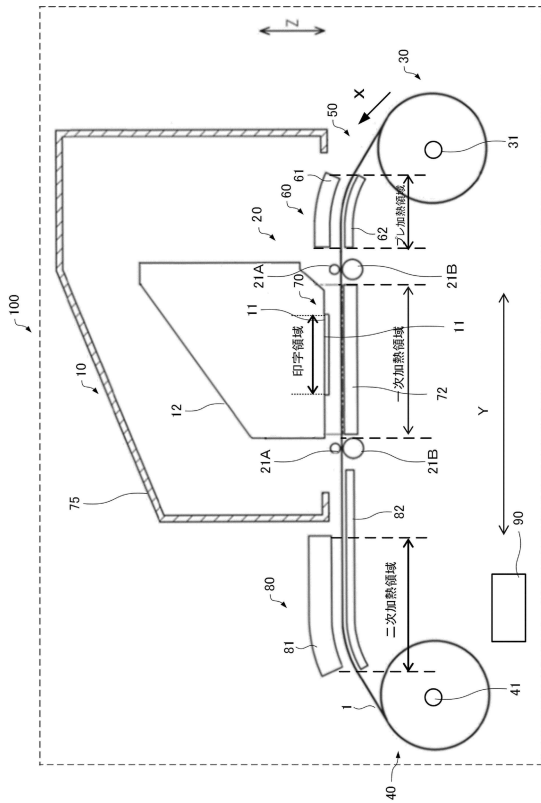
## 【0259】

1...ロール紙（記録媒体）、10...記録部、11...記録ヘッド、12...キャリッジ、20

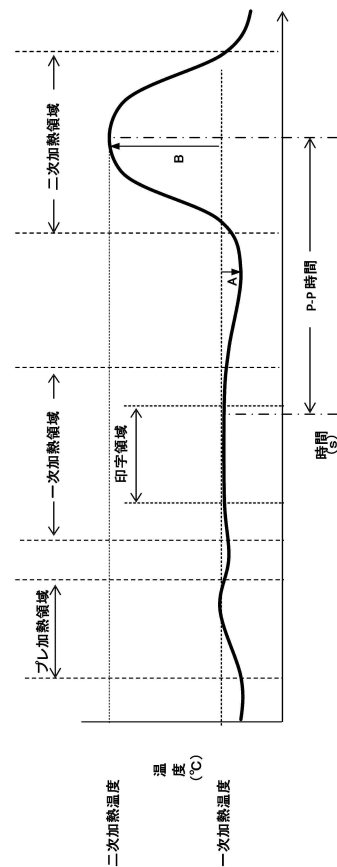
50

... 搬送部、21A, 21B ... ロール、30 ... 供給部、31 ... 繰出軸、40 ... 巻取部、41 ... 巻取軸、50 ... 搬送路 (搬送経路)、60 ... プレ加熱部、61 ... プレ加熱ユニット、62 ... 媒体支持部、70 ... 第一の加熱部 (一次乾燥手段)、72 ... プラテン、75 ... 筐体、80 ... 第二の加熱部 (二次乾燥手段)、81 ... 加熱ユニット、82 ... 媒体支持部、90 ... 制御部、100 ... プリンター (記録装置)、A ... 最低温度変化、B ... 最高温度変化、X ... 搬送方向

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 D 11/30  
B 4 1 M 5/00 1 2 0  
C 0 9 D 11/36

審査官 川村 大輔

(56)参考文献 独国特許発明第102008030955 (DE, B3)  
米国特許出願公開第2002/0109767 (US, A1)  
特開2015-091658 (JP, A)  
特開2011-245670 (JP, A)  
特開2015-187236 (JP, A)  
特開2012-135890 (JP, A)  
米国特許出願公開第2011/0036255 (US, A1)  
特開2016-221943 (JP, A)  
特開2013-193222 (JP, A)  
特開2014-124807 (JP, A)  
特開2015-214064 (JP, A)  
特開2015-160931 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B 4 1 M 5 / 0 0 - 5 / 5 2