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

特許第3624014号

(P3624014)

(45)発行日　平成17年2月23日(2005.2.23)　(24)登録日　平成16年12月3日(2004.12.3)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
B41M 5/00	B41M	5/00	A
B41J 2/01	B41M	5/00	E
// C09D 11/00	B41J	3/04	101Y
	B41J	3/04	101Z
	C09D	11/00	

請求項の数 10　(全 21 頁)

(21)出願番号　特願平7-151694
(22)出願日　平成7年6月19日(1995.6.19)
(65)公開番号　特開平8-224955
(43)公開日　平成8年9月3日(1996.9.3)
審査請求日　平成14年6月19日(2002.6.19)
(31)優先権主張番号　特願平6-285257
(32)優先日　平成6年11月18日(1994.11.18)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平6-316578
(32)優先日　平成6年12月20日(1994.12.20)
(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　100066061
弁理士　丹羽　宏之
(74)代理人　100094754
弁理士　野口　忠夫
(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　城田　勝浩
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、インクセット及びこれを用いた画像形成方法と画像形成装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

アニオン性染料又はアニオン性化合物及び顔料を含むインクジェット用インクと共に用いられる、カチオン性物質を含む液体組成物であって、該液体組成物はその分子量分布をゲル・パーメーション・クロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定したときに分子量１０００以下及び１０００を越えるフラクションを有し、且つ、単一のピークを有する分子量分布を示すものであって、該分子量１０００以下のフラクション及び分子量１０００を越えるフラクションに該カチオン性物質を含み、更に、記録媒体上で該インクと共存するように付与されることを特徴とする液体組成物。

【請求項２】

請求項１に記載の液体組成物とイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、レッド、ブルー、グリーンの少なくとも１つのインクとを組合わせたことを特徴とするインクセット。

【請求項３】

請求項１に記載の液体組成物とイエロー、マゼンタ、シアンの３色のインクとを組合わせたことを特徴とするインクセット。

【請求項４】

請求項１に記載の液体組成物とイエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの４色のインクとを組合わせたことを特徴とするインクセット。

【請求項５】

請求項１に記載の液体組成物を記録媒体の少なくとも画像形成領域に付着させる工程（Ａ

）、及び少なくともアニオン性化合物を含有するインクをインクジェット方式により該記録媒体に付与する工程（Ｂ）を有することを特徴とする画像形成方法。
【請求項６】
前記工程（Ａ）を工程（Ｂ）に先立って行う請求項５に記載の画像形成方法。
【請求項７】
前記工程（Ａ）を工程（Ｂ）の後に行う請求項５に記載の画像形成方法。
【請求項８】
請求項２～４のいずれか一項に記載のインクセットと、該インクセットを構成しているインクと液体組成物とを各々吐出するインクジェット手段を有することを特徴とする画像形成装置。
【請求項９】
請求項２～４のいずれか一項に記載のインクセットとインクジェット手段を有することを特徴とする画像形成装置。
【請求項１０】
請求項１に記載の液体組成物を収納している収納部及び該液体組成物の吐出手段を有する第１の記録ユニットと、少なくともアニオン性化合物を含有するインクを収納している収納部及び該インクの吐出手段と、を有することを特徴とする画像形成装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、インクによるカラー画像の形成において生じるブリーディングを低減し、耐水性のある画像を得る技術に関し、とりわけインクジェット方式を利用した画像形成方法及びその装置、更には、これ等に適用する液体組成物及びインクセットに関する。
【０００２】
【従来の技術】
インクジェット記録方法は、インクの小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて記録を行うものである。特に、特公昭６１－５９９１１号公報、特公昭６１－５９９１２号公報、特公昭６１－５９９１４号公報において開示された吐出エネルギー供給手段として電気熱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法によれば、記録ヘッドの高密度マルチオリフィス化が容易に実現でき、高解像度、高品質の画像を高速で記録できる。
【０００３】
しかしながら、従来のインクジェット記録に用いられるインクは一般に水を主成分とし、これに乾燥防止、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たものが一般的で、このようなインクを用いて普通紙に記録を行った場合、十分な定着性が得られなかったり、記録紙表面の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が発生したりした。また特にカラー画像を得ようとした場合には、複数の色のインクが紙に定着する以前に次々と重ねられることから、異色の画像の境界部分では色が滲んだり、不均一に混ざり合って（以下、この現象をブリーデイングと呼ぶことにする）満足すべき画像が得られなかった。
【０００４】
定着性を高める手段として特開昭５５－６５２６９号公報には、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ことが開示されている。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。
【０００５】
しかし、前者の方法ではインクの記録紙への浸透性が高まる結果、定着性、ブリーディングについてはある程度向上するものの、インクとともに色材も記録紙の奥深くまで浸透してしまうために画像濃度、彩度が低下したりするなどの不都合が発生するほか、インクの横方向に対する広がりも発生し、その結果、エッジのシャープさが低下したり、解像度が低下したりする問題も発生した。一方、後者の場合には、前者の不都合に加え、記録ヘッ

ドのノズル部での溶剤の蒸発による目詰まりが発生しやすく好ましくないものであった。
【０００６】
さらに、上述した問題点を改善するために、記録インクの噴射に先だって記録媒体上に画像を良好にせしめる液体を付着させる方法が提案されている。
【０００７】
例えば特開昭６３－６０７８３号公報には、塩基性ポリマーを有する液体を付着させた後、アニオン染料を含有するインクを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の液体と該反応性化学種と反応を起こす化合物を含む液体を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を付着させた後、アニオン染料を含有したインクを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を付着させた後、アニオン性染料を含有したインクを記録する方法が開示されている。
【０００８】
さらに特開昭６４－６３１８５号公報には、染料を不溶化させる液体をインクの記録に先だって付与するという方法が開示されている。
【０００９】
しかし上記いずれの方法も染料自体の析出により画像のにじみの抑制や耐水性を向上させようとするものであり、前述したカラーインク間のブリーディング抑制効果も不十分であり、又析出した染料が記録紙上で不均一に分布しやすいために記録紙のパルプ繊維に対する被覆性が悪く画像の均一感が低下することになる。
【００１０】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は上記実情に鑑みて下記５点の課題を解決するためになされたものである。すなわち普通紙に対するインクジェット記録を行う場合、（１）良好な定着性を有しながら文字品位も良好であること、（２）十分な画像濃度が得られ、ベタ画像の均一性が高いこと、又、特に普通紙に対するカラー画像形成時において、（３）ブリーディングを防止すること、（４）色再現性が良好であり、高精細な画像が得られること、（５）記録画像の耐水性を完全にすること、である。
【００１１】
【課題を解決するための手段及び作用】
上記の目的は以下の本発明によって解決される。即ち、本発明に係る液体組成物は、アニオン性染料又はアニオン性化合物及び顔料を含むインクジェット用インクと共に用いられる、カチオン性物質を含む液体組成物であって、該液体組成物はその分子量分布をゲル・パーメーション・クロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定したときに分子量１０００以下及び１０００を越えるフラクションを有し、且つ、単一のピークを有する分子量分布を示すものであって、該分子量１０００以下のフラクション及び分子量１０００を越えるフラクションに該カチオン性物質を含み、更に、記録媒体上で該インクと共存するように付与されることを特徴とする。
【００１２】
又、本発明に係るインクセットは、上記の液体組成物とイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、レッド、ブルー、グリーンの少なくとも１つのインクとを組合わせたことを特徴とする。
【００１３】
又、本発明に係る画像形成方法は、上記の液体組成物を記録媒体の少なくとも画像形成領域に付着させる工程（Ａ）、及び少なくともアニオン性化合物を含有するインクをインクジェット方式により該記録媒体に付与する工程（Ｂ）を有することを特徴とする。
【００１４】
又、本発明に係る画像形成装置は、上記の液体組成物を収納している収納部及び該液体組成物の吐出手段を有する第１の記録ユニットと、少なくともアニオン性化合物を含有す

るインクを収納している収納部及び該インクの吐出手段と、を有することを特徴とする。

【００１５】

そして本発明の実施態様によって得られる効果として良好な定着性と文字品位を有し、十分な画像濃度が得られ、ベタ画像の均一性の高いインクジェット記録を行うことが出来、特に、普通紙に対するカラー画像形成時においてブリーデイングを防止でき、色再現性が良好で耐水性に優れた高精細な画像を得ることが出来る。

【００１６】

次に本発明の実施態様を図面を用いて詳細に説明する。

【００１７】

本発明において液体組成物は、インクジェット記録に用いる液体組成物であって該液体組成物は、カチオン性化合物を含有し、該液体組成物の分子量分布をゲルパーメーションクロマトグラフィーで測定した時に分子量１０００以下の領域及び分子量１０００を越える領域に該カチオン性物質を含むフラクションを有することが好ましい。係る液体組成物としては例えばその分子量をゲル・パーメーション・クロマトグラフィーで測定した時にカチオン性物質の複数のフラクションを有するものが好ましく、図９や図１０に示した様に分子量１０００以下及び１０００を越えるフラクションを有し、且つその分子量１０００以下のフラクション及び分子量１０００を越えるフラクションに該カチオン性物質を含む液体組成物が挙げられる。

【００１８】

なおかかる液体組成物が上記したような効果を示す理由は明らかでないが、下記の（１）、（２）の現象の少なくとも１つが生じてその結果上記の作用効果を奏するものと考えられる。

【００１９】

（１）アニオン基を有する水溶性染料の場合、該液体組成物中のカチオン性物質の低分子成分がイオン的、分子的相互作用により該染料と結合し溶液相から分離を起こし染料の凝集体を形成する。またアニオン性化合物を含有する顔料インクの場合にも、該液体組成物中のカチオン性物質の低分子成分がイオン的、分子的相互作用により該顔料と結合し分散破壊が起こり顔料の凝集体が形成される。

【００２０】

そして次に該染料の凝集体、または顔料の凝集体が該カチオン性物質の高分子成分に吸着され、より大きなサイズの凝集体を形成し、紙等の記録媒体の繊維の隙間に入り込みにくくなることで記録媒体上での染料または顔料の移動度が、溶媒の移動度よりも極めて小さくなる。そしてこの反応が極めて高速で起こる為、上述の高品位のインクジェット記録が可能となる。

【００２１】

（２）アニオン基を有する水溶性染料の場合、該液体組成物中のカチオン性物質の低分子成分がイオン的、分子的相互作用により該染料と結合し溶液相から分離を起こし染料の凝集体を形成する。またアニオン性化合物を含有する顔料インクの場合にも、該液体組成物中のカチオン性物質の低分子成分がイオン的、分子的相互作用により該顔料と結合し分散破壊が起こり顔料の凝集体が形成される。

【００２２】

そして該カチオン性物質の高分子成分が記録媒体の繊維の隙間を小さくし、該凝集体が繊維の隙間に入り込みにくくなる為、記録媒体上での染料または顔料の移動度が、溶媒の移動度よりも極めて小さくなり上述の高い品位のインクジェット記録が可能となる。

【００２３】

特に、色材として顔料を用いた場合、記録紙表面でインク中の顔料が凝集することで、その隠蔽力が増加して、発色性及び画像濃度の向上が著しい。

【００２４】

同時に上述したようなメカニズムにより生成した低分子カチオン性物質とアニオン性染料、又は、顔料インク中のアニオン性化合物と顔料とカチオン性物質の高分子成分とで形成

される凝集体は粘性が大きくなり、液媒体の動きと共に移動することがないので、前述したフルカラーの画像形成時のように隣接したドットが異色のインクで形成されていたとしても互いに混じり合うようなことはなく、ブリーディングも起りにくい。又、上記凝集体は本質的に水不溶性であり形成された画像の耐水性は非常に向上する。

【００２５】

又本発明を実施するにあたっては、従来技術のように分子量の大きいカチオン性高分子物質を使用する必要がない。したがって、カチオン性物質を含む液体組成物の粘度が増大することがないので、該液体組成物をインクジェット記録ヘッド、特にオンデマンド型のサーマルインクジェット記録ヘッドを使用して記録媒体に付着させようとした場合に、周波数応答性、安定した吐出体積、安定した吐出速度等の吐出特性に対して有利であり、また、多価の金属塩を使用する必要がないので、コゲーションの問題も発生しない等の利点も本発明の別の効果として挙げられる。

【００２６】

上記カチオン性物質を含有する液体組成物としては、前記した様にＧＰＣで測定した時に複数のフラクション、例えば低分子領域と高分子領域とにフラクションを有し、例えば図９及び図１０に示したように単一のピークを有し且つ低分子領域から高分子領域にわたり広い分子量分布を示す液体組成物であって、低分子領域と高分子領域のフラクションの両方にカチオン性化合物を含む液体組成物や、単一のピークを有し且つ低分子領域から高分子領域にわたり広い分子量分布を示す液体組成物であって、低分子領域から高分子領域まで連続的な分子量分布を示すカチオン性化合物を含有する液体組成物が挙げられる。

【００２７】

次に図９及び図１０に示した様な分子量分布のカチオン性物質を含有する液体組成物について説明する。

【００２８】

図９に示した分子量分布を有する液体組成物の実施態様は、分子量１０００以下に分子量分布のピークを有し且つ分子量１０００を越える領域にもフラクションを有し、分子量１０００以下及び分子量１０００を越えるフラクションにカチオン性化合物を含むものである。

【００２９】

そしてこのような液体組成物に用いる様なカチオン性物質としては、分子量が低分子領域から高分子領域にまで広く分布している物質が好適に用いられる。

【００３０】

具体的には該液体組成物の分子量分布を測定したときに、低分子領域の側では分子量１０００以下、特に分子量８００程度、更には分子量３００程度のフラクションにもカチオン性物質が含有され、また高分子領域の側では分子量１０００を越える領域、特に１５００以上、更には１５００以上１００００以下の領域のフラクションにもカチオン性物質が含有されている様な液体組成物を与えるカチオン性化合物が好ましい。

【００３１】

そして係るカチオン性化合物は、単一のくり返し単位を有する１種類のカチオン性の多分散ポリマーで達成してもよく、または２種若しくはそれ以上の異なる構造のカチオン性ポリマーの混合物で達成しても良い。そしてこのようなカチオン性物質としては、例えば上記のカチオン性物質の高分子成分として用いられるポリマーであって分子量分布が広くなる様に合成したポリマーあるいはポリマーとオリゴマーの混合物などが挙げられる。

【００３２】

具体例としては、ポリアリルアミン、ポリアミンスルホン、ポリビニルアミン、キトサン及びこれらの塩酸、酢酸等の酸による中和物又は部分中和物を挙げることが出来る。

【００３３】

尚、本発明における分子量とは、特に断わらない限り、ＧＰＣ（ゲルパーミエイションクロマトグラフィ）を使用して求めた平均分子量のことを指し、ポリエチレンオキサイド換算の重量平均分子量のことをいう。

【００３４】
　またカチオン性物質の別の具体例として、ノニオン性物質の一部をカチオン化した化合物を用いても良い。
【００３５】
　具体的には、ビニルピロリドンとアミノアルキルアルキレート４級塩との共重合体、アクリルアマイドとアミノメチルアクリルアマイド４級塩との共重合体等を挙げることができるが、もちろんこれらの化合物に限定されないことは言うまでもない。
【００３６】
更に、上述したカチオン性物質は水溶性であれば申し分ないが、ラテックスやエマルションの様な分散体であってもかまわない。
【００３７】
該液体組成物中のカチオン性物質の量も、材料に応じて該液体組成物が上記の作用を奏する様に適宜決定することが出来るが、例えば重量基準で０．０５～２０重量％、特に０．５～５重量％とした場合インクジェット記録に適した液体組成物の物性、例えば粘度や表面張力などを制御する上で好ましい物である。
【００３８】
つぎに前記液体組成物を構成するその他の成分について具体的に述べる。
【００３９】
前記液体組成物は前述したカオチン性物質の他に、水、水溶性有機溶剤及びその他の添加剤を含んでもよい。水溶性有機溶剤としては、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用いられる。
【００４０】
上記水溶性有機溶剤の含有量について特に制限はないが、液体全重量の５～６０重量％、さらに好ましくは、５～４０重量％が好適な範囲である。
【００４１】
この他、必要に応じて、粘度調整剤、ｐＨ調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止止剤、蒸発促進剤等の添加剤を配合してもかまわない。界面活性剤の選択は、液体の浸透性を調整する上で特に重要である。
【００４２】
本発明で述べる液体組成物とは、記録インクの色調を変えない範囲の色調を有するものである。この液体組成物の物性として好適な範囲は２５℃付近で、ｐＨは３～１２、好ましくは３～８、より好ましくは３～５であり、表面張力は１０～６０ｄｙｎ／ｃｍ、好ましくは１０～４０ｄｙｎ／ｃｍであり、粘度は１～３０ｃｐｓである。
【００４３】
次に、本発明に用い得る記録インクについて説明する。
【００４４】
本発明に用い得る記録インクは、上述したアニオン性基を有する水溶性染料と水、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。
【００４５】
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、カラーインデックス（ＣＯ

ＬＯＵＲ　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はない。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制限はない。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。

【００４６】

インクに使用する水溶性有機溶剤としては、前記液体組成物に使用される水溶性有機溶剤が同様に使用できる。該水溶性有機溶剤の含有量の好適な範囲についても同様である。又、インクの好適な物性範囲についても、前記液体組成物の場合とまったく同様である。

【００４７】

又、さらに本発明の効果を一層効果的に実施するために、インクに以上説明した成分の他に、アニオン性の界面活性剤あるいはアニオン性の（好ましくは分子量：１０００以上の）高分子物質を添加してもよい。あるいは、前記両性界面活性剤をその等電点以上のｐＨに調整して使用しても良い。アニオン性界面活性剤の例としては、カルボン酸塩型、硫酸エステル型、スルホン酸塩型、燐酸エステル型等、一般に使用されているものは使用出来る。又、アニオン性高分子の例としては、アルカリ可溶型の樹脂、具体的には、ポリアクリル酸ソーダ、あるいは高分子の一部にアクリル酸を共重合したもの等を挙げることが出来るが、もちろんこれらに限定されない。

【００４８】

次に、本発明に用い得るインクの別の実施形態について説明する。

【００４９】

この記録インクは、顔料及びアニオン性化合物の他、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。ここでアニオン性化合物は、顔料の分散剤であっても良いし、顔料の分散剤がアニオン性化合物でない場合、分散剤とは別のアニオン性化合物を添加してもよい。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てもよい。

【００５０】

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される。

【００５１】

まず、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から４０ミリミクロン、ＢＥＴ法による比表面積が、５０から３００平方メートル／ｇ、ＤＢＰ吸油量が、４０から１５０ｍｌ／１００ｇ、揮発分が０．５から１０％、ｐＨ値が２から９を有し、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（キャボット製）、Ｃｏｌｏｒ　Ｂｌａｃｋ　ＦＷ１、Ｃｏｌｏｒ　Ｂｌａｃｋ　ＦＷ１８、Ｃｏｌｏｒ　Ｂｌａｃｋ　Ｓ１７０、Ｃｏｌｏｒ　Ｂｌａｃｋ　Ｓ１５０、Ｐｒｉｎｔｅｘ　３５、Ｐｒｉｎｔｅｘ　Ｕ（デグッサ）等の市販品を使用することが出来る。また、本発明のために新たに試作されたものでもよい。イエローインクに使用される顔料としては、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　１、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ２、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　３、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　１３、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　１６、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　８３、マゼンタインクとして使用される顔料としては、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ５、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ７、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ　１２、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ４８（Ｃａ）、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ　４８（Ｍｎ）、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ　５７（Ｃａ）、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ　１１２、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ　１２２、シアンインクとして使用される顔料としては、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ　１、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ　２、Ｃ

．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ ３、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ １５：３、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ １６、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ ２２、Ｃ．Ｉ．Ｖａｔ Ｂｌｕｅ ４、Ｃ．Ｉ．Ｖａｔ Ｂｌｕｅ ６等が挙げられるが、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。上述した顔料はインク全量に対して、１～２０重量％、好ましくは、２～１２重量％の範囲で用いることが好ましい。

【００５２】

本発明で使用するインク中の顔料の分散剤は、水溶性樹脂ならどんなものでも使用可能だが、重量平均分子量は１０００から３００００の範囲が好ましい。さらに、好ましくは、３０００から１５０００の範囲である。具体的には、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、または、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、フマール酸、フマー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、あるいは、ランダム共重合体、また、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でアルカリ可溶型樹脂である。さらに、親水性単量体からなるホモポリマーまた、それらの塩でも良い。また、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から５重量％の範囲で使用されることが好ましい。

【００５３】

更に本発明のインクは、好ましくは、インク全体が中性又は、アルカリ性に調製されていることが、前記水溶性樹脂の溶解性を向上させ、一層の長期保存安定性に優れたインクとすることができるので望ましい。ｐＨが７から１０の範囲にあれば更に好ましい。

【００５４】

また、ｐＨ調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剤、有機酸や、鉱酸があげられる。

【００５５】

以上のごとき、顔料及び水溶性樹脂は水溶性媒体中に分散または溶解される。上記の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。

【００５６】

また、その他、水と混合して使用される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、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトアルコール類；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シ基が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（またはエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（またはエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（またはエチル）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、２－ピロリドン、１、３－ジメチル－２－イミダゾリジノン等があげられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でもジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル（またはエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましい。

【００５７】
さらに、吐出安定性を得るためにはエタノール、あるいは、イソプロピルアルコールを１％以上添加することが効果的である。これはこれら溶剤を添加することによって記録液の薄膜抵抗体上での発泡をより安定に行うことができるからと考えられる。しかし、これら溶剤を過剰に加えると印字物の印字品位が損なわれるという欠点が生じるため、これら溶剤の適切な濃度は３－１０重量％であることがわかった。さらにこれら溶剤の効果として、分散液にこれら溶剤を添加することにより、分散時における泡の発生を押え、効率的な分散が行えることがあげられる。
【００５８】
本発明のインク中の上記水溶性有機溶剤の含有量は、一般にはインク全重量の３－５０重量％の範囲であり、好ましくは、３－４０重量％の範囲であり、使用する水はインク全重量の１０－９０重量％、好ましくはは３０－８０重量％の範囲である。
【００５９】
分散剤が、アニオン性高分子ではない場合、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必要がある。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、低分子アニオン性界面活性剤が挙げられる。
【００６０】
低分子アニオン性界面活性剤の具体的な例としては、スルホコハク酸ラウリルニナトリウム、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ニナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸ニナトリウム、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、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。
【００６１】
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から１０重量％の範囲であり、更に好適には、０．０５から５重量％である。
【００６２】
又、本発明のインクは、上記の成分のほか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、さらに、市販の水溶性染料などを添加することもできる。
【００６３】
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種または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により異なるがインク全量に対して０．０１から５重量％が望ましい。この際、インクの表面張力は３０ｄｙｎｅ／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、インクの表面張力がこれより小さい値を示すことは、本発明のような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）等好ましくない事態を引き起こしてしまうからである。
【００６４】
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、撹拌した後、後述の分散手段を用いて分散を行い、必要に応じて遠心分離処理を行い、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加え、撹拌してインクとする。

【００６５】
又、アルカリ可溶型樹脂を使用する場合、樹脂を溶解させるために塩基を添加することが必要である。樹脂を溶解させるアミンあるいは塩基の量を、樹脂の酸価から計算によって求めたアミンあるいは塩基量の１倍以上添加することが必要である。このアミンあるいは塩基の量は以下の式によって求められる。
【００６６】
アミンあるいは塩基の量（ｇ）＝（樹脂の酸価＊アミンあるいは塩基の分子量＊樹脂量（ｇ））／５６００
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良い。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。
【００６７】
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、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、あるいは水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩基が好ましい。
【００６８】
一方、本発明に使用する分散機は、一般に使用される分散機なら如何なるものでも良いが、例えば、ボールミル、サンドミルなどが挙げられる。
【００６９】
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。
【００７０】
本発明を実施するにあたって使用する記録媒体については特に制限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。もちろんインクジェット記録用に特別に作成したコート紙やＯＨＰ用透明フィルムも好適に使用されるし、一般の上質紙や光沢紙にも好適に使用可能である。
【００７１】
本発明の画像形成方法としては、記録媒体上で前記液体組成物とインクが共存できる方法であれば良く、液体組成物とインクのいずれを先に記録媒体に付与するかは問題ではない。
【００７２】
本発明で言う画像の形成領域とは、インクのドットが付着する領域のことであり、画像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から５ドット程度離れた領域のことを指す。
【００７３】
液体組成物を記録媒体に付着せしめる方法としては、スプレー、ローラー等によって、記録媒体の全面に付着せしめる方法が考えられるが、インクが付着する画像形成領域及び画像形成領域の近傍にのみ選択的且つ均一に付着せしめることが可能なインクジェット方式により行われるのが好ましい。
【００７４】
液体組成物を記録媒体に付着せしめてから、インクを付着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、本発明をより一層効果的に実施するためには、数秒以内、特に好ましくは１秒以内であることが好ましい。これは、インクを先に記録媒体に付着させてから、液体組成物を付着させる場合についても同様である。
【００７５】
無色又は淡色の液体組成物を記録媒体に付着せしめる方法としては、種々のインクジェット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、いわゆるオンデマンド型のサーマルインクジェット方式である

。

【００７６】

なお、本発明に用いるカチオン性化合物の分子量分布はあらかじめ各々単独でＧＰＣ測定を行っても良いし、液体組成物そのものの分子量分布を測定した後、少なくともアニオン性基を有する染料が含まれる十分な量のインクと前記液体組成物をビーカー内で混合撹拌し、沈殿物を取り除いた後に再びＧＰＣ測定を行い、インク混合前とインクを混合して沈殿物を取り除いた後のＧＰＣの測定結果を比較して、インク中の染料によって沈殿して系内から取り除かれた成分の分子量分布から求めても良い。

【００７７】

次いで、本発明に用いる記録装置について説明する。本発明に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、いわゆるオンデマンド型のサーマルインクジェット方式が好ましい。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に示す。

【００７８】

ヘッド１３はインクを流路を形成したガラス、セラミック、又はプラスチック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、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。

【００７９】

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２－３を形成している。

【００８０】

ここで、電極１７－１、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が吐出し、オリフィス２２より記録液滴２４となり、被記録材２５に向って飛翔する。図３には図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。

【００８１】

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。

【００８２】

図４に、該ヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の１例を示す。

【００８３】

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は記録ヘッドによる記録領域に隣接した位置に配置され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。さらに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、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。

【００８４】

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を搭載して記録ヘッド６５の移動を行う為のキャリッジである。キャリッジ６６はガイド軸６７と揺動可能に係合し、キャリッジ６６の一部はモータ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。

【００８５】
５１は被記録材を挿入するための給送部、５２はモータ（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。
【００８６】
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、ヘッド回復部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吐出するように移動する。
【００８７】
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。
【００８８】
前記の記録ヘッド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。
【００８９】
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吸収体である。
【００９０】
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。
【００９１】
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が別体となったものに限らず、図６に示すごときそれらが一体となったものも好適に用いられる。
【００９２】
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変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。尚、本発明に使用する記録装置において、上記ではインクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出するインクジェット記録装置を例に挙げたが、そのほか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。
【００９３】
さて、本発明の画像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は液体組成物を吐出するヘッドである。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、液体組成物はそれに先立ち、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あらかじめ付着させておく。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に示した様に１つの記録ヘッドでイエローインク、マゼンタインク、シアンインク、ブラックインク、液体組成物を液流路を分けて行う場合も好ましい。

【００９４】

もちろん、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良い。

【００９５】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を示して、本発明を更に具体的に説明する。

【００９６】

（液体組成物の作成）

以下に示す成分を混合溶解した後、ポアサイズが０．２２ミクロンのメンブレンフィルター（商品名；フロロポアフィルター、住友電工製）にて加圧濾過し、液体組成物ＡからＧを得た。

【００９７】

（液体組成物Ａ及びＢに用いるポリマーの合成）

「機能材料」Ｖｏｌ．５，２９，（１９８６）に記載されている方法に基づき、ＧＰＣで測定したときに下記の分子量分布を有する２種類のポリアリルアミン塩酸塩を合成した。

【００９８】

ポリマー（１）：分子量分布のピーク位置　９００

但し、分子量１０００を越えるフラクションが全体の３０重量％を占めるもの

ポリマー（２）：分子量分布のピーク位置　１４００

但し、分子量１０００以下のフラクションが全体の２０重量％を占めるもの

（液体組成物Ａの組成）

ポリマー（１）	６部
ジエチレングリコール	１０部
イソプロパノール	１０部
イオン交換水	７４部

（液体組成物Ｂの組成）

ポリマー（２）	５部
ジエチレングリコール	１０部
イソプロパノール	１０部
イオン交換水	７５部

（記録インクの作成）

（記録インク１の作成）

下記成分を混合し、更にポアサイズが０．２２ミクロンのメンブレンフィルター（商品名；フロロポアフイルター、住友電工製）にて加圧濾過し、記録インク１のイエローインク、シアンインク、マゼンタインク、ブラックインクを得た。

【００９９】

（記録インク１のイエローインク／Ｙ１）

Ｃ．Ｉ．ダイレクトイエロー１４２　２部

チオジグリコール　１０部

アセチレノールＥＨ（川研ファインケミカル製アセチレングリコールＥＯ付加物）０．０５部

イオン交換水　８７．９５部。

【０１００】

（記録インク１のシアンインク／Ｃ１）

上記イエローインクＹ１におけるＣ．Ｉ．ダイレクトイエロー　８６をＣ．Ｉ．ダイレク

トブルー１９９　２．５部に変え、イオン交換水を８７．４５部に変えた以外はＹ１と同じ組成にした。

【０１０１】

（記録インク１のマゼンタインク／Ｍ１）

上記シアンインクＣ１におけるＣ．Ｉ．ダイレクトブルー１９９をＣ．Ｉ．アシッド９２　２．５部に変えた以外はＣ１と同じ組成にした。

【０１０２】

（記録インク１のブラックインク／Ｂｋ１）

上記マゼンタインクＭ１におけるＣ．Ｉ．アシッド　９２　２．５部をＣ．Ｉ．フードブラック　２　４．０部に変え、イオン交換水を８５．９５部に変えた以外はＭ１と同じ組成にした。

【０１０３】

（記録インク2の作成）

（記録インク2のイエロー／Ｙ2）

アルカリ可溶性樹脂（スチレン－アクリル酸－エチルアクリレート；酸価１６０；重量平均分子量８０００）を分散剤として用いて以下のイエロー分散体を作成した。尚、上記アルカリ可溶性樹脂の中和剤としては、モノエタノールアミンを使用した。アルカリ可溶性樹脂水溶液Ｐ１（固形分２０重量％）　３５部

Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー　８３　２４部

トリエチレングリコール　１０部

ジエチレングリコール　１０部

エチレングリコールモノブチルエーテル　１．０部

イソプロピルアルコール　０．５部

イオン交換水　１３５部

以上の成分をバッチ式縦型サンドミル（アイメックス製）に仕込み、１ｍｍ径のガラスビーズをメディアとして充填し、水冷しつつ３時間分散処理を行った。この分散液を遠心分離機にかけ、粗大粒子を除去して、平均粒子径１００ミリミクロンの分散体を得た。

【０１０４】

上記分散体にイオン交換水１００部を加えた後、充分に撹拌してｐＨ９．５のイエローインクＹ2を得た。

【０１０５】

（記録インク2のシアン／Ｃ2）

Ｙ2を作成したのと同じアルカリ可溶性樹脂水溶性Ｐ１を使用して、下記成分を混合後、Ｙ2を作成したのと同一条件で分散処理を行った。

【０１０６】

アルカリ可溶性樹脂水溶液Ｐ１（固形分２０重量％）　３０部

Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：３　２４部

トリエチレングリコール　１０部

ジエチレングリコール　１０部

エチレングリコールモノブチルエーテル　１．０部

イソプロピルアルコール　３部

イオン交換水　１３５部

得られた分散体の平均粒子径は、１２０ミリミクロンであった。

【０１０７】

上記分散液に水１００部を加え、充分に撹拌して、ｐＨ９．２のシアンインクＣ2を得た。

【０１０８】

（記録インク2のマゼンタ／Ｍ2）

Ｙ2を作成したのと同じアルカリ可溶性樹脂水溶液Ｐ１を使用して、下記成分を混合後、Ｙ2を作成したのと同一条件で分散処理を行った。

【０１０９】
アルカリ可溶性樹脂水溶液Ｐ１（固形分２０重量％）　２０部
Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド　１２２　２４部
グリセリン　１５部
イソプロピルアルコール　３部
イオン交換水　１３５部
得られた分散体の平均粒子径は、１１５ミクロンであった。
【０１１０】
上記分散液に水１００部を加え、充分に撹拌して、ｐＨ９．４のマゼンタインクＭ２を得た。
【０１１１】
（記録インク２のブラックインク／Ｂｋ２の作成）
下記成分を混合し、ウオーターバスで７０℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。
【０１１２】
スチレン－アクリル酸－アクリル酸エチル共重合体（酸価１６０；重量平均分子量８０００）　１．５部
モノエタノールアミン　１．２部
イオン交換水　８１．５部
この溶液にカーボンブラック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。
【０１１３】
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
粉砕メディアの充填率　５０％（体積）
粉砕時間　３時間
更に遠心分離処理（１２０００ｒｐｍ、２０分間）を行ない、粗大粒子を除去して分散液とした。
【０１１４】
次に、下記成分を混合し、ｐＨ９．５の記録インク２のブラックインクＢｋ２を得た。
【０１１５】
上記分散液　３０部
グリセリン　１０部
エチレングリコール　５部
Ｎ－メチルピロリドン　５部
イソプロピルアルコール　２部
イオン交換水　４８部。
【０１１６】
次に、上記のようにして得られた液体組成物及びインクを用いて、キヤノンＰＰＣ用紙に記録を行なった。使用したインクジェッ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７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。尚、ここで用いた記録ヘッドは、３６０ｄｐｉの記録密度を有し、駆動周波数は、５ＫＨｚとした。又、１ドットあたりの吐出体積は、イエローインク、マゼンタインク、シアンインク及び液体組成物については、４０ｐｌ／ｄｏｔのヘッドを使用し、ブラックインクについては、記録剤として染料を使用した場合のインクについては８０ｐｌ／ｄｏｔヘッドを使用して、記録剤として顔料を使用したインクについては、６０ｐｌ／ｄｏｔのヘッドを使用した。
【０１１７】
以上の様に調製した液体組成物Ａ及びＢを用いて下記第１表に示した液体組成物と記録インク及び印字プロセスの組合わせにより実施例１－８を行い得られたインク画像を評価した。

【０１１８】
【表１】

実施例	液体組成物	インク	印字プロセス
1	A	1	Aを先打ち
2	A	1	Aを後打ち
3	A	2	Aを先打ち
4	A	2	Aを後打ち
5	B	1	Bを先打ち
6	B	1	Bを後打ち
7	B	2	Bを先打ち
8	B	2	Bを後打ち

【０１１９】
記録画像の評価は、以下の方法で行った。
【０１２０】
１．画像濃度
ベタ画像を液体組成物とブラックのインクで形成し、１２時間放置後の反射濃度を反射濃度計マクベスＲＤ９１５（マクベス社製）にて測定した。評価基準は以下の通りである、
◎：反射濃度が１．３０以上
○：反射濃度が１．２５以上～１．３０未満
△：反射濃度が１．１５以上～１．２５未満
×：反射濃度が１．１５未満。
【０１２１】
２．定着性
液体組成物とイエロー、マゼンタのインクを用いて、レッドのベタ画像を形成した後、別の白紙をその自重で記録画像の上に重ね、紙の裏側に記録した画像の転写がなくなり、地汚れが発生しなくなるまでの時間を記録終了時を時間ゼロとして測定して、定着性の尺度とした。評価基準は以下の通りである、
◎：定着性が２０秒未満
○：定着性が２０秒以上～３０秒未満
△：定着性が３０秒以上～４０秒未満
×：定着性が４０秒以上。
【０１２２】
３．文字品位
液体組成物とブラックインクを用いて、ブラックの英数文字を印字し、目視にて評価した。フェザリングがほとんど目立たないものを◎とし、フェザリングがやや目立つが実用上問題ないレベルのものを○とし、それ以下のレベルのものについては、×とした。
【０１２３】
４．ブリーディング
キヤノン製カラーバブルジェットプリンターＢＪＣ－８２０Ｊ（商品名）の印字モードＥ（１Ｐａｓｓ、片方向印字）と同じ印字モードで、液体組成物とイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色のベタ部を隣接して印字し、各色の境界部でのブリーディングの程度を目視により観察した。ブリーディングがほとんど発生しないものを◎とし、ややブリーディングが発生するが、実質上問題無いレベルであるものを○とし、それ以外のレベルの物は×とした。
【０１２４】
５．耐水性
イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色のベタ画像及び英数文字を印字し、１時間放置した後、水温２０℃の水道水中へ１０秒間浸漬した。その後、水からとりだし、そのまま風乾し、目視にて耐水性を評価した。イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのうち、耐水性の最も低いインクを耐水性の評価結果とした。耐水性の評価基準は以下の通りである、

◎：余白部分への記録剤の流れ出しがなく、地汚れがほとんどみられない。英数文字のにじみもほとんど発生していない
○：余白部分への記録剤の流れだしがやや発生し、英数文字がややにじんではいるが実使用上問題ないレベルである
×：余白部分への記録剤の流れだしがひどく、地汚れが著しい。又、英数文字のにじみもひどい
尚、本発明の実施例及び比較例を通じて、液体組成物の記録媒体への付着領域は、インクの画像形成領域と同一領域であり、印字のデューティは液体組成物、インクのどちらも全て１００％である。

【０１２５】

印字評価結果を第２表にまとめた。

【０１２６】

【表２】

実施例	画像濃度	定着性	文字品位	ブリーディング	耐水性
1	◎	○	○	○	◎
2	◎	○	○	○	◎
3	◎	○	○	○	◎
4	◎	○	○	○	◎
5	◎	○	◎	○	◎
6	◎	○	◎	○	◎
7	◎	○	◎	○	◎
8	◎	○	◎	○	◎

【０１２７】

（比較例）
比較例に用いる液体組成物Ｃ及びＤとして以下の組成物を調製した。

【０１２８】

（液体組成物Ｃの組成）
ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド（商品名：エレクトロストリッパーＱＥ；花王（株）社製／　Ｍｗ＝３４０）：　４部
チオジグリコール　：１０部
イオン交換水　：８６部
（液体組成物Ｄの組成物）
ポリアミンスルホン塩酸塩（商品名：ＰＡＳ－Ａ－１、日東紡績（株）社製／分子量分布のピーク位置　２０００）　：　５部
チオジグリコール　：１０部
イオン交換水　：８５部
（なお上記ポリアミンスルホン塩酸塩にはＧＰＣで測定した時に分子量１０００以下の成分は認められない）。

【０１２９】

次に上記液体組成物、記録インク及び印字プロセスを下記第３表に示す組合わせで比較例１及び２を行い得られたインク画像を評価した。なお比較例１及び２で用いた記録条件、記録装置及びインク画像の評価方法や評価基準は全て実施例１と同じである。上記比較例１及び２で得られたインク画像の評価結果を第４表に示す。

【０１３０】

【表３】

比較例	液体組成物	インク	印字プロセス
1	C	1	Cを先打ち
2	D	1	Dを先打ち

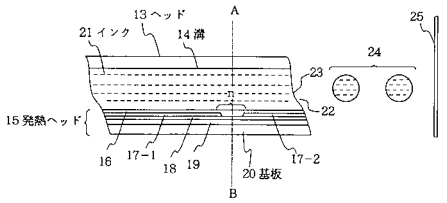
【０１３１】

【表４】

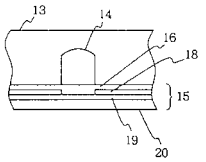
比較例	画像濃度	定着性	文字品位	ブリーディング	耐水性
1	△	○	×	×	×
2	△	×	○	×	○

【０１３２】
【発明の効果】
以上説明したように、普通紙に対するカラーインクジェット記録を行う場合に本発明を実施することで、高速定着、高印字品位、ブリードレス、完全耐水性を満足した画像を得ることが可能となった。
【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部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】本発明にかかる液体組成物の実施態様の分子量分布の概略説明図である。
【図１０】本発明にかかる液体組成物の実施態様の分子量分布の概略説明図である。
【符号の説明】
１３　ヘッド
１５、２８　発熱ヘッド
２１　インク
２５　記録媒体
４０　インク袋
４４　インク吸収体
４５　インクカートリッジ
６１　ワイピング部材
６５　記録ヘッド
６６　キャリッジ
７０　記録ユニット
７１　ヘッド部
７２　大気連通孔

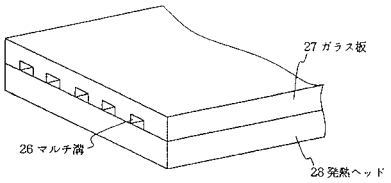
【図１】



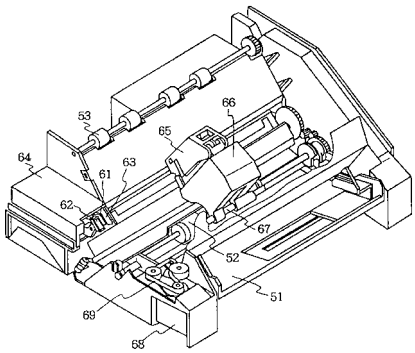
【図２】



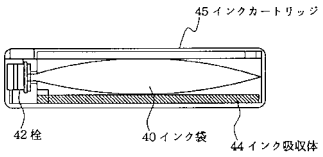
【図３】



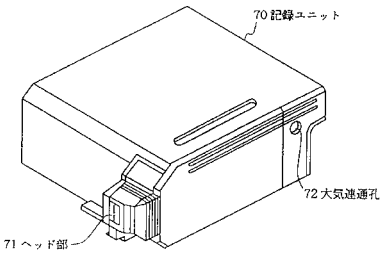
【図４】



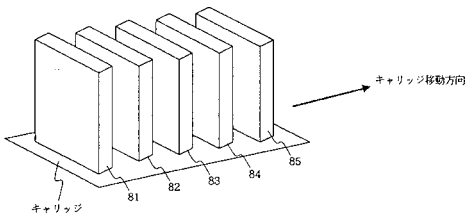
【図５】



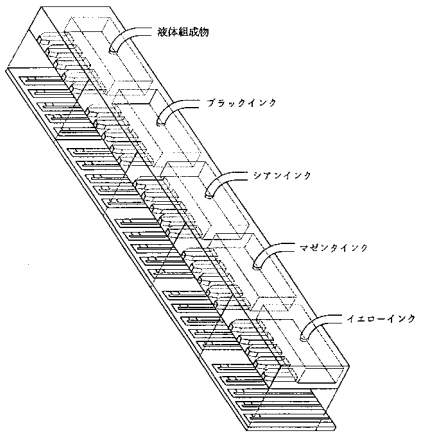
【図６】



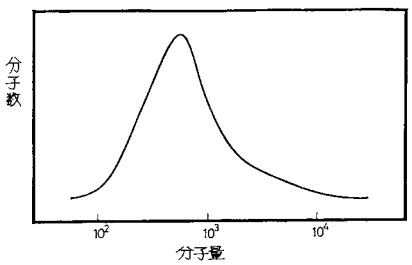
【図７】



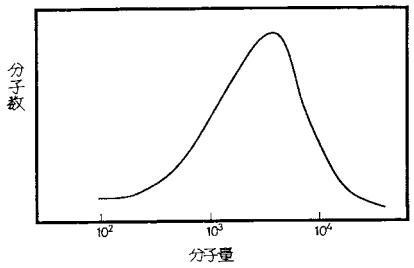
【図８】



【図９】



【図１０】



フロントページの続き

(72)発明者　高橋　勝彦
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　村井　啓一
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　野田　定文

(56)参考文献　特開昭６３－１６２２７５（ＪＰ，Ａ）
特許第３４６６７５９（ＪＰ，Ｂ２）
特開平４－２５９５９０（ＪＰ，Ａ）
特開平６－９２０１０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２９９９７１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
B41M　5/00
B41J　2/01
C09D 11/00