

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4544178号
(P4544178)

(45) 発行日 平成22年9月15日(2010.9.15)

(24) 登録日 平成22年7月9日(2010.7.9)

(51) Int.Cl.		F I			
B 4 1 M	5/00	(2006.01)	B 4 1 M	5/00	A
B 4 1 J	2/01	(2006.01)	B 4 1 M	5/00	E
C O 9 D	11/00	(2006.01)	B 4 1 J	3/04	1 O 1 Y
			C O 9 D	11/00	

請求項の数 12 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2006-45294 (P2006-45294)	(73) 特許権者	000005496
(22) 出願日	平成18年2月22日 (2006.2.22)		富士ゼロックス株式会社
(65) 公開番号	特開2007-223112 (P2007-223112A)		東京都港区赤坂九丁目7番3号
(43) 公開日	平成19年9月6日 (2007.9.6)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成20年12月25日 (2008.12.25)		弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	山下 嘉郎
			神奈川県海老名市本郷2274番地 富士ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット用インクセット、インクカートリッジ、インクジェット記録方法、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】

白色記録を行うためのインクジェット記録用インクセットであって、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ジルコニウム、及び酸化アンチモンから選択される無機酸化物顔料、並びに分散剤としてカルボン酸基を有する樹脂を含有するインクと、該無機酸化物顔料を凝集させる有機酸を含有する第二の液体と、を含むことを特徴とするインクジェット用インクセット。

【請求項2】

前記無機酸化物顔料の数平均分散粒径が10～100nmの範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット用インクセット。

【請求項3】

前記無機酸化物顔料が二酸化チタン又は酸化亜鉛であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット用インクセット。

【請求項4】

前記無機酸化物顔料が二酸化チタンであることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット用インクセット。

【請求項5】

前記無機酸化物顔料と樹脂の比率(無機酸化物顔料:樹脂、質量比)が1:0.01～1:0.3であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット用インクセット。

【請求項6】

請求項 1 に記載のインクジェット用インクセットを収納したことを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項 7】

二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ジルコニウム、及び酸化アンチモンから選択される無機酸化物顔料、並びに分散剤としてカルボン酸基を有する樹脂を含有するインクと、該無機酸化物顔料を凝集させる有機酸を含有する第二の液体と、を含む白色記録を行うためのインクジェット記録用インクセットを用い、前記インク及び第二の液体をインクジェットヘッドより記録媒体に向けて吐出させ、該インク及び第二の液体をそれぞれ記録媒体上で接触させて画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 8】

前記第二の液体を吐出した後、前記インクを吐出することを特徴とする請求項 7 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 9】

二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ジルコニウム、及び酸化アンチモンから選択される無機酸化物顔料、並びに分散剤としてカルボン酸基を有する樹脂を含有するインクと、該無機酸化物顔料を凝集させる有機酸を含有する第二の液体と、を含む白色記録を行うためのインクジェット記録用インクセットを用い、前記インクをインクジェットヘッドより記録媒体に向けて吐出させ、前記第二の液体をロールにより記録媒体上に塗布させて、該インク及び第二の液体を記録媒体上で接触させて画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 10】

前記第二の液体を記録媒体上に塗布した後、前記インクを吐出することを特徴とする請求項 9 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 11】

二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ジルコニウム、及び酸化アンチモンから選択される無機酸化物顔料、並びに分散剤としてカルボン酸基を有する樹脂を含有するインクと、該無機酸化物顔料を凝集させる有機酸を含有する第二の液体と、を含む白色記録を行うためのインクジェット記録用インクセットを用い、前記インク及び第二の液体をそれぞれ記録媒体に向けて吐出させるインクジェットヘッドを備えていることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項 12】

二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ジルコニウム、及び酸化アンチモンから選択される無機酸化物顔料、並びに分散剤としてカルボン酸基を有する樹脂を含有するインクと、該無機酸化物顔料を凝集させる有機酸を含有する第二の液体と、を含む白色記録を行うためのインクジェット記録用インクセットを用い、前記インクを記録媒体に向けて吐出させるインクジェットヘッドと、前記第二の液体を記録媒体上に塗布するロールと、を備えてい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】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット用インクセット、インクカートリッジ、インクジェット記録方法、及びインクジェット記録装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ノズル、スリット、又は多孔質フィルム等のインク吐出口から、液体又は熔融固体等のインクを吐出する、いわゆるインクジェット方式は、小型で、安価である等の特徴から、多くのプリンターに用いられている。これらインクジェット方式の中でも、圧電素子の変形を利用しインクを吐出させるピエゾインクジェット方式、又は、熱エネルギーによるインクの沸騰現象を利用した熱インクジェット方式等が高解像度、高速印字性などの観点から多く利用されている。また、インクジェットプリンターは、普通紙、インクジェット専

10

20

30

40

50

用紙等のいわゆる紙に印字されるだけでなく、OHPシート等のフィルム又は布等に対しても印字することができる。

【0003】

一方、白色画像を得るためや、既に記録媒体上に形成された画像を隠蔽するために用いられる白色インクは、印字濃度が高く、隠蔽性に優れることが望まれるが、その色材として無機酸化物顔料、特に二酸化チタンが好ましく用いられる。これら無機酸化物顔料は比重が大きいことからカーボンブラックや有機顔料に比べて沈降しやすく、この結果インクジェットヘッドが目詰まりしやすいという欠点があった。また、白色インクは、定着性及び保存安定性が優れることが望まれている。

【0004】

これに対し、無機酸化物コロイドを含有するインクと、該無機酸化物コロイドを凝集させ白色を生成する凝集剤を含有するインクセットが提案されているが（例えば、特許文献1参照）、印字濃度、隠蔽性及び定着性が不十分であった。

【特許文献1】特開2002-103783号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、インクジェットヘッドでの目詰まりが発生せず、印字濃度が高く、定着性及び保存安定性が優れ、形成された画像上に画像を形成した場合に下の画像の隠蔽性が優れるインクジェット用インクセット、該インクジェット用インクセットを収容したインクカートリッジ、該インクジェット用インクセットを用いるインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明に係る課題を解決するため鋭意検討を行った結果、下記本発明が前記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

<1> 白色記録を行うためのインクジェット記録用インクセットであって、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ジルコニウム、及び酸化アンチモンから選択される無機酸化物顔料、並びに分散剤としてカルボン酸基を有する樹脂を含有するインクと、該無機酸化物顔料を凝集させる有機酸を含有する第二の液体と、を含むことを特徴とするインクジェット用インクセットである。

【0007】

<3> 前記無機酸化物顔料が二酸化チタン又は酸化亜鉛であることを特徴とする<1>に記載のインクジェット用インクセットである。

<4> 前記無機酸化物顔料が二酸化チタンであることを特徴とする<1>に記載のインクジェット用インクセットである。

【0010】

<5> 前記無機酸化物顔料と樹脂の比率（無機酸化物顔料：樹脂、質量比）が1：0.01～1：0.3であることを特徴とする<1>に記載のインクジェット用インクセットである。

<6> <1>に記載のインクジェット用インクセットを収納したことを特徴とするインクカートリッジである。

【0011】

<7> 二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ジルコニウム、及び酸化アンチモンから選択される無機酸化物顔料、並びに分散剤としてカルボン酸基を有する樹脂を含有するインクと、該無機酸化物顔料を凝集させる有機酸を含有する第二の液体と、を含む白色記録を行うためのインクジェット記録用インクセットを用い、前記インク及び第二の液体をインクジェットヘッドより記録媒体に向けて吐出させ、該インク及び第二の液体をそれぞれ記録媒体上で接触させて画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法であ

10

20

30

40

50

る。

< 8 > 前記第二の液体を吐出した後、前記インクを吐出することを特徴とする < 7 > に記載のインクジェット記録方法である。

【 0 0 1 2 】

< 9 > 二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ジルコニウム、及び酸化アンチモンから選択される無機酸化物顔料、並びに分散剤としてカルボン酸基を有する樹脂を含有するインクと、該無機酸化物顔料を凝集させる有機酸を含有する第二の液体と、を含む白色記録を行うためのインクジェット記録用インクセットを用い、前記インクをインクジェットヘッドより記録媒体に向けて吐出させ、前記第二の液体をロールにより記録媒体上に塗布させて、該インク及び第二の液体を記録媒体上で接触させて画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法である。

10

< 10 > 前記第二の液体を記録媒体上に塗布した後、前記インクを吐出することを特徴とする < 9 > に記載のインクジェット記録方法である。

【 0 0 1 3 】

< 11 > 二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ジルコニウム、及び酸化アンチモンから選択される無機酸化物顔料、並びに分散剤としてカルボン酸基を有する樹脂を含有するインクと、該無機酸化物顔料を凝集させる有機酸を含有する第二の液体と、を含む白色記録を行うためのインクジェット記録用インクセットを用い、前記インク及び第二の液体をそれぞれ記録媒体に向けて吐出させるインクジェットヘッドを備えていることを特徴とするインクジェット記録装置である。

20

< 12 > 二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ジルコニウム、及び酸化アンチモンから選択される無機酸化物顔料、及び分散剤としてカルボン酸基を有する樹脂を含有するインクと、該無機酸化物顔料を凝集させる有機酸を含有する第二の液体と、を含む白色記録を行うためのインクジェット記録用インクセットを用い、前記インクを記録媒体に向けて吐出させるインクジェットヘッドと、前記第二の液体を記録媒体上に塗布するロールと、を備えていることを特徴とするインクジェット記録装置である。

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明は、インクジェットヘッドでの目詰まりが発生せず、印字濃度が高く、定着性及び保存安定性が優れ、形成された画像上に画像を形成した場合に下の画像の隠蔽性が優れるインクジェット用インクセット、該インクジェット用インクセットを収容したインクカートリッジ、該インクジェット用インクセットを用いるインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置を提供することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 5 】

<インクジェット用インクセット>

本発明のインクジェット用インクセット（以下、「本発明のインクセット」という場合がある。）は、白色記録を行うためのインクジェット記録用インクセットであって、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ジルコニウム、及び酸化アンチモンから選択される無機酸化物顔料、並びに分散剤としてカルボン酸基を有する樹脂を含有するインクと、該無機酸化物顔料を凝集させる有機酸を含有する第二の液体と、を含むことを特徴とする。

40

以下、これらインクジェット用インクセットを構成する材料について順次説明する。

【 0 0 1 6 】

（無機酸化物顔料）

本発明のインクセットにおけるインクは、色材として無機酸化物顔料を含有する。本発明のインクセットは、色材として無機酸化物顔料を後述する樹脂と共に用いることにより、印字濃度が高く、形成された画像上に画像を形成した場合での下の画像の隠蔽性、定着性及び保存安定性が優れるインクセットとなる。本発明においては、前記無機酸化物顔料として、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化アンチモンを用い、二酸化チタン、酸化亜鉛が好ましく、二酸化チタンがより好ましい。

50

また、前記無機酸化物顔料は、樹脂による分散性を高めるため、シリカ/アルミナ等の表面処理がされていてもよい。

【0017】

更に、本発明に用いられる無機酸化物顔料は、数平均分散粒径が10～100nmの範囲にあることが好ましく、20～90nmの範囲にあることがより好ましく、30～80nmの範囲にあることが更に好ましい。本発明に用いられる無機酸化物顔料の数平均分散粒径が10～100nmの範囲にあると、インクジェットヘッドでの目詰まりが発生することなく、凝集後の隠蔽性、保存安定性が更に向上する。前記無機酸化物顔料の数平均分散粒径を小さくすると、凝集後の隠蔽性、保存安定性が向上するが、沈降がより激しくなりインクジェットヘッドでの目詰まりが発生してしまう。しかし本発明では、無機酸化物顔料と共に樹脂を用いることにより、無機酸化物顔料の沈降を抑制し、インクジェットヘッドでの目詰まりを抑制することができる。

10

【0018】

尚、本発明に用いられる無機酸化物顔料の数平均分散粒径は以下のようにして測定したものである。

レーザー回折・散乱法：レーザー光を粒子に照射し、発生した散乱光をレンズで集め、得られた回折像の明るさと大きさにより粒子径とその分布を決定する。

【0019】

(樹脂)

本発明のインクセットにおけるインクは、分散剤として樹脂を含有する。樹脂を含有することにより定着性、分散性が向上し、前記無機酸化物顔料の数平均分散粒径を小さくしても沈降を抑制することができる。ここで本発明における樹脂とは、数平均分子量1000～500000であるポリマーをいう。

20

【0020】

また、本発明に用いられる樹脂は、可溶化基として弱酸性又は弱塩基の官能基を有する樹脂であることが好ましく、弱酸性の官能基を有する樹脂であることがより好ましい。

ここで弱酸性の官能基とは、 H^+ を生じるがその電離度が1に満たない酸性基である官能基のことをいい、具体的には、カルボン酸基、有機リン酸基、フェノール性OH基などが挙げられ、カルボン酸系の官能基が好ましい。

一方、弱塩基の官能基とは、 OH^- を生じるがその電離度が1に満たない塩基性基である官能基のことをいい、具体的には、アミノ基、イミノ基などが挙げられる。

30

【0021】

本発明に用いられる樹脂は、カルボン酸基を有する樹脂であり、アニオン性化合物、カチオン性化合物、両性化合物等が挙げられ、アニオン性化合物としては、 -エチレン性不飽和基を有するモノマーの単独若しくは複数を共重合して得られる共重合体が樹脂として使用される。具体的には、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-メタクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、アクリル酸アルキルエステル-アクリル酸共重合体、メタクリル酸アルキルエステル-メタクリル酸、スチレン-メタクリル酸アルキルエステル-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸アルキルエステル-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸フェニルエステル-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸シクロヘキシルエステル-メタクリル酸共重合体、メタクリル酸-メタクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。

40

【0022】

カチオン性化合物の高分子分散剤としては、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノメタアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノアクリルアミド等の共重合体が挙げられる。

両性化合物の高分子化合物としては、ベタイン型化合物等が挙げられる。

【0023】

50

本発明に用いられる樹脂としては、上記の中でもメタクリル酸 - メタクリル酸エステル共重合体、スチレン - メタクリル酸アルキルエステル - メタクリル酸共重合体、スチレン - メタクリル酸シクロヘキシルエステル - メタクリル酸共重合体が好ましい。

【0024】

前記無機酸化物顔料と樹脂の比率（無機酸化物顔料：樹脂、質量比）は、1：0.3～1：0.01であることが好ましく、1：0.28～1：0.02であることがより好ましく、1：0.25～1：0.03であることが更に好ましい。無機酸化物顔料に対する樹脂の比率が1：0.3より大きいと、粘度が高くなりすぎたり、樹脂間の相互作用が強くなって凝集を起こしやすくなる場合があり、1：0.01より小さいと、無機酸化物顔料の分散が十分でなく、顔料が沈降してしまう場合がある。

10

【0025】

（凝集剤）

本発明において使用される無機酸化物顔料を凝集させる物質（以下、「本発明に係る凝集剤」という場合がある。）とは、無機酸化物顔料と反応、又は、相互作用をすることで、増粘又は凝集を起こす効果を有する物質のことを示す。このような物質としては、多価金属イオン又はカチオン性物質が挙げられる。具体的には、下記に示す、無機金属塩、有機ポリアミン化合物、及び有機酸およびその塩などが有効に使用され、有機酸およびその塩が好ましく、本発明においては、有機酸を用いる。

【0026】

無機金属塩としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオン、及び、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、亜鉛イオン等の多価金属イオンと、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、チオシアン酸、有機スルホン酸の塩等が挙げられる。

20

【0027】

具体例としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、硫酸ナトリウム、硝酸カリウム等のアルカリ金属類の塩、及び、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸ナトリウムアルミニウム、硫酸カリウムアルミニウム、塩化バリウム、臭化バリウム、ヨウ化バリウム、酸化バリウム、硝酸バリウム、チオシアン酸バリウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、リン酸二水素カルシウム、チオシアン酸カルシウム、塩化銅、臭化銅、硫酸銅、硝酸銅、酢酸銅、塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄、硫酸鉄、硝酸鉄、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、塩化マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガン、リン酸二水素マンガン、塩化ニッケル、臭化ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸スズ、塩化チタン、塩化亜鉛、臭化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、チオシアン酸亜鉛等の多価金属類の塩等が挙げられる。

30

【0028】

有機ポリアミン化合物としては、1級、2級、3級及び4級アミン及びそれらの塩等が挙げられる。

40

具体例としては、テトラアルキルアンモニウム塩、アルキルアミン塩、ベンザルコニウム塩、アルキルピリジウム塩、イミダゾリウム塩、ポリアミン等が挙げられ、例えば、イソプロピルアミン、イソブチルアミン、*t*-ブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、ジプロピルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ジエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムプロマイド、ジヒドロキシエチルステアリルアミン、2-ヘプタデセニル-ヒドロキシエチルイミダゾリン、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、セチルピリジニウムクロライド、ステアラミドメチルピリジウムクロライド

50

、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド重合体、ジアリルアミン重合体、モノアリルアミン重合体、及び、これら化合物のスルホニウム塩、ホスホニウム塩等のオニウム塩、又は、リン酸エステル等が挙げられる。

【0029】

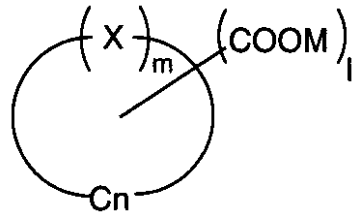
有機酸およびその塩として、カルボン酸およびその塩、有機スルホン酸の塩が好ましく、より好ましくは、下記一般式(1)で表される化合物、酢酸、蔞酸、乳酸、フマル酸、フタル酸、クエン酸、サリチル酸、安息香酸、グルクロン酸、アスコルビン酸およびその塩である。有機酸の塩は100%の塩でなく部分中和であってもよい。

【0030】

【化1】

10

一般式(1)



【0031】

ここで、一般式(1)中、Xは、O、CO、NH、NR、S、又はSO₂を表し、Rは、アルキル基を表す。Rとして好ましくは、CH₃、C₂H₅、C₂H₄OHである。Xとして好ましくは、CO、NH、NR、Oであり、より好ましくは、CO、NH、Oである。

20

Mは、水素原子、アルカリ金属又はアミン類を表す。Mとして好ましくは、H、Li、Na、K、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等であり、より好ましくは、H、Na、Kであり、更に好ましくは、水素原子である。

nは、3～7の整数である。nとして好ましくは、複素環が6員環又は5員環となる場合であり、より好ましくは、5員環の場合である。mは、1又は2である。

一般式(1)で表される化合物は、複素環であれば、飽和環であっても不飽和環であってもよい。lは、1～5の整数である。

【0032】

30

一般式(1)で表される化合物は、具体的には、フラン、ピロール、ピロリン、ピロリドン、ピロン、ピロール、チオフェン、インドール、ピリジン、キノリン構造を有し、更に官能基としてカルボキシル基を有する化合物を示す。具体的には、2-ピロリドン-5-カルボン酸、4-メチル-4-ペンタノリド-3-カルボン酸、フランカルボン酸、2-ベンゾフランカルボン酸、5-メチル-2-フランカルボン酸、2,5-ジメチル-3-フランカルボン酸、2,5-フランジカルボン酸、4-ブタノリド-3-カルボン酸、3-ヒドロキシ-4-ピロン-2,6-ジカルボン酸、2-ピロン-6-カルボン酸、4-ピロン-2-カルボン酸、5-ヒドロキシ-4-ピロン-5-カルボン酸、4-ピロン-2,6-ジカルボン酸、3-ヒドロキシ-4-ピロン-2,6-ジカルボン酸、チオフェンカルボン酸、2-ピロールカルボン酸、2,3-ジメチルピロール-4-カルボン酸、2,4,5-トリメチルピロール-3-プロピオン酸、3-ヒドロキシ-2-インドールカルボン酸、2,5-ジオキソ-4-メチル-3-ピロリン-3-プロピオン酸、2-ピロリジンカルボン酸、4-ヒドロキシピロリン、1-メチルピロリジン-2-カルボン酸、5-カルボキシ-1-メチルピロリジン-2-酢酸、2-ピリジンカルボン酸、3-ピリジンカルボン酸、4-ピリジンカルボン酸、ピリジンジカルボン酸、ピリジントリカルボン酸、ピリジンペンタカルボン酸、1,2,5,6-テトラヒドロ-1-メチルニコチン酸、2-キノリンカルボン酸、4-キノリンカルボン酸、2-フェニル-4-キノリンカルボン酸、4-ヒドロキシ-2-キノリンカルボン酸、6-メトキシ-4-キノリンカルボン酸、これらの化合物の誘導体、又はこれらの塩等の化合物が挙げられる。

40

【0033】

50

一般式(1)で表される化合物として、好ましくは、ピロリドンカルボン酸、ピロンカルボン酸、ピロールカルボン酸、フランカルボン酸、ピリジンカルボン酸、クマリン酸、チオフェンカルボン酸、ニコチン酸、若しくはこれらの化合物の誘導体、又はこれらの塩である。より好ましくは、ピロリドンカルボン酸、ピロンカルボン酸、フランカルボン酸、クマリン酸、若しくはこれらの化合物誘導体、又は、これらの塩である。

【0034】

これらの中でも、好ましくは、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、硝酸カルシウム、リン酸二水素カルシウム、安息香酸カルシウム、酢酸カルシウム、酒石酸カルシウム、乳酸カルシウム、フマル酸カルシウム、クエン酸カルシウム、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド重合体、ジアリルアミン重合体、モノアリルアミン重合体、ピロリドンカルボン酸、ピロンカルボン酸、ピロールカルボン酸、フランカルボン酸、ピリジンカルボン酸、クマリン酸、チオフェンカルボン酸、ニコチン酸、クエン酸二水素カリウム、コハク酸、酒石酸、乳酸、フタル酸水素カリウム、若しくはこれらの化合物の誘導体、又はこれらの塩である。より好ましくは、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、ジアリルアミン重合体、ピロリドンカルボン酸、ピロンカルボン酸、フランカルボン酸、クマリン酸、若しくはこれらの化合物誘導体、又は、これらの塩である。

10

【0035】

本発明において、凝集剤は単一の種類を使用しても、或いは2種類以上を混合して使用しても構わない。

20

第二の液体中における本発明に係る凝集剤の含有量は、第二の液体の全質量に対し、0.01質量%以上30質量%以下であることが好ましい。より好ましくは0.1質量%以上15質量%以下であり、更に好ましくは0.25質量%以上10質量%以下である。第二の液体中における本発明に係る凝集剤の添加量が0.01質量%未満の場合には、インク接触時において無機酸化物顔料の凝集が不十分となり、光学濃度、滲み、色間滲みが悪化する場合があります。一方、添加量が30質量%を超える場合には、噴射特性が低下し、液体が正常に噴射しない場合がある。

【0036】

本発明のインクセットは、特にカルボン酸系の可溶化基をもつ樹脂と、本発明に係る凝集剤として有機酸を用いる組み合わせが、隠蔽力の点で好ましい。理由は不明だが、凝集後のサイズと分布が適当な領域にあるためではないかと考えられる。

30

【0037】

(水溶性溶媒)

本発明に用いられる水溶性有機溶媒としては、水に0.1質量%以上溶解するものであれば適宜使用できるが、多価アルコール類、多価アルコール類誘導体、含窒素溶媒、アルコール類、含硫黄溶媒等が好ましく使用される。

具体例としては、多価アルコール類では、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、グリセリン、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、テトラエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール等が挙げられる。

40

【0038】

多価アルコール類誘導体としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジブ

50

ロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、グリセリンのエチレンオキサイド付加物、ジグリセリンのエチレンオキサイド付加物等が挙げられる。

含窒素溶媒としては、ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、トリエタノールアミン等が、アルコール類としてはエタノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール類が、含硫黄溶媒としては、チオジエタノール、チオジグリセロール、スルホラン、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。その他、炭酸プロピレン、炭酸エチレン等を用いることもできる。

【0039】

本発明に使用される水溶性有機溶媒は、少なくとも1種類以上使用することが好ましい。水溶性有機溶媒の含有量としては、インク、第二の液体のいずれにおいても、1質量%以上60質量%以下が好ましく、5質量%以上40質量%以下がより好ましい。液体中の水溶性有機溶媒量が1質量%よりも少ない場合には、十分な光学濃度が得られない場合があり、60質量%よりも多い場合には、液体の粘度が大きくなり、液体の噴射特性が不安定になる場合がある。

10

【0040】

(界面活性剤)

本発明のインクセットにおいては、各液体中に界面活性剤を添加することもできる。本発明における界面活性剤としては、分子内に親水部と疎水部を合わせ持つ構造を有する化合物であれば有効に使用することができ、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤のいずれも使用することができる。

20

【0041】

アニオン性界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェニルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステルの硫酸エステル塩、高級脂肪酸エステルのスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩およびスルホン酸塩、高級アルキルスルホコハク酸塩、高級アルキルリン酸エステル塩、高級アルコールエチレンオキサイド付加物のリン酸エステル塩等が使用でき、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ケリルベンゼンスルホン酸塩、イソプロピルナフタレンスルホン酸塩、モノブチルフェニルフェノールモノスルホン酸塩、モノブチルピフェニルスルホン酸塩、モノブチルピフェニルスルホン酸塩、ジブチルフェニルフェノールジスルホン酸塩等も有効に使用される。

30

【0042】

ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸アルキロールアミド、アセチレングリコール、アセチレングリコールのオキシエチレン付加物、脂肪族アルカノールアミド、グリセリンエステル、ソルビタンエステル等が挙げられる。

【0043】

カチオン性界面活性剤としては、テトラアルキルアンモニウム塩、アルキルアミン塩、ベンザルコニウム塩、アルキルピリジウム塩、イミダゾリウム塩等が挙げられ、例えば、ジヒドロキシエチルステアリルアミン、2-ヘプタデセニル-ヒドロキシエチルイミダゾリン、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、セチルピリジニウムクロライド、ステアラミドメチルピリジウムクロライド等が挙げられる。その他、スピクリスボール酸やラムノリピド、リゾレシチン等のバイオサーファクタント等も使用できる。

40

【0044】

本発明においてインク又は第二の液体中に添加する界面活性剤量は、10質量%未満であることが好ましく、より好ましくは0.01質量%以上5質量%以下、更に好ましくは0.01質量%以上3質量%以下である。前記界面活性剤の添加量が10質量%以上の場

50

合には、光学濃度、及び、顔料インクの保存安定性が悪化する場合がある。

【0045】

(その他の添加剤)

その他、本発明のインクセットには、吐出性改善等の特性制御を目的とし、インク、第二の液体の各々に、ポリエチレンイミン、ポリアミン類、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、多糖類及びその誘導体、その他水溶性ポリマー、アクリル系ポリマーエマルション、ポリウレタン系エマルション等のポリマーエマルション、シクロデキストリン、大環状アミン類、デンドリマー、クラウンエーテル類、尿素及びその誘導体、アセトアミド、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤等を用いることができる。

10

その他必要に応じ、pH緩衝剤、酸化防止剤、防カビ剤、粘度調整剤、導電剤、紫外線吸収剤、及びキレート化剤等も添加することができる。

【0046】

インクジェットヘッドの吐出性と無機酸化物顔料の沈降の両立を考慮すると、インク粘度は3~20 mPa sが好ましく、さらに好ましくは5~15 mPa sである。また、第二液の粘度は1~20 mPa sが好ましく、さらに好ましくは1~15 mPa sである。

一方、記録媒体に対する乾燥性および画像ムラを考慮すると、インク及び第二液の表面張力は20~40 mN/mが好ましい。

【0047】

一般的にインクセットを用いて浸透性の記録媒体に印字する場合、インクと第二の液体との反応が遅いと、未反応の小粒径の無機酸化物顔料が記録媒体中に浸透して、白色度が低下しやすくなる欠点があるが、本発明のインクセットは高反応性であるため、白色度が低下することもない。

20

また、インク中に樹脂を含有しているため、顔料の定着性も向上している。

【0048】

(インクカートリッジ)

本発明のインクカートリッジは、既述の本発明のインクセットを容器中に収容してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の部材等を有してなる。

前記容器としては、特に制限はなく、目的に応じてその形状、構造、大きさ、材質等を適宜選択することができ、例えば、アルミニウムラミネートフィルム、樹脂フィルム等で形成されたインク袋などを少なくとも有するもの、などが好適に挙げられる。

30

また、前記容器として、例えば、特開2001-138541等に記載のインクタンクを適用することができる。

この場合、本発明のインクセットにおけるインクや第二の液体をインクタンクに充填するため、インクジェットヘッドからインク吐出する際においても、インクタンクにおける長期保管時のインク特性変化が抑制され、特に長期保管時の記録ヘッドからの噴射性において充分満足できるものとなる。

【0049】

(インクジェット記録方法、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は、既述の本発明のインクセットを用い、少なくとも前記インクをインクジェットヘッドより記録媒体に向けて吐出させて画像を形成するものであり、前記インク及び第二の液体をインクジェットヘッドより記録媒体に向けて吐出させ、該インク及び第二の液体をそれぞれ記録媒体上で接触させて画像を形成することが好ましい。

40

【0050】

また、本発明のインクジェット記録装置は、既述の本発明のインクセットを用い、少なくとも前記インクを記録媒体に向けて吐出させるインクジェットヘッドを備えている記録装置であり、前記インク及び第二の液体をそれぞれ記録媒体に向けて吐出させるインクジェットヘッドを備えていることが好ましい。これらは、通常のインクジェット記録装置は勿論、インクのドライイングを制御するためのヒーター等を搭載した記録装置、又は、中間

50

体転写機構を搭載し、中間体に記録材料を印字した後、紙等の記録媒体に転写する記録装置等を適用することができる。

【0051】

本発明のインクジェット記録方法（装置）は、滲み及び色間滲みの改善効果という観点から熱インクジェット記録方式、又は、ピエゾインクジェット記録方式を採用することが好ましい。この原因は明らかとはなっていないが、熱インクジェット記録方式の場合、吐出時にインクが加熱され、低粘度となっているが、記録媒体上でインクの温度が低下するため、粘度が急激に大きくなる。このため、滲み及び色間滲みに改善効果があると考えられる。一方、ピエゾインクジェット方式の場合、高粘度の液体を吐出することが可能であり、高粘度の液体は記録媒体上での紙表面方向への広がりを抑制することが可能となるため、滲み、及び、色間滲みに改善効果があるものと推測している。

10

【0052】

本発明のインクジェット記録方法（装置）において、1画素を形成するために要する前記インクの吐出量と第二の液体の吐出量との質量比は、1：20～20：1であることが好ましい。より好ましくは1：10～10：1であり、さらに好ましくは、1：5～5：1である。

前記インクの吐出量が第二の液体の吐出量に対して少なすぎたり、多すぎたり場合には、凝集が不十分となり、光学濃度の低下、滲みの悪化、色間滲みの悪化が生じる場合がある。ここで、画素とは、所望の画像を主走査方向、及び、副走査方向に対してインクを付与可能な最小距離で分割した際に構成される格子点であり、夫々の画素に対して適切なインクセットを付与することで、色及び画像濃度が調整され、画像が形成される。

20

【0053】

また、第二の液体を用いて記録する場合には、前記インクと第二の液体とは互いに接触するように、記録媒体上に吐出されることが好ましいが、前記インクと第二の液体とが互いに接触することで、凝集剤の作用によりインクが凝集し、発色性、ベタ部ムラ、光学濃度、滲み、色間滲み、乾燥時間に優れる記録方法となるからである。接触していれば、互いに隣接するよう付与されても、覆い被さるよう付与されても、どちらでもよい。

【0054】

また、記録媒体への吐出の順番は、第二の液体を吐出した後、インクを吐出することが好ましい。第二の液体を先に吐出することで、無機酸化顔料を効果的に凝集させることが可能となるからである。第二の液体を吐出した後であれば、いかなる時期にインクを吐出してもかまわない。好ましくは、第二の液体を吐出してから0.5秒以下である。

30

【0055】

本発明のインクジェット記録方法（装置）において、インク及び第二の液体ともに、1ドロップ当たりの液体質量は0.01ng以上25ng以下であることが好ましい。より好ましくは、0.5ng以上20ng以下であり、更に好ましくは、0.5ng以上15ng以下である。1ドロップ当たりの液体質量が25ngを超える場合には、滲みが悪化する場合が存在した。これは、インク及び第二の液体の記録媒体に対する接触角がドロップ量に依存して変化するためであり、ドロップ量が増えるにつれてドロップが紙表面方向に広がりやすい傾向があるためと考えている。1ドロップ当たりの液体質量が0.01ng未満の場合には、噴射安定性が悪化する場合が存在した。

40

但し、一つのノズルから複数の体積のドロップを噴射することが可能であるインクジェット装置において、上記ドロップ量とは、印字可能な最小ドロップのドロップ量を指すこととする。

【0056】

以下、図面を参照しながら本発明のインクジェット記録装置の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図中、実質的に同様の機能を有する部材については同一符号を付し、重複する説明は省略する。

図1は本発明のインクジェット記録装置の好適な一実施形態の外観の構成を示す斜視図である。図2は、図1のインクジェット記録装置（以下、画像形成装置と称する）におけ

50

る内部の基本構成を示す斜視図である。本実施形態の画像形成装置100は、前述の本発明のインクジェット記録方法に基づいて作動し画像を形成する構成を有している。すなわち、図1及び図2に示すように、画像形成装置100は、主として、外部カバー6と、普通紙などの記録媒体1を所定量載置可能なトレイ7と、記録媒体1を画像形成装置100内部に1枚毎に搬送するための搬送ローラ（搬送手段）2と、記録媒体1の面にインク及び液体組成物を吐出して画像を形成する画像形成部8（画像形成手段）とそれぞれのサブインクタンク5へインク及び処理液を補給するメインインクタンク4とから構成されている。

【0057】

搬送ローラ2は画像形成装置100内に回転可能に配設された一対のローラで構成された紙送り機構であり、トレイ7にセットされた記録媒体1を挟持するとともに、所定量の記録媒体1を所定のタイミングで1枚毎に装置100内部に搬送する。

【0058】

画像形成部8は記録媒体1の面上にインクによる画像を形成する。画像形成部8は、主として記録ヘッド3と、サブインクタンク5と、給電信号ケーブル9と、キャリッジ10と、ガイドロッド11と、タイミングベルト12と、駆動プーリ13と、メンテナンスユニット14とから構成されている。

【0059】

サブインクタンク5はそれぞれ異なる色のインク又は液体組成物が吐出可能に格納されたインクタンク51、52、53、54、55、58を有している。これらには、例えば、インクジェット用インクとして、ブラックインク（K）、イエローインク（Y）、マゼンタインク（M）、シアンインク（C）、ホワイト（W）、及び処理液が納められている。無論、処理液を用いない場合、又は、処理液が色材を含有する場合は、処理液用のインクタンクを設ける必要はない。本発明のインクジェット記録装置では、ホワイト（W）として本発明のインクセットにおけるインクを、処理液として第二の液体を用いる。

【0060】

サブインクタンク5には、それぞれ排気孔56と補給孔57とが設けられている。そして、記録ヘッド3が待機位置（もしくは補給位置）に移動したとき、排気孔56及び補給孔57に補給装置15の排気用ピン151及び補給用ピン152がそれぞれ挿入されることで、サブインクタンク5と補給装置15とが連結可能となっている。また、補給装置15はメインインクタンク4と補給管16を介して連結されており、補給装置15によりメインインクタンク4から補給孔57を通じてサブインクタンク5へとインク又は処理液を補給する。

ここで、メインインクタンク4も、同様にそれぞれ異なる色のインク及び処理液が納められたメインインクタンク41、42、43、44、45、48を有している。そして、これらには、例えば、ブラックインク（K）、イエローインク（Y）、マゼンタインク（M）、シアンインク（C）、ホワイト（W）、処理液として第2の液体が満たされ、それぞれが画像形成装置100に脱着可能に格納されている。

【0061】

さらに、図2に示すように、記録ヘッド3には給電信号ケーブル9とサブインクタンク5が接続されており、給電信号ケーブル9から外部の画像記録情報が記録ヘッド3に入力されると、記録ヘッド3はこの画像記録情報に基づき各インクタンクから所定量のインクを吸引して記録媒体の面上に吐出する。なお、給電信号ケーブル9は画像記録情報の他に記録ヘッド3を駆動するために必要な電力を記録ヘッド3に供給する役割も担っている。

【0062】

また、この記録ヘッド3はキャリッジ10上に配置されて保持されており、キャリッジ10はガイドロッド11、駆動プーリ13に接続されたタイミングベルト12が接続されている。このような構成により、記録ヘッド3はガイドロッド11に沿うようにして、記録媒体1の面と平行でありかつ記録媒体1の搬送方向X（副走査方向）に対して垂直な方向Y（主走査方向）にも移動可能となる。

10

20

30

40

50

【0063】

画像形成装置100には、画像記録情報に基づいて記録ヘッド3の駆動タイミングとキャリッジ10の駆動タイミングとを調製する制御手段(図示せず)が備えられている。これにより、搬送方向Xにそって、所定の速度で搬送される記録媒体1の面の所定領域に画像記録情報に基づく画像を連続的に形成することができる。

【0064】

メンテナンスユニット14は、チューブを介して減圧装置(図示せず)に接続されている。更にこのメンテナンスユニット14は、記録ヘッド3のノズル部分に接続されており、記録ヘッド3のノズル内を減圧状態にすることにより記録ヘッド3のノズルからインクを吸引する機能を有している。このメンテナンスユニット14を設けておくことにより、必要に応じて画像形成装置100が作動中にノズルに付着した余分なインクを除去したり、作動停止状態のときにノズルからのインクの蒸発を抑制したりすることができる。

10

【0065】

図3は本発明のインクジェット記録装置の好適な他の一実施形態の外観構成を示す斜視図である。図4は、図3のインクジェット記録装置(以下、画像形成装置と称する)における内部の基本構成を示す斜視図である。本実施形態の画像形成装置101は、前述の本発明のインクジェット記録方法に基づいて作動し画像を形成する構成を有している。

【0066】

図3及び図4に示す画像形成装置101は、記録ヘッド3の幅が記録媒体1幅と同じ又はそれ以上であり、キャリッジ機構を持たず、副走査方向(記録媒体1の搬送方向:矢印X方向)の紙送り機構(本実施形態では搬送ローラ2を示しているが、例えばベルト式の紙送り機構でもよい)で構成されている。

20

【0067】

また、図示しないが、インクタンク51~55、58を副走査方向(記録媒体1の搬送方向:矢印X方向)に順次配列させるのと同様に、各色(処理液も含む)を吐出するノズル群も副走査方向に配列させている。これ以外の構成は、図1及び2に示す画像形成装置100と同様なので説明を省略する。なお、図中、記録ヘッド3は移動しないので、サブインクタンク5は補給装置15と常時連結した構成を示しているが、インク補給時に補給装置15と連結する構成でもよい。

【0068】

図3及び図4に示す画像形成装置101では、記録媒体1の幅方向(主走査方向)の印字を記録ヘッド3により一括で行なうため、キャリッジ機構を持つ方式に比べ、装置の構成が簡易であり、印字速度も速くなる。

30

【0069】

また、本発明のインクジェット記録方法は、既述の本発明のインクセットを用い、前記インクをインクジェットヘッドより記録媒体に向けて吐出させ、前記第二の液体をロールにより記録媒体上に塗布させて、該インク及び第二の液体を記録媒体上で接触させて画像を形成することも好ましい態様(第二の態様)である。

更に、本発明のインクジェット記録装置は、既述の本発明のインクセットを用い、前記インクを記録媒体に向けて吐出させるインクジェットヘッドと、前記第二の液体を記録媒体上に塗布するロールと、を備えていることも好ましい態様(第二の態様)である。

40

【0070】

本発明のインクジェット記録方法(装置)の第二の態様において、ロールとしてはグラビアロール、ディップロール、トランスファーロール、リバースロール等が第二の液体の塗布に望ましい。

また、本発明のインクジェット記録方法(装置)の第二の態様において、1画素を形成するために要する前記インクの吐出量と第二の液体の塗布量との質量比は、1:20~20:1であることが好ましい。より好ましくは1:10~10:1であり、さらに好ましくは、1:5~5:1である。

【0071】

50

更に、記録媒体への吐出及び塗布の順番は、第二の液体を塗布した後、インクを吐出することが好ましい。第二の液体を先に塗布することで、無機酸化物顔料を効果的に凝集させることが可能となるからである。第二の液体を塗布した後であれば、いかなる時期にインクを吐出してもかまわない。好ましくは、第二の液体を塗布してから0.5秒以下である。

【0072】

本発明のインクジェット記録方法（装置）は、本発明のインクセットを用いて白色画像を形成しても、白色以外の画像が形成された箇所に再度白色画像を形成（上塗り）してもよい。

【0073】

本発明のインクジェット記録方法（装置）は、本発明のインクセットを用いることにより、インクジェットヘッドでの目詰まりが発生しない。

また、新たに白色画像を形成した場合は、印字濃度が高い白色画像が得られる。

更に、白色以外の画像が形成された箇所に再度白色画像を形成した場合は、白色以外の画像に対して高い隠蔽性を有する。

【0074】

本発明のインクセット、インクカートリッジ、記録方式、及び、記録装置は、普通紙などの浸透紙だけでなく、アート紙、フィルム、及び、金属等の非浸透性媒体上に画像を形成するものに適用することが可能である。従って、印刷物、電気配線基板作製技術、カラーフィルター、液晶ディスプレイ又は有機ELディスプレイ等の表示装置作製技術、医療用フィルム記録、DNA情報記録、壁紙又は化粧版などの建材材料などの分野で用いることが可能である。

【0075】

本発明にかかるインクは、インクジェット記録方式に最も有効であるが、インクジェット記録方式以外にもオフセット印刷、グラビヤ印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷などに適用することができる。

【実施例】

【0076】

以下、本発明の実施例について詳細に説明する。

尚、以下の実施例において、表面張力、粘度は下記方法にて測定した。

- 表面張力 -

23 ± 0.5、55 ± 5%RHの環境において、ウイルヘルミー型表面張力計（協和界面科学株式会社製）を用いて、得られたインクの表面張力を測定した。

- 粘度 -

レオマット115（Contraves製）を測定装置として用いて、得られたインクの粘度を測定した。その測定は、インクを測定容器に入れ、所定の方法で装置に装着し、測定温度は23、せん断速度は1400 s⁻¹の条件で行った。

【0077】

<実施例1>

（顔料分散液の調製）

二酸化チタンスラリー（ルチル型、TiO₂濃度：80質量%、平均一次粒子径：15nm、チタネートカップラーにより表面処理）500g、スチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体に水酸化ナトリウムを加えて中和した樹脂50g、及び純水を混合した後、サンドミルにより分散を行い、粗粒分をろ過して、顔料分散液（TiO₂濃度：25質量%、数平均分散粒径：45nm、二酸化チタン：樹脂比率（質量比）=1：0.1）を得た。

【0078】

（インクの調製）

- ・上記顔料分散液 24質量部
- ・ジエチレングリコール 15質量部

10

20

30

40

50

- ・グリセリン 20 質量部
 - ・サーフィノール 465 1.0 質量部
- 上記組成に純水を加えて混合したのち、pH 8.1 近傍に調整し、5 μm フィルターでろ過を行い、数平均分散粒径：43 nm、(粘度) = 4.8 mPa s、(表面張力) = 32 mN/m の二酸化チタンが分散したインクを得た。
- 【0079】
- (第二の液体の調製)
- ・コハク酸 10 質量部
 - ・ジエチレングリコール 15 質量部
 - ・サーフィノール 465 (界面活性剤) 0.5 質量部
- 上記組成に純水を加え混合し、さらにアルカリ金属塩水溶液を加えて、pH = 4.5 に調整し、 $\eta = 3.2 \text{ mPa s}$ 、 $\gamma = 34 \text{ mN/m}$ の第二の液体を得た。
- 得られたインク及び第二の液体を用いて、後述する評価を実施した。
- 【0080】
- <比較例 1>
- 実施例 1 で調製したインクのみを用いて、後述する評価を実施した。
- 【0081】
- <比較例 2>
- (インクの調製)
- ・二酸化チタンゾル(硝酸にて解膠、pH : 1.5、一次粒径約 : 7 nm、TiO₂濃度 : 30 質量%) 20 質量部
 - ・ジエチレングリコール 28 質量部
 - ・オキシエチレンラウリルエーテル 0.1 質量部
- 上記組成に純水を加えたのち、pH = 1.8 近傍に調整して、数平均分散粒径 : 15 nm、 $\eta = 3.6 \text{ mPa s}$ 、 $\gamma = 42 \text{ mN/m}$ のインクを得た。
- 【0082】
- (第二の液体の調製)
- ・硝酸マグネシウム六水和物 5 質量部
 - ・ジエチレングリコール 8 質量部
 - ・グリセリン 17 質量部
 - ・サーフィノール 465 0.5 質量部
- 上記組成に純水を加えて、pH = 7.0 近傍に調整し、 $\eta = 3.1 \text{ mPa s}$ 、 $\gamma = 34 \text{ mN/m}$ の第二の液体を得た。
- 【0083】
- <参考例 1>
- 実施例 1 で調製したインクと、比較例 2 で調製した第二の液体を用いて、後述する評価を実施した。
- 【0084】
- <比較例 3>
- 比較例 2 で調製したインクと、実施例 1 で調製した第二の液体を用いて、後述する評価を実施した。
- 【0085】
- <実施例 2>
- 実施例 1 で調製した顔料分散液を用い、下記組成のインクを試作した。
- (インクの調製)
- ・上記顔料分散液 24 質量部
 - ・グリセリン 15 質量部
 - ・ポリエチレングリコール(平均分子量 = 約 200) 2 質量部
 - ・オキシエチレンオレイルエーテル 0.2 質量部
- 上記組成に純水を加えて混合したのち、pH 8.3 近傍に調整し、5 μm フィルターで

10

20

30

40

50

ろ過を行い、数平均分散粒径：41 nm、 $\eta = 3.6 \text{ mPa s}$ 、 $\sigma = 38 \text{ mN / m}$ の二酸化チタン分散インクを得た。

【0086】

更に、得られた前記インクと実施例1で調製した第二の液体を用いて、後述する評価を実施した。

【0087】

<比較例4>

実施例2で調製したインクのみを用いて、後述する評価を実施した。

【0088】

<実施例3>

(顔料分散液の調製)

二酸化チタンスラリー(ルチル型、 TiO_2 濃度：75質量%、一次粒子径：50 nm、シリケートカップラーにより表面処理)400 g、メタクリル酸-メタクリル酸エステル共重合体に水酸化リチウムを加えて中和した樹脂80 g、及び純水を混合した後、ボールミルにより分散を行い、粗粒分をろ過して、顔料分散液(TiO_2 濃度：20質量%、数平均分散粒径：85 nm、二酸化チタン：樹脂比率(質量比) = 1 : 0.2)を得た。

【0089】

(インクの調製)

- | | | |
|--------------|---------|----|
| ・上記顔料分散液 | 30 質量部 | |
| ・ジプロピレングリコール | 15 質量部 | 20 |
| ・グリセリン | 25 質量部 | |
| ・1,2-ヘキサジオール | 2 質量部 | |
| ・オルフィンSTG | 1.2 質量部 | |

上記組成に純水を加えて混合したのち、 $\text{pH} 8.2$ 近傍に調整し、5 μm フィルターでろ過を行い、数平均分散粒径：87 nm、 $\eta = 6.6 \text{ mPa s}$ 、 $\sigma = 30 \text{ mN / m}$ の二酸化チタン分散インクを得た。

【0090】

更に、得られた前記インクと実施例1で調製した第二の液体を用いて、後述する評価を実施した。

【0091】

<比較例5>

(顔料分散液の調製)

二酸化チタンスラリー(ルチル型、 TiO_2 濃度：95質量%、一次粒子径：35 nm、シリケートカップラーによる表面処理)500 g、ステアリン酸ソルビタン25 g、及び純水を混合した後、サンドミルにより分散を行い、粗粒分をろ過して、顔料分散液(TiO_2 濃度：30質量%、数平均分散粒径：85 nm)を得た。

【0092】

(インクの調製)

- | | | |
|---------------|---------|----|
| ・上記顔料分散液 | 15 質量部 | |
| ・グリセリン | 40 質量部 | 40 |
| ・テトラエチレングリコール | 10 質量部 | |
| ・サーフィノール465 | 1.5 質量部 | |

上記組成に純水を加えて混合したのち、 $\text{pH} 7.9$ 近傍に調整し、5 μm フィルターでろ過を行い、数平均分散粒径：360 nm、 $\eta = 3 \text{ mPa s}$ 、 $\sigma = 33 \text{ mN / m}$ の二酸化チタンが分散したインクを得た。

【0093】

更に、得られた前記インクと実施例1で調製した第二の液体を用いて、後述する評価を実施した。

【0094】

<実施例4>

10

20

30

40

50

(顔料分散液の調製)

二酸化チタンスラリー（ルチル型、 TiO_2 濃度：95質量%、一次粒子径25nm、チタネートカップラーにより表面処理）500g、スチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体に水酸化ナトリウムを加えて中和した樹脂2.5g、及び純水を加えて混合した後、サンドミルにより分散を行い、粗粒分をろ過して、顔料分散液（ TiO_2 濃度：20質量%、数平均分散粒径：60nm、二酸化チタン：樹脂比率（質量比）=1:0.005）を得た。

【0095】

(インクの調製)

・上記顔料分散液	20質量部	10
・トリエチレングリコール	20質量部	
・2-ピロリドン	10質量部	
・オルフィンSTG	2.5質量部	

上記組成に純水を加えて混合したのち、 pH 8.1近傍に調整し、5 μm フィルターでろ過を行い、数平均分散粒径：63nm、 $\eta = 4.5mPa \cdot s$ 、 $\sigma = 35mN/m$ の二酸化チタンが分散したインクを得た。

【0096】

(第二の液体の調製)

・クエン酸	6質量部	
・グリセリン	10質量部	20
・サーフィノール465	0.7質量部	

上記組成に純水を加え混合し、さらにアルカリ金属塩水溶液を加えて、 $pH = 4.2$ に調整し、 $\eta = 2.4mPa \cdot s$ 、 $\sigma = 33mN/m$ の第二の液体を得た。

【0097】

<評価>

実施例1~4、参考例1及び比較例2、3、5のインクセット、及び比較例1、4のインクを用いて、普通紙（富士ゼロックスC2紙）上に、黒色顔料インク（富士ゼロックス（株）製 Workcentre B900用インク）により文字画像（JEITA標準パターンJ1チャート）の印字されたプリントに対し、文字画像部分が隠れるように、試作したインクジェットヘッド（解像度600dpi）を用いて、第二の液体をインク吐出量の約1/4、インクを1ドロップあたり約20plの吐出量で、この順に約0.2sの印字間隔で連続印字し、又はインクのみソリッドパッチ（2cm×2cm）を黒文字画像上に印字し、以下の(1)~(5)の評価を実施した。その結果を表1に示す。

【0098】

(1) 画像隠蔽度

黒文字画像上に印字した画像を下記の基準で評価した。

○：黒色文字画像部分が白色で覆われ、読み取り不可。

△：黒色文字画像がやや透けてみえるが、完全には判読不可。

×：黒色文字画像が透けて、判読可能。

【0099】

(2) 画像定着性

印字部を指で擦り、下記の基準で評価した。

○：非画像部への汚れなし。

△：白色画像部がややはがれ落ちるが、下の黒色文字画像は判読不可能。

×：白色画像部がはがれ落ち、下の黒色文字画像が判読可能。

【0100】

(3) 乾燥性

ソリッドパッチを続けて印字して、用紙を重ねた際に、プリントの裏面に前のプリントの画像が転写されなくなるまでの時間を測定し、以下の基準で評価した。

○：乾燥時間が5s未満。

：乾燥時間が5 s以上20 s未満。

×：乾燥時間が20 s以上。

【0101】

(4) インクの分散安定性

実施例1～4、参考例1及び比較例1～5で調製したインクについて、60 / 1週間保管した前と後の数平均分散粒径を測定し、以下の基準で評価した。その結果を表1に示す。

：保管後の数平均分散粒径から保管前の数平均分散粒径を引いた差が保管前の数平均分散粒径の±15%未満である。

：保管後の数平均分散粒径から保管前の数平均分散粒径を引いた差が保管前の数平均分散粒径の±15%以上±30%未満である。

×：保管後の数平均分散粒径から保管前の数平均分散粒径を引いた差が保管前の数平均分散粒径の±30%以上である。

【0102】

(5) ヘッド目詰まり性

実施例1～4、参考例1及び比較例2、3、5のインクセット、及び比較例1、4のインクを用いて、上述の条件で印字を行った後、キャップした状態で、23 / 1week放置した。放置後にメンテナンスすることなく、吐出可能なノズルの比率を測定した。その結果を表1に示す。

：保管後の吐出可能なノズルの比率が90%以上である。

：保管後の吐出可能なノズルの比率が70%以上90%未満である。

×：保管後の吐出可能なノズルの比率が70%未満である。

【0103】

更に、前記実施例1～4、参考例1及び比較例2、3、5のインクセットを用いて、黒色顔料インクにより文字画像の印字されたプリントに対し、文字画像部分が隠れるように、ロール(グラビアロール)でプリント全面に第二の液体を塗布し、2秒後に塗布した箇所にインクジェットヘッド(解像度600dpi)を用いて、インクを吐出し、ソリッドパッチ(2cm×2cm)を黒文字画像上に印字し、前記(1)～(3)の評価を実施した。その結果を表1に示す。

【0104】

10

20

30

【 表 1 】

	インクのみ、またはインク、第二の液体をインクジェットヘッドより吐出した場合				第二の液体をロールで塗布した場合			
	(1)画像隠蔽度	(2)画像定着性	(3)乾燥性	(4)インクの分散安定性	(5)ヘッド目詰まり性	(1)画像隠蔽度	(2)画像定着性	(3)乾燥性
実施例1	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	×	○	○	○	○	--	--	--
比較例2	一部で×	×	×	○	○	一部で×	×	×
参考例1	△	○	○	○	○	△	○	○
比較例3	一部で×	×	×	○	○	一部で×	×	×
実施例2	○	○	△	○	○	○	○	△
比較例4	一部で×	○	×	○	○	--	--	--
実施例3	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例5	○	×	○	△	×	○	×	○
実施例4	△	△	○	○	○	△	△	○

10

20

30

40

【 0 1 0 5 】

表1より、実施例1～4、及び参考例1は、画像隠蔽度、画像定着性、乾燥性、インクの分散安定性、ヘッド目詰まり性の全てが良好であることがわかる。

50

【 0 1 0 6 】

< 実施例 5 >

(顔料分散液の調製)

二酸化チタンスラリー (ルチル型、TiO₂濃度 : 9 2 質量 %、一次粒子径 3 5 n m、シリケートカップラーにより表面処理) 4 0 0 g、スチレン - メタクリル酸 - メタクリル酸エステル共重合体に水酸化ナトリウムを加えて中和した樹脂 4 0 g、及び純水を加えて混合した後、ナノマイザーにより分散を行い、粗粒分をろ過して、顔料分散液 (TiO₂濃度 : 1 5 質量 %、数平均分散粒径 : 5 4 n m、二酸化チタン : 樹脂比率 (質量比) = 1 : 0 . 1) を得た。

【 0 1 0 7 】

(インクの調製)

- ・ 上記顔料分散液 4 0 質量部
- ・ ジエチレングリコール 1 5 質量部
- ・ ジグリセリンオキシエチレン付加物 1 0 質量部
- ・ オルフィン E 1 0 0 4 0 . 5 質量部
- ・ オルフィン E 1 0 1 0 1 質量部

上記組成に純水を加えて混合したのち、p H 8 . 1 近傍に調整し、5 μ m フィルターでろ過を行い、数平均分散粒径 : 7 6 n m、 $\eta_{sp}/c = 3 . 8 \text{ m P a s}$ 、 $\eta_{sp}/c = 2 9 \text{ m N / m}$ の二酸化チタンが分散したインクを得た。

【 0 1 0 8 】

(第二の液体の調製)

- ・ サリチル酸 5 質量部
- ・ グリセリン 2 0 質量部
- ・ サーフィノール 4 6 5 0 . 5 質量部

上記組成に純水を加え混合し、さらにアルカリ金属塩水溶液を加えて、p H = 4 . 0 に調整し、 $\eta_{sp}/c = 2 . 6 \text{ m P a s}$ 、 $\eta_{sp}/c = 3 2 \text{ m N / m}$ の第二の液体を得た。

上記インクおよび第二の液体を用いて、リサイクルカラーペーパー 1 0 0 (富士ゼロックス社製) 上に、試作したインクジェットヘッド (解像度 6 0 0 d p i) を用いて、第二の液体をインク吐出量の約 1 / 5、インクを 1 ドロップあたり約 2 5 p l の吐出量で、第二の液体 インクの順に約 0 . 5 s の印字間隔で連続印字し、白色ソリッドパッチ (5 c m x 5 c m) を印字し、前述の (2)、(3) の評価、および以下の (6) の評価を実施した。

【 0 1 0 9 】

(6) 白色度

J I S P 8 1 4 8 の白色度測定法にのっとり、印字したソリッドパッチの白色度を測定し、以下の基準にのっとり判定した。

- : 白色度 8 0 % 以上。
- : 白色度 6 0 % 以上 8 0 % 未満。

x : 白色度 6 0 % 未満。

その結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 0 】

【 表 2 】

	(2)画像定着性	(3)乾燥性	(6)白色度
実施例5	○	○	○

【 0 1 1 1 】

< 実施例 6 >

(顔料分散液の調製)

10

20

30

40

50

二酸化チタンスラリー（ルチル型、 TiO_2 濃度：96質量%、一次粒子径35nm）500g、メタクリル酸-メタクリル酸エステル共重合体に水酸化ナトリウムを加えて中和した樹脂50g、及び純水を加えて混合した後、ボールミルにより分散を行い、粗粒分をろ過して、顔料分散液（ TiO_2 濃度：20質量%、数平均分散粒径：220nm、二酸化チタン：樹脂比率（質量比）=1：0.1）を得た。

【0112】

（インクの調製）

・上記顔料分散液	25質量部	
・グリセリン	16質量部	
・ジプロピレングリコール	7質量部	10
・1,2-ヘキサジオール	4質量部	
・ジエチレングリコールモノブチルエーテル	6質量部	

上記組成に純水を加えて混合したのち、pH8.4近傍に調整し、5 μ mフィルターでろ過を行い、数平均分散粒径：210nm、 $\eta = 3.9\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、 $\sigma = 36\text{ mN/m}$ の二酸化チタンが分散したインクを得た。

【0113】

（第二の液体の調製）

・ピロリドンカルボン酸	8質量部	
・トリエチレングリコール	10質量部	
・グリセリン	10質量部	20
・オキシエチレン2-エチルヘキシルエーテル	0.8質量部	

上記組成に純水を加え混合し、さらにアルカリ金属塩水溶液を加えて、pH=4.3に調整し、 $\eta = 2.8\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、 $\sigma = 34\text{ mN/m}$ の第二の液体を得た。実施例1と同様に、上記のインクおよび第二の液体を用い、前述の(1)~(5)の評価を行った。

【0114】

<実施例7>

（顔料分散液の調製）

酸化亜鉛スラリー（ ZnO 濃度：90質量%、一次粒子径75nm）300g、アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体に水酸化ナトリウムを加えて中和した樹脂10g、及び純水を加えて混合した後、マイクロフルイダイザにより分散を行い、粗粒分をろ過して、顔料分散液（ ZnO 濃度：10質量%、数平均分散粒径：87nm、酸化亜鉛：樹脂比率（質量比）=1：0.033）を得た。

【0115】

（インクの調製）

・上記顔料分散液	40質量部	
・ジエチレングリコール	22質量部	
・プロピレングリコール	10質量部	
・1,3-ブタンジオール	5質量部	
・オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー	1.5質量部	

上記組成に純水を加えて混合したのち、pH7.9近傍に調整し、5 μ mフィルターでろ過を行い、数平均分散粒径：92nm、 $\eta = 4.4\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、 $\sigma = 34\text{ mN/m}$ の酸化亜鉛が分散したインクを得た。

【0116】

（第二の液体の調製）

・フタル酸	7質量部	
・エチレングリコール	5質量部	
・ジグリセリン	15質量部	
・オキシエチレンオレイルエーテル	1.0質量部	

上記組成に純水を加え混合し、さらにアルカリ金属塩水溶液を加えて、pH=3.7に調整し、 $\eta = 3.1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、 $\sigma = 37\text{ mN/m}$ の第二の液体を得た。

実施例 1 と同様に、上記のインクおよび第二の液体を用い、前述の (1) ~ (5) の評価を行った。実施例 6 および 7 の結果を表 3 に示す。

【 0 1 1 7 】

【表 3】

	(1)画像隠蔽度	(2)画像定着性	(3)乾燥性	(4)インクの分散安定性	(5)ヘッド目詰まり性
実施例 <u>6</u>	○	○	○	△	△
実施例 <u>7</u>	△	○	○	○	○

10

【図面の簡単な説明】

【 0 1 1 8 】

【図 1】本発明のインクジェット記録装置の好適な一実施形態の外観の構成を示す斜視図。

【図 2】図 1 のインクジェット記録装置における内部の基本構成を示す斜視図。

【図 3】本発明のインクジェット記録装置の好適な他の一実施形態の外観構成を示す斜視図。

【図 4】図 3 のインクジェット記録装置における内部の基本構成を示す斜視図。

【符号の説明】

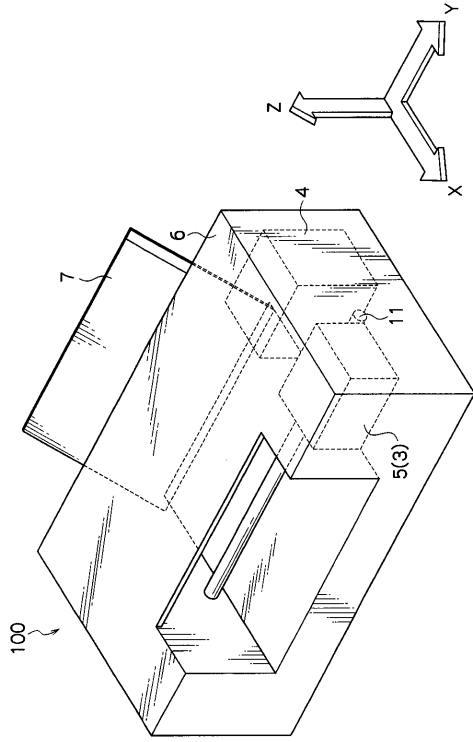
20

【 0 1 1 9 】

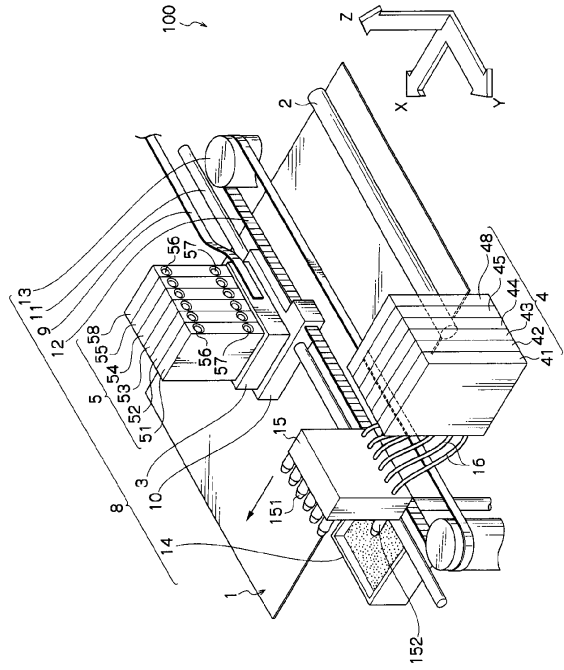
- 1 記録媒体
- 2 搬送ローラ
- 3 記録ヘッド
- 4 メインインクタンク
- 5 サブインクタンク
- 6 外部カバー
- 7 トレイ
- 8 画像形成部
- 9 給電信号ケーブル
- 1 0 キャリッジ
- 1 1 ガイドロッド
- 1 2 タイミングベルト
- 1 3 駆動プーリ
- 1 4 メンテナンスユニット
- 1 5 補給装置
- 1 6 補給管
- 1 0 0 画像形成装置

30

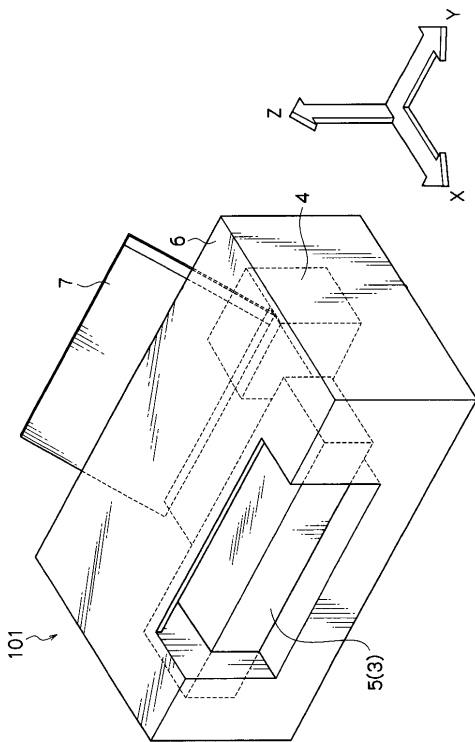
【図1】



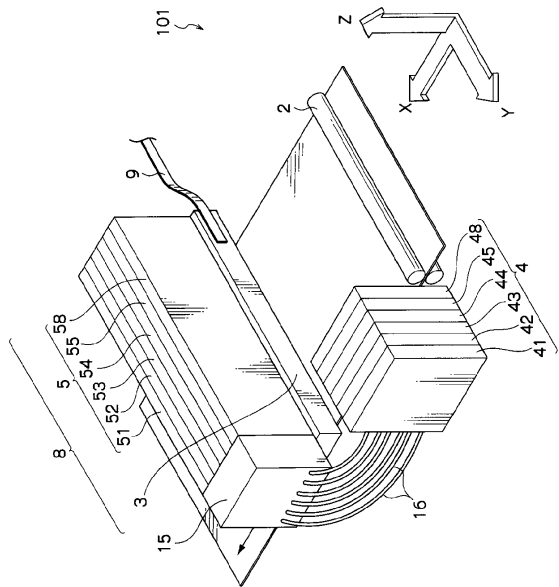
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 橋本 健

神奈川県海老名市本郷2 2 7 4 番地 富士ゼロックス株式会社内

審査官 井口 猶二

(56)参考文献 特開2 0 0 2 - 1 0 3 7 8 3 (J P , A)

特開2 0 0 5 - 3 4 3 0 4 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

B 4 1 M 5 / 0 0 - 5 / 5 2

B 4 1 J 2 / 0 1

C 0 9 D 1 1 / 0 0