

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6740018号  
(P6740018)

(45) 発行日 令和2年8月12日 (2020.8.12)

(24) 登録日 令和2年7月28日 (2020.7.28)

(51) Int. Cl.

F I

**B 4 1 M 5/00 (2006.01)**  
**C 0 9 D 11/30 (2014.01)**  
**C 0 9 D 11/54 (2014.01)**  
**B 4 1 J 2/01 (2006.01)**

B 4 1 M 5/00 1 3 0  
 B 4 1 M 5/00 1 3 2  
 B 4 1 M 5/00 1 3 4  
 B 4 1 M 5/00 1 2 0  
 C 0 9 D 11/30

請求項の数 14 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-117208 (P2016-117208)  
 (22) 出願日 平成28年6月13日 (2016.6.13)  
 (65) 公開番号 特開2017-7331 (P2017-7331A)  
 (43) 公開日 平成29年1月12日 (2017.1.12)  
 審査請求日 令和1年6月12日 (2019.6.12)  
 (31) 優先権主張番号 特願2015-124033 (P2015-124033)  
 (32) 優先日 平成27年6月19日 (2015.6.19)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 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 100123788  
 弁理士 宮崎 昭夫  
 (74) 代理人 100127454  
 弁理士 緒方 雅昭  
 (72) 発明者 新庄 健司  
 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 鳥阪 吉敬  
 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】 インクジェット記録方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

インクを高粘度化する成分と、  
 ポリアルキレングリコールエーテル構造を有し、且つ、水酸基を1つのみ有する下記一般式(1)で表される化合物Aと

一般式(1)

$$\text{C}_n\text{H}_{2n+1} - [(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y] - \text{OH}$$

(一般式(1)中、nは8以上16以下の整数を示し、xは1以上8以下の整数を示し、yは6以上20以下の整数を示す)。

を含有する処理液を、記録媒体上に付与する工程、及び、

インクを、記録媒体上に付与する工程、  
 を有し、

該化合物Aの1質量%濃度水溶液を用いて測定した曇点が50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】

さらに、前記記録媒体上に付与されたインクを乾燥する工程を有する請求項1に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 3】

さらに、前記記録媒体上に付与されたインクを定着する工程を有する請求項1または2に記載のインクジェット記録方法。

## 【請求項 4】

前記インクを高粘度化する成分は、多価金属塩、カチオン性ポリマー、及び有機酸からなる群から選択される少なくとも 1 つである請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

## 【請求項 5】

前記処理液は、前記化合物 A を前記処理液全質量に対して 0 . 1 質量 % 以上 1 0 質量 % 以下、前記インクを高粘度化する成分としての有機酸を前記処理液全質量に対して 3 0 質量 % 以上 9 9 質量 % 以下で含む請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

## 【請求項 6】

前記処理液は、さらに多価金属塩を前記処理液全質量に対して 2 質量 % 以上 9 0 質量 % 以下で含む請求項 5 に記載のインクジェット記録方法。

## 【請求項 7】

前記処理液は、さらに水と有機溶剤を含む請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

## 【請求項 8】

前記有機溶剤は、水酸基を有さない水溶性有機溶剤、1 つのみ水酸基を有し且つ S P 値が 2 3 以下の有機溶剤及び S P 値が 3 0 以上の多価アルコールから選択される請求項 7 に記載のインクジェット記録方法。

## 【請求項 9】

前記処理液を記録媒体上に付与する工程の後、前記処理液が前記記録媒体上に留まった状態で前記インクを記録媒体上に付与する工程を行う、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

## 【請求項 10】

前記インクを記録媒体上に付与する工程の後に、前記インクが乾燥する前に前記処理液を記録媒体上に付与する工程を行う、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

## 【請求項 11】

前記化合物 A の 1 質量 % 濃度水溶液を用いて測定した曇点が 5 0 以上 1 0 0 以下である請求項 1 から 1 0 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

## 【請求項 12】

前記インクは、色材を含有する請求項 1 から 1 1 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

## 【請求項 13】

前記色材が顔料である請求項 1 2 に記載のインクジェット記録方法。

## 【請求項 14】

前記インクはアクリル樹脂粒子またはウレタン樹脂粒子からなる群から選択される少なくとも 1 つを含む請求項 1 から 1 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、インクジェット記録方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、記録画像の高画質化及び高速化の観点から、水系インクの他に、主に画質の更なる向上を目的とした、色材を含まない液体（「処理液」又は「反応液」と称する場合がある。以下、処理液と表現する。）を用いる、所謂 2 液印字方式が使用されている。このような 2 液印字方式で用いられる処理液には、一般的には、インク（具体的には、インク中の色材等）を高粘度化する成分が添加されている。

## 【0003】

例えば、顔料を含有するアニオン性インクと、有機酸及び多価金属塩を含有する処理液との接触による凝集反応を用いた２液印字方式が挙げられる。このような２液印字方式は、従来のインクのみを用いた印字方式と比べて、一般的に、高解像度及び高画像濃度で、滲みが少ない画像が高速で得られるという特徴を有する。一方、インクジェット記録方法で得られた印刷物は、耐ブロッキング性に課題が生じる場合がある。

【０００４】

印刷物の一般的なブロッキング防止技術としては、印刷面が接触しないように印刷面にビーズを付与する方法や、印刷面が接着しないようにインクにワックスを含有させる方法などが挙げられる。インクジェット記録方法における類似の技術として、特許文献１及び２に記載された技術が挙げられる。特許文献１では、耐ブロッキング性改善のために、色材を含有するインク中にポリマー粒子を含有させ、そのポリマー粒子のＭＦＴ（最低造膜温度）を制御している。特許文献２では、インクを高粘度化する成分を含む処理液を記録媒体上に塗布し、次いで、インクジェット画像を形成後、記録画像に、ワックスと水とを含み、且つ、色材の含有率が０．１質量％未満である別の処理液を画像部に付与している。

10

。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特開２０１０－０６５１７０号公報

【特許文献２】特開２０１１－１７３３３０号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

高速印刷に適応するためには、インク高粘度化成分を含む処理液の塗布量を凝集速度の観点から増加すると良いことが知られている。この処理液の塗布量を効果的に増加するためには、一般的な塗布方法で塗布することが有効である。この場合、この処理液に含有されるインク高粘度化成分（例えば、有機酸）の濃度を高くすることで、高速印刷に適応することが可能である。しかしながら、本発明者らの検討により、その方法では、以下の大きな課題を生じることが明らかとなった。即ち、記録媒体において、インクジェット記録方法で画像を形成する領域（描画部）以外の領域（非描画部）にも処理液が塗布される。このため、大量印刷直後に、印刷物同士を重ねる場合、非描画部起因によるブロッキング現象が生じる場合があることが明らかとなった。

30

【０００７】

ここで、特許文献１に記載の方法は、色材を含有するインクに対策を施すものであり、描画部にのみ有効な対策である。従って、非画像部のブロッキング現象に関して、耐ブロッキング効果は発現しないと考えられる。また、特許文献２に記載の方法は、２液印字方式の後工程でワックスを含む処理液を付与するものであり、印刷直後の耐ブロッキング性、特に非描画部の耐ブロッキング性については示唆されていない。

【０００８】

本発明の目的は、高速（例えば、１ｍ／ｓｅｃ以上）で記録媒体を搬送した場合であっても画像滲みの少ない高画質な画像が得られ、且つブロッキング現象が改善された印刷物が得られるインクジェット記録方法を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【０００９】

上記課題は、以下の本発明によって解決される。即ち、本発明は、インクを高粘度化する成分と、ポリアルキレングリコールエーテル構造を有し、且つ、水酸基を１つのみ有する化合物Ａとを含有する処理液を、記録媒体上に付与する工程、及び、インクを、記録媒体上に付与する工程、を有し、該化合物Ａの１質量％濃度水溶液を用いて測定した曇点が５０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。

【発明の効果】

50

## 【 0 0 1 0 】

本発明のインクジェット記録方法により、高速（例えば、 $1\text{ m/s}$ 以上）で記録媒体を搬送した場合であっても画像滲みの少ない高画質な画像を得ることができ、且つブロッキング現象が改善された印刷物を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 1 1 】

【図 1】実施例に用いた画像形成装置の断面模式図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 2 】

本発明は、記録媒体上に処理液を付与する工程と、記録媒体上にインク（例えば、顔料を含有するアニオン性インク）を付与する工程とを有するインクジェット記録方法（画像記録方法）において、以下の処理液を用いることを特徴とするインクジェット記録方法である。前記処理液は、前記インクと接触してこのインクを高粘度化する成分（インク高粘度化成分）と、ポリアルキレングリコールエーテル構造を有し、且つ、水酸基を1つのみ有する化合物Aとを含有する。そして、前記化合物Aは、該化合物Aの1質量%濃度水溶液を用いて測定される曇点が50以上のものである。

## 【 0 0 1 3 】

水性の処理液に含まれるインク高粘度化成分としては、多価金属塩、カチオン性ポリマー及び有機酸が知られている。しかしながら、これらのインク高粘度化成分はべたつく傾向があり、印刷直後は、非描画部面のべたつきが原因で印刷物同士のブロッキング現象が発生する場合がある。さらに、高速凝集性のために処理液の塗布量を増加させると、一層ブロッキング現象が増大する傾向がある。

## 【 0 0 1 4 】

以上のことに鑑み、本発明者らが鋭意検討した結果、処理液に、特定の曇点を有し、ポリアルキレングリコールエーテル構造を有し、且つ、水酸基を1つのみ有する化合物Aをさらに含むことにより、インク高粘度化効率を落とさず、印刷物のブロッキング現象を改善する手法を発明した。なお、インク高粘度化成分として、有機酸である多官能ヒドロキシ酸を用いる場合に、本発明は特に有効である。上記特定の化合物Aを、この多官能ヒドロキシ酸と併用することで、印刷後の非描画部のべたつきを容易に抑制し、更に記録媒体の黄変も防止できる。

## 【 0 0 1 5 】

本発明のメカニズムは明らかではないが、以下のように考えている。ブロッキング現象は、印刷物の表面電荷をもった面同士が引き合う際に起こりやすい。ここで、本発明に用いる処理液は、曇点が特定温度以上であり且つポリアルキレングリコールエーテル構造を有する化合物Aを含有している。この化合物Aは、処理液中でミセルを形成していると考えられ、水分が多い状態では、親水部、即ち、水酸基部分を外側に向けた状態でミセルを形成していると考えられる。しかし、処理液が記録媒体に付与され乾燥が進み、水分が少なくなるに従い、この化合物Aは曇点を持つことから、この化合物A中の疎水部、即ち、親油性の大きい長鎖アルキル基が、ミセルの表面に転相した状態になると考えられる。また、この化合物Aは、通常、単独であっても液体状態であるため転相がしやすく、記録媒体上へ配向しやすい状態にある。その結果、処理液は、記録媒体（紙面）上に、この化合物A中の疎水部を上（紙面とは反対側）に配向させた状態で覆われ、電気的に中性の状態になると考えられる。このため、表面電荷をもった面同士が引き合うことにより起こるブロッキング現象を抑制しているのではないかと考えている。

## 【 0 0 1 6 】

また、さらに、化合物Aが有するポリアルキレンオキシ基の1つ以上が立体障害のあるプロピレンオキシ基である場合は、転相乳化状態（転相ミセル状態）が不安定化することによりミセルが壊れやすくなると考えられる。その結果、この化合物Aは、一層、記録媒体に疎水部を上に向けた状態で配向しやすくなるため、印刷直後に、より一層効果が得られるのではないかと推察している。

## 【0017】

本発明では、インク高粘度化成分と、特定の構造及び曇点が特定温度以上の化合物Aとを含む処理液を用いることにより、以下の1)及び2)の両立を可能にしている。

1) 上記処理液(反応液)を用いることにより、処理液が印刷用紙へもたらすべたつきの影響を抑制することができ、印刷物積載による処理液に起因するブロッキング現象を改善することができる。

2) 処理液に起因するブロッキング現象を改善することができることから、処理液凝集性成分、即ち、インク高粘度化成分の高濃度化が可能となり、凝集速度を向上させ、1 m / s e c 以上の高搬送下であっても、画像滲みの少ない高画質な画像を得ることができる。

10

## 【0018】

以下に、本発明のインクジェット記録方法に用いることのできる、処理液及びインクをそれぞれ構成する各成分について説明する。

## 【0019】

< 処理液 >

本発明に用いる処理液は、インクを高粘度化する成分(インク高粘度化成分)と、ポリアルキレングリコールエーテル構造を有する化合物Aとを必ず含む。なお、この化合物Aの1質量%濃度水溶液を用いて測定した曇点は50 以上である。また、前記処理液は、適量の水及び有機溶剤等の溶媒(又は分散媒)、並びに添加剤等の他の成分を含むこともできる。なお、処理液中には、記録画像を形成するための顔料や染料などの色材は含まないことが好ましい。これにより、全てのインクに対して凝集反応を容易に起こすことができ、減法混色において、広い領域の多色表現をすることができる。

20

## 【0020】

(インク高粘度化成分)

インク高粘度化成分は、記録媒体に画像を形成するために用いられるインク(例えば、アニオン性インク)を凝集及び高粘度化させる凝集剤として作用することができる。ここで、インクの高粘度化とは、インク(インク組成物)とインク高粘度化成分とが接触することによりインク全体の粘度上昇が認められる場合のみならず、インク中の一部の成分が凝集することにより局部的に粘度上昇を生じる場合をも含む意である。

## 【0021】

インクジェットデバイスを用いた画像形成においては、単位面積当たりのインク付与量が多量となる場合があり、そのような時にはインクの滲みや混じり合いであるブリーディング現象やピーディング現象が起こりやすい。しかし、このインク高粘度化成分は、記録媒体上において、インク全体又はインク中の一部の成分の流動性を低下させて、画像形成時のブリーディング現象及びピーディング現象を抑制する効果がある。即ち、インク高粘度化成分を含む処理液が記録媒体上に付与されていることによって、インクによる画像形成が行われるのと同時に、このインクの流動性が低下するため、ブリーディング現象やピーディング現象が起こり難くなる。この結果、記録媒体上に画像が良好に形成及び保持されることとなる。

30

## 【0022】

本発明では、色材(例えば、アニオン性の色材)凝集の観点から、インク高粘度化成分として、多価金属塩、カチオン性ポリマー及び有機酸のうちの少なくとも1種を用いることが好ましい。この中でも、有機酸のプロトンが溶液中で伝播効果により高速にインクと接触するため、高速凝集性の観点から、インク高粘度化成分として、少なくとも有機酸が処理液中に含まれることがより好ましい。なお、インク高粘度化成分は、1種を単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

40

## 【0023】

・ 有機酸

本発明に用いることのできる有機酸は、特に限定されるものではない。しかし、インク中の成分の官能基(例えば、カルボン酸基及びカルボン酸塩基)との反応を考慮すると、

50

有機酸は、 $pK_a$ が4.5より低い酸であることが好ましい。この $pK_a$ が4.5より低い酸としては、例えば、カルボン酸基を有する有機酸（有機化合物）、スルホン酸基を有する有機酸、リン酸基を有する有機酸などが挙げられる。より具体的には、クエン酸、イソクエン酸、酒石酸、リンゴ酸、ヒドロキシ酪酸、グリセリン酸、グリコール酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、マレイン酸、グルタル酸、アジピン酸、メタンスルホン酸及びエタンスルホン酸等を挙げることができる。

また、有機酸は、構造安定性の観点から、融点が100以上の固体酸であることがより好ましい。さらに、記録媒体の黄変防止の観点から、有機酸は、多官能ヒドロキシ酸であることが特に好ましい。

10

以上より、有機酸としては、 $pK_a$ が4.5より低く、融点が100以上の多官能ヒドロキシ酸である、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸を用いることが特に好ましい。これらの有機酸は単独で使用しても良いし、2種類以上併用しても良い。

#### 【0024】

##### ・多価金属塩

上記多価金属塩としては、例えば、以下の多価金属イオンと、以下の酸とから構成される塩を挙げることができる。具体的には、多価金属イオンとしては、例えば、アルミニウムイオン、バリウムイオン、カルシウムイオン、銅イオン、鉄イオン、マグネシウムイオン、マンガンイオン、ニッケルイオン、スズイオン、チタンイオン、及び亜鉛イオン等を挙げることができる。また、酸としては、塩酸、臭酸、ヨウ化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、チオシアン酸及び上述した有機カルボン酸（カルボン酸基を有する有機酸）等を挙げることができる。

20

#### 【0025】

##### ・カチオン性ポリマー

上記カチオン性ポリマーとしては、例えば、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、これらを含む共重合体、及びその塩などの1級アミン樹脂、ポリエチレンジアミン、ポリジアリルアミン、これらを含む共重合体、及びその塩などの2級アミン樹脂等を挙げることができる。

#### 【0026】

（ポリアルキレングリコールエーテル構造を有し、且つ、水酸基を1つのみ有する化合物A）

30

本発明に用いる化合物Aは、水酸基とポリアルキレングリコールエーテル構造とを有することから、界面活性剤として作用することができる。なお、化合物Aは、1つの水酸基と炭素数6以上のアルキル鎖を有する化合物である。特に、本発明に用いる化合物Aは、ポリアルキレングリコールエーテル構造におけるアルキレンオキシ基を6単位以上有する化合物であることが、以下の曇点を満たす上で好ましい。

#### 【0027】

また、本発明に用いる化合物Aは、曇点が特定温度以上の化合物であるため、転相状態になりやすい。この化合物Aの1質量%濃度水溶液において測定される、この化合物Aの曇点は、50以上である。前記化合物Aの曇点が50以上であれば、記録媒体上へ処理液を塗布する際に容易に均一に塗布することができる。また、前記化合物Aの曇点は、加熱乾燥時の処理液の塗布均一性維持の観点から、60以上であることが好ましい。なお、この測定方法による曇点の上限は水の沸点の観点から100であるが、100で曇点が観測されないものであっても、濃度を変更する等して曇点が確認できるものも含む。その場合、上記測定方法における曇点は100超（ $>100$ ）と示す。

40

#### 【0028】

なお、上記化合物Aの1質量%濃度水溶液は、測定対象の化合物A及び水のみからなる水溶液であり、他の成分を含有しないものである。この化合物Aの曇点は、以下の方法により測定することができる。即ち、まず、測定対象の化合物Aの1質量%濃度水溶液を試験管に入れ、封じて、アンプルを作る。次に、恒温槽中で、このアンプルを十分に振とう

50

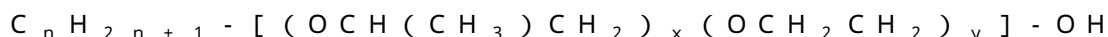
させながら、10分に約1の割合で、恒温槽中の温度を上昇させ、アンプルが白濁する温度を測定する。続いて、逆に、高温（例えば、80）から、10分に約1の割合で、恒温槽中の温度を下げ、アンプル中の白濁が消える温度を測定する。そして、この2つの温度の中間の温度を、曇点とする。なお、この測定による曇点の精度は、 $\pm 0.2$ 以内である。また、明確に曇点が判断しにくい場合には、長時間一定温度で、恒温槽中にアンプルを保持し、二相分離を示す限界の温度と、均一相を示す温度との中間の温度を曇点とする。

#### 【0029】

前記化合物Aは、分子構造中に、ポリアルキレングリコールエーテル構造を有し、且つ曇点が50以上の化合物であり、記録媒体上への前記化合物Aの配向性の観点から、前記化合物Aは、下記一般式(1)で表される化合物である。

10

一般式(1)



なお、一般式(1)中、nは8以上16以下の整数を示し、xは1以上8以下の整数を示し、yは6以上20以下の整数を示す。

#### 【0030】

一般式(1)に示す化合物Aの末端に位置するアルキル基は、表面電荷を中性に保つ観点から、炭素数は8以上（即ち、nは8以上）であり、10以上（即ち、nは10以上）が好ましい。また、このアルキル基は、水性である処理液（反応液）中での相溶性、処理液安定性の観点から、炭素数は16以下（即ち、nは16以下）であり、14以下（即ち、nは14以下）が好ましい。

20

#### 【0031】

また、化合物Aが有するポリアルキレングリコールエーテル構造中のポリアルキレンオキシ基は、水溶性の観点から、一般式(1)に示すように、少なくともエチレンオキシ基を含み、プロピレンオキシ基及びエチレンオキシ基の両方を含むことができる。より具体的には、この構造中のプロピレンオキシ基の繰り返し単位数（即ち、一般式(1)中のx）は、曇点及び水溶性の観点から8以下であり、5以下であることが好ましい。特に曇点の観点からはxは3以下が好ましい。なお、記録媒体上で転相、移動配向しやすくするために、前記化合物Aは、室温（25）で液体状態であることが好ましい。ここで、上記一般式(1)に示す化合物Aにおいて、立体障害のあるプロピレンオキシ基が分子構造中に存在すると、液体状態になるため、xは1以上であり、xは2以上であることがより好ましい。

30

#### 【0032】

この構造中のエチレンオキシ基の繰り返し単位数（即ち、一般式(1)中のy）は、親水性の観点から、6以上であり、8以上であることが好ましい。また、エチレンオキシ基の繰り返し単位数は、親油性の観点から、20以下であり、12以下であることが好ましい。さらに、処理液への相溶性の観点から、xとyとの合計（x+y）は8以上であることが好ましく、10以上であることがより好ましい。また、xとyとの合計（x+y）は20以下が好ましく、18以下がより好ましい。

#### 【0033】

本発明に用いるポリアルキレングリコールエーテル構造を有する化合物Aは、少量のアルカリ触媒存在下、加圧状態で、高級アルコールに、所望により酸化プロピレンを付加重合した後、酸化エチレンを付加重合させることにより得ることができる。また、市販品として入手可能であり、アデカ社製「アデカトール」シリーズ、ライオン社製「レオックス」シリーズ、花王社製「エマルゲン」シリーズ、青木油脂工業社製「ワンダーサーフ」シリーズ（いずれも商品名）などが挙げられる。

40

#### 【0034】

（処理液中の各成分の含有割合）

耐ブロッキング性の観点から、処理液全質量（100質量%）に対して、ポリアルキレングリコールエーテル構造を有する化合物Aの総含有量は、0.1質量%以上10質量%

50

以下であることが好ましい。さらに、この化合物 A の総含有量は、0.3 質量%以上 5 質量%以下であることがより好ましい。

また、処理液による高速凝集反応の効果の観点から、処理液全質量に対して、インク高粘度化成分である有機酸の総含有量は、30 質量%以上 99 質量%以下が好ましく、40 質量%以上 70 質量%以下がより好ましい。

さらに、本発明に係る効果を考慮すると、有機酸 / 化合物 A の比率 (質量比率) は、5 以上 200 以下であることが好ましく、8 以上 170 以下であることがより好ましい。また、処理液には、有機酸と化合物 A との組み合わせに加えて、更に、上述した多価金属塩等の他のインク高粘度化成分を含有させることもできる。

#### 【0035】

凝集反応性と処理液中の溶解安定性の観点から、処理液全質量に対して、多価金属塩の総含有量は、2 質量%以上 90 質量%以下が好ましく、5 質量%以上 50 質量%以下がより好ましい。凝集反応性と処理液中の溶解安定性の観点から、処理液全質量に対して、カチオン性ポリマーの総含有量は、2 質量%以上 50 質量%以下が好ましく、5 質量%以上 30 質量%以下がより好ましい。

#### 【0036】

(その他の成分)

・溶媒 (又は分散媒)

上述したように、本発明に係る処理液は、適量の水や有機溶剤等の溶媒を含有させても良い。溶媒としては、例えば、水、あるいは、水と有機溶剤 (例えば水溶性有機溶剤) との混合溶剤が挙げられる。有機溶剤としては、具体的には、以下の溶剤等が好適に用いられる。1, 3 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 2 - ヘキサジオール、1, 6 - ヘキサジオール等のアルカンジオール類。ジエチレングリコールモノメチル (又はエチル) エーテル、トリエチレングリコールモノエチル (又はブチル) エーテルなどのグリコールエーテル類。エタノール、イソプロパノール、n - ブタノール、イソブタノール、第 2 ブタノール、第 3 ブタノールなどの炭素数 1 以上 4 以下のアルキルアルコール類。N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、2 - ピロリドン、N - メチル - 2 - ピロリドン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、2 - イミダゾリジノンなどのカルボン酸アミド類、尿素誘導体類。アセトン、メチルエチルケトン、2 - メチル - 2 - ヒドロキシペンタン - 4 - オンなどのケトン、又は、ケトアルコール。テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類。エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2 - 又は 1, 3 - プロピレングリコール、1, 2 - 又は 1, 4 - ブチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのアルキレングリコール類。グリセリン、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリンエチレングリコール付加誘導体、グリセリンプロピレングリコール付加誘導体、などの多価アルコール類。チオジグリコール、ビスヒドロキシエチルスルホン、ジメチルスルホキシド、などの含硫黄化合物など。また、有機溶剤は、1 種を単独で用いても良いし、2 種類以上を選択して混合して用いても良い。しかしながら、ある種の溶剤は、処理液とインクに対して影響を及ぼす場合があるので注意を要することは言うまでもない。

#### 【0037】

本発明者の検討によると、記録媒体の着色劣化への影響の観点から、上記有機溶剤としては、水酸基を有さない水溶性有機溶剤 (水溶性化合物)、もしくは、水酸基を 1 つのみ有する S P 値の低い (S P 値が 23 以下の) 有機溶剤が好ましい。または有機溶剤として、多価アルコールを用いる場合は、高 S P 値 (S P 値が 30 以上) であることが好ましい。

#### 【0038】

処理液に含有する水分量が少ない場合、インク高粘度化成分である有機酸は、特に、水酸基を複数有する水溶性有機溶剤中の水酸基と反応し、処理液の長期保存性が低下する傾向がある。このため、本発明では、有機溶剤として、水酸基を有さない水溶性有機溶剤を

10

20

30

40

50



使用することが好ましい。

【0039】

また、水酸基を有する有機溶剤を用いる場合は、メカニズムは明らかでないが、以下の推察より、上述した特定の有機溶剤を用いることが好ましい。

複数の水酸基を有し且つSP値が22.6以上30未満の有機溶剤は、親水性と疎水性を併せもつため、以下の性質を有すると推察している。つまり、これらの有機溶剤は、紙繊維に濡れやすく且つ水分を吸収しやすいため、酸による劣化が進行しやすく、黄変等の紙劣化を助長するのではないかと推察している。

一方で、1つのみ水酸基を有し且つSP値が23以下の有機溶剤は、紙繊維に濡れやすいが、水酸基を紙繊維側に、疎水部を表面側に向けて配向するため、水分を吸収し難くなり、結果的に、紙劣化し難くなるのではないかと推察している。また、多価アルコールであっても、有機溶剤のSP値が30以上であると、親水性が高く、紙繊維に濡れにくくなり、むしろ有機酸の中に有機溶剤が取り込まれるため、紙の劣化に寄与しないのではないかと推察している。

【0040】

尚、水溶性有機溶剤のSP値（溶解度パラメーター）は、分子凝集エネルギーの平方根で表される値で、R. F. Fedors, Polymer Engineering Science, 14, p147 (1974)に記載の方法で計算することができる。単位は(MPa)<sup>1/2</sup>であり、25における値を指す。

【0041】

・添加剤

また、処理液は、上述した化合物Aとは別の界面活性剤を更に加えて、その表面張力を適宜調整して用いることができる。この界面活性剤としては、イオン性、非イオン性、カチオン性、アニオン性等の公知の物を必要に応じて適宜選択し使用することができる。但し、ある種の界面活性剤は処理液とインクに対して影響を及ぼし、画像形成に影響を及ぼす場合があるので注意を有することは言うまでもない。

また、処理液は、水素イオン濃度（pH）調整のために中和剤を添加してもよい。この中和剤としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム等が挙げられる。

また、処理液は、必要に応じて所望の性質を持たせるため、上記の成分の他に、消泡剤、防腐剤、防黴剤などを適宜添加することができる。

【0042】

<インク>

本発明に用いるインクは、例えば、色材（例えば、染料または顔料）を含有するアニオン性インクであることができる。インクは、この他に、樹脂粒子及び顔料分散剤を含むことができ、更に、必要に応じて、水溶性樹脂、界面活性剤、及びpH調整剤、並びに、適量の水や有機溶剤などの他の成分を含むことができる。ここで、インク安定性の観点から、インクは、色材としてアニオン性染料またはアニオン性顔料分散体を含むことが好ましい。

なお、アニオン性顔料分散体を含むインクは、アニオン性の官能基（例えば、カルボキシル基）を有する顔料分散剤、及び、アニオン性の官能基を有する自己分散性顔料の少なくとも一方を含むインクであることができる。

【0043】

（樹脂粒子）

本発明において、「樹脂粒子」とは、粒径を有する状態で分散媒中に分散して存在することができる樹脂を意味する。本発明において、樹脂粒子の50%累積体積平均粒径（D<sub>50</sub>）は、インクジェット吐出性の観点から、10nm以上1,000nm以下であることが好ましく、40nm以上500nm以下であることがより好ましい。なお、本発明において樹脂粒子のD<sub>50</sub>は、以下の方法で測定することができる。即ち、測定対象の樹脂粒子を純水で50倍（体積基準）に希釈し、UPA-EX150（商品名、日機装製）を

10

20

30

40

50

使用して、Set Zero : 30 s、測定回数 : 3 回、測定時間 : 180 秒、屈折率 : 1.5 の測定条件で測定する。

#### 【0044】

また、樹脂粒子のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により得られるポリスチレン換算の重量平均分子量は、インクジェット吐出性の観点から、1,000 以上 2,000,000 以下であることが好ましい。

#### 【0045】

インク中の樹脂粒子の含有量 (質量%) は、インク全質量を基準として、画像形成の観点から、3 質量% 以上 20 質量% 以下が好ましく、3 質量% 以上 15 質量% 以下がより好ましく、5 質量% 以上 10 質量% 以下が更に好ましい。また、インク中の樹脂粒子の含有量 (質量%) は、画像安定性の観点から、インク全質量を基準とした際の、色材の含有量 (質量%) に対して、質量比率で 0.2 倍以上 100 倍以下であることが好ましい。

#### 【0046】

樹脂粒子は、上述の樹脂粒子の定義を満たすものであれば、いずれのものもインクに使用することができる。樹脂粒子は、1 種類以上のモノマー (単量体) を単独重合又は共重合 (ランダム共重合、ブロック共重合及びグラフト共重合等) させて得られる樹脂から構成されることができる。樹脂粒子に用いるモノマーは、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法等の重合方法で重合可能なモノマーであれば、いずれのものも用いることが可能である。用いるモノマーを変えることによって、例えば、アクリル系、酢酸ビニル系、エステル系、エチレン系、ウレタン系、合成ゴム系、塩化ビニル系、塩化ビニリデン系、オレフィン系などの樹脂粒子を調製することができる。これらの中でも、樹脂物性制御の観点から、樹脂粒子としては、アクリル樹脂粒子、及びウレタン樹脂粒子の少なくとも一方を用いることが好ましい。なお、アニオン性のインクを用いる場合には、樹脂粒子として、アニオン性の樹脂粒子を用いることが好ましい。アニオン性の樹脂粒子としては、例えば、(メタ)アクリル酸モノマーと疎水基を持つアクリルモノマーとの共重合体を挙げることができる。

#### 【0047】

##### ・アクリル樹脂粒子

アクリル樹脂粒子に使用可能なモノマーとしては具体的に、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、アンゲリカ酸、イタコン酸、フマル酸などの、- 不飽和カルボン酸及びその塩; エチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、マレイン酸モノブチル、イタコン酸ジメチルなどの、- 不飽和カルボン酸のエステル化合物; (メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルプロピル(メタ)アクリルアミド、イソプロピル(メタ)アクリルアミド、ジエチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、マレイン酸モノアミド、クロトン酸メチルアミドなどの、- 不飽和カルボン酸のアルキルアミド化合物; スチレン、- メチルスチレン、フェニル酢酸ビニル、ベンジル(メタ)アクリレート、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレートなどのアリアル基を有する、- エチレン性不飽和化合物; エチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレートなどの多官能アルコールのエステル化合物などが挙げられる。なお、例えば、(メタ)アクリル酸とは、メタクリル酸及びアクリル酸のいずれか一方、又は、両方を意味する。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 9 】

【 0 0 5 0 】

【 0 0 5 1 】

【 0 0 5 2 】

顔料を分散させる顔料分散剤としては、従来公知のインクジェット記録方法に用いられるものであれば、いずれのものも使用することができる。しかしながら、顔料への吸着と顔料分散性の観点から、化学構造中に、親水性部と疎水性部とを併せ持つ水溶性の顔料分散剤を用いることが好ましい。特に、少なくとも、親水性のモノマーと疎水性のモノマーとを用いて得られる共重合体（樹脂）からなる顔料分散剤を好ましく用いることができる。ここで用いる各モノマーについては特に制限はなく、従来公知のものが好適に用いられる。具体的には、疎水性モノマーとしては、スチレン、スチレン誘導体、アルキル（メタ）アクリレート、及びベンジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。また、親水性モノ

マーとしては、アニオン性の官能基（例えば、カルボキシル基）を有する、アクリル酸、メタクリル酸、及び、マレイン酸等が挙げられる。

【0053】

顔料分散剤の酸価は、インク安定性と処理液との凝集反応性の観点から、50mg KOH/g以上550mg KOH/g以下であることが好ましい。また、顔料分散剤の重量平均分子量は、インク粘度の観点から、1000以上5000以下であることが好ましい。なお、顔料と顔料分散剤との質量比（顔料：顔料分散剤）は、顔料分散安定性の観点から、1：0.1～1：3の範囲であることが好ましい。

【0054】

（その他の成分）

上述したように、インクは、上記成分以外にも、必要に応じて、pH調整剤、防錆剤、防腐剤、防黴剤、酸化防止剤、還元防止剤、水溶性樹脂、水溶性樹脂の中和剤、塩などの、種々の添加剤を含有してもよい。また、インクは、必要に応じて界面活性剤を加えてインクの表面張力を適宜調整して用いることも好ましい。界面活性剤としては、インクの保存安定性等を低下させる影響を及ぼさないものであれば良く、特に限定されない。界面活性剤としては、例えば、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アニオン性界面活性剤、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類、アセチレングリコール類等のノニオン性界面活性剤が挙げられる。また、界面活性剤として、これらの中から、2種以上を適宜選択して使用することもできる。更に、インクには、水や有機溶剤（例えば、グリセリンなど）を含むことができる。

【0055】

<記録媒体>

本発明のインクジェット記録方法に用いることのできる記録媒体は、特に限定されない。記録媒体としては、例えば、通常のインクジェット印刷が可能なインクジェット記録方法の分野や電子写真の分野、インクジェット印刷適性の無い、例えばオフセット印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷等の印刷の分野で公知のものを適宜用いることができる。より具体的には、記録媒体として、例えば、オフセット印刷用紙の難吸収性媒体としてキャストコート紙、コート紙、吸収媒体として上質紙等を挙げることができる。

また、記録媒体は中間転写体であってもよい。記録媒体として中間転写体を用いた場合、本発明のインクジェット記録方法において、中間転写体上には、後述の処理液付与工程及びインク付与工程によって画像（「中間画像」とも称する）が形成される。そして、その中間画像が、第一の記録媒体である中間転写体から、紙などの第二の記録媒体に転写されることで画像が形成される。

【0056】

<インクジェット記録方法>

本発明のインクジェット記録方法（画像形成方法）は、特定の処理液を記録媒体上に付与する工程（処理液付与工程）と、インクを記録媒体上に付与する工程（インク付与工程）とを有する。これにより、記録媒体表面において、処理液とインクとを互いに接触させ、記録媒体上に画像を形成する。なお、この処理液及びインクには、上述した処理液とインクとのセットを用いることができる。また、本発明では、処理液付与工程の後に処理液が記録媒体表面に留まった状態でインク付与工程を行っても良いし、処理液付与工程とインク付与工程とを並行して（同時に）行っても良いし、インク付与工程の直後（インクが乾燥する前）に処理液付与工程を行っても良い。しかしながら、インク付与工程後に処理液付与工程を行う場合には、記録媒体上でインクドットが重なる前に処理液が付与されることが好ましい。なお、本発明では、これらの工程（処理液付与工程及びインク付与工程）を複数回行っても良いし、上述した複数の組み合わせを組み合わせても良い。例えば、記録媒体上に、処理液と、インクとを順次付与した後に、更に、処理液を付与し、インクの凝集をより確実にしても良い。しかしながら、本発明の目的に鑑みれば、インクジェット記録方法において、処理液付与工程の後にインク付与工程を行う操作を少なくとも含

むことが好ましい。

【0057】

なお、本発明のインクジェット記録方法は、インクを付与する前（例えば、処理液付与工程とインク付与工程との間）、及びインクを付与した後のいずれか一方又は両方に、記録媒体を加熱する工程（加熱工程）を有しても良い。更に、本発明のインクジェット記録方法は、インク付与工程後に、後述する乾燥工程及び定着工程を有することもできる。以下に、各工程について、詳しく説明する。

【0058】

（処理液付与工程）

処理液付与工程では、上述したインク高粘度化成分及び化合物Aを含む処理液を、記録媒体に付与する。処理液の付与方法としては、例えば、インクジェット方式の記録ヘッドから処理液を吐出させて記録媒体に付与する方法や、ローラーなどで処理液を記録媒体に塗布する方法などを用いることができる。なお、処理液は、記録媒体において、少なくともインクが付与される部分に付与すれば良いが、他の部分に付与しても良く、例えば記録媒体の片面（インクを付与する面）全面に処理液を付与することができる。

10

【0059】

記録媒体に対する処理液の付与量は、処理液と反応させるインクの構成によって適宜調整することができる。しかしながら、得られる画像の均一性や定着性などの観点から、記録媒体に対する処理液の付与量は、 $0.3 \text{ g/m}^2$ 以上 $10.0 \text{ g/m}^2$ 以下であることが好ましく、 $0.8 \text{ g/m}^2$ 以上 $6.0 \text{ g/m}^2$ 以下であることがより好ましい。なお、記録媒体の大きさ（面積： $\text{m}^2$ ）に対して、処理液を付与する領域が、ある一部分のみである場合であっても、記録媒体の全面に付与したと仮定して、処理液の付与量の値（ $\text{g/m}^2$ ）を求め、この値が上記の範囲を満足することが好ましい。

20

【0060】

（インク付与工程）

インク付与工程では、上述したインクを、記録媒体（例えば上記処理液が付与された記録媒体）に付与する。この際、インクジェット方式の記録ヘッドからインクを吐出させて記録媒体に付与する方法を用いることができる。インクは、前記処理液を付与した領域と少なくとも一部が重複するように付与される。

【0061】

なお、処理液をローラーなどで記録媒体に付与（塗布）する場合には、高速凝集反応性の観点から、処理液を記録媒体に付与した後に、インクを記録媒体に付与し、記録媒体上に画像を形成する順序とすることが好ましい。更にその際、用いるインクの粘度よりも、処理液の粘度を高くすることが好ましい。インクの粘度よりも処理液の粘度が高い場合は、処理液の付与量が少ない場合であっても、インクを効果的に不安定化することができるため、画像の定着性などをより向上することができる。より具体的に説明すると、インクの粘度よりも処理液の粘度が高い場合は、処理液が記録媒体の表面近傍に一層留まりやすくなり、インクと効果的に反応しやすくなる。なお、インクが処理液と反応した後、インク中の顔料は記録媒体の表面近傍に留まり、インク中の水性媒体などは速やかに記録媒体の深さ方向に浸透する。処理液と反応した後のインクの固液分離は速やかに行われることが好ましいため、インクの粘度はより低い方が、画像の定着性などの観点で好ましい。より具体的には、処理液をローラーなどにより記録媒体に直接付与する場合の処理液の粘度としては、 $3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下とすることが好ましく、 $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下とすることがより好ましい。また、この場合のインクの粘度は、 $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましい。

30

40

【0062】

また、インクジェット方式の記録ヘッドを用いて、処理液とインクとをいずれも記録媒体に付与する場合は、処理液を付与した後にインクを付与しても良いし、インクを付与した直後に処理液を付与しても良いし、また、これらを組み合わせても良い。しかしながら、本発明の目的に鑑みれば、処理液を先に付与した後にインクを付与する場合を少なくと

50

も含むことが好ましい。

【0063】

また、インクジェット方式の記録ヘッドを用いて処理液及びインクを記録媒体に付与する場合は、記録ヘッドからの吐出性の観点から、処理液及びインクの粘度はいずれも、以下の範囲にすることが好ましい。即ち、これらの粘度は、 $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $15\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることがより好ましい。また、この場合、記録ヘッドからの吐出性の観点から、処理液及びインクの表面張力はいずれも、 $15\text{ mN/m}$ 以上 $50\text{ mN/m}$ 以下であることが好ましい。さらに、処理液は、記録媒体において、意図したインクと効率的に反応させることが好ましい。そのため、所望のインクによる記録領域とは別の箇所に処理液が滲まないように、処理液の表面張力を、記録ヘッドから吐出可能な範囲内で、且つ、処理液によって不安定化させる対象となるインクの表面張力よりも大きくすることが好ましい。

10

【0064】

(加熱工程)

本発明では、処理液付与工程後にインク付与工程を設け、インク付与前後に記録媒体を加熱することが好ましい。具体的には、記録媒体に処理液を付与した直後からインクを付与するまでの間に、記録媒体(上の処理液)を、好ましくは $30$ 以上 $80$ 以下、より好ましくは $40$ 以上 $60$ 以下に加熱する。さらに、記録媒体にインクを付与した直後に、記録媒体を、好ましくは $30$ 以上 $80$ 以下、より好ましくは $40$ 以上 $60$ 以下に加熱する。これらの加熱工程を行うことにより、凝集速度が向上することで、さらに良好な画像を形成できる。

20

【0065】

記録媒体の加熱は、ヒータ等の公知の加熱手段、及び、ドライヤ等の送風を利用した送風手段、あるいはこれらを組み合わせた手段により行うことができる。より具体的には、加熱方法としては、例えば、記録媒体の処理液の付与面と反対側からヒータ等で熱を与える方法や、記録媒体の処理液の付与面に温風又は熱風をあてる方法、赤外線ヒータを用いた加熱法などが挙げられ、これらの複数を組み合わせて加熱してもよい。

【0066】

(乾燥工程)

本発明においては、高速印刷に対応するために、インク付与工程後に、インクが付与された記録媒体を乾燥する乾燥工程を設けることが好ましい。記録媒体を乾燥するには、以下の手段(方法)を用いることができる。ヒータ等の公知の加熱手段；ドライヤ等の送風を利用した送風手段；記録媒体上の余剰の液体成分を他の媒体等へ転写、吸引などする方法；これらを組み合わせる方法。なお、上述した加熱工程が乾燥工程を兼ねても良い。乾燥温度としては、例えば、 $30$ 以上 $220$ 以下とすることができる。

30

【0067】

(定着工程)

本発明においては、耐擦性や耐ブロッキング性などの画像堅牢性を付与するために、また、光沢写真画質が必要な場合に光沢性を付与するために、乾燥工程の後に、インクで構成される画像を記録媒体に定着させる定着工程を設けることが好ましい。画像を記録媒体に定着させる方法としては、加熱手段及び加圧手段のいずれか一方又は両方を用いることができる。しかしながら、定着方法として、加熱手段と共に加圧手段を用いることが好ましい。加圧手段を併用することにより、加圧操作により熱伝導性が上がり、また、記録媒体への画像の密着性もより向上する。

40

【0068】

記録媒体を加熱する際の加熱温度は、色材の記録媒体への密着性の観点から、描画部凝集物に含まれた状態の樹脂粒子の最低造膜温度(MFT)以上であることが好ましい。具体的な加熱温度としては、好ましくは $50$ 以上 $150$ 以下であり、より好ましくは $60$ 以上 $140$ 以下である。記録媒体を加圧する際の、圧力(ニップ圧)としては、画像平滑性付与の観点から、 $0.1\text{ MPa}$ 以上 $3.0\text{ MPa}$ 以下が好ましく、 $0.1\text{ MPa}$

50

以上 0.8 MPa 以下がより好ましい。また、ニップ時間としては、画像平滑性付与の観点から、1 msec 以上 5 sec 以下が好ましく、10 msec 以上 1 sec 以下がより好ましい。

#### 【0069】

本発明のインクジェット記録方法では、様々な記録媒体を高速搬送した場合であっても、高解像度、高画像濃度で、滲みが少ない画像を得ることができ、更に、印刷直後のブロッキング現象を改善することができる。

#### 【0070】

##### <インクジェット記録装置>

本発明のインクジェット記録方法を行うための装置は、特に限定されないが、例えば、インクジェット記録装置や、インクジェット記録装置に処理液の塗布機構を設けたものが挙げられ、インクジェット記録方法の分野で公知の装置をいずれも採用することができる。インクジェット記録装置に搭載される記録ヘッドには、力学的エネルギーや熱エネルギーの作用により液体を吐出させる方式の記録ヘッドがある。本発明においては、高密度記録の観点から、特に、熱エネルギーの作用により液体を吐出させる方式の記録ヘッドを用いることが好ましい。また、本発明のインクジェット記録装置は、中間転写体を有する転写型のインクジェット記録装置であってもよい。

#### 【実施例】

#### 【0071】

以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明のインクジェット記録方法を具体的に説明する。しかしながら、本発明は、下記実施例に限られるものではない。尚、文中「部」とあるものは、特に断りのない限り質量基準である。

#### 【0072】

##### 〔実施例 1〕

##### （処理液の調製）

まず、下記表 1 に組成を示す処理液 1 を調製した。なお、この処理液 1 の合計質量は 100 g になるようにした。実施例 1 では、特定の化合物 A として、アデカ社製、商品名：アデカトル LB103（前記一般式（1）中の n が 12、x が 3、y が 10 である化合物）を用いた。この化合物 A の 1 質量%濃度水溶液の曇点は 60 であった。なお、処理液 1 中の有機酸の含有量は、この化合物 A の含有量に対し、質量比（有機酸 / 化合物 A）で 40 倍であった。

#### 【0073】

##### 【表 1】

処理液	組成				
	インク 高粘度化 成分	化合物 A			その他の成分
	有機酸	一般式（1） を満たす化合物			有機溶剤
	クエン酸	n	x	y	水
		12	3	10	トリエチレングリコール ブチルメチルエーテル
含有率 (質量%)	40	1			10
					49

#### 【0074】

##### （ブラック顔料分散液の調製）

以下の原料を混合し、バッチ式縦型サンドミル（アイメックス製）に仕込み、0.3 m 径のジルコニアビーズを200部充填し、水冷しつつ、5時間分散処理を行い、分散液を得た。

・原料

顔料〔カーボンブラック（商品名：モナク1100、キャボット社製）〕 10部

樹脂水溶液（顔料分散剤） 15部

（樹脂：スチレン-アクリル酸エチル-アクリル酸共重合体、酸価：150 mg KOH / g、重量平均分子量：8,000、固形分20質量%の水溶液、中和剤：水酸化カリウム）、

純水 75部

10

次に、この分散液を遠心分離機にかけて粗大粒子を除去した後、顔料濃度が10質量%のブラック顔料分散液を得た。なお、このブラック顔料分散液は、後述するブラックインクの顔料分散液として用いた。

【0075】

（シアン顔料分散液の調製）

顔料としてC.I.ピグメントブルー15：3を用いた以外はブラック顔料分散液と同様に調製し、顔料濃度が10質量%のシアン顔料分散液を得た。なお、このシアン顔料分散液は、後述するシアンインクの顔料分散液として用いた。

【0076】

（水溶性樹脂液）

20

水溶性樹脂液1として、〔水溶性樹脂：スチレン-アクリル酸ブチル-アクリル酸共重合体、酸価：121 mg KOH / g、重量平均分子量：7,000、固形分20質量%の水溶液、中和剤：水酸化カリウム〕を用意した。

【0077】

（樹脂粒子分散体の調製）

メチルメタクリレート18部、2,2'-アゾビス-（2-メチルブチロニトリル）2部、n-ヘキサデカン2部を混合し、0.5時間攪拌した。この混合物を、スチレン-アクリル酸ブチル-アクリル酸共重合体（酸価：130 mg KOH / g、重量平均分子量：7,000）の6質量%濃度水溶液78部に滴下して、0.5時間攪拌した。次に、得られた混合液に、超音波照射機で超音波を3時間照射した。続いて、窒素雰囲気下、80で4時間重合反応を行い、室温（25）まで冷却後にろ過して、樹脂の含有量が40.0質量%である樹脂粒子分散体1を調製した。樹脂粒子の重量平均分子量は250,000、平均粒径（ $D_{50}$ ）は200 nmであった。また、MFTを観察したところ80であった。

30

【0078】

（インクの調製）

下記表2の組成からなるインクをそれぞれ調製した。具体的には、下記表2の成分を混合し、十分攪拌した後、ポアサイズ3.0  $\mu\text{m}$ のマイクロフィルター（富士フィルム製）にて加圧濾過することにより調製した。

【0079】

40



【表 2】

組成	含有率	顔料分散液	水溶性樹脂液 1	グリセリン	樹脂粒子分散体 1	界面活性剤 アセチノール E 1 0 0	水
ブラックインク	質量%	2 0	1 7	7	2 5	1	残量
シアンインク	質量%	2 0	1 7	7	2 5	1	残量

10

## 【 0 0 8 0 】

(印刷物の作製)

図 1 に示す画像形成装置を用いて印刷を行い、記録媒体上に画像を形成した。具体的には、記録媒体 1 として、王子製紙製のキャストコート紙（商品名：ミラーコート）を用意した。次いで、この記録媒体上に、処理液塗布装置であるローラー 4 を用いて、処理液を塗布した。続いて、処理液を塗布した記録媒体上に、インクジェットデバイス 5（ノズル配列密度：1 2 0 0 d p i、吐出量：4 p l）にて、上記シアンインク及びブラックインクを用いて、所望のパターンを有する画像を形成した。なお、処理液は、記録媒体 1 の片面全面に塗布し、各インクは、その処理液が塗布された面（記録媒体の記録面）に付与した。その際、処理液の塗布直後から、加熱ヒータ 2 を用いて、記録媒体 1 を 5 0 に加熱した。また、画像を形成する際、第一の着弾インクをシアンインク、第二の着弾インクをブラックインクとし、各インク間の着弾時間差は 7 0 m s e c とした。なお、記録媒体の搬送ステージ 3 における搬送速度は 1 . 0 m / s e c であった。

20

印刷画像形成直後に、加熱乾燥装置 6 による 9 0 の温風で、得られた記録媒体に対して、4 秒間乾燥処理を施した。さらに、乾燥処理後の記録媒体を、1 2 0 に加熱された一對の定着ローラー 7 の間に通過させ、ニップ圧 0 . 4 M P a にて定着処理を施し、印刷物を得た。なお、この定着ローラーとしては、内部に加熱ヒータを備えたアルミニウム製の円筒体の表面に 2 m m 厚、デュロメータ D 硬さ 2 0 のシリコンゴムで被覆された加熱ロールと、この加熱ロールに圧接する対向ロールとで構成されたものを用いた。

30

## 【 0 0 8 1 】

(評価)

(1) 画質評価

得られた印刷物に対して、光学顕微鏡で滲みの有無と、文字品位の鮮明さを観察し、以下の基準に基づき画像品質の評価を行った。なお、文字品位については、記録媒体上に形成された画像（3 ポイントの文字画像）を用いて評価を行った。

・評価基準

A A : 滲みが無く、文字品位が鮮明。

A : 滲みが少なく、文字が明確に判別できる。

B : 滲みがややあり、文字がやや判別しづらい。

C : 滲みがあり、文字が判別できない。

40

画質評価では、3 ポイントの文字が判別できる B レベル以上を高画質と判断した。

## 【 0 0 8 2 】

(2) ブロッキング評価

得られた印刷物の未描画部（処理液のみが付与された記録媒体の表面部分）におけるブロッキング評価を下記の条件で行った。具体的には、得られた印刷物を 2 部、温度 2 3、相対湿度 5 0 % の環境で、3 0 分間放置した。続いて、これらの印刷物の処理液が付与された未描画部の面同士が接触するように、2 部の印刷物を重ねた。そして、これらの印刷物の上に、1 2 8 g / m<sup>2</sup> の紙を 5 0 0 枚積層する条件を想定して、6 4 k g / m<sup>2</sup> の荷重をかけ、上記環境下で 2 4 時間放置した。放置後、重なり合う印刷物（サンプル）の

50

状態を観察し、下記の基準に基づき評価した。

・評価基準

- 0：サンプル同士が全くくっつき合わない。
- 1：サンプル同士は触るだけで分離する。
- 2：逆さにしてもサンプル同士は分離しないが、上サンプルを固定して振ることで簡単に分離する。
- 3：サンプル同士が振っても分離しないが、静かに剥がすことができる。
- 4：サンプル同士が分離しにくく、剥がす時に音がする。
- 5：処理液やインクの塗布面が裏移りしたり、用いた記録媒体の基材（紙や塗工層）が剥がれたりする。

10

【0083】

実施例1で得られた印刷物を用いて上記2つの評価を行ったところ、画質評価の結果は、AAであり、ブロッキング評価の結果は、ブロッキング現象が全く生じず0であった。

【0084】

〔実施例2〕

処理液1の調製に用いる有機溶剤を1，5－ペンタンジオールに換えた以外は実施例1と同様な方法で、下記表3に組成を示す処理液2を調製した。

【0085】

【表3】

処理液	組成						
	インク 高粘度化 成分	化合物 A			その他の成分		
		有機酸	一般式（１） を満たす化合物			有機溶剤	水
			n	x	y		
			1 2	3	1 0		
クエン酸	1, 5－ペンタンジオール						
含有率 (質量%)	4 0	1			1 0	4 9	

20

30

【0086】

次に、上記処理液2を用いた以外は実施例1と同様にして印刷物を作製し、得られた印刷物に対して画質評価とブロッキング評価を行った。実施例2における、印刷物の画質評価結果は、AAであり、ブロッキング評価結果は、ブロッキング現象が全く生じず0であった。

【0087】

〔比較例1〕

処理液1において、上述した特定の化合物Aを添加せず、水の含有率を50質量%に変更した以外は実施例1と同様な方法で、下記表4に組成を示す処理液3を調製した。

【0088】

40

【表 4】

処理液	組成			
	インク 高粘度化 成分	化合物 A	その他の成分	
	有機酸	添加せず	有機溶剤	水
	クエン酸		トリエチレングリコール ブチルメチルエーテル	
含有率 (質量%)	4 0	0	1 0	5 0

10

## 【 0 0 8 9 】

次に、上記処理液 3 を用いた以外は実施例 1 と同様にして印刷物を作製し、得られた印刷物に対して画質評価とブロッキング評価を行った。比較例 1 における、印刷物の画質評価結果は、A A であったが、ブロッキング評価結果は、サンプル同士が接着してしまい、サンプル同士を分離する際、記録媒体の基材が剥がれてしまったため、- 5 であった。

20

## 【 0 0 9 0 】

## 〔比較例 2〕

処理液 1 において、上述した特定の化合物 A の代わりに、水酸基を 2 つ有するノニオン性界面活性剤アセチレノール E 1 0 0 (商品名、川研ファインケミカル社製) を用いた以外は、実施例 1 と同様な方法で、下記表 5 に組成を示す処理液 4 を調製した。

## 【 0 0 9 1 】

【表 5】

処理液	組成			
	インク 高粘度化 成分	界面活性剤	その他の成分	
	有機酸	アセチレノール E 1 0 0	有機溶剤	水
	クエン酸		トリエチレングリコール ブチルメチルエーテル	
含有率 (質量%)	4 0	1	1 0	4 9

30

40

## 【 0 0 9 2 】

次に、上記処理液 4 を用いた以外は実施例 1 と同様にして印刷物を作製し、得られた印刷物に対して画質評価とブロッキング評価を行った。比較例 2 における、印刷物の画質評価結果は、A A であったが、ブロッキング評価結果は、サンプル同士が接着してしまいサンプル同士を分離する際、記録媒体の基材が剥がれてしまったため、- 5 であった。

## 【 0 0 9 3 】

## 〔実施例 3 ~ 9、比較例 3 ~ 4〕

処理液 1 に用いた特定の化合物 A を、前記一般式 ( 1 ) 中の n、x 及び y が下記表 6 に示す値である化合物 ( 化合物 A ) に変更した以外は、実施例 1 と同様な方法で処理液 5 ~

50

11を調製した。なお、処理液5～11に用いたこれらの化合物はいずれも、1質量%濃度水溶液における曇点が50以上であった。

さらに、処理液1に用いた特定の化合物Aを、前記一般式(1)中のn、x及びyが下記表6に示す値である化合物(化合物A)に変更した以外は、実施例1と同様な方法で処理液12及び13を調製した。なお、処理液12及び13に用いたこれらの化合物はいずれも、1質量%濃度水溶液における曇点が50未満であった。

次に、各々の処理液を用いた以外は実施例1と同様にして印刷物を作製し、得られた各印刷物に対して画質評価とブロッキング評価を行った。各実施例及び各比較例に用いた処理液No.、並びに、評価結果を表6に示す。

【0094】

【表6】

例 N o .	処理液 N o .	化合物 A			曇点 (℃)	評価結果	
		一般式 ( 1 )				滲み	ブロッキング
		n	x	y			
実施例 3	5	1 2	3	8	5 4	A A	0
実施例 4	6	1 2	3	1 2	7 5	A	0
実施例 5	7	1 2	3	1 5	7 7	A	0
実施例 6	8	8	0	6	5 6	A A	－ 2
実施例 7	9	1 3	0	1 0	7 5	A	－ 1
実施例 8	1 0	1 2	0	1 2	> 1 0 0	A	－ 1
実施例 9	1 1	1 3	2	1 4	5 0	A	0
比較例 3	1 2	6	0	2	2 5℃以下	A A	－ 5
比較例 4	1 3	1 2	0	3	2 5℃以下	A A	－ 5

【0095】

〔実施例10～14〕

処理液1中の特定の化合物Aの含有率を変更し、それに伴い、処理液全体が100質量%になるように水の含有率を変更した以外は、実施例1と同様な方法で処理液14～18を調製した。次に、各々の処理液を用いた以外は実施例1と同様にして印刷物を作製し、得られた各印刷物に対して画質評価とブロッキング評価を行った。下記表7に、各実施例に用いた処理液No.、各処理液中の特定の化合物A及び水の含有率(質量%)、処理液中の特定の化合物Aに対する有機酸(クエン酸)の質量比、並びに、評価結果を示す。

【0096】

【表7】

実施例 No.	処理液 No.	処理液中の 含有率(質量%)		有機酸/ 化合物A (質量比)	評価結果	
		化合物A	水		滲み	ブロッキング
10	14	0.3	49.7	133	AA	-2
11	15	0.6	49.4	67	AA	-1
12	16	2.0	48.0	20	A	0
13	17	5.0	45.0	8.0	A	0
14	18	6.0	44.0	6.7	B	0

10

20

30

40

50

【 0 0 9 7 】

〔 実施例 1 5 ～ 1 9 〕

下記表 8 に示す組成の処理液 1 9 ～ 2 3 を実施例 1 と同様の方法で調製した。

【 0 0 9 8 】

【 表 8 】

処理液 No.	組成							
	含有率（質量％）						有機酸／ 化合物 A （質量比）	
	インク 高粘度化 成分	化合物 A			その他の成分			
					水	p H 調整剤 （塩基）		有機溶剤
	有機酸	一般式（1） を満たす化合物				水酸化 カリウム		トリエチレン グリコール ブチルメチル エーテル
1 2	3	1 0						
1 9	5 0	0 . 3			3 4 . 7		5	
2 0	5 0	2			3 3	5	1 0	2 5
2 1	3 0	2			5 5	3	1 0	1 5
2 2	2 0	1 . 5			6 6 . 5	2	1 0	1 3
2 3	1 0	1			7 8	1	1 0	1 0

【 0 0 9 9 】

次に、各々の処理液を用いた以外は実施例 1 と同様にして印刷物を作製し、得られた各印刷物に対して画質評価とブロッキング評価を行った。各実施例に用いた処理液 N o . 、並びに評価結果を下記表 9 に示す。

【 0 1 0 0 】

【 表 9 】

実施例 N o .	処理液 N o .	評価結果	
		滲み	ブロッキング
1 5	1 9	A A	－ 2
1 6	2 0	A A	0
1 7	2 1	A	0
1 8	2 2	B	0
1 9	2 3	B	0

【 0 1 0 1 】

〔 実施例 2 0 、 2 1 、 比較例 5 、 6 〕

下記表 10 に示す組成の処理液 24 ~ 27 を実施例 1 と同様の方法で調製した。

【 0 1 0 2 】

【表 10】

処理液 No.	組成									
	含有率（質量％）									
	インク 高粘度化 成分	化合物 A			界面 活性剤  アセチレノール E 1 0 0	その他の成分				
						水	p H 調整剤 (塩基)	有機溶剤		
	有機酸	一般式（1） を満たす化合物					水酸化 カリウム	1，5－ ペンタン ジオール		
									n	x
1 2									3	1 0
2 4	4 0	1			0	4 4			5	1 0
2 5	4 0	1			0	4 4	5	0		
2 6	4 0	0			1	4 4	5	1 0		
2 7	4 0	0			1	4 4	5	0		

【 0 1 0 3 】

次に、各々の処理液を用いた以外は実施例 1 と同様に印刷物を作製し、得られた各印刷物に対して画質評価とブロッキング評価を行った。各実施例及び各比較例に用いた処理液 No.、並びに評価結果を下記表 11 に示す。

【 0 1 0 4 】

【表 11】

例 No.	処理液 No.	評価結果	
		滲み	ブロッキング
実施例 20	24	AA	0
実施例 21	25	AA	0
比較例 5	26	AA	— 5
比較例 6	27	AA	— 5

【 0 1 0 5 】

〔実施例 22、23、比較例 7、8〕

下記表 12 に示す組成の処理液 28 ~ 31 を実施例 1 と同様の方法で調製した。

【 0 1 0 6 】

【表 1 2】

処理液 No.	組成							
	含有率（質量％）							
	インク 高粘度化 成分		化合物 A			その他の成分		
						水	p H 調整剤 (塩基)	有機 溶剤
	有機酸		一般式（1） を満たす化合物				水酸化 カリウム	トリエチレン グリコール ブチルメチル エーテル
マロン酸	1， 2， 3 ープロパン トリカルボ ン酸	n	x	y				
			1 2	3	1 0			
2 8	4 0	0	1			4 4	5	1 0
2 9	0	4 0	1			5 4	5	0
3 0	4 0	0	0			4 5	5	1 0
3 1	0	4 0	0			5 5	5	0

## 【 0 1 0 7 】

次に、各々の処理液を用いた以外は実施例 1 と同様にして印刷物を作製し、得られた各印刷物に対して画質評価とブロッキング評価を行った。各実施例及び各比較例に用いた処理液 No.、並びに評価結果を下記表 1 3 に示す。

## 【 0 1 0 8 】

【表 1 3】

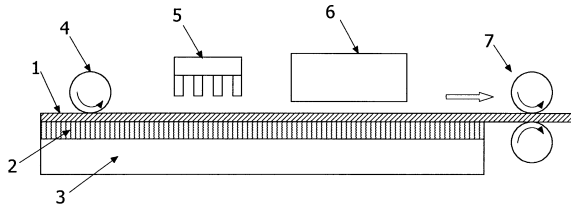
例 No.	処理液 No.	評価結果	
		滲み	ブロッキング
実施例 2 2	2 8	A A	0
実施例 2 3	2 9	A A	0
比較例 7	3 0	A A	－ 3
比較例 8	3 1	A A	－ 5

## 【符号の説明】

## 【 0 1 0 9 】

- 1 記録媒体
- 2 加熱ヒータ
- 3 搬送ステージ
- 4 処理液塗布装置
- 5 インクジェットデバイス
- 6 加熱乾燥装置
- 7 定着ローラー

【図 1】





## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 D 11/54  
B 4 1 J 2/01 1 2 3  
B 4 1 J 2/01 1 2 5

(72)発明者 櫻田 伸一  
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 廣田 健介

(56)参考文献 特開2014-070185(JP,A)  
特開2002-079739(JP,A)  
特開2010-247528(JP,A)  
特開2015-034277(JP,A)  
特開2006-152454(JP,A)  
特開2007-098673(JP,A)  
特開2010-221688(JP,A)  
特開2004-066471(JP,A)  
特開2015-189110(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B 4 1 M 5 / 0 0 , 5 / 5 0 - 5 / 5 2  
B 4 1 J 2 / 0 1 , 2 / 1 6 5 - 2 / 2 1 5  
C 0 9 D 1 1 / 0 0 - 1 3 / 0 0