

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-17569

(P2004-17569A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 4 1 M 5/00	B 4 1 M 5/00 A	2 C O 5 6
B 4 1 J 2/01	B 4 1 M 5/00 B	2 H O 8 6
C O 9 D 11/00	C O 9 D 11/00	4 J O 3 9
	B 4 1 J 3/04 I O 1 Y	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2002-178355 (P2002-178355)	(71) 出願人	000005496
(22) 出願日	平成14年6月19日 (2002. 6. 19)		富士ゼロックス株式会社
			東京都港区赤坂二丁目17番22号
		(74) 代理人	100079049
			弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	古賀 千鶴
			神奈川県海老名市本郷2274番地 富士
			ゼロックス株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】レーザープリンター並みの高速印字を行い、かつ、いわゆる普通紙を用いて印字した時の、画像の光学濃度、発色性が高く、色間にじみやフェザリングが少なく、画像の耐水性に優れたインクジェット記録方法を提供することである。

【解決手段】パルプ繊維及び填量を原紙の主体とする記録用紙の表面に、印字ヘッドの走査速度が25cm/秒以上、最大インク打ち込み量が6～30ml/m²の範囲で、少なくとも1色の顔料インクを用いて印字するインクジェット記録方法であって、前記顔料インクの表面張力が20～35mN/mの範囲であり、前記記録用紙の表面に接触した顔料インク中の顔料凝集度が5以上であることを特徴とするインクジェット記録方法である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

パルプ繊維及び填量を原紙の主体とする記録用紙の表面に、印字ヘッドの走査速度が $25 \text{ cm} / \text{秒}$ 以上、最大インク打ち込み量が $6 \sim 30 \text{ ml} / \text{m}^2$ の範囲で、少なくとも 1 色の顔料インクを用いて印字するインクジェット記録方法であって、前記顔料インクの表面張力が $20 \sim 35 \text{ mN} / \text{m}$ の範囲であり、前記記録用紙の表面に接触した顔料インク中の顔料凝集度が 5 以上であることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 2】

パルプ繊維及び填量を原紙の主体とする記録用紙に、印字ヘッドが固定された状態での用紙の搬送速度が $6 \text{ cm} / \text{秒}$ 以上、最大インク打ち込み量が $6 \sim 30 \text{ ml} / \text{m}^2$ の範囲で、少なくとも 1 色の顔料インクを用いて印字するインクジェット記録方法であって、前記顔料インクの表面張力が $20 \sim 35 \text{ mN} / \text{m}$ の範囲であり、前記記録用紙の表面に接触した顔料インク中の顔料凝集度が 5 以上であることを特徴とするインクジェット記録方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特殊なコーティングを施していない、いわゆる普通紙と顔料を色材とする 1 色以上のインクとを用いた高速インクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録方式はカラー化が容易であり、また、消費エネルギーが少なく、記録時の騒音も低く、さらにプリンタの製造コストを低く抑えることができるという特徴を有する。このような特徴を有するため、近年では広くオフィスでも使用され、レーザープリンターや複写機などの電子写真記録方式の機器と併用される機会も増えてきている。

20

【0003】

上記インクジェット記録方式には、いわゆる普通紙、インクジェット用コート紙及び光沢紙、白色フィルム、透明フィルムといった被記録媒体（記録用紙）が用いられる。特に、オフィス等でレーザープリンターや複写機と併用される場合には、これらの電子写真記録方式の機器との汎用性が高く、価格が安く入手の容易な普通紙に印刷する機会が最も多い。したがって、インクジェット記録方式では普通紙に対する記録適性を向上させることが極めて重要である。しかしながら、これまでのインクジェット記録方式では、普通紙に対して印刷する際に次のような問題点があった。

30

【0004】

1. 紙の繊維に沿ってインクが流れ出す、いわゆるフェザリングという現象が発生する。このフェザリングによって、特に文字画質を著しく損なう。
2. いわゆる普通紙は、一般に表面にサイズ（撥水性）を効かせている。このためインクの吸収が遅くなり、異なる色同士が接する部分において、いわゆる色間にじみ（Inter Color Breed: ICB）が発生する。
3. 紙表面のサイズ（撥水性）が効いてインクの吸収性が遅いため、印字後重ねられた文書の裏面が汚れてしまう。
4. インク中の色材が普通紙の表面に留まりにくく、特にカラーの発色性が十分ではない。

40

【0005】

特に、近年のインクジェットプリンターのオフィス市場への進出に伴い、インクジェットプリンターもレーザープリンター並みの高速化を目指しているが、インク吸収性の向上と画質との両立は困難であった。

【0006】

これらの問題点を改善するために、特開平 10 - 166713 号公報では、カチオン性サイズ剤を使用して、かつ、原紙のステキヒトサイズ度を規定しているが、ここでのステキヒトサイズ度は 3 秒から 7 秒と非常に低く、インクの不均一な浸透を抑制する効果はなく

50

、高速印字に用いられるような浸透性の高いインクでは前記フェザリングが著しく悪化してしまう。

【0007】

また、特開2000-94825号公報では、解離性多価金属塩を原紙表面に0.1~2.0g/m²塗布した記録用紙と、酸価が30~300mg KOH/gの範囲、表面張力が30~45mN/mの範囲の顔料インクとの組み合わせで高速印字とフェザリング改善との両立を図っている。しかしながら、金属塩、高分子の種類を問わず、記録用紙表面でインク中の顔料を凝集・粗粒化させる効果があって初めて、フェザリング、濃度などの画質改善が可能となるものであるため、原紙表面に塗布した塗布材料が原紙中に浸透してしまう場合は、塗布量として上記規定の範囲内であっても顔料を凝集させる効果は乏しく、画質改善の効果も得られない。

10

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術の問題点を解決することを目的とする。

すなわち、本発明は、レーザープリンター並みの高速印字を行い、かつ、いわゆる普通紙を用いて印字した時の、画像の光学濃度、発色性が高く、色間にじみやフェザリングが少なく、画像の耐水性に優れたインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題について鋭意研究した結果、記録用紙表面に接触した直後のインク中の顔料の粗粒個数が、画質に対する重要な因子であることを見出した。すなわち、記録用紙表面に接触した後のインク中に含まれる粒径1μm以上の顔料個数が、記録用紙に接触する前のインク中に含まれる粒径1μm以上の顔料個数に対して5倍以上であれば、インクの吸収速度を高くしてもビヒクルと一緒に顔料が流れ出さず記録用紙表面に留まるため、高速に鮮明な印字が行えることを見出した。

20

【0010】

すなわち、本発明は、

<1> パルプ繊維及び填量を原紙の主体とする記録用紙の表面に、印字ヘッドの走査速度が25cm/秒以上、最大インク打ち込み量が6~30ml/m²の範囲で、少なくとも1色の顔料インクを用いて印字するインクジェット記録方法であって、前記顔料インクの表面張力が20~35mN/mの範囲であり、前記記録用紙の表面に接触した顔料インク中の顔料凝集度が5以上であることを特徴とするインクジェット記録方法である。

30

【0011】

<2> パルプ繊維及び填量を原紙の主体とする記録用紙に、印字ヘッドが固定された状態での用紙の搬送速度が6cm/秒以上、最大インク打ち込み量が6~30ml/m²の範囲で、少なくとも1色の顔料インクを用いて印字するインクジェット記録方法であって、前記顔料インクの表面張力が20~35mN/mの範囲であり、前記記録用紙の表面に接触した顔料インク中の顔料凝集度が5以上であることを特徴とするインクジェット記録方法である。

【0012】

<3> 前記記録用紙の平滑度が20~100秒の範囲であり、かつ、地合い指数が20以上であることを特徴とする<1>に記載のインクジェット記録方法である。

40

【0013】

<4> 前記記録用紙の平滑度が20~100秒の範囲であり、かつ、地合い指数が20以上であることを特徴とする<2>に記載のインクジェット記録方法である。

【0014】

<5> 前記記録用紙が、原紙の表面に多価金属塩及び/またはカチオン性樹脂を0.1~3g/m²の範囲の塗布量で塗布してなることを特徴とする<1>に記載のインクジェット記録方法である。

【0015】

50

< 6 > 前記記録用紙が、原紙の表面に多価金属塩及び／またはカチオン性樹脂を $0.1 \sim 3 \text{ g/m}^2$ の範囲の塗布量で塗布してなることを特徴とする < 2 > に記載のインクジェット記録方法である。

【 0 0 1 6 】

< 7 > 前記記録用紙の少なくとも印字される面の表面抵抗値が $1.0 \times 10^9 \sim 1.0 \times 10^{11} / \Omega$ の範囲であり、前記記録用紙の体積抵抗率が $1.0 \times 10^{10} \sim 1.0 \times 10^{12} \cdot \text{cm}$ の範囲であることを特徴とする < 1 > に記載のインクジェット記録方法である。

【 0 0 1 7 】

< 8 > 前記記録用紙の少なくとも印字される面の表面抵抗値が $1.0 \times 10^9 \sim 1.0 \times 10^{11} / \Omega$ の範囲であり、前記記録用紙の体積抵抗率が $1.0 \times 10^{10} \sim 1.0 \times 10^{12} \cdot \text{cm}$ の範囲であることを特徴とする < 2 > に記載のインクジェット記録方法である。 10

【 0 0 1 8 】

< 9 > 前記記録用紙の少なくとも印字される面の表面抵抗値が $1.0 \times 10^9 \sim 1.0 \times 10^{11} / \Omega$ の範囲であり、前記記録用紙の体積抵抗率が $1.0 \times 10^{10} \sim 1.0 \times 10^{12} \cdot \text{cm}$ の範囲であることを特徴とする < 5 > に記載のインクジェット記録方法である。

【 0 0 1 9 】

< 1 0 > 前記記録用紙の少なくとも印字される面の表面抵抗値が $1.0 \times 10^9 \sim 1.0 \times 10^{11} / \Omega$ の範囲であり、前記記録用紙の体積抵抗率が $1.0 \times 10^{10} \sim 1.0 \times 10^{12} \cdot \text{cm}$ の範囲であることを特徴とする < 6 > に記載のインクジェット記録方法である。 20

【 0 0 2 0 】

【 発明の実施の形態 】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のインクジェット記録方法は、パルプ繊維及び填量を原紙の主体とする記録用紙の表面に、印字ヘッドの走査速度が 25 cm/秒 以上、最大インク打ち込み量が $6 \sim 30 \text{ ml/m}^2$ の範囲で、少なくとも1色の顔料インクを用いて印字するインクジェット記録方法であって、前記顔料インクの表面張力が $20 \sim 35 \text{ mN/m}$ の範囲であり、前記記録用紙の表面に接触した顔料インク中の顔料凝集度が5以上であることを特徴とする。 30

また、本発明のインクジェット記録方法は、パルプ繊維及び填量を原紙の主体とする記録用紙に、印字ヘッドが固定された状態での用紙の搬送速度が 6 cm/秒 以上、最大インク打ち込み量が $6 \sim 30 \text{ ml/m}^2$ の範囲で、少なくとも1色の顔料インクを用いて印字するインクジェット記録方法であって、前記顔料インクの表面張力が $20 \sim 35 \text{ mN/m}$ の範囲であり、前記記録用紙の表面に接触した顔料インク中の顔料凝集度が5以上であることを特徴とする。

【 0 0 2 1 】

まず、本発明の記録用紙について説明する。

本発明における記録用紙には、パルプ繊維及び填量を主体とする原紙が用いられる。該原紙には、化学パルプ、具体的には広葉樹晒クラフトパルプ、広葉樹未晒クラフトパルプ、針葉樹晒クラフトパルプ、針葉樹未晒クラフトパルプ、広葉樹晒亜硫酸パルプ、広葉樹未晒亜硫酸パルプ、針葉樹晒亜硫酸パルプ、針葉樹未晒亜硫酸パルプ等、木材及び綿、麻、じん皮等の繊維原料を化学的に処理して作製されたパルプ等を使用できる。また、木材やチップを機械的にパルプ化したグランドウッドパルプ、木材やチップに薬液を染み込ませた後に機械的にパルプ化したケミメカニカルパルプ、及びチップをやや軟らかくなるまで蒸解した後にリファイナーでパルプ化したサーモメカニカルパルプ等も使用できる。これらはバージンパルプのみで使用してもよいし、必要に応じて古紙パルプを加えてもよい。 40

【 0 0 2 2 】

特に上記バージンで使用するパルプは、塩素ガスを使用せず二酸化塩素を使用する漂白方 50

法 (Elementally Chlorine Free : ECF) や、塩素化合物を一切使用せずにオゾン / 過酸化水素等を主に使用して漂白する方法 (Total Chlorine Free : TCF) で漂白処理されたものであることが好ましい。

【0023】

また、前記古紙パルプの原料として、製本、印刷工場、断裁所等において発生する裁落、損紙、幅落しした上白、特白、中白、白損等の未印刷古紙；印刷や複写が施された上質紙、上質コート紙などの上質印刷古紙；水性インク、油性インク、鉛筆などで筆記された古紙；印刷された上質紙、上質コート紙、中質紙、中質コート紙等のチラシを含む新聞古紙；中質紙、中質コート紙、更紙等の古紙；を配合することができる。

【0024】

本発明に用いられる原紙において使用する古紙パルプは、上記古紙原料を、オゾン漂白処理または過酸化水素漂白処理の少なくとも一方で処理して得られた物であることが望ましい。また、より白色度の高い用紙を得るためには、上記漂白処理によって得られた古紙パルプの配合率を、50～100%の範囲とすることが望ましい。さらに資源の再利用という観点からは、前記古紙パルプの配合率を、70～100%の範囲とすることがより望ましい。

10

【0025】

前記オゾン漂白処理は、上質紙に通常含まれている蛍光染料等を分解する作用があり、前記過酸化水素漂白処理は、脱墨処理時に使用されるアルカリによる黄変を防ぐ作用がある。特にこの二つを組み合わせた処理によって、古紙の脱墨を容易にするだけでなくパルプの白色度も向上することが知られている。また、パルプ中の残留塩素化合物を分解・除去する作用もあるため、塩素漂白されたパルプを使用した古紙の有機ハロゲン化合物含有量低減において多大な効果を持つ。

20

【0026】

また、本発明に用いられる原紙では、不透明度、白さ及び表面性を調整するため、填料を添加する。特に用紙中のハロゲン量を低減したい場合には、ハロゲンを含まない填料を使用することが好ましい。使用できる填料としては、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、チョーク、カオリン、焼成クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成シリカ、水酸化アルミニウム、アルミナ、セリサイト、ホワイトカーボン、サボナイト、カルシウムモンモリロナイト、ソジウムモンモリロナイト、ベントナイト等の白色無機顔料、及び、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、尿素樹脂、等の有機顔料を挙げることができる。また、古紙を配合する場合には、古紙原料に含まれる灰分を予め推定して添加量を調整する必要がある。

30

【0027】

上記填量の配合量は、特に制限されないが、前記パルプ繊維100質量部に対して、1～80質量部の範囲であることが好ましい。

【0028】

抄紙の際には繊維配向比を1.0～1.55の範囲、好ましくは1.0～1.45の範囲、さらに好ましくは1.0～1.35の範囲に調整することが好ましい。このように調整することによって、インクジェット方式で印刷した後の用紙（記録用紙）のカールを低減することができる。上記繊維配向比とは、超音波伝播速度法による繊維配向比であり、用紙のMD方向（抄紙機の進行方向）の超音波伝播速度を、用紙のCD方向（抄紙機の進行方向に対する垂直方向）の超音波伝播速度で除した値を示すもので、次式で表されるものである。

40

原紙の超音波伝播速度法による繊維配向比（T/Y比）＝MD方向超音波伝播速度÷CD方向超音波伝播速度

なお、この超音波伝播速度法による繊維配向比は、Sonic Sheet Tester（野村商事（株）社製）を使用して測定する。

【0029】

50

本発明のインクジェット記録方法は、記録用紙の表面に、インクが含有する顔料の表面、もしくは顔料分散剤と反対のイオン性を持たせて顔料を凝析させるものである。また、インク中に用紙表面と反対のイオン性の高分子を含有させて、不溶性ポリイオンコンプレックスを形成し、顔料を包み込んで固定化する場合もある。顔料の表面及び顔料分散剤は、一般的にアニオン性のものが多い。したがって、通常は記録用紙の表面をカチオン性に調整する場合が多い。記録用紙の表面をカチオン性に調整する物質（カチオン性物質）としては、例えば、親水性のカチオン樹脂、カチオン性界面活性剤、多価金属塩等が挙げられる。また、有機アミン塩やオニウム塩も使用することができる。

【0030】

上記カチオン樹脂としては、カチオン水性ポリマーを、上記カチオン性界面活性剤としては、第一、第二、及び第三級のアミン塩、第四級アンモニウム塩等の化合物を用いることができる。

【0031】

カチオン性水性ポリマーとしては、アミノ基、第四級アミノ基を有する親水性モノマー成分と疎水性モノマー成分との共重合体、またはその塩を挙げることができ、また、その他成分を必要に応じて共重合することもできる。上記共重合体はランダム、グラフト、ブロックタイプ等の何れの構造であってもよい。

【0032】

上記疎水性モノマー成分としては、スチレン、スチレン誘導体、ビニルトルエン、ビニルトルエン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、ブタジエン、ブタジエン誘導体、イソプレン、イソプレン誘導体、エチレン、エチレン誘導体、プロピレン、プロピレン誘導体、アクリル酸のアルキルエステル、メタクリル酸のアルキルエステル等である。これらの中で好ましい疎水性モノマー成分としては、スチレン、スチレン誘導体、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレートである。また、アルキル基のCの数は1～10の範囲であることが好ましく、1～6の範囲であることがより好ましい。

【0033】

前記その他成分としては、アクリルアミド、アクリルアミド誘導体、ジメチルアミノエチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、エトキシトリエチレンメタクリレート、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、アルキルエーテルやメトキシポリエチレングリコールメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート等のポリオキシエチレンを含む成分、ヒドロキシメチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ビニルアルコール等の水酸基を含む成分等を挙げることができる。

【0034】

前記アミノ基、第四級アミノ基を有する親水性モノマーとしては、N，N - ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、N，N - ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N，N - ジメチルアクリルアミド、N，N - ジメ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、N，N - ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド等を四級化した化合物が挙げられる。四級化には、塩化メチル、沃化メチル、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、エピクロルヒドリン等を用いることができる。

【0035】

前記第一、第二、第三級のアミン塩、第四級アンモニウム塩の化合物としては、例えば、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルベンジルトリメチルクロライド、ドデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ステアリ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、セチルトリメチルアンモニウムクロライド等、アミン塩として高級アルキルアミンのエチレンオキシド付加物、例えば、ジヒドロキシエチルステアリルアミン等、ピリジウム塩型化合物としては、例えば、セチルピリジウムクロライド、セチルピリジウムブロマイド等、イミダゾリン型カチオン性化合物としては、例えば、2 - ヘプタデニセル - ヒドロキシエチルイミダゾリン等である。また、所謂カチオン性界面活性剤を転用してもよい。

【0036】

前記多価金属塩としては、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 CaSO_4 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 AlCl_3 、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuCl_2 、 ZnCl_2 、 CoCl_2 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 NiCl_2 、 MgBr_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 MgSO_4 、 ZnBr_2 、 NH_4Cl 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 等である。上記のカチオン性物質は、水溶性あるいは水性エマルジョンタイプのものを使用することができる。しかし、より簡便にサイズ度を調整するためには、水溶性のカチオン性物質を使用することが好ましい。

【0037】

10

上記カチオン性物質を原紙に含有させる方法の一例を述べる。まず、水を主成分とした上記カチオン性物質の溶液を作製する。このとき、必要に応じて顔料、樹脂を添加することもできる。顔料としては、例えば無定形シリカ、アルミナ、水和アルミナ、炭酸カルシウム等の無機顔料類、あるいは尿素-ホルムアルデヒド樹脂微粒子、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂微粒子等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、樹脂としては、ポリビニールアルコール、変性カチオン化ポリビニールアルコール、カチオン化デンプン、酸化デンプン、アニオン化デンプン、ノニオン化デンプン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0038】

次に、上記溶液をサイズプレス、シムサイズ、ゲートロール、ロールコーター、バーコーター、エアナイフコーター、ロッドブレードコーター、ブレードコーター等の通常使用されている塗工手段によって、前記原紙表面に塗布することができる。その後乾燥工程を経て、本発明に用いられる記録用紙を得ることができる。

20

【0039】

本発明において、原紙表面に塗布されるカチオン性物質としては、多価金属塩及び/またはカチオン性樹脂であることが好ましく、原紙表面に塗工される多価金属塩及び/またはカチオン性樹脂の塗布量としては、 $0.1 \sim 3 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましい。塗布量が 0.1 g/m^2 より少ないと、インク中の顔料や後述するアニオン性高分子との反応が弱まるため、結果として画質の低下、具体的には、濃度低下、フェザリングの悪化、ICBの悪化、色再現性の悪化となる場合がある。また塗布量が 3 g/m^2 を越えると、

30

【0040】

また、上記多価金属塩及び/またはカチオン性樹脂の塗布量は、 $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましく、 $1.0 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ の範囲であることがより好ましい。

【0041】

上記記録用紙のサイズ度は、前記カチオン性物質のみによっても必要な値に調整することができる。しかし、前記カチオン性物質のみではサイズ度の調整が十分でない場合には、さらに表面サイズ剤を使用しても良い。表面サイズ剤としてはロジン系サイズ剤、合成サイズ剤、石油樹脂系サイズ剤、中性サイズ剤、澱粉、ポリビニールアルコール等を使用することができる。また、抄紙工程中のスラリー調整段階で内添サイズ剤を配合し、予めサイズ度を調整してもよい。なお、記録用紙中のハロゲン量を低減したい場合には、ハロゲンを含まない内添サイズ剤や表面サイズ剤を使用することが望ましい。具体的には、ロジン系サイズ剤、合成サイズ剤、石油樹脂系サイズ剤、中性サイズ剤等を使用することができる。さらにサイズ剤と繊維の定着剤とを組み合わせることもできる。この場合には、サイズ剤として硫酸バンド等を、定着剤としてカチオン化澱粉等を使用することができる。また、記録用紙の保存性を向上させる観点からは、中性サイズ剤を使用することが望ましい。サイズ度はサイズ剤の添加量によって調整する。

40

【0042】

本発明に用いられる記録用紙は、そのステキヒトサイズ度が $10 \sim 60$ 秒の範囲であるこ

50

とが好ましく、15～30秒の範囲であることがより好ましい。このステキヒトサイズ度が、10秒未満であると、インクジェット記録方式においてフェザリングが悪化し、細かい文字が判別不能になってしまったり、バーコード等を印字した場合に読み取り不可能となったりして実用性を損なう場合がある。一方、ステキヒトサイズ度が60秒を超えると、インクの浸透が遅くなるため色間にじみが発生しカラー画質が悪化する。

【0043】

上記ステキヒトサイズ度については、JIS P 8111:1998に規定する標準環境（温度23、相対湿度50%RH）において測定したJIS P 8122:1976にいうステキヒトサイズ度である。

【0044】

本発明に用いる記録用紙は、電子写真記録方式に用いられる場合のトナー転写性を良好にし、粒状性を向上させる観点から、平滑度が20～100秒以下の範囲であることが好ましく、70～100秒の範囲であることがより好ましい。平滑度が20秒未満であると、粒状性が悪化する場合がある。また、平滑度が100秒を超えると、高い平滑度を得るためには製造の際、ウェットの状態で高圧プレスすることとなり、その結果として用紙の不透明性が下がってしまったり、インクジェット印字における印字後カールが大きくなったりする場合があります、記録用紙として好ましくない。

ここで、上記平滑度はJIS-P-8119:1998に準拠して測定することができる。

【0045】

また、本発明における記録用紙は、電子写真記録方式での画像形成での画質としてモトルを改善する観点から、地合い指数が20以上であることが好ましく、30以上であることがより好ましい。この地合い指数が、20を下回ると、電子写真記録方式においてトナーを熱融着させる際に用紙へのトナーの浸透が不均一になり、雲状の班（モトル）が発生し画質を損なうことがある。

【0046】

ここで、地合い指数とは、M/K Systems Inc.（MKS社）製の3Dシートアナライザー（M/K950）を使い、そのアナライザーの絞りを直径1.5mmとし、マイクロフォーメーションテスター（MFT）を用いて測定したものである。すなわち、3Dシートアナライザーにおける回転するドラム上にサンプルを取り付け、ドラム軸に取り付けられた光源と、ドラムの外側に光源と対応して取り付けられたフォトディテクターによって、サンプルにおける局所的な坪量差を光量差として測定する。この時の測定対象範囲は、フォトディテクターの入光部に取り付けられる絞りの径で設定される。次にその光量差（偏差）を増幅し、A/D変換し、64の光測定的な坪量階級に分類し、1回のスキャンで100000個のデータを取り、そのデータ分のヒストグラム度数を得る。そしてそのヒストグラムの最高度数（ピーク値）を64の微小坪量に相当する階級に分類されたもののうち100以上の度数を持つ階級の数で割り、それを1/100にした値が地合い指数として算出される。この地合い指数はその値が大きいほど地合いがよいことを示す。

【0047】

前記のように、本発明における記録用紙を電子写真用、熱転写用、及びそれらを兼用する被記録媒体として使用するときには、導電剤を配合して用紙の表面電気抵抗値を調整することが好ましい。ここでも、用紙中のハロゲン量を低減するために、ハロゲンを含まない導電剤を使用することが望ましい。このような導電剤としては、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、メタケイ酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム等の無機電解質、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、カルボン酸塩、リン酸塩などのアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ポリエチレングリコール、グリセリン、ソルビット等の非イオン性界面活性剤、及び両性界面活性剤、高分子電解質などの導電剤を使用することができる。

【0048】

なお、前記塗布工程において、塗布液が原紙中へ浸透するのを制御するための手法として、塗布前の原紙をカレンダー処理等して、原紙透気度を10～30秒に調整しておくことが好ましい。原紙透気度を高くすることによって、塗布液の内部への浸透を抑制することができるからである。しかしながら、原紙透気度を高めすぎると、インクジェット印字におけるインクの浸透性をも阻害してしまい、色間にじみや乾燥性の悪化を招くこととなる。

【0049】

また、上記塗布液のバインダーとして、でんぷんとポリビニルアルコール及びその誘導体を併用して粘度を高くすることも、塗布液の原紙への浸透を少なくするための手法として有効である。

10

【0050】

また、抄紙後サイズプレス工程を通さず乾燥させた原紙に対して、別途サイズプレス工程を通すことによって、塗布液の原紙への浸透を少なくする手法もある。

【0051】

本発明に用いられる記録用紙は、少なくとも印字される面の表面抵抗値は $1.0 \times 10^9 \sim 1.0 \times 10^{11} /$ の範囲であることが好ましく、 $5.0 \times 10^9 \sim 7.0 \times 10^{10} /$ の範囲であることがより好ましく、 $5.0 \times 10^9 \sim 2.0 \times 10^{10} /$ の範囲であることがさらに好ましい。なお、表面抵抗値は、多価金属塩及び/またはカチオン性樹脂を塗布してなる表面の抵抗を示す。

【0052】

また、本発明に用いられる記録用紙の体積抵抗率は $1.0 \times 10^{10} \sim 1.0 \times 10^{12} \cdot \text{cm}$ の範囲であることが好ましく、 $1.3 \times 10^{10} \sim 1.6 \times 10^{11} \cdot \text{cm}$ の範囲であることがより好ましく、 $1.3 \times 10^{10} \sim 4.3 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$ の範囲であることがさらに好ましい。

20

【0053】

なお、前記表面抵抗値及び体積抵抗率は、22、55%RHの条件下に24時間保存し、調湿された記録用紙を、同環境下でJIS-K-6911に準拠した方法で測定したものである。

【0054】

本発明における記録用紙において、上記表面電気抵抗値及び体積抵抗率は、多価金属塩及び/またはカチオン性樹脂の原紙内部への浸透具合（即ち多価金属塩及び/またはカチオン性樹脂の記録用紙表面付近の分布具合）を計る指数であり、この浸透具合によって表面電気抵抗値及び体積抵抗率が制御される。このような多価金属塩及び/またはカチオン性樹脂の原紙内部への浸透具合は、各種材料の種類等によっても異なるが、例えば、前記のような原紙の透気度や、原紙のステキヒトサイズ度、さらにカチオン性樹脂を含む塗布液の粘度等を調整することで、適宜制御することができる。また、原紙の抄紙後、サイズプレスを行わずに乾燥させた用紙に対して、別途サイズプレスを行うことで、カチオン性樹脂の原紙内部への浸透具合を少なくする手法もある。

30

【0055】

この多価金属塩及び/またはカチオン性樹脂の原紙内部への浸透具合が高すぎたり、低すぎたりすると、カチオン性樹脂の記録用紙表面付近の分布具合が悪く、上記表面電気抵抗値及び体積抵抗率が上記特定の範囲を満たさなくなる。具体的には、例えば、カチオン性樹脂の原紙内部への浸透具合が高すぎる場合、記録用紙の体積抵抗率が低下して電子写真方式においてトナーの転写不良が発生する傾向があり、さらに用紙表面に残留するカチオン性樹脂が減少するため、インクジェット記録方式において色材が用紙表面に留まり難くなる傾向があり、特にカラー画像の発色性が低下する傾向がある。一方、浸透具合が低すぎる場合、表面電気抵抗値が低下して、この場合も電子写真記録方式においてトナーの転写不良が発生してしまう傾向がある。

40

【0056】

なお、記録用紙にカチオン性を持たせる場合を例にとって説明してきたが、本発明におけ

50

る記録用紙は、カチオン性を有しているものに限定されない。顔料表面及び顔料分散剤にはカチオン性のものも存在するため、その場合は記録用紙をアニオン性に調整することが有効である。この場合にも、水溶性のアニオン性物質を用いて水を主成分としたアニオン溶液を作り、この溶液を原紙に塗工することによって、記録用紙にアニオン性を持たせることができる。

【0057】

上記アニオン性物質としては、 SO_3H 基を有するスルホン酸塩、スルホン酸誘導体、 H_3PO_4 基を有するリン酸エステル塩、 COOH 基を有する、 α,ω -エチレン性不飽和カルボン酸及びその脂肪族アルコールエステル、アクリル酸、アクリル酸誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸の塩または誘導体等を挙げることができる。また、これらを親水性モノマー成分として単独重合体、その他成分との共重合体によるポリマーとしてもよい。

10

【0058】

また、所謂アニオン界面活性剤を転用することもできる。該アニオン界面活性剤としては、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、アルキルナフタリンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステルの硫酸エステル塩、高級脂肪酸エステルのスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩及びスルホン酸塩、高級アルキルスルホンアミドのアルキルカルボン酸塩、スルホコハク酸塩、そのエステル塩、アルキル亜リン酸塩、アルキルリン酸塩、アルキルフォスホン酸塩及びエステル、高級アルコールリン酸エステル塩等が挙げられる。

20

【0059】

次に本発明に用いられるインクについて説明する。

本発明に用いられるインクは、少なくとも顔料、水溶性有機溶媒、水及び界面活性剤からなるものであるが、その他、顔料分散剤、アニオン性化合物、及び各種添加剤等を含むことができる。上記顔料には、親水基を含む顔料分散剤を添加してインク中に分散させる疎水性顔料だけでなく、後述する自己分散型顔料も含まれる。ここでは、いわゆる自己分散型顔料を用いた例について説明するが、本発明に用いられるインクは、この例に限定されない。

【0060】

本発明におけるインクとしては、水溶性のインクが使用できる。インクセットの例としては、少なくとも黒、シアン、マゼンタ、イエローインクを備えたインクセットが考えられ、水、水溶性有機溶媒、顔料、及び界面活性剤を必須成分として調整する。

30

【0061】

各インクは、水、水溶性有機溶媒、顔料、及び界面活性剤を必須成分とし、前記顔料が顔料分散剤なしで水に分散可能な自己分散型顔料で調整したものである。当該自己分散型顔料、すなわち顔料分散剤なしで水に分散可能な顔料とは、その表面に水に対する可溶化基を多く含み、顔料分散剤がなくても安定に分散する顔料のことである。

【0062】

ここにいう「顔料分散剤なしで水に分散可能な顔料」とは、次の条件を満たすものである。まず、超音波ホモジナイザー、ナノマイザー、マイクロフルイダイザー、ボールミル等の分散装置を用いて、顔料分散剤を用いずに、水95質量%に対し、顔料5質量%の濃度となるように顔料を水に分散させる。次にこの顔料が分散された分散液をガラス瓶に入れ、一昼夜放置し、その後における上澄みの顔料濃度が初期濃度の98%以上である必要がある。このとき、顔料濃度の測定方法は、特に限定されず、サンプルを乾燥させて固形分を測定する方法や、適当な濃度に希釈して透過率から求める方法のいずれでもよく、他に顔料濃度を正確に求める方法があれば、もちろんその方法によってもよい。

40

【0063】

上記「顔料分散剤なしで水に分散可能な顔料」は、通常の顔料に、酸・塩基処理、カップリング剤処理、ポリマーグラフト処理、プラズマ処理または酸化/還元処理等の表面改質

50

処理を施すことにより製造することができる。このような表面処理を行うことにより、水に対する可溶化基を通常の顔料より多く含むことになり、顔料分散剤を用いなくとも良好な分散が可能となる。

【0064】

表面改質処理を施される通常の顔料としては、Raven 7000、Raven 5750、Raven 5250、Raven 5000 ULTRA II、Raven 3500、Raven 2000、Raven 1500、Raven 1250、Raven 1200、Raven 1190 ULTRA II、Raven 1170、Raven 1255、Raven 1080、Raven 1060（以上コロンビアンDカーボン社製）；Regal 1400R、Regal 1330R、Regal 1660R、Mogul L、Black Pearls L、Monarch 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400（以上キャボット社製）；Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black 18、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Pritex 35、Pritex U、Pritex V、Printex 140U、Printex 140V、Special Black 6、Special Black 5、Special Black 4A、Special Black 4（以上デグッサ社製）；No. 25、No. 33、No. 40、No. 47、No. 52、No. 900、No. 2300、MCF-88、MA600、MA7、MA8、MA100（以上、三菱化学社製）；C.I. Pigment Blue-1、C.I. Pigment Blue-2、C.I. Pigment Blue-3、C.I. Pigment Blue-15、C.I. Pigment Blue-15:1、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. Pigment Red 5、C.I. Pigment Red 7、C.I. Pigment Red 12、C.I. Pigment Red 48、C.I. Pigment Red 48:1、C.I. Pigment Red 57、C.I. Pigment Red 112、C.I. Pigment Red 122、C.I. Pigment Red 123、C.I. Pigment Red 146、C.I. Pigment Red 168、C.I. Pigment Red 184、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-14、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 Yellow-95、C.I. Pigment Yellow-97、C.I. Pigment Yellow-98、C.I. Pigment Yellow-114、C.I. Pigment Yellow-128、C.I. Pigment Yellow-129、C.I. Pigment Yellow-151、C.I. Pigment Yellow-154等を使用することができるが、これらに限定されるものではない。また、マグネタイト、フェライト等の磁性体微粒子やチタンブラック等を用いてもよい。

【0065】

また、「顔料分散剤なしで水に分散可能な顔料」として、市販のものをそのまま用いることができる。このような市販の顔料の例としては、キャボット社製のcab-o-jet-200、cab-o-jet-300、IJX-55、IJX-164、IJX-25

3、I J X - 2 6 6、及び I J X - 2 7 3；オリエント化学社製の M i c r o j e t b l a c k C W - 1；日本触媒社により販売されている顔料；等が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

「顔料分散剤なしで水に分散可能な顔料」に含まれる水に対する可溶化基は、ノニオン性、カチオン性、アニオン性のいずれであってもよいが、主にスルホン基、カルボキシル基、水酸基、リン酸基等が望ましい。スルホン基、カルボキシル基、リン酸基の場合には、そのまま遊離酸の状態でも用いることができるが、塩を形成しても構わない。塩を形成している場合には、酸の対イオンは、一般的に L i、N a、K、N H₄、及び有機アミンであることが好ましい。

【 0 0 6 7 】

上記顔料の含有量は、全インク質量に対し、0.1～15質量%の範囲であることが好ましく、0.5～10質量%の範囲であることがより好ましく、1.0～8.0質量%の範囲であることがさらに好ましい。顔料の含有量が15質量%を越えると、プリントヘッドのノズル先端での目詰まりが生じ易くなり、0.1質量%未満では十分な画像濃度が得られない場合がある。

【 0 0 6 8 】

前記顔料は、精製品を使用することが望ましい。不純物は、例えば、水洗浄や、限外濾過膜法、イオン交換処理、活性炭、ゼオライト等による吸着等の方法で除去することができる。精製法は特に限定されるわけではないが、インク中において色材の不純物に由来する無機物の濃度は、500ppm以下であることが好ましく、300ppm以下であることがより好ましい。

【 0 0 6 9 】

前記水溶性有機溶媒は公知のものを使用することができる。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、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、グリセリン等の多価アルコール類；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、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等の多価アルコールエーテル類；ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、トリエタノールアミン等の含窒素溶媒；エタノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ベンジルアルコール等の一価アルコール類；あるいは、チオジエタノール、チオジグリセロール、スルホラン、ジメチルスルオキシド等の含硫黄溶媒；炭酸プロピレン、炭酸エチレン等を使用することができる。

【 0 0 7 0 】

前記界面活性剤はインクの表面張力を調整するために添加される。界面活性剤としては、顔料の分散状態に影響を及ぼしにくい、ノニオン及びアニオン界面活性剤が好ましい。ノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、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脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸アルキロールアミド、アセチレンアルコールエチレンオキシド付加物、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマー、グリセリンエステルのポリオキシエチレンエーテル、ソルビトールエステルのポリオキシエチレンエーテル等を使用することができる。

【 0 0 7 1 】

アニオン界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェニルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステルの硫酸エステル塩、スルホン酸塩、及び高級アルキルスルホコハク酸塩等を使用すること

10

20

30

40

50

ができる。

【0072】

また両性界面活性剤としては、ベタイン、スルフォベタイン、サルフェートベタイン、イミダゾリン等を使用することができる。その他、ポリシロキサンポリオキシエチレン付加物等のシリコン系界面活性剤やオキシエチレンパーフルオロアルキルエーテルなどのフッ素系界面活性剤、スピクリスボール酸やラムノリピド、リゾレシチンなどのバイオサーファクタント等も使用することができる。

【0073】

以上、自己分散型顔料を用いた場合のインクについて説明したが、本発明に用いられるインクは、これに限られず疎水性顔料を用いても作製することができる。この場合には、既述の如く、顔料分散性を向上させるため顔料分散剤や、必要によりアニオン性化合物を添加することができる。

10

【0074】

上記顔料分散剤の具体例としては、高分子分散剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等が挙げられる。これらの顔料分散剤の中で、水中にて電離した場合に有機陰イオンとなる顔料分散剤を、本発明においてアニオン性顔料分散剤として表現する。このアニオン性顔料分散剤は、後述するインク中のアニオン性化合物としても用いることができる。

【0075】

なお、特に限定するわけではないが、前記顔料分散剤中の親水基はカルボン酸またはカルボン酸の塩であることが好ましい。これは、カルボキシル基が、前記記録用紙表面に塗布された多価金属塩からの多価金属イオンと架橋構造を形成し、顔料が適度な凝集構造を有するようになるためと考えられる。

20

【0076】

顔料分散剤の分子量は、質量平均分子量で、2000～15000の範囲、特に3500～10000の範囲のものが好ましい。また、顔料分散剤における疎水性構造部と親水性構造部の構造、及び組成比率は、顔料及び溶媒との組み合わせの中から好ましいものを用いることができる。

【0077】

これら顔料分散剤は、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。顔料分散剤の添加量は、顔料によって大きく異なるので一概には言えないが、前記顔料に対して、0.1～100質量%の範囲であることが好ましく、1～70質量%の範囲であることがより好ましく、3～50質量%の範囲であることがより好ましい。

30

【0078】

前記アニオン性化合物は、インク中の顔料を多価金属塩で記録用紙表面に凝集させることを特徴とすることから、該凝集を促進させるために、本発明におけるインクには、さらにアニオン性化合物が好ましく用いられる。該アニオン性化合物としては、例えば、カルボン酸、スルホン酸等の酸、及びこれらの誘導体、アニオン性ポリマーエマルジョン等が挙げられ、前記アニオン性の顔料分散剤であってもよい。

【0079】

なお、特に限定するわけではないが、アニオン性化合物は、カルボキシル基を含むことが好ましい。これは、前記同様カルボキシル基が、記録用紙表面に塗布された多価金属塩からの多価金属イオンと架橋構造を形成し、顔料が適度な凝集構造を有するようになるためと考えられる。

40

【0080】

また、これらの化合物は、水溶性を高めるため、塩基性の化合物との塩の状態を使用することが好ましい。これらの化合物と塩を形成する化合物としては、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属類、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリエチルアミン等の脂肪族アミン類、モノメタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン等のアルコールアミン類、アンモ

50

ニア等を使用することができる。これらの中でも、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属類の塩基性化合物が使用される。これは、アルカリ金属類の塩基性化合物が強電解質であり、酸性基の解離を促進する効果が大きいからである。

【0081】

なお、インク中に含まれる上記アニオン性化合物は、親水性部と疎水性部からなる構造を持つことが好ましく、さらに、親水性官能基としてカルボン酸またはカルボン酸の塩を含むことが好ましい。これは、カルボキシル基が、記録用紙表面に塗布された多価金属塩からの多価金属イオン及びカチオン性樹脂のカチオン基と架橋構造を形成し、顔料が適度な凝集構造を有するようになるためであると考えられる。

【0082】

具体的には、アニオン性化合物として親水性部を構成する単量体は、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、及び無水マレイン酸の中から選択される少なくとも1つであることが好ましい。一方、アニオン性化合物として疎水性部を構成する単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン誘導体、ビニルシクロヘキサン、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸フェニルエステル、メタクリル酸シクロアルキルエステル、クロトン酸アルキルエステル、イタコン酸ジアルキルエステル、マレイン酸ジアルキルエステル等が挙げられるが、それらの中でも、スチレン、アクリル酸、及びメタアクリル酸のアルキル、アリール及びアルキルアリールエステルの中から選択される少なくとも1つであることが好ましい。

【0083】

これらのアニオン性化合物は、単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。インク中におけるアニオン性化合物の含有量は、0.1~10質量%の範囲、特に、0.3~5質量%の範囲とすることが好ましい。0.1質量%未満となると、インクの長期保存安定性に劣る場合や、画像の光学濃度が低下する場合があります、含有量が10質量%を超えると、インクを正常に噴射できない場合や、画像の光学濃度が低下する場合があります。

【0084】

その他、インクの特性を制御するために、ポリエチレンイミン、ポリアミン類、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、エチルセルロース、カルボキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、多糖類及びその誘導体、その他水溶性ポリマーやポリマーエマルジョン、シクロデキストリン、大環状アミン類、 dendrimer、クラウンエーテル類、尿素及びその誘導体、アセトアミド等を用いることができる。また、必要に応じて、酸化防止剤、防カビ剤、導電剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、及びキレート化剤等を含有させることもできる。キレート化剤としては、エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)、イミノ二酢酸(IDA)、エチレンジアミンージ(α -ヒドロキシフェニル酢酸)(EDDA)、ニトリロ三酢酸(NTA)、ジヒドロキシエチルグリシン(DHEG)、トランス-1,2-シクロヘキサジアミン四酢酸(CyDTA)、ジエチレントリアミン-N,N',N''-五酢酸(DTPA)、グリコールエーテルジアミン-N,N',N''-四酢酸(GEDTA)等を使用することができる。

【0085】

粘度調整剤として、メチルセルロース、エチルセルロース及びその誘導体、グリセリン類やポリグリセリン及びそのポリエチレンオキサイドやポリプロピレンオキサイド付加物の他、多糖類及びその誘導体を添加するのも有用である。粘度調整剤として具体的には、例えばグルコース、フルクトース、マンニット、D-ソルビット、デキストラン、ザンサンガム、カードラン、シクロアミロース、マルチトール及びそれらの誘導体が挙げられる。なお、本発明に用いられるインクの粘度は、1.5~5.0 mPa・sの範囲であることが好ましく、1.5~4.0 mPa・sの範囲であることがより好ましい。上記インクの粘度の測定は、回転型粘度計レオマット115(Contraves社製)を用い、測定温度23℃、せん断速度1400 s⁻¹で行った。

【0086】

また、インクのpHを所望の値に調整してもよく、pHを調整するものとしては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化アンモニウム、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、エタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、アンモニア、リン酸アンモニウム、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸リチウム、硫酸ナトリウム、酢酸塩、乳酸塩、安息香酸塩、酢酸、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、プロピオン酸、P-トルエンスルホン酸等が使用できる。あるいは、一般的なpH緩衝剤、例えばグッドバッファー類を使用してもよい。

なお、インクのpHは3~11の範囲であることが好ましく、特に4.5~9.5の範囲であることがより好ましい。

【0087】

また、本発明におけるインクは、表面張力が20~35mN/mの範囲である必要がある。表面張力が20mN/mを下回ると、記録用紙へのインク浸透性が速すぎてしまい、インク中の顔料、アニオン性化合物を凝集させることができず、インクが記録用紙内部まで浸透するため、画像濃度の低下、文字の滲みが発生してしまう。表面張力が35mN/mより大きいと記録用紙へのインク浸透性が遅くなり、乾燥性が悪化するため、印字の高速化への対応等の観点から好ましくない。

【0088】

上記インクの表面張力は、25~35mN/mの範囲であることが好ましく、28~32mN/mの範囲であることがより好ましい。

なお、インクの表面張力は、ウィルヘルミー型表面張力計を用いて、23、55%RHの環境下にて測定した。

【0089】

インクの表面張力を調整する方法としては、例えば、上記界面活性剤、多価アルコールエーテル類及び一価アルコール類から選択される少なくとも一種を含有させる方法がある。界面活性剤を含有させる場合、ノニオン界面活性剤及びアニオン界面活性剤から少なくとも一種選ぶことが好ましい。また、インク中の上記化合物の含有量の合計は、0.01~3.0質量%の範囲であることが好ましく、0.03~2.0質量%の範囲であることがより好ましく、0.05~1.5質量%の範囲であることがさらに好ましい。特に、界面活性剤を単独で用いる場合には、含有量は0.3~1.5質量%の範囲であることが好ましい。

【0090】

多価アルコール類を用いる場合は、下記式(1)から選択される1種以上の化合物が用いられる。インク中の含有量の合計は、1~5質量%の範囲であることが好ましく、2~10質量%の範囲であることがより好ましく、3~8質量%の範囲であることがさらに好ましい。



(n: 1から6の整数、m: 1から3の整数、R: 水素原子または炭素原子数が1~5のアルキル基)

【0091】

一価アルコール類を含有させる場合は、エタノール、プロパノール、ブタノール等が好ましく用いられる。インク中の含有量の合計は、1.0~8.0質量%の範囲であることが好ましく、2.0~5.0質量%の範囲であることがより好ましい。また、上述した界面活性剤、多価アルコールエーテル類、一価アルコール類は同時に含有させても構わない。

【0092】

本発明におけるインクは、例えば、前記顔料分散剤を所定量含む水溶液に所定量の前記顔料を添加し、十分に攪拌した後、分散機を用いて分散を行い、遠心分離等で粗大粒子を除いた後、所定の前記水溶性有機溶媒、前記添加剤等を加えて攪拌混合し、次いで濾過を行って得ることができる。この際、予め顔料の濃厚分散体を作製し、インク調整時に希釈する方法も使用できる。また、分散工程の前に顔料の粉碎工程を設けてもよい。あるいは、所定の水溶性有機溶媒、水、顔料分散剤を混合後、顔料を添加して、分散機を用いて分散

10

20

30

40

50

させてもよい

【0093】

上記分散機は、市販のものを用いることができる。例えば、コロイドミル、フロージェットミル、スラッシャーミル、ハイスピードディスペンサー、ボールミル、アトライター、サンドミル、サンドグラインダー、ウルトラファインミル、アイガーマーターミル、ダイノミル、パールミル、アジテータミル、コボルミル、3本ロール、2本ロール、エクストリューダー、ニーダー、マイクロフルイダイザー、ラボラトリーホモジナイザー、超音波ホモジナイザー等が挙げられ、これらを単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。なお、無機不純物の混入を防ぐためには、分散媒体を使用しない分散方法を用いることが好ましく、その場合には、マイクロフルイダイザーや超音波ホモジナイザー等を使用することが好ましい。なお、本発明の実施例においては、超音波ホモジナイザーにより分散を行った。

10

【0094】

一方、水に自己分散可能な顔料を用いたインクは、例えば、顔料に対して表面改質処理を行ない、得られた顔料を水に添加し、十分攪拌した後、必要に応じて上記と同様の分散機による分散を行ない、遠心分離等で粗大粒子を除いた後、所定の溶媒、添加剤等を加えて攪拌、混合、濾過を行なうことにより得ることができる。

【0095】

前記本発明に用いられるインクを、インクジェット方式の記録装置に使用した場合の吐出されるインクドロップ量は、1～20 p lの範囲であることが好ましく、3～18 p lの範囲であることが好ましい。熱エネルギーを作用させて液滴を形成し記録を行う、いわゆる熱インクジェット方式であって、インクドロップ量を上記のように1～20 p lの範囲、好ましくは3～18 p lの範囲とする場合には、インク中における顔料の分散粒子径が、体積平均粒子径で20～120 nmの範囲で、かつ、500 nm以上の粗大粒子数がインク2 p l中に 5×10^5 個以下であることが好ましい。体積平均粒子径が20 nmより小さいと、十分な画像濃度が得られない場合がある。また、体積平均粒径が120 nmより大きいと、プリントヘッド内で目詰まりが発生しやすく、安定した吐出性を確保できない。さらに体積平均粒径が500 nm以上の粗大粒子数がインク2 p l中に 5×10^5 個より多くなると、同様にプリントヘッド内で目詰まりが発生しやすく、安定してインクを吐出できない場合がある。この粗大粒子数は、 3×10^5 個以下であることがより好ましく、 2×10^5 個以下であることがさらに好ましい。

20

30

【0096】

また、24におけるインクの貯蔵弾性率が、 $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ Paの範囲であることが特に望ましい。この領域において適当な弾性を有することで、記録用紙表面での挙動が好ましいものとなるからである。なお、前記貯蔵弾性率は、角速度が1～10 rad/sの範囲における低せん断速度領域で測定したときの値である。この値は、低せん断速度領域の粘弾性が測定できる装置を使用すれば容易に測定できる。当該測定装置としては、例えば、VE型粘弾性アナライザー(VILASTIC SCIENTIFIC INC.社製)、DCR極低粘度用粘弾性測定装置(Paar Physica社製)等がある。

40

【0097】

本発明のインクジェット記録方法では、プリントヘッドから吐出され、記録用紙の表面に接触した前記顔料インク中の顔料凝集度が5以上であることが必要とされる。該顔料凝集度とは、既述の如く、記録用紙表面に接触した直後のインク中に含まれる粒径1 μm以上の顔料個数の、記録用紙に接触する前のインク中に含まれる粒径1 μm以上の顔料個数に対する比で表される。このように、インクが記録用紙表面に接触した瞬間に、顔料分散粒子が凝集させ、凝集粒子を記録用紙表面に凝析させることにより、インクの吸収速度を高くしても、インク中のビヒクルと一緒に顔料が流れ出すことがなく、高速印字でも鮮明な印字が行えるものである。

【0098】

50

上記インク中の顔料凝集度は以下のようにして求められる。まず、22%、55%RHの環境下にて、9cm²角の記録用紙表面にインクを3ml滴下し、速やかに該インクを回収し、粒度分布計Model 770 Accusizer (Particle Sizing System Inc. 製)を使用して回収直後のインク中の粒径1μm以上の粗粒個数Aを測定する。一方、記録用紙に接触させていないインクについても同様に粗粒個数Bを測定し、A/Bを顔料凝集度とする。

【0099】

上記顔料凝集度を5以上とするためには、前記本発明に用いられる記録用紙及びインクが好ましく用いられる。当該顔料凝集度は10以上であることが好ましく、100以上であることがより好ましい。

10

【0100】

本発明のインクジェット記録方法は、いわゆるインクジェット記録装置であれば、いずれの方式においても良好な印字品質を得ることができる。さらに、印字中または印字の前後に記録用紙等の加熱手段を設け、記録用紙及びインクを50℃から200℃の温度で加熱し、インクの吸収及び定着を促進する機能を持った方式に対しても、本発明のインクジェット記録方法を使用することができる。

【0101】

次に、本発明に係る方法を実施するのに適したインクジェット記録装置の一例について説明する。この例はいわゆるマルチパス方式と呼ばれるもので、記録ヘッドが記録用紙表面を複数回走査することによって画像を形成するものである。

20

【0102】

ノズルからインクを吐出する方式には、まず、ノズル内に備えられたヒータに通電加熱することによってノズル内のインクを発泡させ、その圧力によってインクを吐出する、いわゆるサーマルインクジェット方式がある。また、圧電素子に通電することにより該素子を物理的に変形させて、その変形によって生ずる力を利用してノズルからインクを吐出する方式もある。この方式では、圧電素子にピエゾ素子を使用したものが代表的である。本発明は上記いずれのインクジェット記録方式に対しても適用でき、またこれらの方式に限定されるものではない。この点は以下同様である。

【0103】

ノズルは、ヘッドキャリッジの主走査方向と略直角方向に配置される。具体的には1インチ当たり800個の密度で一行に配置することができる。ノズルの個数及び密度は任意である。また、一行に配列するのみならず、千鳥状に配置することもできる。

30

【0104】

記録ヘッド上部にはシアン、マゼンタ、イエロー及びブラック各色の、本発明に用いるインクを収納したインクタンクが、それぞれの記録ヘッドに対して一体的に取り付けられている。該インクタンクに収納されているインクは、それぞれの色に対応する記録ヘッドに供給される。なお、インクタンクとヘッドとは一体的に形成されていてもよい。しかし、この方式に限らず、例えばインクタンクを記録ヘッドと別個に配置し、インク供給チューブを介してインクを記録ヘッドに供給する方式に対しても本発明は適用可能である。

【0105】

さらに、これらの各記録ヘッドには、信号ケーブルが接続されている。この信号ケーブルは、シアン、マゼンタ、イエロー及びブラックの各色について、画素処理部で処理された後の画像情報を、各記録ヘッドに伝達する。

40

【0106】

上記記録ヘッドは、ヘッドキャリッジに固定されている。このヘッドキャリッジは、ガイドロッド及びキャリッジガイドに沿って主走査方向に摺動自在に取り付けられている。そして駆動モータを所定のタイミングで回転駆動することによって、タイミングベルトを介してヘッドキャリッジを主走査方向に所定速度で往復駆動させることができる。

【0107】

なお、ヘッドキャリッジ下方にはプラテンが固定されており、紙送り用の搬送ローラによ

50

って、このプラテン上に、本発明に用いる記録用紙が所定のタイミングで搬送される。当該プラテンは、例えばプラスチックの成形材等で構成することができる。

【0108】

このようにして、前記本発明に用いられる記録用紙及びインクを使用して記録用紙表面に画像を形成することができる。なお、上記マルチパス方式の例では、四個のヘッドを備えた例について説明した。しかし本発明のインクジェット記録方法をマルチパス方式に適用できる範囲はこの例に限られるものではない。ブラックヘッドとカラーヘッドとの計二つのヘッドを備えて、このうちカラーヘッドは、ノズルをその並び方向に分割し、分割したそれぞれの領域に所定の色を割り当ててあるような例に対しても、本発明を適用することができる。

10

【0109】

次に、本発明のインクジェット記録方法を実施するのに適したインクジェット記録装置の第二の例について説明する。この例は、いわゆるFWA(Full Width Array)方式と呼ばれるものである。この方式は、記録用紙の幅にほぼ等しい幅を有する記録ヘッドを持ち、記録用紙がヘッドの下方を通過すると印刷が終了するものである。マルチパス方式に比べて同じ走査速度で高い生産性が得られるため、レーザー記録方式以上の高速印字が可能となる。

このようにして、本発明に用いる記録用紙及びインクを使用して記録用紙表面に画像を形成することができる。

【0110】

20

本発明のインクジェット記録方法は、印字ヘッドの走査速度が25cm/秒以上であるインクジェット記録装置に用いられる。また、本発明のインクジェット記録方法は、印字ヘッドが固定された状態での記録用紙の搬送速度が6cm/秒以上である記録装置に用いられる。

【0111】

上記印字ヘッド走査速度とは、印字ヘッドが記録用紙排出方向に対して垂直に走行する、いわゆる前記マルチパス方式において、記録ヘッドが記録用紙表面を複数回走査して印字を行う場合の、記録ヘッドの移動速度をいう。

【0112】

印字速度が10ppm(10枚/分)以上の高速印字を行う際には、前記印字ヘッドの走査速度を25cm/秒以上とすることは必至であるが、それによって異なる2色のインクが印字される間隔も狭くなり、混色にじみ(ICB)が発生しやすくなる。また、インクの乾燥性を高めるために表面張力の低いインクを使用することが必要となり、フェザリング発生や画像濃度低下の原因となる。

30

【0113】

一方、前記記録用紙の搬送速度とは、インクジェットプリンターにおいて比較的新規な印字方式である前記FWA方式において、記録用紙が記録ヘッド下方を通過する速度を意味する。

【0114】

FWA方式はマルチパス方式のように、記録ヘッドを複数回走査する必要がないため、10ppm以上に対応する6cm/秒以上の記録用紙搬送速度でも、容易に高速印字を行うことができる。しかし、一方で分割印字を行うことができないため、一度に多量のインクを吐出することが必要となり、これがフェザリングの発生、ICBの発生などの原因となる。

40

【0115】

本発明のインクジェット記録方法を用いれば、前記マルチパス方式における印字ヘッド走査速度が25cm/秒以上の高速印字、また前記FWA方式における印字ヘッドが固定された状態での記録用紙搬送速度が6cm/秒以上の高速印字を行った場合でも、既述の記録用紙接触時のインク中の顔料凝集の作用により、フェザリングや混色にじみの発生のない、高画質な画像を得ることができる。

50

【0116】

なお、上記印字ヘッドの走査速度は、「レーザープリンターに匹敵する生産性」という観点から、50 cm / 秒以上であることが好ましく、1 m / 秒以上であることがより好ましい。また、上記記録用紙の搬送速度は、10 cm / 秒以上であることが好ましく、21 cm / 秒以上であることがより好ましい。

【0117】

さらに、本発明のインクジェット記録方法においては、最大インク打ち込み量が、6 ~ 30 ml / m² の範囲であることが必要である。

上記最大インク打ち込み量とは、1色以上のインクを用いてベタ画像を形成する場合に、1回の走査で吐出される単位面積あたりのインク量のことである。

10

【0118】

前記マルチパス方式、FWA方式のいずれにおいても、少ない走査回数でベタ画像を形成するのに十分なインクを記録用紙に付与するため、最大インク打ち込み量は6 ml / m² 以上と大きくなってしまふ。しかし、このような大きなインク打ち込み量となる高速対応の印字でも、上記同様フェザリングや混色にじみの発生のない画像を得ることができる。

【0119】

なお、上記最大インク打ち込み量は、7 ~ 20 ml / m² の範囲であることが好ましく、10 ~ 18 ml / m² の範囲であることがより好ましい。

【0120】

以上のように、本発明のインクジェット記録方法によれば、印字速度が10 ppm以上の高速印字を行うインクジェット記録装置においても、にじみ等の画像不良を発生することなく、十分な画像濃度が得られる印字を行うことができるものである。

20

【0121】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

まず、本発明の実施例、比較例に使用される記録用紙について説明する。

【0122】

< 記録用紙 1 >

広葉樹クラフトパルプを酸素漂白工程、アルカリ抽出工程、気相二酸化塩素処理工程からなるECF多段漂白法にて漂白処理した。得られたパルプを濾水度450 ml になるよう叩解調整し、上記パルプ100質量部に対して、ベントナイト填料を3質量部、軽質炭酸カルシウム填料を3質量部、アルキルケテンダイマー（AKD）内添サイズ剤を0.1質量部配合して抄紙した。さらに表面サイズ剤として水94質量部、カチオン化澱粉（王子コーンスターチ（株）社製、エースK）1質量部、導電剤である硫酸ナトリウム5質量部からなる塗工液を調製してサイズプレスを行い、カチオン化澱粉が0.2 g / m²、硫酸ナトリウムが2.0 g / m² 塗工された記録用紙を得た。なお、インクジェット記録にのみ使用する場合には導電剤の塗工は必要としない。以下の実施例、比較例についても同様である。

30

【0123】

< 記録用紙 2 >

広葉樹クラフトパルプをキシラナーゼ処理工程、アルカリ抽出工程、過酸化水素処理工程、オゾン処理工程からなるTCF多段漂白法にて漂白処理した。得られたパルプを濾水度450 ml になるように叩解調整し、上記パルプ100質量部に対して、カオリン填料を3質量部、軽質炭酸カルシウム填料を6質量部、アルケニル無水コハク酸（ASA）内添サイズ剤を0.2質量部配合して抄紙した。さらに表面サイズ剤として水85質量部、カチオン変性ポリビニルアルコール（日本合成化学（株）、ゴーセファイマー）5質量部、塩化カルシウム10質量部からなる塗工液を調製してサイズプレスを行い、カチオン性ポリビニルアルコールが0.3 g / m²、及び塩化カルシウムが2.0 g / m² 塗工された記録用紙を得た。

40

50

【0124】

<記録用紙3>

針葉樹機械パルプをハイドロサルファイトで漂白処理し、濾水度が450mlになるように叩解調整し、上記パルプ100質量部に対して、軽質炭酸カルシウム填料を8質量部、アルケニル無水コハク酸（ASA）内添サイズ剤を0.02質量部配合して抄紙した。さらに表面サイズ剤として水88質量部、アニオン性ポリビニルアルコール（クラレ（株）社製、ボパール117）2質量部、アニオン性高分子（ポリビニル硫酸カリウム）10質量部からなる塗工液を調製してサイズプレスを行い、アニオン性ポリビニルアルコールが 0.1 g/m^2 、及びアニオン性高分子が 2.0 g/m^2 塗工された記録用紙を得た。

【0125】

<記録用紙4>

広葉樹クラフトパルプを記録用紙2と同様にECF漂白を行い、叩解調整を行った後、上記パルプ100質量部に対して、軽質炭酸カルシウム填料を3質量部、サポナイト填料を3質量部、中性ロジンサイズ剤を2質量部配合して抄紙した。さらに表面サイズ剤として水80質量部、ポリエチレングリコール（PEG）5質量部、ジシアン系耐水化剤（日華化学（株）社製、ネオフィックスFY）5質量部、酢酸マグネシウム10質量部からなる塗工液を調製してサイズプレスを行い、ポリエチレングリコール 2.0 g/m^2 、ジシアン系耐水化剤 0.05 g/m^2 及び酢酸マグネシウムが 2.5 g/m^2 塗工された記録用紙を得た。

【0126】

<記録用紙5>

広葉樹クラフトパルプを酸素処理工程、アルカリ抽出工程、過酸化水素処理工程、オゾン処理工程からなるTCF漂白を行い、叩解調整した後、上記パルプ100質量部に対して、軽質炭酸カルシウム填料を8質量部、アルキルケテンダイマー（AKD）内添サイズ剤を0.1質量部配合して抄紙した。さらに表面サイズ剤として水94質量部、澱粉1質量部、硝酸カルシウム5質量部からなる塗工液を調製してサイズプレスを行い、澱粉が 0.2 g/m^2 、及び硝酸カルシウムが 2.0 g/m^2 塗工された記録用紙を得た。

【0127】

<記録用紙6>

広葉樹クラフトパルプにTCF漂白を行い、叩解調整した後、上記パルプ100質量部に対して、軽質炭酸カルシウム填料を5質量部、ベントナイト填料を3質量部、アルキルケテンダイマー（AKD）内添サイズ剤を0.05質量部配合して抄紙した。さらに表面サイズ剤として水80質量部、澱粉5質量部、ポリカチオン系耐水化剤（日華化学（株）、ネオフィックスIJ-450）10質量部、塩化マグネシウム5質量部からなる塗工液を調製してサイズプレスを行い、澱粉が 0.2 g/m^2 、ポリカチオン系耐水化剤が 2.0 g/m^2 及び塩化マグネシウムが 1.0 g/m^2 塗工された記録用紙を得た。

【0128】

<記録用紙7>

針葉樹機械パルプをハイドロサルファイトで漂白処理を行い、叩解調整した後、上記パルプ100質量部に対して、カオリン填料を3質量部、サポナイト填料を5質量部、アルケニル無水コハク酸（ASA）内添サイズ剤を0.1質量部配合して抄紙した。さらに、表面サイズ剤として水94質量部、澱粉1質量部、カチオン高分子（4級アンモニウムクロライド）5質量部からなる塗工液を調製してサイズプレスを行い、澱粉が 0.5 g/m^2 、カチオン高分子が 0.5 g/m^2 塗工された記録用紙を得た。

【0129】

次に、本発明の実施例、比較例に使用するインクについて説明する。

<インク1>

本インクでは、スチレン/メタクリル酸共重合体のNa塩（モノマー比：50/50、質量平均分子量：7000）の水溶性高分子を顔料分散させるための分散剤として使用する。

10

20

30

40

50

上記水溶性高分子の水溶液（固形分 10 質量％）45 質量部とイオン交換水 210 質量部とを混合攪拌しながら、カーボンブラック BPL（キャボット社製）45 質量部を加え 30 分間攪拌した。その後、マイクロフルイダイザーで 10000 psi / 30 path 分散した。分散後、1 N の NaOH 水溶液で pH 9 に調整した。さらに、遠心分離装置で遠心分離（8000 rpm、15 分）を実施した後、2 μm メンブランフィルターを通過させた。得られた分散液を純水で希釈して固形分 10 質量％の顔料分散液を得た。

【0130】

- ・エチレングリコール 12 質量部
- ・エタノール 4 質量部
- ・尿素 5 質量部
- ・ラウリル硫酸エステルナトリウム塩 0.1 質量部

10

上記組成の混合物に脱イオン水を加え合計 50 質量部とし、30 分間攪拌した。この後、前記顔料分散液 50 質量部を添加し、さらに攪拌を 30 分間続けた。これを 2 μm のメンブランフィルターを通過させてインク 1 を作製した。このインクの表面張力は 35 mN / m、粘度は 2.6 mPa · s であった。また、貯蔵弾性率は 24 において 1.0×10^{-3} Pa、インク 1 中の粒径 500 nm 以上の粗粒個数は 11.2×10^4 個であった。

【0131】

<インク 2>

Cabot 300（キャボット社製）を遠心分離処理（8000 rpm、40 分）して、顔料分散液（顔料濃度 14.4 質量％）を得た。

20

【0132】

- ・上記顔料分散液 35 質量部
- ・ジエチレングリコール 18 質量部
- ・尿素 5 質量部
- ・エチレンジアミン 4 酢酸ナトリウム 1 質量部

上記組成の混合物に脱イオン水を加え全量を 100 質量部とし、1 N の水酸化リチウム水溶液を pH が 8.0 となるまで滴下した。その後 30 分間攪拌し、2 μm のメンブランフィルターを通過させインク 2 を作製した。このインクの表面張力 33 mN / m、粘度は 2.1 mPa · s であった。また、貯蔵弾性率は 24 において 5.0×10^{-3} Pa、インク 2 中の粒径 500 nm 以上の粗粒個数は 18.6×10^4 個であった。

30

【0133】

<インク 3>

Cabot 300（キャボット社製）を遠心分離処理（8000 rpm、40 分）して、顔料分散液（顔料濃度 14.4 質量％）を得た。

【0134】

- ・上記顔料分散液 35 質量部
- ・ジエチレングリコール 20 質量部
- ・ポリオキシエチレン（4）2 - エチルヘキシルエーテル（EH4 / 青木油脂工業社製）0.25 質量部
- ・尿素 6 質量部
- ・イソプロピルアルコール 2 質量部

40

上記組成の混合物に脱イオン水を加え全量を 100 質量部とし、30 分間攪拌した。この後、2 μm のメンブランフィルターを通過させた。このインク物性は、表面張力が 31 mN / m、粘度が 2.2 mPa · s であった。また、貯蔵弾性率は 24 において 6.0×10^{-4} Pa、インク 3 中の粒径 500 nm 以上の粗粒個数は 24.6×10^4 個であった。

【0135】

<インク 4>

- ・顔料（C. I. Pigment Blue 15 : 3）4 質量部
- ・スチレン - アクリル酸 - アクリル酸カリウム共重合体 1.5 質量部

50

- ・ジグリセリンエチレンオキサイド付加物 5 質量部
- ・スルホラン 5 質量部
- ・界面活性剤（ノニオン E - 2 1 5 : 日本油脂社製） 0 . 0 3 質量部
- ・ポリビニル硫酸カリウム 0 . 5 質量部

上記組成の混合物に脱イオン水を加え全量を 1 0 0 質量部とし、3 0 分間攪拌した。この後、2 μ m のメンブランフィルターを通過させた。このインク物性は、表面張力が 3 0 m N / m、粘度が 2 . 8 m P a \cdot s であった。また、貯蔵弾性率は 2 4 において $2 . 5 \times 1 0^{-3}$ P a、インク 4 中の粒径 5 0 0 n m 以上の粗粒個数は $0 . 0 8 \times 1 0^4$ 個であった。

【 0 1 3 6 】

10

< インク 5 >

- ・顔料（C . I . P i g m e n t R e d 1 2 2 ） 4 質量部
- ・スチレン - マレイン酸 - マレイン酸ナトリウム共重合体 1 . 5 質量部
- ・ジエチレングリコール 1 0 質量部
- ・プロピレングリコール 5 質量部
- ・チオジエタノール 5 質量部
- ・界面活性剤（サーフィノール 4 8 5 : 日信化学社製） 0 . 0 3 質量部

上記組成の混合物に脱イオン水を加え全量を 1 0 0 質量部とし、3 0 分間攪拌した。この後、2 μ m のメンブランフィルターを通過させた。このインク物性は、表面張力が 2 8 m N / m、粘度が 2 . 8 m P a \cdot s であった。また、貯蔵弾性率は 2 4 において $1 . 0 \times 1 0^{-2}$ P a、インク 5 中の粒径 5 0 0 n m 以上の粗粒個数は $0 . 0 3 \times 1 0^4$ 個であった。

20

【 0 1 3 7 】

< インク 6 >

- ・表面処理顔料（C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 7 ） 4 質量部
- ・スチレン - スチレンスルホン酸 - スチレンスルホン酸ナトリウム共重合体 1 . 5 質量部

- ・グリセリン 1 5 質量部
- ・トリエチレングリコールモノブチルエーテル 5 質量部
- ・界面活性剤（サーフィノール T G : 日信化学社製） 0 . 0 3 質量部

30

上記組成の混合物に脱イオン水を加え全量を 1 0 0 質量部とし、3 0 分間攪拌した。この後、2 μ m のメンブランフィルターを通過させた。このインク物性は、表面張力が 2 9 m N / m、粘度が 2 . 9 m P a \cdot s であった。また、貯蔵弾性率は 2 4 において $1 . 0 \times 1 0^{-2}$ P a、インク 6 中の粒径 5 0 0 n m 以上の粗粒個数は $0 . 0 3 \times 1 0^4$ 個であった。

前記記録用紙及び上記インクの特性をまとめて表 1 に示す。

【 0 1 3 8 】

（実施例 1）

記録用紙 2 とインク 2 及び 6 との組合せで、熱インクジェット記録装置にて印字を行い各種評価を行った。印字は、2 3 、5 5 % R H の環境において、インクジェット記録装置として 4 個の記録ヘッドを備えたマルチパス印字の評価用ベンチを使用して行った。また、ノズルピッチは 8 0 0 d p i、2 5 6 ノズル、ドロップ量約 1 5 p l、最大インク打ち込み量約 1 5 m l / m²、印字モードは片側一括印字にて、ヘッドスキンスピード約 4 5 c m / 秒として実施した。

40

以下、各種評価について説明する。

【 0 1 3 9 】

- インク物性の測定 -

表面張力はウイヘルミー型表面張力計を用いて 2 3 、5 5 % R H の環境下にて測定した。粘度は回転型粘度計レオマット 1 1 5（C o n t r a v e s 社製）を用い、被測定インクを測定容器に入れ、所定の方法で装置に装着して測定した。測定温度は 2 3 、せん

50

断速度は 1400 s^{-1} とした。

【0140】

- 画像光学濃度 -

印字一日後のソリッドパッチ部を、エックスライト369（エックスライト社製）を用いて測定した。

【0141】

- 混色にじみ（ICB）評価 -

黒インク及びカラーインクを $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 角のパッチとしてそれぞれ接するように印字した。評価は接した印字物の混色を10人の被検者により以下の基準で官能評価した。

：全く混色していない

：混色が発生しているが気にならない。

×：混色が発生し気になり許容できない

【0142】

- フェザリング評価 -

フォントサイズ8ポイントの文字を黒インク及びカラーインクにより印字した。印字品質については以下の基準により目視試験を行った。

：漢字、ひらがな全てに滲みが全く観察されない。

：漢字、ひらがなの極一部に滲みが観察される。

×：漢字、ひらがなに滲みが観察され実用には適さない。

【0143】

- インク乾燥時間評価 -

インク乾燥時間評価は、印字直後から画像部に用紙を押付けて転写を観察することにより行った。用紙への転写が無くなるまでの時間を計測した。画像部はソリッドパッチ部を用い、以下の基準により評価を行った。

：2秒以下

：2～5秒

：5～10秒

×：10秒以上

【0144】

- 耐水性評価 -

カラーインクにより $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 角に印字されたパッチ濃度をマクベス濃度計で測定する。印字終了から24時間放置後、水に3分間画像を浸漬後、それを取り出し、乾燥させた後、再度濃度を測定し、印字画像の濃度残存率を求め、以下の基準により耐水性の評価を行った。

：濃度残存率90%以上

：濃度残存率80%以上90%未満

×：濃度残存率80%未満

【0145】

（実施例2～6及び比較例1～3）

表1に示すインクと記録用紙との各組み合わせについて、実施例1と同様の評価を行った。

各実施例、比較例の結果を、まとめて表2に示す。

【0146】

【表1】

10

20

30

40

	記録用紙					インク		
	No.	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) / 表面抵抗値 (Ω/\square)	ステキヒトサイズ 度 (s)	平滑度 (s)	地合指数	No.	表面張力 (mN/m)	
実施例 1	2	$1.2 \times 10^9 /$ 2.0×10^{10}	25	60	25	2	33	15
						6	29	10
実施例 2	5	$1.0 \times 10^{10} /$ 1.0×10^{11}	15	50	20	2	33	12
						4	30	15
実施例 3	7	$9.3 \times 10^{10} /$ 5.0×10^{11}	20	70	30	2	33	15
						4	30	12
実施例 4	6	$2.5 \times 10^9 /$ 2.3×10^{11}	50	50	25	2	33	25
						4	30	23
実施例 5	4	$1.5 \times 10^{10} /$ 1.7×10^{11}	30	50	20	1	35	5
						5	28	6
実施例 6	6	$2.5 \times 10^9 /$ 2.3×10^{11}	30	50	25	3	31	9
						4	30	8
比較例 1	1	$3.0 \times 10^{11} /$ 5.0×10^{11}	10	50	25	1	35	2
						5	28	1.3
比較例 2	1	$3.0 \times 10^{11} /$ 5.0×10^{11}	10	50	25	2	33	3
						4	30	2.3
比較例 3	3	$2.0 \times 10^{10} /$ 5.0×10^{10}	150	230	20	2	33	1
						4	30	1

10

【 0 1 4 7 】

【 表 2 】

20

	記録用紙	インク	画質評価結果				
	No.	No.	光学濃度	色間にじみ	フィザリング	乾燥性	耐水性
実施例 1	2	2	1.41	○	○	○	○
		6	1.20				
実施例 2	5	2	1.40	○	◎	◎	○
		4	1.30				
実施例 3	7	2	1.43	○	◎	○	○
		4	1.25				
実施例 4	6	2	1.51	○	◎	○	○
		4	1.37				
実施例 5	4	1	1.38	○	○	○	○
		5	1.19				
実施例 6	6	3	1.42	○	○	○	○
		4	1.20				
比較例 1	1	1	1.17	△	×	◎	△
		5	0.89				
比較例 2	1	2	1.20	△	×	◎	△
		4	0.94				
比較例 3	3	2	1.16	×	×	×	×
		4	0.87				

30

【 0 1 4 8 】

40

(実施例 7)

実施例 1 で用いた記録用紙とインクとの組み合わせで、熱インクジェット記録装置にて印字を行い各種評価を行った。印字は、23%RH、55%RHの環境において、インクジェット記録装置として6個の記録ヘッドを備えたFWA印字の評価用ベンチを使用して行った。また、ノズルピッチは800dpi、960ノズル、ドロップ量約10pl、最大インク打ち込み量約10ml/m²、記録用紙搬送速度を約38cm/秒として実施した。実施例 1 と同様にして各種評価を行った。結果を表 3 に示す。

【 0 1 4 9 】

(実施例 8 ~ 12、比較例 4 ~ 6)

表 1 に示す実施例 2 ~ 6、比較例 1 ~ 3 のインクと記録用紙との各組み合わせについて、

50

実施例 7 と同様の評価を行った。

各実施例、比較例の結果を、まとめて表 3 に示す。

【 0 1 5 0 】

【 表 3 】

	記録用紙	インク	画質評価結果				
	No.	No.	光学濃度	色間にじみ	フェザリング	乾燥性	耐水性
実施例 7	2	2	1.40	○	○	◎	○
		6	1.12				
実施例 8	5	2	1.35	○	◎	◎	○
		4	1.20				
実施例 9	7	2	1.40	○	○	◎	○
		4	1.25				
実施例 10	6	2	1.45	○	◎	◎	○
		4	1.35				
実施例 11	4	1	1.35	○	◎	◎	○
		5	1.15				
実施例 12	6	3	1.35	○	○	◎	○
		4	1.35				
比較例 4	1	1	1.14	△	×	◎	△
		5	0.85				
比較例 5	1	2	1.15	△	×	◎	△
		4	0.90				
比較例 6	3	2	1.12	×	×	×	×
		4	0.85				

10

20

30

【 0 1 5 1 】

表 2、3 に示すように、実施例の本発明のインクジェット記録方法により記録を行った場合には、画質が良好であるだけでなく、乾燥性、耐水性に関しても実用上問題は発生しなかった。

一方、比較例のインクジェット記録方法では、画質及び／または乾燥性、耐水性に何らかの問題が発生した。

【 0 1 5 2 】

【 発明の効果 】

本発明によれば、インクジェット記録方式を用いて A 4 サイズで 10 ppm 以上という高速印字を行った場合にも、いわゆる普通紙に印刷したときには、フェザリングが少なく、インクの吸収性にすぐれ、かつ得られた画像の耐水性に優れるインクジェット記録方法を提供することができる。また、本発明によれば、印字画像における色間にじみが少なく、さらに光学濃度が高く、発色性に優れ、かつインクの記録用紙に対する浸透が速いインクジェット記録方法を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 細井 清

神奈川県海老名市本郷 2 2 7 4 番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 荻野 孝

神奈川県海老名市本郷 2 2 7 4 番地 富士ゼロックス株式会社内

F ターム(参考) 2C056 EA13 FC02 FC06

2H086 BA03 BA21 BA55 BA60

4J039 AE07 BA17 BA29 BC06 BC12 BC20 BC34 BC35 BC36 BC54

BE01 BE12 BE22 BE28 CA06 EA38 EA47 EA48 GA24