(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3780162号
(P3780162)
(45)発行日　平成18年5月31日(2006.5.31)　(24)登録日　平成18年3月10日(2006.3.10)

| (51)Int.Cl. | | | F I | | |
|---|---|---|---|---|---|
| B41M | 5/00 | (2006.01) | B41M | 5/00 | A |
| B41J | 2/01 | (2006.01) | B41M | 5/00 | E |
| B41J | 2/21 | (2006.01) | B41J | 3/04 | 101Y |
| C09D | 11/00 | (2006.01) | B41J | 3/04 | 101A |
| | | | C09D | 11/00 | |

請求項の数 8　(全 50 頁)

(21)出願番号　特願2000-344180(P2000-344180)
(22)出願日　平成12年11月10日(2000.11.10)
(65)公開番号　特開2001-199151(P2001-199151A)
(43)公開日　平成13年7月24日(2001.7.24)
審査請求日　平成14年10月10日(2002.10.10)
(31)優先権主張番号　特願平11-323408
(32)優先日　平成11年11月12日(1999.11.12)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平11-323412
(32)優先日　平成11年11月12日(1999.11.12)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平11-323418
(32)優先日　平成11年11月12日(1999.11.12)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】液体組成物、インクセット、被記録媒体への着色部の形成方法及びインクジェット記録装置

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
アニオン性基を有する色材、又はアニオン性基を有する化合物によって表面を処理された色材を含み、インクジェット方式により被記録媒体に付与されるアニオン性の水性インクと共に被記録媒体に付与され、該被記録媒体上に着色部を形成するのに用いられる液体組成物であって、カチオン性に表面が帯電している微粒子が分散状態で含まれており、且つ下記（１）～（３）の条件を満たすことを特徴とする水性の液体組成物。
（１）微粒子の平均粒子直径が０．０２～０．４５μｍの範囲である。
（２）ゼータ電位が＋１２～＋８２ｍＶである。
（３）水中での一次解離定数ｐＫａが５以下である酸を含み、ｐＨが３．１～５．２に調整されている。
【請求項２】
微粒子がアルミナ水和物である請求項１に記載の液体組成物。
【請求項３】
前記液体組成物がインクジェット記録用である請求項１又は２に記載の液体組成物。
【請求項４】
色材を含み、インクジェット方式により被記録媒体に付与される水性インクと表面がカチオン性に帯電している微粒子を分散状態で含む水性の液体組成物とを組み合わせたインクセットであって、
該水性インクが下記ｉ）～iii）の何れかを含有し、

ｉ）アニオン性基を有する水溶性染料、
ii）顔料と該顔料の分散剤であるアニオン性化合物、
iii）顔料表面にアニオン性基が直接若しくは他の原子団を介して結合されている顔料、
且つ、該液体組成物が下記iv）～vi）の条件を満たすことを特徴とするインクセット。
iv）微粒子の平均粒子直径が０．０２～０．４５μｍの範囲である液体組成物、ｖ）ゼータ電位が＋１２～＋８２ｍＶの範囲にある液体組成物、
vi）水中での一次解離定数ｐＫａが５以下である酸を含み、ｐＨが３．１～５．２に調整されている液体組成物。
【請求項５】
液体組成物中の微粒子がアルミナ水和物である請求項４に記載のインクセット。
【請求項６】
（ｉ）色材を含む水性インクをインクジェット方式により被記録媒体に付与させる過程、及び、（ii）表面が帯電している微粒子が分散状態で含まれている液体組成物を被記録媒体に付与させる過程を有する被記録媒体に着色部を形成する方法であって、該水性インクと液体組成物が請求項４又は５に記載のインクセットを構成する水性インクと液体組成物であって、上記被記録媒体上において、上記水性インクと液体組成物とが互いに液体状態で接するようにして付与されることを特徴とする被記録媒体への着色部の形成方法。
【請求項７】
過程（ｉ）における水性インクの被記録媒体への付与及び過程（ii）における液体組成物の被記録媒体への付与の少なくとも一方を、記録信号に応じてオリフィスから吐出させる方式のインクジェット記録方法によって行なう請求項６に記載の被記録媒体への着色部の形成方法。
【請求項８】
色材を含む水性インクを収容したインク収容部と、該インクを吐出させるためのインクジェットヘッドと、表面が帯電している微粒子が分散状態で含まれている液体組成物を収容した液体組成物収容部と、該液体組成物を吐出させるためのインクジェットヘッドを備えており、該水性インクと液体組成物が請求項４又は５に記載のインクセットを構成する水性インクと液体組成物であることを特徴とするインクジェット記録装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、カラー画像の形成において発色性と色の均一性に優れた画像を得る技術に関し、とりわけ、インクジェット記録方式を利用した画像形成に最適に使用できる液体組成物及びこれを用いたインクセット、被記録媒体への着色部の形成方法及びインクジェット記録装置に関する。
【０００２】
【従来の技術】
インクジェット記録方法は、インクを飛翔させ、紙等の被記録媒体にインクを付着させて記録を行うものである。例えば、特公昭６１－５９９１１号公報、特公昭６１－５９９１２号公報及び特公昭６１－５９９１４号公報において開示されている、吐出エネルギー供給手段として電気変換体を用い、熱エネルギーをインクに与えて気泡を発生させることにより液滴を吐出させる方式のインクジェット記録方法によれば、記録ヘッドの高密度マルチオリフィス化を容易に実現することができ、高解像度及び高品位の画像を高速で記録することができる。
【０００３】
ところで、従来のインクジェット記録方法に用いられるインクは、水を主成分とし、これにノズル内でのインクの乾燥防止、ノズルの目詰まり防止等の目的でグリコール等の水溶性高沸点溶剤を含有しているものが一般的である。そのためこのようなインクを用いて被記録媒体に記録を行った場合には、十分な定着性が得られなかったり、被記録媒体としての記録紙表面における填料やサイズ剤の不均一な分布によると推定される不均一画像の発

生、等の問題を生じる場合がある。一方、近年は、インクジェット記録物に対しても、銀塩写真と同レベルの高い画質を求める要求が強くなっており、インクジェット記録画像の画像濃度を高めること、色再現領域を広げること、更には、記録物の色の均一性を向上させることに対する技術的な要求が非常に高くなっている。

【０００４】

このような状況のもとで、インクジェット記録方法の安定化、そしてインクジェット記録方法による記録物の品質向上を図るために、これまでにも種々の提案がなされてきている。被記録媒体に関する提案のうちの一つとして、被記録媒体の基紙表面に、充填材やサイズ剤を塗工する方法が提案されている。例えば、充填材として色材を吸着する多孔質微粒子を基紙に塗工し、この多孔質微粒子よってインク受容層を形成する技術が開示されている。これらの技術を用いた被記録媒体として、インクジェット用コート紙等が販売されている。

【０００５】

このような状況のもとで、インクジェット記録方法の安定化、そしてインクジェット記録方法による記録物の品質向上を図るために、これまでにも種々の提案がなされてきている。以下に、その代表的なものの幾つかをまとめる。

（１）インクに揮発性溶剤、浸透溶剤を内添する方法；

被記録媒体への定着性を早める手段として特開昭５５－６５２６９号公報に、インク中に界面活性剤等の浸透性を高める化合物を添加する方法が開示されている。又、特開昭５５－６６９７６号公報には、揮発性溶剤を主体としたインクを用いることが開示されている。

（２）インクと、該インクと反応する液体組成物とを被記録媒体上で混合する方法；

画像濃度の向上、耐水性の向上、更にはブリーディングの抑制を目的として、記録画像を記録するためのインクの噴射に先立ち、或いは噴射後に、被記録媒体上に画像を良好にせしめる液体組成物を付与する方法が提案されている。

【０００６】

例えば、特開昭６３－６０７８３号公報には、塩基性ポリマーを含有する液体組成物を付着させた後、アニオン染料を含有したインクによって記録する方法が開示されており、特開昭６３－２２６８１号公報には、反応性化学種を含む第１の液体組成物と該反応性化学種と反応を起こす化合物を含む液体組成物を被記録媒体上で混合する記録方法が開示されており、更に、特開昭６３－２９９９７１号公報には、１分子あたり２個以上のカチオン性基を有する有機化合物を含有する液体組成物を被記録媒体上に付与した後、アニオン染料を含有するインクで記録する方法が開示されている。又、特開昭６４－９２７９号公報には、コハク酸等を含有した酸性液体組成物を被記録媒体上に付与した後、アニオン染料を含有したインクで記録する方法が開示されている。

【０００７】

又、更に、特開昭６４－６３１８５号公報には、染料を不溶化させる液体組成物をインクの記録に先立って付与するという方法が開示されている。更に、特開平８－２２４９５５号公報には、分子量分布領域の異なるカチオン性物質を含む液体組成物をアニオン性化合物を含むインクと共に用いる方法が開示され、又、特開平８－７２３９３号公報には、カチオン性物質と微粉砕セルロースを含む液体組成物をインクと共に用いる方法が開示されており、何れも画像濃度が高く、印字品位、耐水性が良好で、色再現性、ブリーディングにおいても良好な画像が得られることが記載されている。又、特開昭５５－１５０３９６号公報には、被記録媒体上に染料インクで記録した後に染料とレーキを形成する耐水化剤を付与する方法が開示され、記録画像の耐水性を付与することが提案されている。

【０００８】

（３）インクと、微粒子含有液体組成物とを被記録媒体上で混合する方法；

特開平４－２５９５９０号公報に、無機物質からなる無色の微粒子を含有する無色液体を被記録媒体上に付与した後、非水系記録液を付着させる方法が開示され、特開平６－９２０１０号公報には、微粒子を含む溶液、又は、微粒子及びバインダーポリマーを含む溶液

を被記録媒体上に付与した後、顔料、水溶性樹脂、水溶性溶剤及び水を含むインクを付着させる方法が開示されており、何れも、紙種によらず印字品位や発色性の良好な画像が得られることが記載されている。

【０００９】

（背景技術）

本発明者らは上記したような各種のインクジェット記録技術について検討を重ねた結果、各々の技術課題に対しては優れた効果を確認できるものの、それと引き換えに、他のインクジェット記録特性が低下してしまう場合があることを見出した。例えば、上記した被記録媒体の基紙表面に充填材やサイズ剤を塗工して得られる被記録媒体（以降コート紙）は、高品質な画像を形成することができる技術として認知されている。

一般に、高彩度の画像を得るためには、色材を凝集させずに単分子状態で被記録媒体表面に残すことが好ましいことは知られており、コート紙の多孔質微粒子には、このような機能がある。しかしながら、与えられたインク中の色材に対して、画像濃度と画像彩度を得るためには、多量の多孔質微粒子で、基紙を覆い隠すような厚いインク受容層の形成が不可欠となり、結果として、基紙の質感が失われてしまうという問題点があった。本発明者らは、このように質感を失う程のインク受容層が必要なのは、色材が多孔質微粒子に、効率的に吸着していないことに起因すると推測した。

【００１０】

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

【００１１】

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

【００１２】

上記（１）の技術を採用することで、インクの被記録媒体への定着性は向上するものの、画像濃度の低下や、普通紙への記録やカラー画像の記録に重要とされる色再現範囲が低下してしまう場合があった。又、上記（２）の技術によれば、インク中の色材を被記録媒体表面に留めることができるため、高い画像濃度の記録物を得ることができる。しかし、色材を被記録媒体の表面で凝集させているためか、色の再現範囲や彩度が低下する場合があった。このように、従来の方法にはいずれも課題が残されているため、近年において求められているより一層の高品位なインクジェット記録物に対しては、新たなインクジェット記録技術の開発が必要であるとの認識を、本発明者らは持つに至った。本発明は、上記した新たな知見に基づき為されたものである。

【発明が解決しようとする課題】

【００１３】

従って、本発明の目的は、より高品質なインクジェット記録物を得るために用いられる液体組成物を提供することにある。

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

又、本発明の他の目的は、色再現範囲が広く、色の均一性にも優れ、ベタ部のスジムラの

発生が良好な状態に抑制された耐擦過性にも優れたインクジェット記録物を形成することのできる液体組成物、該液体組成物を組み合わせたインクセット、インクジェット記録装置を提供することにある。
更に、本発明の他の目的は、保存安定性や、記録ヘッドからの吐出安定性にも優れるインクジェット記録特性に優れる液体組成物を提供することにある。

【００１４】

【課題を解決するための手段】

本発明の一実施態様によれば、アニオン性基を有する色材、又はアニオン性基を有する化合物によって表面を処理された色材を含み、インクジェット方式により被記録媒体に付与されるアニオン性の水性インクと共に被記録媒体に付与され、該被記録媒体上に着色部を形成するのに用いられる液体組成物であって、カチオン性に表面が帯電している微粒子が分散状態で含まれており、且つ下記（１）～（３）の条件を満たすことを特徴とする水性の液体組成物が提供される。
（１）微粒子の平均粒子直径が０．０２～０．４５μｍの範囲である。
（２）ゼータ電位が＋１２～＋８２ｍＶである。
（３）水中での一次解離定数ｐＫａが５以下である酸を含み、ｐＨが３．１～５．２に調整されている。

又、本発明の他の実施態様によれば、色材を含み、インクジェット方式により被記録媒体に付与される水性インクと表面がカチオン性に帯電している微粒子を分散状態で含む水性の液体組成物とを組み合わせたインクセットであって、該水性インクが下記ｉ）～iii）の何れかを含有し、
ｉ）アニオン性基を有する水溶性染料、
ii）顔料と該顔料の分散剤であるアニオン性化合物、
iii）顔料表面にアニオン性基が直接若しくは他の原子団を介して結合されている顔料、
且つ、該液体組成物が下記iv）～vi）の条件を満たすことを特徴とするインクセットが提供される。
iv）微粒子の平均粒子直径が０．０２～０．４５μｍの範囲である液体組成物、ｖ）ゼータ電位が＋１２～＋８２ｍＶの範囲にある液体組成物、
vi）水中での一次解離定数ｐＫａが５以下である酸を含み、ｐＨが３．１～５．２に調整されている液体組成物。

【００１５】

又、本発明の他の実施態様によれば、（ｉ）色材を含む水性インクをインクジェット方式により被記録媒体に付与させる過程、及び、（ii）表面が帯電している微粒子が分散状態で含まれている液体組成物を被記録媒体に付与させる過程を有する被記録媒体に着色部を形成する方法であって、該水性インクと液体組成物が上記に記載のインクセットを構成する水性インクと液体組成物であって、上記被記録媒体上において、上記水性インクと液体組成物とが互いに液体状態で接するようにして付与される被記録媒体への着色部の形成方法が提供される。

好ましい被記録媒体への着色部の形成方法の形態としては、上記において、
１）少なくとも過程（ii）が行われた後に、過程（ｉ）が行われる被記録媒体への着色部の形成方法
２）少なくとも過程（ｉ）が行われた後に、過程（ii）が行われる被記録媒体への着色部の形成方法
３）過程（ｉ）が行われた後に、過程（ii）が行われ、その後に再び過程（ｉ）が行われる被記録媒体への着色部の形成方法が挙げられる。

【００１６】

又、本発明の他の実施態様によれば、色材を含む水性インクを収容したインク収容部と、該インクを吐出させるためのインクジェットヘッドと、表面が帯電している微粒子が分散状態で含まれている液体組成物を収容した液体組成物収容部と、該液体組成物を吐出させるためのインクジェットヘッドを備えており、該水性インクと液体組成物が上記に記載の

インクセットを構成する水性インクと液体組成物であるインクジェット記録装置が提供される。

【００１９】

【発明の実施の形態】

次に、好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

被記録媒体への着色部の形成方法の好ましい実施態様としては、（ｉ）色材を含むアニオン性の水性インクを被記録媒体に付与させる過程、及び、（ii）該水性インクとは逆の極性に表面が帯電している微粒子が分散状態で含まれている液体組成物を被記録媒体に付与させる過程を有し、且つ、上記被記録媒体の表面において、上記水性インクと液体組成物とが互いに液－液状態で接するようにして付与されるように構成することが挙げられる。かかる実施態様を採用することによって、広い色再現領域を有し、色の均一性にも優れ、更にベタ部のスジムラが少なく、良好な耐擦過性をも備えたインクジェット記録物が安定して得られる。

【００２０】

更に、上記目的を達成することのできる本発明のインクセットの一実施態様としては、色材を含むアニオン性の水性インクと、該水性インクとは逆極性に表面が帯電している微粒子が分散状態で含まれている水性の液体組成物とを組み合わせたものが挙げられる。このような実施態様のインクセットを用いれば、広い色再現領域を有し、色の均一性にも優れ、更にベタ部のスジムラが少なく良好な耐擦過性をも備えたインクジェット記録物が安定して得られる。又、記録に用いる水性インクや液体組成物自体は、上記したように、その構成が極めてシンプルであるため、水性インク及び液体組成物は、何れもその保存性に優れ、その結果として、高品質なインクジェット記録物が得られる画像形成を安定して行なうことができるという効果も得られる。

【００２１】

本発明によって上記したような優れた効果が奏される理由は明らかでないが、本発明者らは、以下の理由によるものと考えている。

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

【００２２】

以下に、本発明にかかる記録画像について、図１３を用いて説明する。

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

【００２３】

図１３は、本発明にかかる記録画像の着色部Ｉが、主画像部ＩＭとその周辺部ＩＳとから成り立っている状態を模式的に示した図である。図１３において、１３０１は被記録媒体、１３０２は被記録媒体の繊維間に生じる空隙を示す。又、１３０３は、色材１３０５が化学的もしくは物理的に吸着もしくは結合する微粒子を模式的に示したものである。　図１３に示したように、本発明のインクジェット記録画像では、主画像部ＩＭは、色材１３０５が、単分子或いは単分子に近い状態（以降、「単分子状態」と略す）で均一に表面に吸着した微粒子１３０３と、色材の単分子状態を保持した微粒子の凝集物１３０７とで構成されている。微粒子１３０３が被記録媒体繊維表面と物理的又は化学的に吸着する場合、主画像部ＩＭ内の被記録媒体近傍は、微粒子同士の凝集物１３０９で構成されている。主画像部ＩＭは、被記録媒体繊維に微粒子１３０３が物理的又は化学的に吸着させる過程と、色材１３０５と微粒子１３０３とが液－液状態で吸着させる過程によって形成された

ものである。そのため、色材自体の発色特性が損なわれることが少なく、普通紙等のインクの沈み込み易い記録媒体においても、画像濃度や彩度が高く、コート紙並みの色再現範囲の広い画像の形成が可能となる。

【００２４】

一方、微粒子表面１３０３に吸着されず、インク中に残った色材１３０５は、被記録媒体１３０１に対して横方向にも深さ方向にも浸透するため、周辺部ＩＳにインクの微少な滲みを形成する。このように記録媒体１３０１の表面近傍に色材が残り、且つ周辺部にインクの微少な滲みを形成させるために、シャドウ部やベタ部等のインク付与量が多い画像領域においても、白モヤや色ムラが少なく色の均一性に優れる。

【００２５】

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

【００２６】

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

【００２７】

次いで、インク１４１３が、液滴として被記録媒体１４０３に付与される（図１４（２））。その結果、先ずインク１４１３と液溜り１４０７の界面において色材１４０４は、微粒子１４０９に化学的に吸着する。この反応は、液同士の反応（液－液反応）であるため、色材１４０４は単分子状態で、微粒子１４０９の表面に均一に吸着すると考えられる（図１４（３）－２）。即ち、微粒子表面近傍では、色材同士は凝集を起こさないか、或いは凝集しても僅かであると推測される。その結果、反応部１４０１の表層部に単分子状態で色材１４０４が吸着された微粒子が多数形成され、発色に最も影響を与える表面層に色材を単分子状態で残存させることができるため、高画像濃度であって且つ彩度の高い記録画像を形成する。尚「液－液反応」とは、反応物質が液体であるものだけでなく、反応物質を含有する溶液や分散液内で起こる反応を包含しているものである。

【００２８】

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

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

分に進行し、より均一で、画像濃度で彩度の高い画像が形成される。

【００２９】

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

【００３０】

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

【００３１】

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

尚、これまで、液体組成物、及びインクの順で、被記録媒体に付与した場合で説明してきたが、インクと液体組成物との液－液の混合が達成されるのであれば、液体組成物とインクとの被記録媒体への付与順はこれに何ら限られるものでなく、インク、液体組成物の順であってもよい。

【００３２】

更に、図１４（２）にも示した通り、被記録媒体に付与した液体組成物中の微粒子の少なくとも一部は、液媒体の被記録媒体内部への浸透に伴って、被記録媒体内部に浸透していると考えられる。他方、図１４（４）に示したようにインク中の色材も、その全てが被記録媒体上の微粒子に吸着もしくは結合される訳ではなく、インクの液媒体の浸透に伴って、被記録媒体内部に浸透していく。その過程で、図１４（４）に明示したように、色材が、先に浸透している微粒子に、単分子状態で吸着もしくは結合していることを想定し得ることである。このように被記録媒体内部において、色材が単分子状態で吸着もしくは結合している微粒子も、発色性の向上に寄与していることが考えられる。更にこのような液媒体の浸透により、定着性も向上すると考えられる。

【００３３】

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

【００３４】

又、本発明は、微粒子を含む液体組成物とインクとを被記録媒体の表面に付与して画像を形成するという点において、前記した従来技術において（３）に挙げて説明した、インク

に微粒子含有液体組成物を外添する方法と一見類似しているかのように見える。しかし、本発明は、上記したように液体組成物と色材とを積極的に反応させ、液体組成物中の微粒子を色材の凝集（レーキ）を抑える手段として用いているのに対し、上記（３）で説明した従来技術では、微粒子を含む溶液の付与の目的は、被記録媒体の表面状態の改質であり、極性の異なる微粒子とインク中の色材との間で化学的な反応を生じさせるという思想は何ら開示されていない。そして、そのメカニズムの差異に基づくと推測される、これらの記録技術にかかる記録物と、本発明によって得られる記録物との品質の差異は明白なものであった。

【００３５】

本発明の一実施態様の被記録媒体への着色部の形成方法は、（ｉ）色材を含む、アニオン性の水性インクを被記録媒体に付与させる過程と、（ii）該水性インクとは逆の極性に表面が帯電している微粒子が分散状態で含まれている液体組成物を該被記録媒体に付与させる過程とを有する被記録媒体への着色部の形成方法であって、被記録媒体表面において、水性インクと液体組成物とを液体状態で互いに接するように構成することを特徴としている。

【００３６】

以下、本発明を特徴づける水性インク及び液体組成物について詳細に説明する。先ず、本明細書におけるアニオン性のインクの定義について述べる。インクのイオン特性について言うとき、インク自体は荷電されておらず、それ自体では中性であることは当該技術分野においてよく知られていることである。ここでいうアニオン性のインクとは、インク中の成分、例えば、色材がアニオン性基を有する、又は色材の表面をアニオン性基を有する化合物によって処理されたものであって、インク中において、これらの基がアニオン性基として挙動するように調整されているインクを指すものである。又、カチオン性の液体組成物に関してもその意味は上記と同様である。

【００３７】

＜液体組成物＞

以下に、液体組成物について説明する。本発明の液体組成物は、これと共に用いるインクのイオン性と逆極性に表面が帯電していることを特徴とする。従って、インクのイオン性に応じて、カチオン性の液体組成物とされる。

【００３８】

［カチオン性の液体組成物］

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

【００３９】

（ｐＨ及びゼータ電位について）

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

【００４０】

更に、本発明者らが鋭意検討した結果、ゼータ電位が＋５～＋９０ｍＶの範囲にある液体組成物を用いた場合に、被記録媒体上に形成してなる着色部が、特に優れた発色特性を呈

することを見出した。その理由は定かではないが、恐らく、微粒子表面の呈するカチオン性が適度であるために急速なアニオン性化合物の凝集が起こらずに、アニオン性化合物が微粒子表面に薄く均一に吸着するので、色材が巨大なレーキを形成しにくく、その結果、色材本来の発色特性がより良好な状態で発現されるものと考えられる。更に、本発明のカチオン性の液体組成物では、アニオン性化合物を微粒子表面に吸着した後も、微粒子が弱いカチオン性を呈しつつ分散不安定状態となることで、微粒子が凝集しながら被記録媒体中に存在するアニオン性のセルロース繊維等の表面に容易に吸着して、被記録媒体の表面近傍に残り易くなっていると考えられる。

【００４１】

この結果、以下に列挙するような優れた効果が得られるものと考えられる。即ち、インクジェット用コート紙並みの優れた発色特性と、シャドウ部やベタ部等のインク付与量が多い画像領域において、白モヤや色ムラが少なく、色の均一性に優れたものとなる。又、コート紙と比べて極めて効率よく微粒子にアニオン性化合物が吸着し発色するために、カチオン性微粒子の付与量も少なくできるので、とりわけ普通紙に印字した場合には、紙の風合いを損なうことがなく、印字部の耐擦過性にも優れる。より好ましいゼータ電位の範囲としては、例えば、ゼータ電位が＋１０～＋８５ｍＶの範囲にあるカチオン性微粒子を含む液体組成物を使用した場合には、ベタ印字した際にドット間の境界が目立ち難くなり、ヘッドスキャンによるスジムラのより一層の低減を達成することができ、更には、ゼータ電位が＋１５～＋６５ｍＶの範囲にあるカチオン性微粒子を含む液体組成物を使用すると、紙種に因らず、極めて優れた発色性を有する画像を得ることが可能となる。

【００４２】

本発明のカチオン性の液体組成物のｐＨは、液体組成物の保存安定性と、水性インク中に含まれるアニオン性化合物の、カチオン性微粒子表面への吸着性の観点から、２５℃付近で２～７の範囲にあることが好ましい。このｐＨの範囲内においては、アニオン性のインクと混合した際に、アニオン性化合物の安定性を著しく低下させることがないため、アニオン性化合物同士の強い凝集を引き起こすことがなく、記録画像の彩度が下がったり、くすんだ画像となるといったことを有効に防止することができる。又、上記範囲内であるとカチオン性微粒子の分散状態も良好であるので、液体組成物の保存安定性や記録ヘッドからの吐出安定性を良好に維持することができる。更には、インクと混合した際に、インク中のアニオン性物質がカチオン性微粒子表面に十分に吸着されるので、被記録媒体内部への色材の過度の浸透が抑えられ、優れた発色性のインクジェット記録物を得られる。より好ましいｐＨの範囲としては、ｐＨが３～６であり、この範囲では、長期保存による記録ヘッドの腐食を極めて有効に防止できると共に、印字部の耐擦過性もより一層向上する。

【００４３】

（カチオン性微粒子）

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

【００４４】

本発明で好適に用いられるカチオン性微粒子は、具体的には、特に材料種に限定はなく、

無機系微粒子や有機系微粒子、無機有機複合微粒子等が挙げられる。例えば、無機系微粒子としては、カチオン化した、シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、チタニア、ジルコニア、ボリア、シリカボリア、セリア、マグネシア、シリカマグネシア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、ハイドロタルサイト等が挙げられ、有機系微粒子としては、スチレンアクリルやアクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体、ＳＢＲラテックス等の共役ジエン系共重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系共重合体のカチオン性エマルジョンやラテックス、又はメラミンビーズやプラスチックピグメント等のカチオン変性体等が挙げられる。又、無機有機複合微粒子としては、１級２級及び３級アミン塩型の官能基を表面に有する無機微粒子等が挙げられる。そして、本発明の液体組成物においては、これらを一種又は二種以上混合して使用することができる。

【００４５】

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

【００４６】

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

【００４７】

（酸）

先に述べたように、本発明のカチオン性の液体組成物は、酸を含み、ｐＨが２～７に調整されたものであることが好ましいが、この第２の成分である酸は、カチオン性微粒子の表面をイオン化し、表面電位を高めることにより、液中での微粒子の分散安定性を向上させると共に、インク中のアニオン性化合物の吸着性向上や、液体組成物の粘度調整の役割を果たす。本発明に好適に用いられる酸は、使用するカチオン性微粒子と組み合わせて、所望のｐＨやゼータ電位、微粒子分散性等の物性が得られるものであれば特に限定はなく、下記に挙げる無機酸や有機酸等から自由に選択して使用することができる。

【００４８】

具体的には、無機酸としては、例えば、塩酸、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、燐酸、硼酸、及び炭酸等が挙げられ、有機酸としては、例えば、下記に挙げるようなカルボン酸やスルホン酸やアミノ酸等が挙げられる。カルボン酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、フルオロ酢酸、トリメチル酢酸、メトキシ酢酸、メルカプト酢酸、グリコール酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、カブリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、シクロヘキサンカルボン酸、フェニル酢酸、安息香酸、ｏ－トルイル酸、ｍ－トルイル酸、ｐ－トルイル酸、ｏ－クロロ安息香酸、ｍ－クロロ安息香酸、ｐ－クロロ安息香酸、ｏ－ブロモ安息香酸、ｍ－ブロモ安息香酸、ｐ－ブロモ安息香酸、ｏ－ニトロ安息香酸、ｍ－ニトロ安息香酸、ｐ－ニトロ安息香酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、酒石酸、マレイン酸、フマル酸、クエン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、サリチル酸、ｐ－ヒドロキシ安息香酸、アントラニル酸、ｍ－アミノ安息香酸、ｐ－アミノ安息香酸、ｏ－メトキシ安息香酸、ｍ－メトキシ安息香酸、ｐ－メトキシ安息香酸等が挙げられる。又、スルホン酸としては、例えば、ベ

ンゼンスルホン酸、メチルベンゼンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、２，４，６－トリメチルベンゼンスルホン酸、２，４－ジメチルベンゼンスルホン酸、５－スルホサリチル酸、１－スルホナフタレン、２－スルホナフタレン、ヘキサンスルホン酸、オクタンスルホン酸、及びドデカンスルホン酸等が挙げられる。又、アミノ酸としては、グリシン、アラニン、バリン、α－アミノ酪酸、γ－アミノ酪酸、β－アラニン、タウリン、セリン、ε－アミノ－ｎ－カプロン酸、ロイシン、ノルロイシン、及びフェニルアラニン等が挙げられる。

【００４９】

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

【００５０】

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

【００５１】

（他の構成成分）

次に、カチオン性の液体組成物を構成するその他の成分について具体的に説明する。本発明のカチオン性の液体組成物は、上記したカチオン性微粒子を必須の成分とし、好ましくは上記したような酸を含み、その他に、通常は液媒体として水を含むが、更に、液媒体として水溶性有機溶剤を含んでもよく、必要に応じてその他の添加剤を含んでもよい。この際に使用する水溶性有機溶剤としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、１，２，６－ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、エタノール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の１価アルコール類の他、グリセリン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、１，３－ジメチル－イミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルサルホキサイド等が挙げられる。上記水溶性有機溶剤の含有量については特に制限はないが、例えば、液体組成物全質量の５～６０質量％、更には、５～４０質量％が好適な範囲である。

【００５２】

又、本発明のカチオン性の液体組成物には、更にこの他、必要に応じて、粘度調整剤、ｐＨ調整剤、防腐剤、各種界面活性剤、酸化防止剤及び蒸発促進剤、水溶性カチオン性化合物やバインダー樹脂等の添加剤を適宜に配合しても構わない。界面活性剤の選択は、液体組成物の被記録媒体への浸透性を調整する上で特に重要である。水溶性カチオン性化合物は、液体組成物のカチオン性の更なる付与等を目的に、本発明の作用効果を阻害しない範囲において自由に選択し、添加できる。

【００５３】

バインダー樹脂は、カチオン性微粒子の更なる耐擦過性の向上等の目的で、被記録媒体の質感や液体組成物の保存安定性や吐出安定性を損ねない範囲において併用することができ、例えば、水溶性ポリマーやエマルジョン、ラテックス等から自由に選択し、使用することができる。

【００５４】

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

【００６８】
＜水性インク＞
［アニオン性インク］
次に、上記で説明したカチオン性の液体組成物と組み合わせて本発明のインクセットを構成する水性のアニオン性インクについて説明する。ここで言うインクセットとは、本発明の液体組成物と、少なくとも一種類以上のアニオン性インクとの組み合わせをいう。又、本明細書ではこのインクセットから本発明の液体組成物を除いた少なくとも一種類以上のインクの組み合わせをインクサブセットと呼ぶ。本発明で使用するアニオン性インクは、色材としてアニオン性基を含有する水溶性染料を用いるか、或いは色材として顔料を用いる場合には、アニオン性化合物を併用させたものを用いることが好ましい。本発明で使用される上記のようなアニオン性インクには、更にこれに、水や水溶性有機溶剤の液媒体、及びその他の成分、例えば、粘度調整剤、ｐＨ調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤等が必要に応じて含まれて構成される。以下、これらのインクの各構成成分について説明する。

【００６９】
（水溶性染料）
本発明で使用するアニオン性基を有する水溶性染料としては、例えば、カラーインデックス（Ｃｏｌｏｒ　Ｉｎｄｅｘ）に記載されている水溶性の酸性染料、直接染料、反応性染料であれば特に限定されない。又、カラーインデックスに記載のないものでも、アニオン性基、例えば、スルホン基、カルボキシル基等を有するものであれば特に限定されない。ここで言う水溶性染料の中には、溶解度のｐＨ依存性があるものも含まれる。

【００７０】
（顔料）
水性のアニオン性インクの別の形態としては、上記のようなアニオン性基を有する水溶性染料の代わりに、顔料及びアニオン性化合物を用い、水、水溶性有機溶剤、及びその他の成分、例えば、粘度調整剤、ｐＨ調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤等を必要に応じて含むインクであってもよい。ここで、アニオン性化合物が顔料の分散剤であってもよいし、顔料の分散剤がアニオン性でない場合に、分散剤とは別のアニオン性化合物を添加したものでもよい。勿論、分散剤がアニオン性化合物である場合でも、更に他のアニオン性化合物を添加したものでもよい。

【００７１】
本発明で使用することができる顔料に特に限定はないが、例えば、以下に説明する顔料が好適に使用できる。
先ず、ブラック顔料インクに使用されるカーボンブラックとしては、ファーネス法、チャネル法で製造されたカーボンブラックで、一次粒径が、１５～４０ミリミクロン、ＢＥＴ法による比表面積が、５０～３００平方メートル／ｇ、ＤＢＰ吸油量が、４０～１５０ｍｌ／１００ｇ、揮発分が０．５～１０％、ｐＨ値が２～９を有するものが好ましい。このようなものとしては、例えば、Ｎｏ．２３００、Ｎｏ．９００、ＭＣＦ８８、Ｎｏ．４０、Ｎｏ．５２、ＭＡ７、ＭＡ８、Ｎｏ．２２００Ｂ（以上、三菱化成製）、ＲＡＶＥＮ１２５５（コロンビア製）、ＲＥＧＡＬ４００Ｒ、ＲＥＧＡＬ６６０Ｒ、ＭＯＧＵＬ　Ｌ（以上、キヤボット製）、Ｃｏｌｏｒ　Ｂｌａｃｋ　ＦＷ１、Ｃｏｌｏｒ　Ｂｌａｃｋ　ＦＷ１８、Ｃｏｌｏｒ　Ｂｌａｃｋ　Ｓ１７０、Ｃｏｌｏｒ　Ｂｌａｃｋ　Ｓ１５０、Ｐｒｉｎｔｅｘ　３５、Ｐｒｉｎｔｅｘ　Ｕ（以上、デグッサ製）等の市販品を使用することができる。又、本発明のために新たに試作されたものでもよい。

【００７２】
イエローインクに使用される顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ＰｉｇｍｅｎｔＹｅｌｌｏｗ １、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｙｅｌｌｏｗ ２、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｙｅｌｌｏｗ ３、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｙｅｌｌｏｗ １３、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｙｅｌｌｏｗ １６、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｙｅｌｌｏｗ ８３等が挙げられる。
【００７３】
マゼンタインクとして使用される顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ ５、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ ７、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ １２、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ ４８（Ｃａ）、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ ４８（Ｍｎ）、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ ５７（Ｃａ）、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ １１２、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ １２２等が挙げられる。
【００７４】
シアンインクとして使用される顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ １、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ ２、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ ３、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ １５、３、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ １６、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ ２２、Ｃ．Ｉ．Ｖａｔ Ｂｌｕｅ ４、Ｃ．Ｉ．Ｖａｔ Ｂｌｕｅ ６等が挙げられる。
又、何れ色の色材に関しても、本発明のために新たに製造されたものでも使用可能である。
【００７５】
（顔料分散剤）
本発明で使用するインクに用いることができる顔料の分散剤としては、アニオン性基の存在によって、顔料を水、若しくは水性媒体に安定に分散させる機能を有する水溶性樹脂ならどんなものでも使用可能である。特に、重量平均分子量が１，０００～３０，０００の範囲のものが好ましい。更に、好ましくは、３，０００～１５，０００の範囲である。具体的には、例えば、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、α，β－エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族アルコールエステル等の疎水性単量体、又は、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体から選ばれる二つ以上の単量体からなるブロック共重合体、グラフト共重合体、或いは、ランダム共重合体、又、これらの塩等が挙げられる。これらの樹脂は、塩基を溶解させた水溶液に可溶なアルカリ可溶型の樹脂である。
【００７６】
更に、親水性単量体からなるホモポリマー又、それらの塩でもよい。又、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等の水溶性樹脂も使用することが可能である。しかし、アルカリ可溶型の樹脂を用いた場合の方が、分散液の低粘度化が可能で、分散も容易であるという利点がある。前記、水溶性樹脂は、インク全量に対して、０．１～５質量％の範囲で使用されることが好ましい。
【００７７】
本発明で使用し得る顔料インクは、以上のごとき顔料及び水溶性樹脂を水溶性媒体中に分散又は溶解して構成される。本発明に用い得る顔料系インクにおいて好適な水性媒体としては、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒であり、水としては種々のイオンを含有する一般の水ではなく、イオン交換水（脱イオン水）を使用するのが好ましい。
【００７８】
分散剤が、アニオン性高分子ではない場合は、上述した顔料を含むインクに更に、アニオン性化合物を添加することが好ましい。本発明で好適に使用されるアニオン性化合物としては、顔料分散剤の項で説明したアルカリ可溶性樹脂等の高分子物質の他、下記に挙げるような低分子アニオン性界面活性剤を挙げることができる。
【００７９】
低分子アニオン性界面活性剤の具体的なものとしては、例えば、スルホコハク酸ラウリル

二ナトリウム、スルホコハク酸ポリオキシエチレンラウロイルエタノールアミドエステル二ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸二ナトリウム、カルボキシル化ポリオキシエチレンラウリルエーテルナトリウム塩、カルボキシル化ポリオキシエチレントリデシルエーテルナトリウム塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、アルキル硫酸トリエタノールアミン等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

以上のようなアニオン性物質の好適な使用量としては、インク全量に対して、０．０５～１０質量％の範囲であり、更に好適には、０．０５～５質量％である。

【００８０】

（自己分散型顔料）

又、アニオン性のインクに用いることのできる顔料としては、分散剤を特に用いることなしに、水若しくは水性媒体に分散させることのできる自己分散型の顔料も使用できる。自己分散型の顔料は、顔料表面に少なくとも１種のアニオン性親水性基が直接若しくは他の原子団を介して結合されているものである。アニオン性の親水性基としては、例えば、下記に挙げた親水性基の中から選択される少なくとも１種であるもの、更に、他の原子団が、炭素原子数１～１２のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基であるものが挙げられる。

－ＣＯＯＭ、－$SO_3M$、－$SO_2NH_2$、－$PO_3HM$、－$PO_3M_2$

（上記式中の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わす。）

【００８１】

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

【００８２】

（塩基性物質）

本態様に用いられるアニオン性のインクには塩基性物質を含有させることもできる。塩基性物質は、インク自身のｐＨ調整を行うと共に、被記録媒体上で液体組成物と液体状態で混ざった時に、液体組成物中のカチオン性の微粒子の分散破壊を促進する役割を果たす。好適に用いられる塩基性物質としては、使用する色材と組み合わせて、所望のｐＨが得られ、且つ液体組成物中のカチオン性微粒子との組み合わせにおいて、該カチオン性微粒子の、分散破壊を促進するものであれば特に限定はなく、例えば無機や有機の塩基性物質等を自由に選択することが出来る。更には、添加する塩基性物質のインク中での解離度が低いほど、インクのｐＨ調整と液体組成物中の微粒子の分散破壊を促進する効果が得られるので好ましい。

【００８３】

具体的には、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、アンモニア、酢酸ナトリウム、酢酸アンモニウム、モルホリンやモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチルモノエタノールアミン、ノルマルブチルモノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、ノルマルブチルジエタノールアミン、ジノルマルブチルエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のアルカノールアミン等を挙げることができる。更にはリジンやアルギニン等の塩基性アミノ酸を加えてもよい。そして本態様においては、該インクに上記したような化合物を適宜添加することによって水素イオン濃度の変化に対して緩衝作用を持たせることは、水性インクのｐＨを著しく高めることなく液体組成物中の微粒子の分散破壊を効果的に促進させることができるためより好ましい。

具体的には、液体組成物とインクとが被記録媒体上で液－液状態で接触したときに、液体組成物中の微粒子を効果的に凝集させるためには、混合液のｐＨがアルカリ領域にあるこ

とが好ましい。ここで、インクが緩衝作用を有していると、液体組成物と混合されたときにも混合液のｐＨが中性領域にシフトすることが抑制できる。

【００８４】

（インク中添加成分）

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

【００８５】

界面活性剤としては、脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、アセチレンアルコール、アセチレングリコール等の非イオン性界面活性剤があり、これらの１種又は２種以上を適宜選択して使用できる。その使用量は、分散剤の添加量により異なるが、インク全量に対して、０．０１～５質量％が望ましい。この際、インクの表面張力は３０ｍＮ／ｍ（ｄｙｎ／ｃｍ）以上になるように活性剤の添加する量を決定することが好ましい。なぜなら、本発明で使用するインクジェット記録方式においては、ノズル先端のぬれによる印字ヨレ（インク滴の着弾点のズレ）等の発生を有効に抑えることができるからである。

【００８６】

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

【００８７】

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

【数１】

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

【００８８】

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

【００８９】

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

【００９０】

一方、顔料インクの調製に使用する分散機は、一般に使用される分散機ならいかなるものでもよいが、例えば、ボールミル、サンドミル等が挙げられる。その中でも、高速型のサンドミルが好ましく、例えば、スーパーミル、サンドグラインダー、ビーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノールミル、パールミル、コボルミル（いずれも商品名）等が挙げられる。

【００９１】

尚、本発明で使用するインクは、上記成分の他に必要に応じて、水溶性有機溶剤、界面活性剤、ｐＨ調製剤、防錆剤、防カビ剤、酸化防止剤、蒸発促進剤、キレート化剤及び水溶性ポリマー等の添加剤を添加してもよい。

【００９２】

本発明で用いることのできる上記色材を溶解又は分散する液媒体は、水と水溶性有機溶剤との混合物であることが好ましい。具体的な水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール等の炭素数１～４のアルキルアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジアキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングコリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、１，２，６－ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が２～６個の炭素原子を含むアルキレングリコール類、グリセリン、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、スルホラン、ジメチルサルフォオキサイド、２－ピロリドン、ε－カプロラクタム等の環状アミド化合物及びスクシンイミド等のイミド化合物等が挙げられる。

【００９３】

上記水溶性有機溶剤の含有量は、一般には、インクの全質量に対して質量％で１％～４０％が好ましく、より好ましくは３％～３０％の範囲である。又、インク中の水の含有量は、３０～９５質量％の範囲で使用される。３０質量％より少ないと、色材の溶解性等が悪くなり、インクの粘度も高くなるため好ましくない。一方、９５％より多いと蒸発成分が多くなり過ぎて、十分な固着特性を満足させることができない。

【００９４】

本発明で使用するアニオン性インクは、熱エネルギーによるインクの発泡現象によりインクを吐出させるタイプのインクジェット記録方法に適用する場合に特に好適であり、吐出が極めて安定となり、サテライトドットの発生等が生じないという特徴がある。但し、この場合には、熱的な物性値（例えば、比熱、熱膨張係数、熱伝導率）を調整する場合もある。

【０１０９】

＜水性インクの濃度＞

上記したアニオン性のインク中に含まれる色材成分の質量濃度は、水性染料、顔料や自己分散型顔料等の色材の修理に応じて適宜選択されるが、インクの質量に対し、０．１～２０質量％、特には０．１～１２質量％の範囲が好ましい。

又、色材成分の質量濃度が０．３～７質量％の範囲では、液体組成物中の微粒子の濃度とインク中の色材の濃度との関係に関して、質量基準で、該微粒子１に対して色材が１．２以下、特には１．０以下とした場合、通常の２液系の記録条件の下で形成される画像の発色性は特に優れたものとなる。

【０１１０】

＜被記録媒体への着色部の形成方法＞

次に、本発明の被記録媒体への着色部の形成方法について説明する。本発明の被記録媒体への着色部の形成方法は、（ｉ）色材を含むアニオン性の水性インクを被記録媒体に付与させる過程、及び、（ii）該インクとは逆の極性に表面が帯電している微粒子が分散状態で含まれている液体組成物を被記録媒体に付与させる過程を有し、上記被記録媒体の表面において、水性インクと液体組成物とが液－液状態で互いに接するように付与することを特徴とする。以下、上述したような状態で液体組成物及び水性インクを被記録媒体上に付与する方法について説明する。

【０１１１】

本発明の被記録媒体への着色部の形成方法は、上記で説明したような液体組成物を被記録媒体上に付与させる過程（ii）と、色材を含む、アニオン性の水性インクを被記録媒体に付与させる過程（ｉ）とを含むが、その際に、色材を含む水性インクによって形成される被記録媒体の着色部形成領域、又は、該着色部形成領域とその近傍に液体組成物を付与して、水性インクと液体組成物とが互いに液体状態で接するようにして付与されることを特徴とする。ここでいう着色部形成領域とは、インクのドットが付着する領域のことであり、着色部形成領域の近傍とは、インクのドットが付着する領域の外側の１～５ドット程度離れた領域のことを指す。

【０１１２】

本発明の被記録媒体への着色部の形成方法では、先に説明した本発明の液体組成物と水性インクとが被記録媒体上で互いに液体状態で接するようになれば、これらを何れの方法で付与させてもよい。従って、液体組成物とインクの何れを先に被記録媒体上に付与するかは問題ではない。例えば、過程（ii）を行なった後に過程（ｉ）を行なってもよいし、過程（ｉ）を行なった後に過程（ii）を行なてもよい。又、過程（ｉ）を行なった後に、過程（ii）を行ない、その後に再び過程（ｉ）を行なうことも好ましい態様である。即ち、本発明においてインクと液体組成物との被記録媒体への付与の順番は、被記録媒体上における液－液の混合が達成される限り、実質的な相違は生じない。又、液体組成物を被記録媒体に先に付与させた場合に、液体組成物を被記録媒体に付与してから、インクを被記録媒体上に付与させるまでの時間については特に制限されるものではないが、互いに液体状態で接するようにするためには、ほぼ同時、或いは数秒以内にインクを被記録媒体上に付与させることが好ましい。

【０１１３】

ところで、本発明においては、被記録媒体上において、液体組成物とインクとが液－液状態で互いに混合することによって生じる混合液中の色材と微粒子との合計の濃度（質量基準）が０．５％以上となるようにすることが好ましい。尚、ここで混合液中の、色材と微粒子の濃度とは、前記した着色部の形成に用いる液体組成物中の微粒子の濃度及びインク中の色材濃度、並びに該着色部の形成のための該液体組成物と該インクとの付与量によって求めることができる。混合液中に含まれる色材と微粒子の混合物の質量濃度が０．５％以上となるようにすることにより、色材と微粒子は吸着の反応確率が高まり、色材が吸着した微粒子が凝集し易くなって被記録媒体表面近傍に残留し易くなる。又、溶剤成分が被記録媒体内部に浸透し易くなり、色境界部におけるインクのブリーディングに優れる。より好ましくは１％以上で、境界部がよりシャープに再現される。

【０１１４】

更に又、本発明においては、被記録媒体上において、互いの液体の混合によって生ずる混合液中の色材と微粒子の質量比（色材／微粒子）が、０．００５～１０となるようにすることが好ましい。尚、本発明でいう混合液中の色材と微粒子の質量比（色材／微粒子）は、上述の混合物の着色部形成領域における液体組成物とインクの各々の付与量と濃度により求められる。色材と微粒子の質量比（色材／微粒子）が上記範囲内にあることで、効率よく微粒子表面に色材が吸着され、境界部の再現性が更に増し、文字太りやドットの滲みが少ないシャープな画像が得られる。更に混合液中の色材と微粒子の質量比（色材／微粒子）が、０．０１～５の範囲においてはより一層文字品位に優れた画像が形成できるため好ましい。

【０１１５】

（被記録媒体）

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

【０１１６】

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

【０１１７】

＜インクジェット記録装置＞

次いで、本発明のインクジェット記録装置について説明する。本発明のインクジェット記録装置は、色材を含むアニオン性の水性インクを収容したインク収容部と、該インクを吐出させるインクジェットヘッドを備えた第１の記録ユニットと、該水性インクとは逆の極性に表面が帯電している微粒子が分散状態で含まれている液体組成物を収容した液体組成物収容部と、該液体組成物を吐出させるインクジェットヘッドを備えた第２の記録ユニットとを備えていることを特徴とする。又、別の形態のインクジェット記録装置としては、色材を含む、アニオン性の水性インクを収容したインク収容部と、該水性インクとは逆の極性に表面が帯電している微粒子が分散状態で含まれている液体組成物を収容した液体組成物収容部と、上記インク収容部に収容されている水性インクと上記液体組成物収容部に収容されている液体組成物とを各々独立に吐出させるためのインクジェットヘッドとを備えていることを特徴とする。以下、これらについて説明する。

【０１１８】

本発明のインクジェット記録装置は、記録ヘッドの記録インクに記録信号を与え、発生した熱エネルギーにより液滴を吐出する方式のものが特に好ましい。その装置の主要部である記録ヘッドの構成を図１、図２、図３に示した。尚、図１は、インク流路に沿ったヘッド１３の断面図であり、図２は、図１のＡ－Ｂ線での断面図である。

【０１１９】

記録ヘッド１３は、インクを通す溝１４を有するガラス、セラミック、又はプラスチック板等と、感熱記録に用いられる発熱抵抗体を有する発熱ヘッド１５（図では薄膜ヘッドが示されているが、これに限定されるものではない）とを接着して得られる。発熱ヘッド１５は、酸化シリコン等で形成される保護膜１６、アルミニウム電極１７－１及び１７－２、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層１８、蓄熱層１９、アルミナ等の放熱性のよい基板２０よりなっている。

【０１２０】

記録インク２１は、吐出オリフィス２２まで来ており、圧力Ｐによりメニスカス２３を形成している。ここで、アルミニウム電極１７－１及び１７－２に電気信号が加わると、発熱ヘッド１５のｎで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク２１に気泡が発生し、その圧力でメニスカス２３が突出し、吐出オリフィス２２よりインク小滴２４となり、被記録材２５に向かって飛翔する。図３は、図１に示したノズルを多数並べた記録ヘッドの概略図を示す。該記録ヘッドは多数の流路２６を有するガラス板等２７と図１において説明したものと同様の発熱ヘッド２８を密着して作られる。

【０１２１】

図４に、上記で説明したヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示した。図４において、６１はワイピング部材としてのブレードで、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カレンチレバーの形態をなす。ブレード６１は記録ヘッド６５による記録領域に隣接した位置に配置され、又、本例の場合、記録ヘッド６５の移動経路中に突出した形態で保持される。６２は、記録ヘッド６５の吐出口面のキャップであり、ブレード６１に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッド６５の移動方向と垂直な方向に移動して、インク吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に６３はブレード６１に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード６１と同様

、記録ヘッド６５の移動経路中に突出した形態で保持される。前記ブレード６１、キャップ６２及びインク吸収体６３によって吐出回復部６４が構成され、ブレード６１及びインク吸収体６３によってインク吐出口面に水分、塵等の除去が行われる。

【０１２２】

６５は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、６６は記録ヘッド６５を搭載してその移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ６６はガイド軸６７と摺動可能に係合し、キャリッジ６６の一部はモーター６８によって駆動されるベルト６９と接続（図示せず）している。これによりキャリッジ６６はガイド軸６７に沿った移動が可能となり、記録ヘッド６５による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【０１２３】

５１は被記録材を挿入するための給紙部、５２はモーター（図示せず）により駆動される送りローラーである。これらの構成によって記録ヘッド６５の吐出口面と対向する位置へ被記録材が給送され、記録が進行するにつれて、排紙ローラー５３を配した排出部へ排出される。

【０１２４】

上記構成において記録ヘッド６５が記録終了等でホームポジションに戻る際、吐出回復部６４のキャップ６２は記録ヘッド６５の移動経路から退避しているが、ブレード６１は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド６５の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ６２が記録ヘッド６５の吐出口面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ６２は記録ヘッドの移動経路中に突出するように移動する。

【０１２５】

記録ヘッド６５がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ６２及びブレード６１は前記したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド６５の吐出口面はワイピングされる。前記の記録ヘッド６５のホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりではなく、記録ヘッド６５が記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【０１２６】

図５は、ヘッドにインク供給部材、例えばチューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジ４５の一例を示す図である。ここで４０は供給用インクを収容したインク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓４２が設けられている。この栓４２に針（図示せず）を挿入することにより、インク袋４０中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。４４は廃インクを受容するインク吸収体である。インク収容部としては、インクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが好ましい。又、本発明にかかるカートリッジの他の態様として、本発明にかかるインクセットを構成するインクと液体組成物とが各々個別に収容した２つの収容部を有し、該インク及び該液体組成物を吐出させるためのヘッドに対して着脱可能に構成され、且つ、インク及び液体組成物が該記録ヘッドに供給可能に構成されているカートリッジを挙げることができる。

【０１２７】

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

【０１２８】

本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、前記の如きヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、図６に示す如きそれらが一体となったものも好適

に用いられる。

【０１２９】

図６において、７０は記録ユニットであって、この中にインクを収容したインク収容部、例えば、インク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部７１からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としては、例えば、ポリプロピレンやポリウレタンを用いることができる。７２は、記録ユニット内部を大気に連通させるための大気連通口である。この記録ユニット７０は、図４で示す記録ヘッドに代えて用いられるものであって、キャリッジ６６に対し着脱自在になっている。

【０１３０】

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

【０１３１】

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

【０１３２】

さて、本発明の被記録媒体への着色部の形成方法を実施する場合には、例えば、前記図３に示した記録ヘッドを５つキャリッジ上に並べた記録装置を使用する。図７は、その一例である。８１、８２、８３、８４は、それぞれ、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各色の記録インクを吐出するための記録ヘッドである。又、８５は、本発明の液体組成物を吐出させるためのヘッドである。該ヘッドは前記した記録装置に配置され、記録信号に応じて、各色の記録インクを吐出する。又、本発明の液体組成物は、各色の記録インクを吐出に先立ち、例えば、少なくとも各色の記録インクが記録紙に付着する部分に予め付着させておく。図７では記録ヘッドを５つ使用した例を示したが、これに限定されるものではなく、図８に示したように、１つの記録ヘッドで液流路をイエロー８０１Ｙ、マゼンタ８０１Ｍ、シアン８０１Ｃ、ブラック８０１Ｂｋ及び無色の液体組成物８０１Ｓ毎に分けて行うのも好ましい。勿論、液体組成物とインクの記録順が上記した順序とは逆になるようなヘッドの配置をとってもよい。

【０１３３】

図１５は、本発明にかかるインクジェットプリント装置の他の実施態様の概略構成を示す模式的斜視図である。

図１５において、１５０４はキャリッジ１５０３の主走査方向に延在し該キャリッジを摺動自在に支持する走査レール、１５０５はキャリッジ１５０３を往復動させるための駆動力を伝達する駆動ベルトである。又、１５０６、１５０７及び１５０８、１５０９は、夫々、プリントヘッドによるプリント位置の前後に配置されて被記録媒体１５１０の挟持搬送を行うための搬送ローラ対である。紙等の被記録媒体１５１０は、プリント位置の部分で、プリント面を平坦に規制するためのプラテン（不図示）に圧接状態で案内支持されている。この時、キャリッジ１５０３に搭載された各ヘッドカートリッジ（ヘッド）１５０１、１５０２の吐出口形成面は、該キャリッジ１５０３から下方へ突出して被記録媒体搬送用ローラ１５０７、１５０９間に位置し、プラテン（不図示）の案内面に圧接された被記録媒体１５１０に平行に対向するようになっている。

【０１３４】

図１５において、キャリッジ１５０３上には合計６個のヘッドカートリッジが位置決め搭

載されており、本実施例では、キャリッジ１５０３上の図示左端から右側へ向けて、イエローのプリントヘッド１５０１Ｙ、マゼンタのプリントヘッド１５０１Ｍ、シアンのプリントヘッド１５０１Ｃ、ブラックのプリントヘッド１５０１Ｂ、液体組成物吐出ヘッド１５０２、第２のブラックのプリントヘッド１５０１ＢＢの順に配置されている。液体組成物吐出ヘッド１５０２はインク中の色材と反応性を有する液体組成物を被記録媒体１５１０へ吐出するものである。又、右端の第２のブラックのプリントヘッド１５０１ＢＢは、往復プリントでの副走査プリント時等に使用されるブラックインクを用いるプリントヘッドである。つまり、前述の各実施例におけるブラックプリントヘッド１５０１Ｂの次に（右隣に）液体組成物吐出ヘッド１５０２を配置し、更にその次に（右端）に前記ブラックのプリントヘッド１５０１ＢＢを配置する構成が採られている。

【０１３５】

図１５において、プリント領域の左側には回復ユニット１５１１が配設され、該回復ユニット１５１１においては、前記ヘッドカートリッジ１５０１、１５０２の配置に対応して、左から右へ、プリントヘッド１５０１Ｙ、１５０１Ｍ、１５０１Ｃ、１５０１Ｂをキャッピングするキャップ１５１２が順次配置され、その次に（右隣に）液体組成物吐出ヘッド１５０２をキャッピングするキャップ１５１３が配置され、更にその右隣（右端）には第２のブラックプリントヘッド１５０１ＢＢをキャッピングするキャップ１５１２が配置されている。そして各々のキャップは、上下方向に昇降可能に設けられており、キャリッジ１５０３がホームポジションにある時には、各ヘッド１５０１、１５０２の吐出口形成面に対して対応するキャップ１５１２及び１５１３が各々圧接されることにより、各ヘッド１５０１及び１５０２の吐出口が密封（キャッピング）され、これにより吐出口内のインク溶剤の蒸発によるインクの増粘、固着が防止され、吐出不良の発生が防止されている。

【０１３６】

又、回復ユニット１５１１は、各キャップ１５１２に連通した吸引ポンプ１５１４と、キャップ１５１３に連通した吸引ポンプ１５１５を備えている。これらのポンプ１５１４及び１５１５は、プリントヘッド１５０１や、液体組成物吐出用ヘッド１５０２に吐出不良が生じた場合に、それらの吐出口形成面をキャップ１５１２及び１５１３でキャッピングして、吸引回復処理を実行するのに使用される。更に、左端から５番目の液体組成物用のキャップ１５１３と、６番目（右端）のブラックインク用のキャップ１５１２との間には、液体組成物吐出ヘッド１５０２用のブレード１５１７が配置され、右端のキャップ１５１２の右側（プリント領域側）に各プリントヘッド１５０１用のブレード１５１６が配置されている。そして、ブレード１５１７はブレードホルダー１５１９によって保持され、ブレード１５１６はブレードホルダー１５１８によって保持されている。この態様においては、これらのブレードホルダー１５１８及び１５１９は、キャリッジ１５０３の移動を利用して駆動されるブレード昇降機構（不図示）によって各々昇降され、それによって、ブレード１５１６及び１５１７は、ヘッド１５０１及び１５０２の吐出口形成面に付着したインクや異物をワイピングすべく突出した位置（ワイピング位置）と、吐出口形成面に接触しない後退した位置（待機位置）との間で昇降する。この場合、プリントヘッド１５０１をワイピングするブレード１５１６と液体組成物吐出ヘッド１５０２をワイピングするブレード１５１７は、互いに独立して個別に昇降できるように構成されている。

【０１３７】

図１６は、図１５のインクジェットプリント装置のワイピング動作を示す模式図である。図１６において、（Ａ）に示すように、プリントヘッド用のブレード１５１６が突出（上昇）した後、キャリッジ１５０３に搭載された各ヘッドが右側（プリント領域側）からホームポジションに向かって移動してくる。上昇したプリントヘッド用のブレード１５１６は、（Ｂ）に示すように、キャリッジ１５０３の左向き移動に伴いプリントヘッド１５０１を順次ワイピングしていく。そして、（Ｃ）に示すように、液体組成物吐出ヘッド１５０２がプリントヘッド用のブレード１５１６の手前（右隣）にきた時点で該ブレード１５１６が待機位置まで後退（下降）し、該ブレード１５１６と液体組成物吐出ヘッド１５０

２との接触が防止される。

【０１３８】

更に、キャリッジ１５０３が左向きに移動して液体組成物吐出ヘッド１５０２がプリントヘッド用ブレード１５１６を通過した時点で、（Ｄ）に示すように、プリントヘッド用ブレード１５１６及び液体組成物吐出ヘッド用ブレード１５１７の両方を突出（上昇）させる。そして、キャリッジ１５０３の左向き移動に伴って、（Ｅ）に示すように、ブレード１５１７による液体組成物吐出ヘッド１５０２のワイピングとブレード１５１６による右端のプリントヘッド１５０１ＢＢのワイピングを同時に行う。全てのヘッド１５０１、１５０２のワイピングが終了した後、（Ｆ）に示すように、両方のブレード１５１６、１５１７を後退（下降）させ、待機位置で待機させる。

【０１３９】

図１５及び図１６の実施例では、キャリッジ１５０３がプリント領域側（右側）から回復ユニット１５１１のあるホームポジション側へ移動するときにブレード１５１６、１５１７によるワイピングを行うようにしたが、ワイピング方向はこれに限定されるものではなく、ホームポジション側から右側（プリント領域側）へ移動する際にワイピングするようにしてもよい。

【０１４０】

図１５のインクジェットプリント装置は、液体組成物吐出ヘッド１５０２からインク中の色材と反応性を有するような、本発明にかかる液体組成物を被プリント材１５１０に吐出し、各プリントヘッド１５０１から吐出されたインクと被記録媒体１５１０上で接触させて記録物を形成可能なように構成されている。被記録媒体１５１０上ではインク中の色材が液体組成物と反応することによって、インク中の色材が単分子状態で微粒子表面に吸着し、その微粒子によって画像の形成がなされるため、発色性や色の均一性に優れた画像が得られる。

【０１４１】

【実施例】

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中、部及び％とあるのは特に断りのない限り質量基準である。

又、文中のゼータ電位は、微粒子の固形分濃度が０．１％になるよう液体組成物をイオン交換水で分散させた後に、ゼータ電位測定機（ブルックヘブン社製、ＢＩ－ＺＥＴＡ　ｐｌｕｓ、液温２０℃、アクリルセル使用）で測定した値である。ｐＨは、作成した液体組成物に対し、液温２５℃でｐＨメーター計（堀場製作所（株）製、カスタニーｐＨメーターＤ－１４）を用いて測定した。微粒子の平均粒子直径は、微粒子の固形分濃度が０．１％になるよう液体組成物をイオン交換水で分散させた後に、動的光散乱法粒度分布計（ブルックヘブン社製、ＢＩ－９０、液温２０℃、アクリルセル使用）を用いて測定した。

【０１４２】

先ず、本発明の液体組成物の作製について説明する。

以下に示した各成分を混合溶解した後、ポアサイズが１μｍのメンブレンフィルター（商品名、フロロポアフィルター、住友電工（株）製）にて加圧濾過し、本発明の液体組成物Ａ、Ｂ、Ｃ、Ｄ、Ｅ及びＦを得た。得られたカチオン性の液体組成物の主な特性を表１にまとめて示した。

＜液体組成物Ａの組成＞

・グリセリン　７．５質量％
・ジエチレングリコール　７．５質量％
・アルミナ水和物(平均粒子直径：０．１７μｍ)　１０．０質量％
・硝酸　０．２質量％
・水　７４．８質量％

【０１４３】
ここで、上記で用いたアルミナ水和物は、下記合成方法により得た。
（アルミナ水和物の合成例）
米国特許明細書第４，２４２，２７１号に記載の方法でアルミニウムドデキシドを製造した。次に、米国特許明細書第４，２０２，８７０号に記載された方法で、前記アルミニウムドデキシドを加水分解してアルミナスラリーを製造した。このアルミナスラリーをアルミナ水和物の固形分が７．９質量％になるまで水を加えた。アルミナスラリーのｐＨは９．３であった。３．９％の硝酸溶液を加えてｐＨを調整し、コロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを８３℃でスプレードライすることによってアルミナ水和物を作製した。このアルミナ水和物は水中で表面がプラスに帯電し、カチオン性を示す。
【０１４４】
上記で得られたカチオン性の液体組成物Ａのｐ Ｈは３．５であり、ゼータ電位は＋３９ｍＶであった。又、インクタンクに得られた液体組成物Ａを充填し、６０℃／Ｄｒｙ１ヶ月の保存試験を行い、その後にインクタンク内を目視によって観察したが、インクタンク内に沈降物は見られなかった。又、保存後のインクを用いて記録を行ったところ、記録ヘッドからの吐出安定性も良好であった。
【０１４５】
＜液体組成物Ｂの組成＞

・グリセリン　７．５質量％
・ジエチレングリコール　７．５質量％
・コロイダルシリカ(平均粒子直径:０．０２μｍ、商品名：スノーテックスＡＫ、日産化学工業（株）製)　１０．０質量％
・硝酸　０．６質量％
・水　７４．４質量％

上記コロイダルシリカは、表面にカチオン処理を施したもので、水中でカチオン性を示すものである。
【０１４６】
上記で得られたカチオン性の液体組成物Ｂのｐ Ｈは３．８であり、ゼータ電位は＋６８ｍＶであった。又、インクタンクに得られた液体組成物Ｂを充填し、６０℃／Ｄｒｙ１ヶ月の保存試験を行い、その後にインクタンク内を目視によって観察したが、インクタンク内に沈降物は見られなかった。又、保存後のインクを用いて記録を行ったところ、記録ヘッドからの吐出安定性も良好であった。
【０１４７】

＜液体組成物Ｃの組成＞

・グリセリン　７．５質量％
・ジエチレングリコール　７．５質量％
・コロイダルジルコニア（平均粒子直径:０．１０μｍ、商品名：$ZrO_2$ゾル、第一稀元素化学工業（株）製）　１０．０質量％
・硝酸　０．６質量％
・水　７４．４質量％

上記のジルコニアは、水中で表面がプラスに帯電し、カチオン性を示すものである。

【０１４８】

上記で得られたカチオン性の液体組成物ＣのｐＨは３．１であり、ゼータ電位は＋８２ｍＶであった。又、インクタンクに得られた液体組成物Ｃを充填し、６０℃／Ｄｒｙ１ヶ月の保存試験を行い、その後にインクタンク内を目視によって観察したが、インクタンク内に沈降物は見られなかった。又、保存後のインクを用いて記録を行ったところ、記録ヘッドからの吐出安定性も良好であった。

【０１４９】

＜液体組成物Ｄの組成＞

・グリセリン　７．５質量％
・ジエチレングリコール　７．５質量％
・ポリウレタン微粒子（平均粒子直径：０．４５μｍ、商品名：パーマリンＵＣ－２０、三洋化成工　業（株）製）　１０．０質量％
・酢酸　０．１質量％
・水　７４．９質量％

ここで、上記ポリウレタン微粒子は、表面にカチオン処理を施したもので、水中でカチオン性を示すものである。

【０１５０】

上記で得られたカチオン性の液体組成物ＤのｐＨは５．２であり、ゼータ電位は＋１２ｍＶであった。又、インクタンクに得られた液体組成物Ｄを充填し、６０℃／Ｄｒｙ１ヶ月の保存試験を行い、その後にインクタンク内を目視によって観察したが、インクタンク内に沈降物は見られなかった。又、保存後のインクを用いて記録を行ったところ、記録ヘッドからの吐出安定性も良好であった。

【０１５１】

＜液体組成物Ｅの組成＞

液体組成物Ａで使用したアルミナ水和物を３質量部、及び水を８１．８質量部にした以外は液体組成物Ａと同じ組成で作成した。得られたカチオン性の液体組成物ＢのｐＨは３．５、及び、ゼータ電位は＋４２ｍＶであった。又、インクタンクに得られた液体組成物Ｅを充填し、６０℃／Ｄｒｙの条件で１ヶ月の保存試験を行い、その後にインクタンク内を目視によって観察したが、インクタンク内に沈降物は見られなかった。又、保存後のインクを用いて記録を行ったところ、記録ヘッドからの吐出安定性も良好であった。

【０１５２】

以下に示す各成分を混合溶解した後、ポアサイズが１μｍのメンブレンフィルター（商品

名、フロロポアフィルター、住友電工（株）製）にて加圧濾過し、本発明で使用する液体組成物Ｆを得た。

【０１５３】

**＜液体組成物Ｆの組成＞**

**・グリセリン　　７．５質量％**

**・ジエチレングリコール　　７．５質量％**

**・アルミナ水和物（平均粒子直径:０．０８μｍ）**

**１０．０質量％**

**・硝酸　　０．２質量％**

**・水　　７４．８質量％**

【０１５４】

ここで、上記で用いたアルミナ水和物は、下記合成方法により得た。

（アルミナ水和物の合成例）

米国特許明細書第４，２４２，２７１号に記載の方法でアルミニウムドデキシドを製造した。次に、米国特許明細書第４，２０２，８７０号に記載された方法で、前記アルミニウムドデキシドを加水分解してアルミナスラリーを製造した。このアルミナスラリーをアルミナ水和物の固形分が７．９質量％になるまで水を加えた。アルミナスラリーのｐＨは９．３であった。３．９％の硝酸溶液を加えてｐＨを調整し、コロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを８３℃でスプレードライすることによってアルミナ水和物を作製した。このアルミナ水和物は水中で表面がプラスに帯電し、カチオン性を示す。

【０１５５】

上記で得られたカチオン性の液体組成物Ｆのｐは３．５であり、ゼータ電位は＋３９ｍＶであった。又、インクタンクに該液体組成物Ｆを充填し、６０℃／Ｄｒｙ１ヶ月の保存試験を行い、その後にインクタンク内を目視によって観察したが、インクタンク内に沈降物は見られなかった。又、保存後のインクを用いて記録を行ったところ、記録ヘッドからの吐出安定性も良好であった。

【０１５６】

表１：液体組成物の特性

| 種類 | pH | ゼータ電位（mV） | 微粒子 | |
|---|---|---|---|---|
| | | | 種類 | 平均直径（μｍ） |
| A | 3.5 | ＋39 | アルミナ水和物 | 0.17 |
| B | 3.8 | ＋68 | コロイダルシリカ | 0.02 |
| C | 3.1 | ＋82 | コロイダルジルコニア | 0.10 |
| D | 5.2 | ＋12 | ポリウレタン | 0.45 |
| E | 3.5 | ＋42 | アルミナ水和物 | 0.17 |
| F | 3.5 | ＋39 | アルミナ水和物 | 0.08 |

【０１５７】

次に、本発明の実施例及び比較例で使用するインクサブセット１～１０の作製について説明する。又、得られたインクサブセットを構成するインクの組み合わせを表２にまとめて

示した。
＜インクサブセット１（染料系）の作製＞
下記に示す各成分を混合し、十分攪拌して溶解後、ポアサイズが０．４５μｍのフロロポアフィルター（商品名、住友電工（株）製）にて加圧濾過し、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの各染料インク、Ｂｋ１、Ｙ１、Ｍ１、Ｃ１を得、これらの染料インクからなる組み合わせをインクサブセット１とした。
【０１５８】
［ブラックインクＢｋ１］
・Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック１９５
２．５質量％
・２－ピロリドン １０質量％
・グリセリン ５質量％
・イソプロピルアルコール ４質量％
・水酸化ナトリウム ０．４質量％
・水 ７８．１質量％
【０１５９】
［イエローインクＹ１］
・Ｐｒｏｊｅｔ Ｆａｓｔ Ｙｅｌｌｏｗ２
（Ｚｅｎｅｃａ社製） ２．０質量％
・Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー８６
１．０質量％
・チオジグリコール ８質量％
・エチレングリコール ８質量％
・アセチレノールＥＨ（川研ケミカルス社製）
０．２質量％
・イソプロピルアルコール ４質量％
・水 ７６．８質量％
【０１６０】

［マゼンタインクＭ１］

・Ｐｒｏｊｅｔ　Ｆａｓｔ　Ｍａｇｅｎｔａ２
（Ｚｅｎｅｃａ社製）　３質量％
・グリセリン　７質量％
・尿素　７質量％
・アセチレノールＥＨ（川研ケミカルス社製）
０．２質量％
・イソプロピルアルコール　４質量％
・水　７８．８質量％

【０１６１】
［シアンインクＣ１］

・Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー１９９　３質量％
・エチレングリコール　７質量％
・ジエチレングリコール　１０質量％
・アセチレノールＥＨ（川研ケミカルス社製）
０．３質量％
・水　７９．７質量％

【０１６２】
＜インクサブセット２（顔料系）の作製＞
下記に示す各成分によって顔料分散液を調製し、これを用いてブラックインクＢｋ２を作製した。更に、同様の顔料分散液を用いてイエロー、マゼンタ及びシアンの各顔料インク、Ｙ２、Ｍ２、Ｃ２を得、これらの顔料インクからなる組み合わせをインクサブセット２とした。

【０１６３】
［ブラックインクＢｋ２］
（顔料分散液の作製）

・スチレン－アクリル酸－アクリル酸エチル共重合体（酸価１４０、重量平均分子量５０００）
１．５質量％
・モノエタノールアミン　１．０質量％
・ジエチレングリコール　５．０質量％
・イオン交換水　８１．５質量％

【０１６４】
上記成分を混合し、ウォーターバスで７０℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液に新たに試作されたカーボンブラック（ＭＣＦ８８、三菱化成製）１０部、イソプロピルアルコール１部を加え、３０分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

・分散機：サンドグラインダー（五十嵐機械製）
・粉砕メディア：ジルコニウムビーズ、１ｍｍ径
・粉砕メディアの充填率：５０％（体積比）
・粉砕時間：３時間
更に、遠心分離処理（１２，０００ｒｐｍ．、２０分間）を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

【０１６５】

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

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

【０１６６】

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

【０１６７】

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

【０１６８】

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

【０１６９】

＜インクサブセット３（染料系）の作製＞
上記インクサブセット１を構成するＢｋ１を、下記の組成のブラックインク（Ｂｋ３）に代えた以外は、インクサブセット１と同様にしてインクサブセット３を作製した。

【０１７０】

［ブラックインクＢｋ３］

・Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック１９５　３質量％
・２－ピロリドン　１０質量％
・グリセリン　５質量％
・イソプロピルアルコール　４質量％
・水酸化ナトリウム　０．４質量％
・水　７７．６質量％

【０１７１】

＜インクサブセット４（染料系）の作製＞
下記に示す各成分を混合し、十分攪拌して溶解後、ポアサイズが０．４５μｍのフロロポアフィルター（商品名、住友電工（株）製）にて加圧濾過し、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの各染料インク、Ｂｋ４、Ｙ３、Ｍ３、Ｃ３を得、これらの染料インクからなる組み合わせをインクサブセット４とした。

【０１７２】

[ブラックインクＢｋ４]

・Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック１９５
０．３質量%
・２－ピロリドン １０質量%
・グリセリン ５質量%
・イソプロピルアルコール ４質量%
・水酸化ナトリウム ０．４質量%
・水 ８０．３質量%

【０１７３】

[イエローインクＹ３]

・Ｐｒｏｊｅｔ Ｆａｓｔ Ｙｅｌｌｏｗ２
（Ｚｅｎｅｃａ社製） ０．２質量%
・Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー８６
０．１質量%
・チオジグリコール ８質量%
・エチレングリコール ８質量%
・アセチレノールＥＨ（川研ケミカルス社製）
０．２質量%
・イソプロピルアルコール ４質量%
・水 ７９．５質量%

【０１７４】

[マゼンタインクＭ３]

・Ｐｒｏｊｅｔ Ｆａｓｔ Ｍａｇｅｎｔａ２
（Ｚｅｎｅｃａ社製） ０．３質量%
・グリセリン ７質量%
・尿素 ７質量%
・アセチレノールＥＨ（川研ケミカルス社製）
０．２質量%
・イソプロピルアルコール ４質量%
・水 ８１．５質量%

【０１７５】

［シアンインクＣ３］

・Ｃ．Ｉ．ダイレクトブルー１９９
０．３質量％
・エチレングリコール ７質量％
・ジエチレングリコール １０質量％
・アセチレノールＥＨ（川研ケミカルス社製）
０．３質量％
・水 ８２．４質量％

【０１７６】

＜インクサブセット５（顔料系）の作成＞

下記に示す各成分によって顔料分散液を調製し、これを用いてブラックインクＢｋ９を作製した。更に、同様の顔料分散液を用いてイエロー、マゼンタ及びシアンの各顔料インク、Ｙ４、Ｍ４、Ｃ４を得、これらの顔料インクからなる組み合わせをインクサブセット５とした。

【０１７７】

（顔料分散液の作製）

・スチレンーアクリル酸ーアクリル酸エチル共重合体（酸価１４０、重量平均分子量５，０００）
１．５質量％
・モノエタノールアミン １．０質量％
・ジエチレングリコール ５．０質量％
・イオン交換水 ９０．５質量％

上記成分を混合し、ウォーターバスで７０℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液に新たに試作されたカーボンブラック（ＭＣＦ８８、三菱化成製）１部、イソプロピルアルコール１部を加え、３０分間プレミキシングを行った後、ブラックインクＢｋ２と同条件で分散処理を行った。

【０１７８】

［ブラックインクＢｋ９］

上記の分散液を使用し、下記の組成比を有する成分を混合し、顔料を含有するインクを作製し、これをブラックインクＢｋ９とした。

・上記顔料分散液 １０．０質量％
・グリセリン １０．０質量％
・エチレングリコール ５．０質量％
・Ｎ－メチルピロリドン ５．０質量％
・エチルアルコール ２．０質量％
・イオン交換水 ６８．０質量％

【０１７９】

［イエローインクＹ４］

ブラックインクＢｋ９の調製の際に使用したカーボンブラック（ＭＣＦ８８、三菱化成製）１部をピグメントイエロー７４に代えたこと以外は、ブラックインクＢｋ９の調製と同様にして顔料を含有するイエローインクＹ４を調製した。

【０１８０】

［マゼンタインクＭ４］
ブラックインクＢｋ９の調製の際に使用したカーボンブラック（ＭＣＦ８８、三菱化成製）１部をピグメントレッド７に代えたこと以外は、ブラックインクＢｋ９の調製と同様にして顔料を含有するマゼンタインクＭ４を調製した。
【０１８１】
［シアンインクＣ４］
ブラックインクＢｋ９の調製の際に使用したカーボンブラック（ＭＣＦ８８、三菱化成製）１部をピグメントブルー１５に代えたこと以外は、ブラックインクＢｋ９の調製と同様にして顔料を含有するシアンインクＣ４を調製した。
【０１８２】
更に、下記の組成を有するアニオン性の染料インクであるブラックインクＢｋ５～Ｂｋ７、シアンインクＣ５～Ｃ７、マゼンタインクＭ５～Ｍ７、及びイエローインクＹ５～７Ｙを作製した。
＜ブラックインクＢｋ５～Ｂｋ７＞
下記の構成材料をベースとして、ブラックインクＢｋ５～７を作製した。

**(ブラックインクのベース)**

- **Ｃ．Ｉ．ダイレクトブラック１９５　２．５質量%**
- **２－ピロリドン　１０質量%**
- **グリセリン　５質量%**
- **イソプロピルアルコール　４質量%**

【０１８３】
（ブラックインクＢｋ５）
- 上記ベース　２１．５質量%
- 水　７８．５質量%

【０１８４】
（ブラックインクＢｋ６）
- 上記ベース　２１．５質量%
- 水酸化ナトリウム　２質量%
- 水　７６．５質量%

【０１８５】
（ブラックインクＢｋ７）
- 上記ベース　２１．５質量%
- 水酸化リチウム　０．４質量%
- アルギニン　５質量%
- 水　７３．１質量%

【０１８６】
＜シアンインクＣ５～Ｃ７＞
下記の構成材料をベースとして、シアンインクＣ５～７を作成した。

**（シアンインクのベース）**

**・グリセリン　７質量％**

**・トリエチレングリコール　１０質量％**

**・ヘキシレングリコール　５質量％**

**・ＤＢＬ１９９　３質量％**

**・アセチレノールＥＨ（川研ケミカルス社製）**

**１質量％**

【０１８７】

（シアンインクＣ５）

・上記ベース　２６質量％

・水　７４質量％

【０１８８】

（シアンインクＣ６）

・上記ベース　２６質量％

・水酸化ナトリウム　２質量％

・水　７２質量％

【０１８９】

（シアンインクＣ７）

・上記ベース　２６質量％

・水酸化ナトリウム　０．３質量％

・アルギニン　５質量％

・水　６８．７質量％

【０１９０】

＜マゼンタインクＭ５～Ｍ７＞

下記の構成材料をベースとして、マゼンタインクＭ５～７を作成した。

**（マゼンタインクのベース）**

**・トリエチレングリコール　１０質量％**

**・尿素　１０質量％**

**・イソプロピルアルコール　４質量％**

**・ＩＪＲ０１６　３質量％**

**・アセチレノールＥＨ（川研ケミカルス社製）**

**１質量％**

【０１９１】

（マゼンタインクＭ５）

・上記ベース　２８質量％

・水　７２質量％

【０１９２】

（マゼンタインクＭ６）

・上記ベース　２８質量％

・水酸化ナトリウム　２質量％

・水　７０質量％

【０１９３】

（マゼンタインクＭ７）
・上記ベース　２８質量％
・アンモニア　２．５質量％
・水酸化ナトリウム　０．４質量％
・水　６９．１質量％

【０１９４】
＜イエローインクＹ５～Ｙ７＞
下記の構成材料をベースとして、イエローインクＹ５～７を作成した。

**（イエローインクのベース）**
**・グリセリン　５質量％**
**・２ピロリドン　１０質量％**
**・イソプロピルアルコール　４質量％**
**・ＡＹ　２３　３質量％**
**・アセチレノールＥＨ（川研ケミカルス社製）　１質量％**

【０１９５】
（イエローインクＹ５）
・上記ベース　２３質量％
・水　７７質量％

【０１９６】
（イエローインクＹ６）
・上記ベース　２３質量％
・水酸化リチウム　３質量％
・水　７４質量％

【０１９７】
（イエローインクＹ７）
・上記ベース　２３質量％
・リジン　６質量％
・水　７１質量％

【０１９８】
下記のようにして緩衝作用を有するアニオン性の顔料インクであるブラックインクＢｋ８、シアンインクＣ８、マゼンタインクＭ８、及びイエローインクＹ８を作製した。
先ず、下記成分によって顔料分散液を調製し、これを用いてブラックインクＢｋ８、イエローインクＹ８、マゼンタインクＭ８及びシアンインクＣ８を得た。

【０１９９】
**（顔料分散液の作製）**
**・スチレン－アクリル酸－アクリル酸エチル共重合体（酸価１４０、重量平均分子量５，０００）　１．５質量％**
**・モノエタノールアミン　１．０質量％**
**・ジエチレングリコール　５．０質量％**
**・イオン交換水　８１．５質量％**

【０２００】
上記成分を混合し、ウォーターバスで７０℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液に新たに試作されたカーボンブラック（ＭＣＦ８８、三菱化成製）１０部、イソプロピルアルコール１部を加え、３０分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。
・分散機：サンドグラインダー（五十嵐機械製）
・粉砕メディア：ジルコニウムビーズ、１ｍｍ径
・粉砕メディアの充填率：５０％（体積比）
・粉砕時間：３時間
更に、遠心分離処理（１２，０００ｒｐｍ．、２０分間）を行い、粗大粒子を除去して顔料分散液とした。
【０２０１】
＜ブラックインクＢｋ８＞
上記で得た顔料分散液を使用し、緩衝作用を有する塩基性アミノ酸のアルギニンを含む下記の組成比を有する成分を混合し、顔料を含有するインクを作製し、これをブラックインクＢｋ８とした。

| | |
|---|---|
| ・上記顔料分散液 | ３０．０質量％ |
| ・グリセリン | １０．０質量％ |
| ・エチレングリコール | ５．０質量％ |
| ・Ｎ－メチルピロリドン | ５．０質量％ |
| ・エチルアルコール | ２．０質量％ |
| ・アルギニン | ３．０質量％ |
| ・イオン交換水 | ４５．０質量％ |

【０２０２】
＜シアンインクＣ８＞
ブラックインクＢｋ８の調製の際に使用したカーボンブラック（ＭＣＦ８８、三菱化成製）１０部を、ピグメントブルー１５に代えたこと以外はブラックインク５の調製と同様にして、顔料を含有シアンインクＣ８を調製した。
【０２０３】
＜マゼンタインクＭ８＞
ブラックインクＢｋ８の調製の際に使用したカーボンブラック（ＭＣＦ８８、三菱化成製）１０部を、ピグメントレッド７に代えたこと以外はブラックインク８の調製と同様にして、顔料を含有マゼンタインクＭ８を調製した。
【０２０４】
＜イエローインクＹ８＞
ブラックインクＢｋ８の調製の際に使用したカーボンブラック（ＭＣＦ８８、三菱化成製）１０部を、ピグメントイエロー７４に代えたこと以外はブラックインクＢｋ８の調製と同様にして、顔料を含有イエローインクＹ８を調製した。
【０２０５】
＜インクサブセットの作製＞
上記で調製した顔料系のブラックインクＢｋ１～Ｂｋ９、シアンインクＣ１～Ｃ８、マゼンタインクＭ１～Ｍ８及びイエローインクＹ１～Ｙ８を表２に示したように組み合わせてインクサブセット１～１０を得た。インクサブセット６に対してのインクサブセット７及び８は塩基性物質を添加した形態のもの、インクサブセット９に対してのインクサブセット１０は、緩衝作用を有する塩基性物質を添加した形態のものである。
【０２０６】

表2：インクサブセットのインクの組み合わせ

| インクサブセット名 | ブラック | イエロー | マゼンタ | シアン | 塩基性化合物 |
|---|---|---|---|---|---|
| 1(染料系) | Bk1 | Y1 | M1 | C1 | Bk1中にNaOH |
| 2(顔料系) | Bk2 | Y2 | M2 | C2 | 全ての中にモノエタノールアミン |
| 3(染料系) | Bk3 | Y1 | M1 | C1 | Bk3中にNaOH |
| 4(染料系) | Bk4 | Y3 | M3 | C3 | Bk4中にNaOH |
| 5(顔料系) | Bk9 | Y4 | M4 | C4 | 全ての中にモノエタノールアミン |
| 6(染料系) | Bk5 | Y5 | M5 | C5 | なし |
| 7(染料系) | Bk6 | Y6 | M6 | C6 | Y6中にLiOHそれ以外にNaOH |
| 8(染料系) | Bk7 | Y7 | M7 | C7 | Bk7中にLiOHC7とM7にNaOHY7中にリジン |
| 9(顔料系) | Bk2 | Y2 | M2 | C2 | 全てにモノエタノールアミン |
| 10(顔料系) | Bk8 | Y8 | M8 | C8 | 全てにモノエタノールアミンとアルギニン |

【０２０７】

（実施例１～実施例８）

上記のようにして得られた本発明の液体組成物Ａ、Ｂ、Ｃ及びＤと、インクサブセット１（Ｂｋ１、Ｙ１、Ｍ１、Ｃ１）、インクサブセット２（Ｂｋ２、Ｙ２、Ｍ２、Ｃ２）の各色インクを用いて、下記の表３の組み合わせで、印字を行った。これを本発明の実施例１～８の方法とした。

【０２０８】

上記のようにして液体組成物Ａ～Ｄとインクサブセット１及び２を組み合わせて使用する実施例１～８の着色部の形成方法においては、ＰＰＣ用紙（キヤノン製）に記録を行った。又、その際に使用したインクジェト記録装置としては、図４に示したのと同様の記録装置を用い、図８に示した５つの記録ヘッドを用いてカラー画像を形成した。この際、液体組成物を先打ちして先ず記録紙上に付着させ、その後、インクを付着させた。具体的には、印字領域を３回の走査で印字する３パスファイン印字を行った。このとき、液体組成物は、各パス毎に、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのいずれかのインクが印字される画素位置に印字を行った。即ち、各パス毎のイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの印字データの論理和を液体組成物の印字データとして用いた。尚、該ファイン印字時のファインマスクの種類には、特に制限はなく、公知の技術が利用可能であるので、ここでの詳細な説明は省略する。

【０２０９】

ここで用いた記録ヘッドは、６００ｄｐｉの記録密度を有し、駆動条件としては、駆動周波数９．６ｋＨｚとした。６００ｄｐｉのヘッドを使用したときの１ドットあたりの吐出量はイエロー、マゼンタ、シアンインク及び液体組成物についてはそれぞれ５ｎｇ、ブラックインクについては１ドットあたり３０ｎｇのヘッドを使用した。

尚、これらの記録条件は、実施例及び比較例を通じて同一である。

【０２１０】
（比較例１、比較例２）
液体組成物を使用せずに、インクサブセット１及び２とをそれぞれ用いて画像の形成を行った。上記インクサブセット１及びインクサブセット２のみを用いての記録（比較例１及び２）において用いた記録ヘッドは、６００ｄｐｉの記録密度を有し、駆動条件としては、駆動周波数９．６ｋＨｚとした。６００ｄｐｉのヘッドを使用したときの１ドットあたりの吐出量は、イエロー、マゼンタ、及びシアンインクについては夫々約１５ｎｇ、ブラックインクについては１ドットあたり約３０ｎｇのヘッドを使用し、実施例１～８の場合と同条件で記録を行った。
【０２１１】
［評価方法及び評価基準］
上記の実施例１～実施例８及び比較例１、２の各方法で得られたそれぞれの記録画像について、下記の評価方法及び評価基準で評価を行った。その結果を表３に示した。
【０２１２】
（記録画像の評価方法）
（１）発色性
高精細ＸＹＺ・ＣＩＥＬＡＢ・ＲＧＢ標準画像（ＳＨＩＰＰ）（監修：高精細標準画像作成委員会、発行：画像電子学会）のＲＧＢカラーチャートをプリンタを用いて印字し、それらのカラーチャートを測色した。発色性の評価は同技術解説書に記載されている方法で、色彩分布の３次元的な広がり（以下、文中では色域体積と呼ぶ）の計算を行い、比較した。その際、印字画像を形成する際の画像処理は同一条件とし、測色は、印字後２４時間経過後、ＧＲＥＴＡＧスペクトロリノで光源：Ｄ５０、視野：２°の条件で測定した。その評価基準を以下に示した。インクサブセットのみの印字画像（比較例１及び２）に対しての色域体積の比を、評価基準とした。

**ＡＡ：色域体積比が１．４倍以上**

**Ａ：色域体積比が１．２～１．４倍未満**

**Ｂ：色域体積比が１．０～１．２倍未満**

**Ｃ：色域体積比が１．０倍未満**

【０２１３】
尚、これとは別に、インクジェット用コート紙（商品名：カラーＢＪ用紙ＬＣ－１０１、キヤノン（株）製）を用いてインクサブセット１で印字して画像を形成し、上記の比較例１の印字物との色域体積の比を求めたところ１．３倍であった。
【０２１４】
（２）均一性
前記したプリンターを用いて、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラック各色のインクのベタ画像を印字した後、目視にて、白モヤと色ムラに関して色の均一性を評価した。特に均一性の悪い色を評価対象とした。評価基準は、以下の通りである。
Ａ：白モヤや色ムラは殆ど発生しない。
Ｂ：若干紙の繊維に沿って白モヤや色ムラが見えるが、実質上問題のないレベルである。
Ｃ：紙の繊維に沿って著しく白モヤや色ムラが見える。
【０２１５】
（３）スジムラ
前記したプリンターを用いて、イエロー、マゼンタ、シアン、及びブラック各色のインクのベタ画像を印字した後、目視にて、スジムラを評価した。特にスジムラの悪い色を評価対象とした。評価基準は、以下の通りである。
Ａ：スジムラは殆ど発生しない。
Ｂ：若干ヘッドスキャン毎のスジムラが見えるが、実質上問題のないレベルである。
Ｃ：著しくヘッドスキャン毎の白いスジムラが見える。

【０２１６】
（４）耐擦過性
前記したプリンターを用いて、イエロー、マゼンタ、シアン、及びブラック各色のインクのベタ画像を印字した。印字して１６時間後、印字部の上にシルボン紙を重ね、更にその上に３．５ｃｍ×３．５ｃｍの分銅を載せ、４０ｇ／ｃｍ$^3$の圧力をかけながら１５ｃｍ／ｓｅｃの速度でシルボン紙を引張って印字部の耐擦過性を評価した。特に耐擦過性の悪い色を評価対象とした。評価基準は以下の通りである。
Ａ：インク落ちは殆ど発生しない。
Ｂ：若干インクがシルボン紙に付着するが、印字部の色落ちは目立つレベルではない。
Ｃ：インクがシルボン紙に多く付着し、明確に印字部の色落ちが生じる。
【０２１７】
（５）風合い
前記したプリンターを用いて、イエロー、マゼンタ、シアン、及びブラック各色のインクのベタ画像を印字した後、目視にて被記録媒体の風合いを評価した。評価基準は、以下の通りである。
Ａ：印字部及び未印字部共に違和感がなく普通紙の風合いを残している。
Ｂ：印字部と未印字部で風合いが異なる、又は、被記録媒体全体が普通紙の風合いと大きく異なる。
【０２１８】

表３：実施例１～８及び比較例１、２の評価結果

| | インクセット | | 発色性 | 均一性 | スジムラ | 耐擦過性 | 風合い |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | インクサブセット | 液体組成物 | | | | | |
| 実施例１ | 1 | A | AA | A | A | A | A |
| 実施例２ | 1 | B | A | A | A | A | A |
| 実施例３ | 1 | C | A | A | A | A | A |
| 実施例４ | 1 | D | A | A | A | A | A |
| 実施例５ | 2 | A | AA | A | A | A | A |
| 実施例６ | 2 | B | A | A | A | A | A |
| 実施例７ | 2 | C | A | A | A | A | A |
| 実施例８ | 2 | D | A | A | A | A | A |
| 比較例１ | 1 | なし | B | C | A | A | A |
| 比較例２ | 2 | なし | B | C | C | C | A |

【０２１９】
以上の結果、実施例１～８の着色部の形成方法においては、表３に示されているように、発色性、均一性、スジムラ、耐擦過性及び風合いのいずれにおいても満足できる画像が得られた。これに対し、本発明の液体組成物を用いていない比較例１及び２では、全てを同時に満足できる画像は得ることができないことがわかった。
【０２２０】
（実施例９～１５）
使用する被記録媒体の種類による画像品質への影響を調べるため、上記で作成した液体組成物Ａとインクサブセット１とを用いて、下記１）～７）の商品名で広く流通している７

種類の「普通紙」を用い、これらの普通紙上で、インクサブセット１を構成する４色のインク各々と該液体組成物Ａとを重畳して実施例９～１５の記録画像を形成した。この画像を、上記した評価基準に基づき評価した。得られた結果を下記表４に示した。

【２２１】

被記録媒体

１）キヤノン社製：ＰＢ用紙
２）キヤノン社製：Ｂｒｉｌｌｉａｎｔ　Ｗｈｉｔｅ　ｐａｐｅｒ
３）Ｕｎｉｏｎ　Ｃａｍｐ社製：Ｇｒｅａｔ　Ｗｈｉｔｅ　Ｉｎｋｊｅｔ
４）ハンマーミル（Ｈａｍｍｅｒｍｉｌｌ）社製：Ｊｅｔ　Ｐｒｉｎｔ
５）ゼロックス（Ｘｅｒｏｘ）社製：Ｘｅｒｏｘ　４０２４
６）ヒューレットパッカード（Ｈｅｗｌｅｔｔ　Ｐａｃｋａｒｄ）社製：Ｂｒｉｇｈｔ Ｗｈｉｔｅ　Ｉｎｋｊｅｔ　Ｐａｐｅｒ
７）Ａｕｓｓｄａｔ　Ｒａｙ社製：Ｒａｙ　Ｊｅｔ

【０２２２】

表４：評価結果（液体組成物Ａ＋インクサブセット１のインクセット使用）

| 実施例 | 被記録媒体 | 発色性 | 均一性 | スジムラ | 耐擦過性 | 風合い |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 9 | 1) PB用紙 | ＡＡ | A | A | A | A |
| １０ | 2) Brilliant White paper | ＡＡ | A | A | A | A |
| １１ | 3) Great White Inkjet | ＡＡ | A | A | A | A |
| １２ | 4) Jet Print | ＡＡ | A | A | A | A |
| １３ | 5) Xerox 4024 | ＡＡ | A | A | A | A |
| １４ | 6) Bright White Inkjet Paper | ＡＡ | A | A | A | A |
| １５ | 7) Ray Jet | ＡＡ | A | A | A | A |

【０２２３】

以上の結果、実施例９～１５の着色部の形成方法においては、表４に示されているように、被記録媒体の種類によらず、発色性、均一性、スジムラ、耐擦過性及び風合いのいずれにおいても満足できる画像が得られることが確認できた。

【０２２４】

（実施例１６～２３）

上記のようにして得られた液体組成物Ａ及びＥと、インクサブセット２～５とを用いて、下記の表５に示した組み合わせからなるインクセットで印字を行った。これを本発明の実施例１６～２３の方法とした。

実施例１６～２３の着色部の形成方法においては、ＰＰＣ用紙（キヤノン製）に記録を行った。又、その際に使用したインクジェト記録装置としては、図４に示したのと同様の記録装置を用い、図８に示した５つの記録ヘッドを用いてカラー画像を形成した。この際、液体組成物を先打ちして先ず記録紙上に付着させ、その後、インクを付着させた。

【０２２５】

具体的には、印字領域を３回の走査で印字する３パスファイン印字を行なった。このとき、液体組成物は、各パス毎に、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの何れかのインクが印字される画素位置に印字を行なった。即ち、各パス毎のイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの印字データの論理和を液体組成物の印字データとして用いた。尚、ファイン

印字時のファインマスクの種類には特に制限はなく、公知の技術が利用可能であるので、ここでの詳細な説明は省略する。ここで用いた記録ヘッドは、６００ｄｐｉの記録密度を有し、駆動条件としては、駆動周波数９．６ｋＨｚとした。６００ｄｐｉのヘッドを使用したときの１ドットあたりの吐出量は、イエロー、マゼンタ、シアンインク及び液体組成物についてはそれぞれ１５ｎｇ、ブラックインクについては、１ドットあたり３０ｎｇのヘッドを使用した。尚、これらの記録条件は、実施例及び比較例を通じて同一である。

【０２２６】

（記録条件）

液体組成物Ａ及びＥと、インクサブセット２～５の各色インクとを表５に示したように組み合わせたインクセットを用いて、印字を行った。

【０２２７】

（混合液の質量濃度）

実施例１６～２３の各実施例について、前記のプリンターを用いて、シアン（Ｃ）とブラック（Ｂｋ）のベタ画像を隣接して被記録媒体上に形成した際における、インクと液体組成物が液－液混合されている混合液の質量濃度を、各液の濃度と付与量から計算して求めた。その結果を表５に示した。

【０２２８】

（混合液の色材／微粒子）

各実施例のインクと液体組成物との組合わせについて、プリンターを用いて、ブラックのテキストを形成する際の、混合液に含まれる色材と微粒子の質量比（色材／微粒子）を、各液の濃度と付与量から計算して求めた。その結果を表５に示した。

【０２２９】

表５：着色部の形成条件

| 実施例 | 使用したインクセット | | 被記録媒体上での混合溶液の状態 | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | インクサブセット | 液体組成物 | 混合物の質量濃度(%) | | Bkのテキスト画像 色材／微粒子 |
| | | | Ｂｋベタ画像 | Ｃベタ画像 | |
| １６ | 3(染料系) | A | 5.33 | 6.50 | 0.6 |
| １７ | 3(染料系) | E | 3.00 | 3.00 | 2.0 |
| １８ | 4(染料系) | A | 3.53 | 5.15 | 0.06 |
| １９ | 4(染料系) | E | 1.20 | 1.65 | 0.20 |
| ２０ | 2(顔料系) | A | 5.33 | 6.50 | 0.6 |
| ２１ | 2(顔料系) | E | 3.00 | 3.00 | 2.0 |
| ２２ | 5(顔料系) | A | 3.40 | 5.05 | 0.02 |
| ２３ | 5(顔料系) | E | 1.07 | 1.55 | 0.067 |

【０２３０】

［評価方法及び評価基準］

上記の実施例１６～実施例２３で得られたそれぞれの記録画像について、発色性、ブリーデイング、文字太り、均一性、スジムラ、耐擦過性及び風合いを評価した。尚、発色性、均一性、スジムラ、耐擦過性ならびに風合いの評価基準は、先に述べた実施例１～８、比

較例１、２の場合と同様にして行った。又、ブリーデイング及び文字太りは、下記の評価方法及び評価基準で評価を行った。得られた結果を表６に示した。

【０２３１】

（記録画像の評価方法）

（６）ブリーディング

プリンターを用いて、シアンとブラックのベタ画像を隣接して印字した後、色間境界部のブリーディングを目視で評価した。評価基準は、以下の通りである。Ａ：ブリーディングを視認できない。

Ｂ：ブリーディングは殆ど目立たない。

Ｃ：ブリーディングはしているが、実質上問題のないレベルである。

Ｄ：色の境界線がハッキリしないほどブリーディングしている。

【０２３２】

（７）文字太り

プリンターを用いてブラックのテキストを印字し、文字太りの程度を目視により観察した。評価基準は以下の通りである。

Ａ：シャープにテキストが再現され、文字太りがほとんど発生しないもの。

Ｂ：やや文字太りが発生するが、実質上問題のないレベルである。

Ｃ：上記以外のもの。

【０２３３】

表６：評価結果

| 実施例 | 発色性 | ブリーディング | 文字太り | 均一性 | スジムラ | 耐擦過性 | 風合い |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| １６ | ＡＡ | Ａ | Ａ | Ａ | Ａ | Ａ | Ａ |
| １７ | Ａ | Ａ | Ａ | Ａ | Ａ | Ａ | Ａ |
| １８ | ＡＡ | Ａ | Ａ | Ａ | Ａ | Ａ | Ａ |
| １９ | ＡＡ | Ａ | Ａ | Ａ | Ａ | Ａ | Ａ |
| ２０ | ＡＡ | Ａ | Ａ | Ａ | Ａ | Ａ | Ａ |
| ２１ | Ａ | Ａ | Ａ | Ａ | Ａ | Ａ | Ａ |
| ２２ | ＡＡ | Ａ | Ａ | Ａ | Ａ | Ａ | Ａ |
| ２３ | ＡＡ | Ａ | Ａ | Ａ | Ａ | Ａ | Ａ |

【０２３４】

（実施例２４～実施例２９、参考例１～６及び比較例３、４）

上記のようにして得られた本発明で使用する液体組成物Ｆ、Ｃ及びＤと、インクサブセット６～１０の各色インクを用いて、下記の表７の組み合わせで、印字を行った。これを本発明の実施例２４～２９、参考例１～６及び比較例３、４の方法とした。

【０２３５】

表７に示したようにして、液体組成物Ｂ、Ｃ及びＦと、インクサブセット６～１０とを組み合わせて使用する実施例２４～実施例２９及び参考例１～６、比較例３、４の着色部の形成方法においては、ＰＰＣ用紙（キヤノン製）に記録を行った。又、その際に使用したインクジェト記録装置としては、図４に示したのと同様の記録装置を用い、図８に示した５つの記録ヘッドを用いてカラー画像を形成した。この際、液体組成物を先打ちして先ず記録紙上に付着させ、その後、インクを付着させた。　具体的には、印字領域を３回の走査で印字する３パスファイン印字を行なった。このとき液体組成物は、各パス毎に、イエ

ロー、マゼンタ、シアン、ブラックの何れかのインクが印字される画素位置に印字を行なった。即ち、各パス毎のイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの印字データの論理和を液体組成物の印字データとして用いた。尚、ファイン印字時のファインマスクの種類には特に制限はなく、公知の技術が利用可能であるので、ここでの詳細な説明は省略する。
又、ここで用いた記録ヘッドは、６００ｄｐｉの記録密度を有し、駆動条件としては、駆動周波数９．６ｋＨｚとした。６００ｄｐｉのヘッドを使用したときの１ドットあたりの吐出量はイエロー、マゼンタ、シアンインク及び液体組成物についてはそれぞれ１５ｎｇ、ブラックインクについては１ドットあたり３０ｎｇのヘッドを使用した。

【０２３６】

［評価方法及び評価基準］

上記の実施例２４～実施例２９及び参考例１～６、比較例３、４で得られたそれぞれの記録画像について、発色性、均一性、スジムラ、耐擦過性及び風合いを評価した。発色性に関しては下記の評価方法ならびに評価基準で評価し、その他の評価項目に関しては，前記と同様の方法ならびに基準で評価した。その結果を表７に示した。

【０２３７】

（発色性）

高精細ＸＹＺ・ＣＩＥＬＡＢ・ＲＧＢ標準画像（ＳＨＩＰＰ）（監修：高精細標準画像作成委員会、発行：画像電子学会）のＲＧＢカラーチャートをプリンタを用いて印字し、それらのカラーチャートを測色した。発色性の評価は同技術解説書に記載されている方法で色彩分布の３次元的な広がり（以下、文中では色域体積と呼ぶ）の計算を行い、比較した。その際、印字画像を形成する際の画像処理は同一条件とし、測色は、印字後２４時間経過後、ＧＲＥＴＡＧスペクトロリノで光源：Ｄ５０、視野：２°の条件で測定した。

【０２３８】

そして、各実施例及び参考例において、同一の液体組成物を用いて、インクサブセット７及び８に対してのインクサブセット６の、インクサブセット９に対してのインクサブセット１０の、色域体積の比を評価基準とした。色域体積比による評価基準は以下のようにした。得られた評価結果を表７に示す。

○：色域体積比が１．０倍より大きい（色域体積が増加したもの）
－：色域体積比が１．０倍以下（色域体積が増加しなかったもの）

【０２３９】

表7：評価結果

| | インクセット | | 評価結果 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | サブセット | 液体組成物 | 発色性 | 均一性 | スジムラ | 耐擦過性 | 風合い |
| 実施例24-1 | 7 | F | ○ | A | A | A | A |
| 実施例24-2 | 8 | F | ○ | A | A | A | A |
| 実施例25-1 | 7 | C | ○ | A | A | A | A |
| 実施例25-2 | 8 | C | ○ | A | A | A | A |
| 実施例26-1 | 7 | D | ○ | A | A | A | A |
| 実施例26-2 | 8 | D | ○ | A | A | A | A |
| 実施例27 | １０ | F | ○ | A | A | A | A |
| 実施例28 | １０ | C | ○ | A | A | A | A |
| 実施例29 | １０ | D | ○ | A | A | A | A |
| 参考例1 | 6 | F | － | A | A | A | A |
| 参考例2 | 6 | C | － | A | A | A | A |
| 参考例3 | 6 | D | － | A | A | A | A |
| 参考例4 | 9 | F | － | A | A | A | A |
| 参考例5 | 9 | C | － | A | A | A | A |
| 参考例6 | 9 | D | － | A | A | A | A |
| 比較例3 | 6 | なし | － | C | A | A | A |
| 比較例4 | 9 | なし | － | C | A | C | A |

【０２４０】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、特に、普通紙に対するカラーインクジェット記録を行った場合に、普通紙の風合いを残しながらインクジェット用コート紙並みの優れた発色性と色の均一性が得られ、且つ、ベタ画像部のスジムラが少なく、印字部の耐擦過性に優れたインクジェット記録画像が得られる液体組成物、インクセット、被記録媒体への着色部の形成方法及びインクジェット記録装置が提供される。しかも、本発明によれば、普通紙の種類によらず上記の優れた効果が得られる。更に、本発明によれば、保存安定性や記録ヘッドからの吐出安定性にも優れたインクジェット記録特性に優れる液体組成物が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図１】インクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図である。

【図２】インクジェット記録装置のヘッド部の横断面図である。

【図３】インクジェット記録装置のヘッド部の外観斜視図である。

【図４】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【図５】インクカートリッジの縦断面図である。

【図６】記録ユニットの斜視図である。

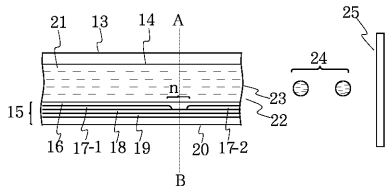
【図７】本発明の実施例で使用した複数の記録ヘッドが配列した記録ユニットを示した斜

視図である。
【図８】本発明に使用する別の記録ヘッドの斜視図である。
【図９】コート紙にインクジェット記録を行なったときの着色部の状態を説明する模式的断面図である。
【図１０】本発明にかかるインクカートリッジの一実施態様を示す該略図である。
【図１１】図１０のインクカートリッジを装着した記録ヘッドの該略図である。
【図１２】本発明にかかる記録ユニットの一実施態様を示す該略図である。
【図１３】本発明にかかるインクジェット画像の着色部の状態を説明する模式的断面図である。
【図１４】本発明にかかるインクジェット記録画像の着色部の形成過程を説明するための概略図である。
【図１５】本発明にかかるインクジェットプリント装置の一つの実施態様を模式的に示す一部破断斜視図である。
【図１６】図１５のインクジェットプリント装置のワイピング動作を示す模式図であり、（Ａ）はインク用ブレードの上昇、（Ｂ）はプリントヘッドのワイピング、（Ｃ）はインク用ブレードの下降、（Ｄ）は液体組成物が適正位置についた後の両ブレードの上昇、（Ｅ）は液体組成物と第２のブラックインク用ヘッドのワイピング、（Ｆ）は両ブレードの下降をそれぞれ示す。
【符号の説明】
１３：ヘッド
１４：溝
１５：発熱ヘッド
１６：保護膜
１７－１：アルミニウム電極
１７－２：アルミニウム電極
１８：発熱抵抗体層
１９：蓄熱層
２０：基板
２１：インク
２２：吐出オリフィス
２３：メスニカス
２４：インク小滴
２５：被記録材
２６：マルチ溝
２７：ガラス板
２８：発熱ヘッド
４０：インク袋
４２：栓
４４：インク吸収体
４５：インクカートリッジ
５１：給紙部
５２：紙送りローラ
５３：排紙ローラ
６１：ブレード
６２：キャップ
６３：インク吸収体
６４：ヘッド回復部
６５：記録ヘッド
６６：キャリッジ
６７：ガイド軸

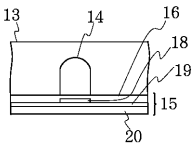
６８：モータ
６９：ベルト
７０：記録ユニット
７１：ヘッド部
７２：大気連通孔
８１～８４：記録ヘッド
８５：液体組成物吐出ヘッド
８０１Ｙ：イエローインク流通路
８０１Ｍ：マゼンタインク流通路
８０１Ｃ：シアンインク流通路
８０１Ｂｋ：ブラックインク流通路
８０１Ｓ：液体組成物インク流通路
９０１：基紙
９０３：インク受容層
９０５：多孔質微粒子
９０７：接着剤
９０９：色材
１００１：カートリッジ
１００３：インク収容部
１００５：液体組成物収容部
１１０１：記録ヘッド
１２０１：記録ユニット
１２０１Ｙ：イエローインク収容部
１２０１Ｍ：マゼンタインク収容部
１２０１Ｃ：シアンインク収容部通路
１２０１Ｌ：液体組成物インク収容部
１２０１Ｂｋ：ブラックインク流通路
１２０３：記録ヘッド
１３０１：被記録媒体
１３０２：繊維間の空隙
１３０３：微粒子
１３０５：色材
１３０７：色材の単分子状態を保持した微粒子の凝集物
１３０９：微粒子同士の凝集物
１４００：着色部
１４０１：インクと液体組成物の反応部
１４０２：インク流出部
１４０３：被記録媒体
１４０４：色材
１４０５：繊維間の空隙
１４０６：液体組成物
１４０７：液溜り
１４０９：微粒子
１４１１：微粒子同士の凝集物
１４１３：インク
１４１５：色材が吸着した微粒子同士の凝集物
１５０１：ヘッドカートリッジ
１５０１Ｙ：イエローインクプリントヘッド
１５０１Ｍ：マゼンタインクプリントヘッド
１５０１Ｃ：シアンインクプリントヘッド

１５０１Ｂ：ブラックインクプリントヘッド
１５０１ＢＢ：第２のブラックインクプリントヘッド
１５０２：液体組成物吐出ヘッド
１５０３：キャリッジ
１５０４：走査レール
１５０５：駆動ベルト
１５０６：搬送ローラ
１５０７：搬送ローラ
１５０８：搬送ローラ
１５０９：搬送ローラ
１５１０：被記録媒体
１５１１：回復ユニット
１５１２：各インクプリントヘッドのキャップ
１５１３：液体組成物吐出ヘッドのキャップ
１５１４：吸引ポンプ
１５１５：吸引ポンプ
１５１６：インクプリントヘッドブレード
１５１７：液体組成物吐出ヘッドブレード
１５１８：インクプリントヘッドブレードホルダー
１５１９：液体組成物吐出ヘッドブレードホルダー

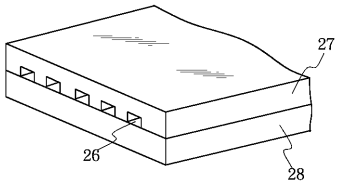
【図１】



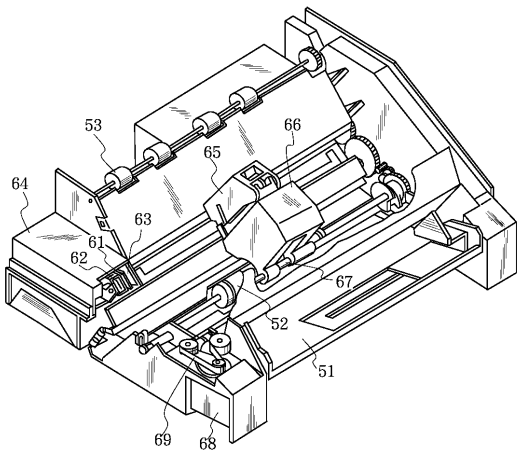

【図２】



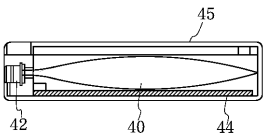

【図３】



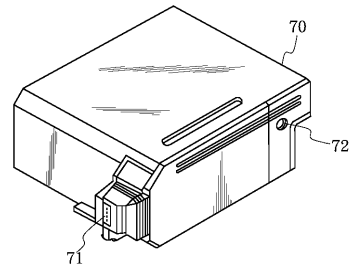

【図４】



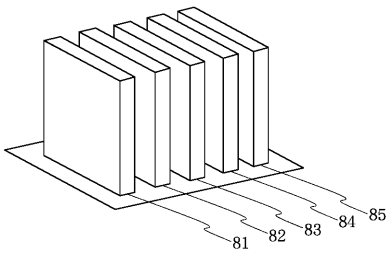

【図５】



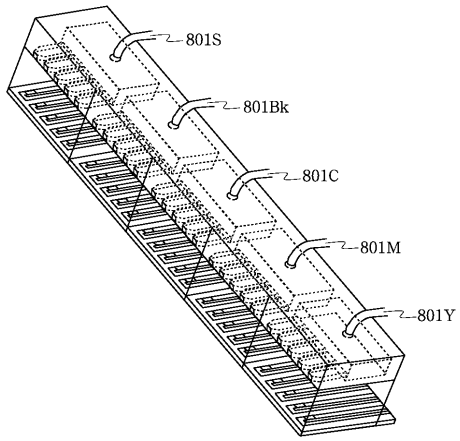
【図６】



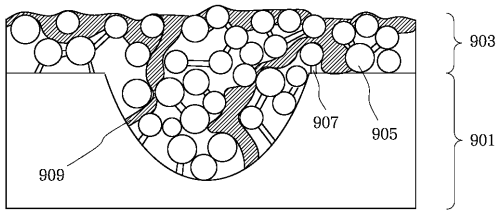

【図７】



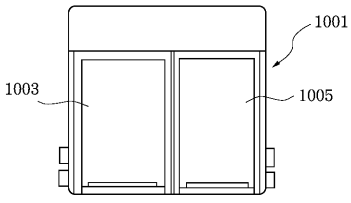

【図８】



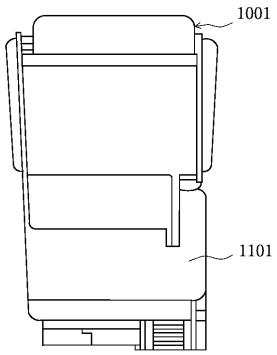

【図９】



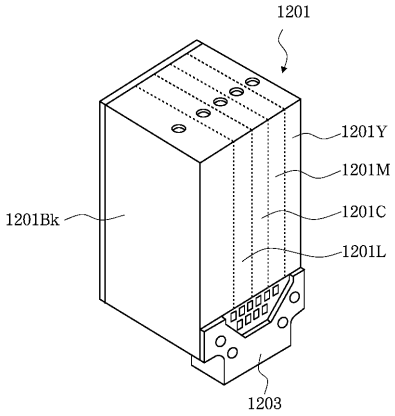

【図１０】



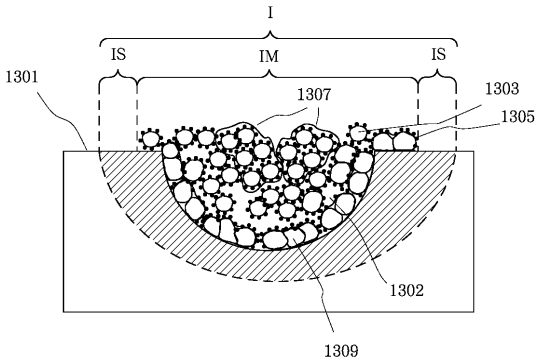

【図１１】



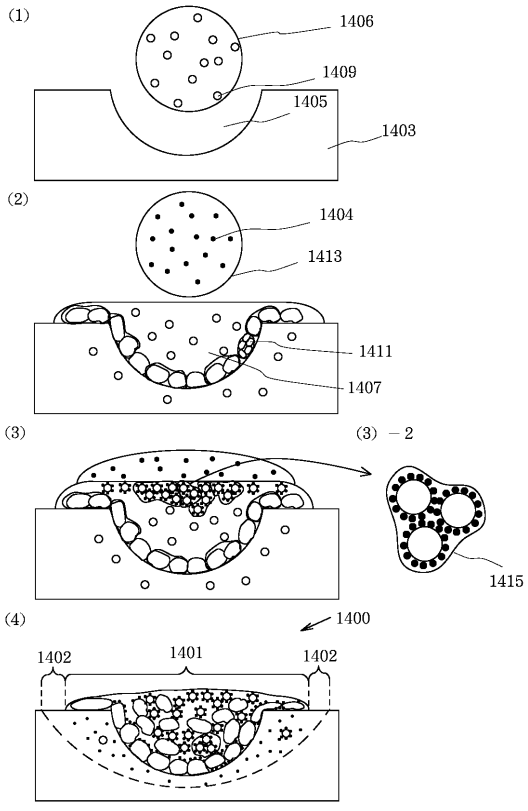
【図１２】



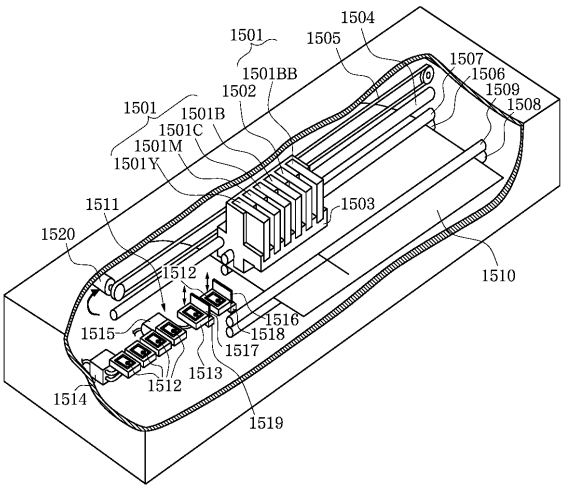

【図１３】



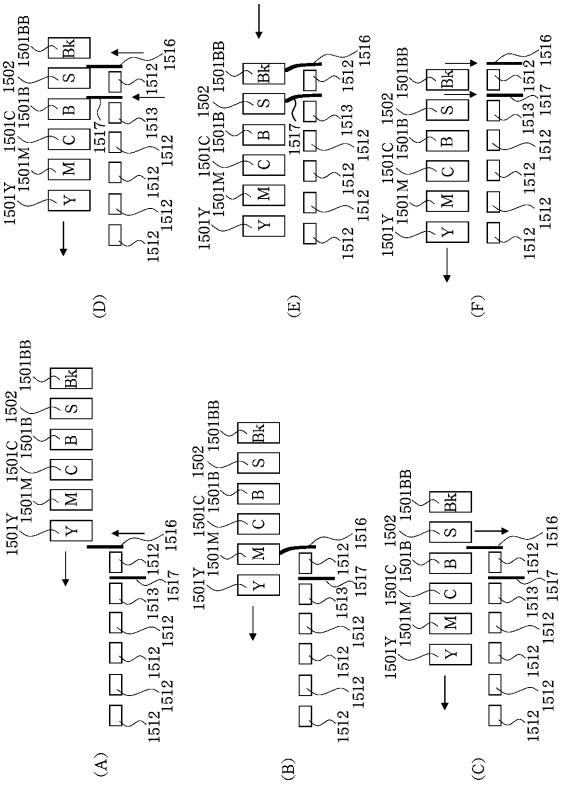

【図１４】




【図１５】



【図１６】


(A)
(B)
(C)
(D)
(E)
(F)
1501Y
1501M
1501C
1501B
1501BB
1502
Y
M
C
B
S
Bk
1512
1513
1516
1517

フロントページの続き

(72)発明者　加藤　真夫
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内
(72)発明者　倉林　豊
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内
(72)発明者　近藤　祐司
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内
(72)発明者　矢野　健太郎
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内
(72)発明者　遠藤　真紀子
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内

審査官　藤原　伸二

(56)参考文献　特開平０８－１０４０００（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０５８２２５（ＪＰ，Ａ）
国際公開第００／００６３９０（WO，Ａ１）
特開平０８－０７２３９３（ＪＰ，Ａ）

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