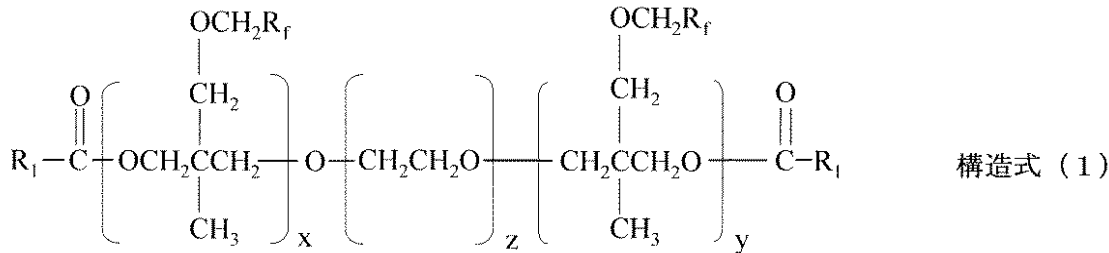


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも水、水溶性有機溶剤、着色剤 (B) として顔料 (P 1) を含んでなり、並びに下記構造式 (1) から選択される少なくとも 1 種のフッ素系界面活性を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

【化 1】



10

(ここで、構造式 (1) 中、 R_1 は水素、アルキル基またはフッ素含有基を表わす。 R_f はフッ素含有基を表わす。 x 、 y 及び z は整数を表わす。)

【請求項 2】

さらに水分散性樹脂 (A) を含んでなり、かつ、前記水溶性有機溶剤が、グリセリン、トリメチロールプロパン、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、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 3 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、3 - メチル - 1, 3 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、2 - メチル - 2, 4 - ヘキサジオール、2 - ピロリドン、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - ヒドロキシエチル - 2 - ピロリドン、テトラメチル尿素、尿素の中から選ばれた少なくとも 1 種類以上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記録用インク。

20

【請求項 3】

前記水分散性樹脂が、アニオン性自己乳化型のエーテル系ポリウレタン樹脂エマルジョン、アクリル - シリコン系樹脂エマルジョンから少なくとも 1 種類以上を含有することを特徴とする請求項 2 に記載のインクジェット記録用インク。

30

【請求項 4】

セルロースパルプを含有する支持体上の少なくとも一方の面あるいは両面に一層もしくは多層の色材顔料浸透防止層 (バリア層) を有し、該バリア層は、屈折率 1.5 以上のアルミナ水和物以外の無機顔料 (P 2) を少なくとも 30 重量 % 以上含有し、かつ該バリア層中の屈折率 1.5 未満の顔料 (P 2) の含有率が 10 重量 % 以下の顔料インク用インクジェット記録メディア上に、インクジェット記録をするためのインクジェット記録用インクであって、水、水溶性有機溶剤、水分散性樹脂 (A) および着色剤 (B) として顔料を含んでなるインクジェット記録用インクで、かつ、25 における表面張力が 20 ~ 35 mN / m、25 における粘度が 5 mPa · s 以上であり、該インク中に、界面活性剤として、前記構造式 (1) のフッ素系界面活性剤を 1 種類以上含有し、前記水分散性樹脂 (A) および着色剤 (B) は、インク中に合計 5 ~ 40 重量 % 存在し、かつ、水分散性樹脂 (A) と着色剤 (B) の重量比率 (A) / (B) が 0.5 ~ 4 であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

40

【請求項 5】

請求項 2 乃至 4 のいずれかに記載の、水、水溶性有機溶剤、水分散性樹脂 (A) および着色剤 (B) として顔料を含んでなるインクジェット記録用インクと、セルロースパルプを含有する支持体上の少なくとも一方の面あるいは両面に一層もしくは多層の色材顔料浸透防止層 (バリア層) を有し、該バリア層は、屈折率 1.5 以上のアルミナ水和物以外の無機顔料 (P 2) を少なくとも 30 重量 % 以上含有し、かつ該バリア層中の屈折率 1.5 未満の顔料 (P 2) の含有率が 10 重量 % 以下の顔料インク用インクジェット記録メディア

50

とを有することを特徴とするインクジェット記録用インク - メディアセット。

【請求項 6】

ブラックインクとカラーインクとからなり、各インクが請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のインクジェット記録用インクであることを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

【請求項 7】

前記バリア層の厚みが $10 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 4 に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のインクを容器中に収容してなることを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項 9】

インクジェット記録用インクと記録メディアとのセットを用いたインクジェット記録方法であって、前記インクジェット記録用インクが、請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のインクジェット記録用インクであり、前記メディアが、セルロースパルプを含有する支持体上の少なくとも一方の面あるいは両面に一層もしくは多層の色材顔料浸透防止層（バリア層）を有し、該バリア層は、屈折率 1.5 以上のアルミナ水和物以外の無機顔料（P2）を少なくとも 30 重量%以上含有し、かつ該バリア層中の屈折率 1.5 未満の顔料（P2）の含有率が 10 重量%以下の顔料インク用インクジェット記録メディアであり、 $15 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下のインク付着量で記録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】

前記インクに刺激を印加し、該インクを飛翔させて前記記録メディアに画像を形成するインク飛翔工程を少なくとも含む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】

前記刺激が、熱、圧力、振動及び光から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 10 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 12】

請求項 2 乃至 4 のいずれかに記載の、水、水溶性有機溶剤、水分散性樹脂（A）および着色剤（B）として顔料（P1）を含んでなるインクジェット記録用インクを収納せるインクカートリッジと、セルロースパルプを含有する支持体上の少なくとも一方の面あるいは両面に一層もしくは多層の色材顔料浸透防止層（バリア層）を有し、該バリア層は、屈折率 1.5 以上のアルミナ水和物以外の無機顔料（P2）を少なくとも 30 重量%以上含有し、かつ該バリア層中の屈折率 1.5 未満の顔料（P2）の含有率が 10 重量%以下の顔料インク用インクジェット記録メディアとを搭載し、該インクジェット記録用インクを該記録メディアに向けて飛翔させ $15 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下のインク付着量で印字するインク飛翔手段を有することを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項 13】

請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを、記録ヘッドから液滴として吐出させて用紙に画像を記録する装置であって、用紙を反転させて両面印刷可能とするユニットを備えることを特徴とした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、インクジェット方式により、普通紙での濃度向上、発色改善、カラーブリードに優れるとともに、本発明のインクと特定のメディアと組み合わせることにより、更に、オフセット印刷等の商業用印刷に近い高画質画像を記録することができるインクジェット記録用インク、インクジェット記録用インクセット、インクジェット記録用インク - メディアセット、インクカートリッジ、インクジェット記録方法、インクジェット記録装置に関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録は、被記録材を比較的選ばない優れた記録方法として知られており、記録装置、記録方法、記録材料などについて研究開発が盛んに行なわれてきている。しかし、これまでインクジェット記録用のインクとしては水を主成分として水性染料を用いたものが主流であった。これは吸光係数が高く色純度の高い色材が入手しやすいこと、表色範囲を広げるためにインクの多色化を行ないやすいことに加え、インクの長期保存性や、熱に対するインクの安定性、とりわけコゲーションが発生しにくいインクを作ることが可能であると言った様々な利点があることから、現在のインクジェット記録においても主流である。

10

【0003】

しかしながら、前述の染料インクは耐候性、耐水性に劣る欠点を有しており、近年、水溶性染料に代えて顔料を使用する顔料インクの研究が目覚しく、最近では上市するに至っている。しかしながら、顔料インクは染料インクに比べ、発色性や安定性にいまだ課題は多く残されており、特にOA用プリンタの高画質化技術の向上に伴い、顔料インクにおいても普通紙において染料インクと同等の印字品質、色相、彩度、光沢、保存性などが要求されるようになってきた。

また、特に顔料インクに使用されるマゼンタ色インク、シアン色インクにはそれぞれC・I・ピグメントレッド122、C・I・ピグメントブルー15：3が用いられることが一般的で、染料インクと比べて色再現範囲が異なっている。また、色相誤差を小さくするために調色も行なわれているが、この場合、彩度の低下は免れず、印字品質に問題を生じる。

20

【0004】

これに対し、前記調色によらず色相を変えるために、顔料自体の改良も進んでおり、例えば特許文献1（特開2000-17207号公報）では特定の結晶構造を持つフタロシアン顔料により、シアン染料と同じ色域にある色相を有するシアン顔料が提案されているが、コストの問題等、全ての特性を満足するには至っていない。

また、黒色インクの色材に顔料を用いて、イエロー、マゼンタ、シアン色インクの色材に染料を用いてインクセットとして使用する特許文献2（特開2000-239590号公報）等など提案は多数あるが、いまだ普通紙に印字した際の普通紙特性で満足なものは得られていないのが現状である。

30

この他、ブラックインクとカラーインクとからなるインクセットとして、自己分散型カーボンブラックを有するブラックインクと、このブラックインクの色材に対して逆極性の色材を含有するカラーインクとからなるインクセットが特許文献3（特開平10-140064号公報）に開示されている。また、特許文献4（特開2000-191972号公報）には着色剤内包樹脂分散型インクにおいてインクのイオン性の異なるインクセットが開示されている。しかし、これらのインクセットを用いた印刷物は、色境界にじみは改善されるものの、他の普通紙特性は依然として満足なものではなかった。

また、例えば、安定したインク吐出性、インクの濡れ性を改良した低表面張力の水性顔料インクとしては、水溶性有機溶剤、着色剤、水、及びパーフロロアルキルスルホン酸塩を添加してなるジェット印刷用インクが提案されている（特許文献5：特開昭57-90070号公報）。また、その他のフッ素系界面活性剤を使用したインク組成物についてもいくつか提案されている（特許文献6：特開平4-211478号公報、特許文献7：特開平5-263029号公報記載の水性記録用インク、特許文献8：特開平6-200200号公報記載の技術）。しかし、これらの提案では、着色剤が顔料の場合には、いずれも顔料分散安定性や記録媒体に対する定着性、及び発色性に劣るといった問題がある。また、一般的に、インクの濡れ性を改良した低表面張力の水性インクにおいては、上記特許文献5～8のインクにおいても、インクに使用するフッ素系界面活性剤の影響により、インクとしての泡立ちが非常に高く、インクの充填性、ノズルの吐出安定性に極めて重大な影響を及ぼすという欠点がある。

40

50

【0005】

一方、メディアに関しては、従来のインクジェット用紙、とりわけインクジェット用光沢メディアは膨潤型と空隙型に分類できるが、最近ではインクの乾燥速度に優れる空隙型が主流となっている。この空隙型は基体上にインクを取り込むための空隙を有するインク吸収層を設け、さらに必要に応じて多孔質の光沢層を設けたものが主流である。これは特許文献9（特開2005-212327号公報）、特許文献10（特開平11-78225号公報）に開示されるように、シリカやアルミナ水和物を分散した塗布液を基体上に一層、もしくは複数層塗布し、必要に応じてコロイダルシリカを多く含む光沢層を塗布することにより得られる。このタイプの用紙は現在主流の染料インクとのマッチングを重視した設計となっており、インクジェット専用紙、とりわけ光沢紙として既に広く使用されている。これら用紙を使用すると光沢の高い非常に高精細な出力が得られるが、反面、原材料が非常に高価でかつ製造工程も複雑であることから、製造原価も一般の商業印刷向け光沢コート紙と比較すると非常に高価である。そのため用途も写真出力等、高品位な出力が必要な場合に限定されている傾向があり、チラシ、カタログ、パンフレット等、安価で大量の出力が要求される商業印刷分野では使用しづらいのが実情である。最近では更なる高画質化のために印字に使用されるインクの色数も増える傾向にあり、必要とされるインク吸収能も上昇傾向にある。メディアのインク吸収能を上げるためにはインク受容層（コート層）厚みを増やせば良いが、厚くすればする程高価な材料を使用することになりメディア単価の上昇を招く。

10

【0006】

このインク吸収層（受容層）を構成する顔料としては、屈折率が小さく隠蔽性が低い、すなわち層の透明性を高く保つことが可能で、かつ吸油量（比表面積）の大きい材料を使用する必要がある。そのため現状では炭酸カルシウムやカオリン等の安い白色顔料ではなく、シリカやアルミナ水和物等高価な低屈折率高吸油顔料を多量に使用せざるを得ない状況にある。これはインク吸収層に、透明性が低く隠蔽性が高い顔料を使用してしまうと、インク吸収層に染み込んだインク中の色材がこれら隠蔽性の高い顔料に隠蔽されてしまい、濃度が発現しなくなってしまうためである。実際このような隠蔽性の高い顔料を使用した用紙に染料インクでインクジェット印字すると、打ち込むインク量をいくら増やしても表層近くに存在する色材分しか濃度が出ないため、全体として濃度が低く、コントラストのない画像になってしまう。また吸油量が小さい材料を使用すると、インクの吸収が間に合わず、ピーディングを起こしやすくなる。

20

30

このようなことから最近では特許文献11（特開2003-25717号公報）で開示されるような屈折率の小さい有機微粒子を使用することで屈折率と白色度の両立を図るといったこともなされているが、有機微粒子も製造原価が高く、未だに染料インクにマッチした安価な受容紙を得ることが難しい状況にある。

【0007】

また、でき上がった画像の長期保存性に対する設計思想についても、染料分子自体、紫外線やオゾンに対する耐性が低いため、染料をなるべくメディアのインク受容層深く染み込ませ、空気や紫外線からの影響を極力遮断し、かつメディアの受像層にあらかじめ添加しておいた酸化防止剤や安定化剤で染料を保護するといった考え方が主流である。そのため比較的色材濃度を下げた大量のインクを使用することで染み込み深さを確保（補償）し、画像保存性を維持している。従って画像を出力するために必要なインク量も自然と多くなり、カートリッジの小型化が難しいのみならず、印字コストも高くなりがちである。

40

以上のような点からインクジェット記録においては、高品位な出力ができる安価な専用紙、あるいは印字方法の提供は非常に難しい状況にある。

【0008】

その一方で、近年、インクジェット記録向け顔料インクが注目されてきている。顔料は水に不溶であるため微粒子状にして溶剤に分散させたものを使用するのが一般的であるが、インクジェット向け顔料インクは、安全性等の観点から水に顔料を分散させた顔料インクが主流である。一般に水系の顔料インクは染料インクに比べ顔料粒子の凝集や沈澱が起

50

こりやすく、長期保存性を染料インク並にするためには様々な分散条件や添加剤が必要であったり、分散安定剤がコゲーションの原因になるため、サーマルヘッドで使用し難い他、色材の表色範囲が染料に比べ劣るものが多い等の欠点を有するが、高い黒濃度が得られるといった印字品位や記録後の保存性・耐水性の点から、大いに注目されるようになってきた。この顔料インクを使用したインクジェットプリンタはインクの色材が一般的な商業印刷インクの色材に近いこともあり、印刷物の風合いを商業印刷に近づけることが可能であると考えられるが、従来顔料インクで実際に商業印刷向けのコート紙に印字すると、インクの乾燥が間に合わず画像が滲んでしまったり、乾燥後に顔料が全く定着しない等、従来同様、普通紙やインクジェット専用紙といったインク吸収性の高いメディアへの印字にしか対応できないのが現実であった。これはインクジェット画像の形成に関する設計思想が染料インクを使用する際の思想と変わっておらず、色材顔料をあくまでも耐光性の高い染料の観点でしかとらえていないためであり、顔料インクの特徴を全く考慮していないからである。

10

また、インクジェット専用紙でない、汎用の安価な商業印刷用紙に対して、顔料インクにより、インクジェット記録方法を用いた画像記録方法が開示されている（特許文献12：特開2002-67473号公報、特許文献13：特開2002-69346号公報）。しかし、開示されている構成の記録方法では、汎用の安価な商業印刷用紙に対して、インク付着量が多く、この方法では乾燥時間もかかる上に、印刷用紙表面にインクが過剰に付着した状態で、異なるインクが印刷用紙に吸収される前に、隣接することにより、異種色間のブリードが発生しやすいという課題を有していた。

20

【0009】

また、特許文献14（特開2003-211819号公報）では、インクジェットプリンタを用いて、カラープルーフを作製するため、顔料を凝集させる作用を有するプレコート液を用いて、インクジェットプリンタで印字する前に記録媒体に付着させる方法が開示されている。しかしながらこの方法では、プレコート液を付着させる工程を有するため、操作が煩雑であり、かつ、記録媒体に対して、プレコート液を付着する際、記録媒体の単位面積辺りの水付着量が多いことから、カール、コックリング等の、記録媒体の搬送上の不具合を生じやすい課題を有していた。

【0010】

- 【特許文献1】特開2000-17207号公報
- 【特許文献2】特開2000-239590号公報
- 【特許文献3】特開平10-140064号公報
- 【特許文献4】特開2000-191972号公報
- 【特許文献5】特開昭57-90070号公報
- 【特許文献6】特開平4-211478号公報
- 【特許文献7】特開平5-263029号公報
- 【特許文献8】特開平6-200200号公報
- 【特許文献9】特開2005-212327号公報
- 【特許文献10】特開平11-078225号公報
- 【特許文献11】特開2003-025717号公報
- 【特許文献12】特開2002-67473号公報
- 【特許文献13】特開2002-69346号公報
- 【特許文献14】特開2003-211819号公報

30

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は上記実情に鑑みて下記の課題を解決するためになされたものである。

すなわち、本発明の目的は、普通紙上で、特定の構造を有するフッ素系界面活性剤と着色剤（B）として顔料（P1）を組み合わせる使用することにより、普通紙上での濃度向上、発色改善、カラーブリード低減を実現でき、かつ、本発明で示されたインクジェット

50

記録メディアとインクジェット顔料インクと組み合わせることにより、安価で、印字品位が良好であって、濃度、光沢、画像信頼性に優れ、商業印刷物に近い印字物が得られ、かつ、吐出安定性、保存安定性など信頼性に優れた理想的なインクジェット記録用インク、インクジェット記録用インクセット、インクジェット記録用インクメディアセット、インクカートリッジ、インクジェット記録方法、インクジェット記録装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

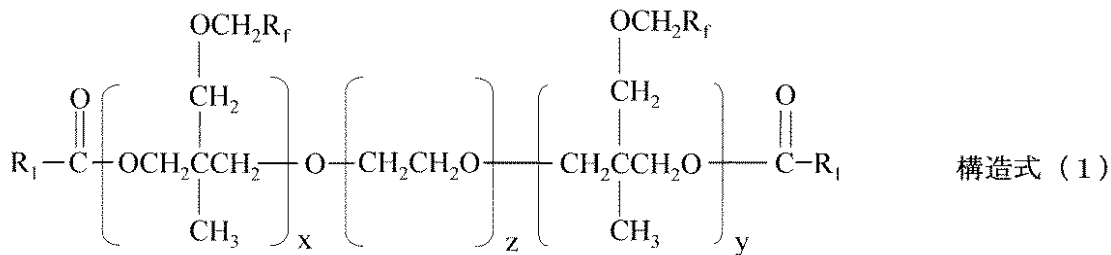
【0012】

前記課題は、以下の本発明により解決される。

(1) 「少なくとも水、水溶性有機溶剤、着色剤(B)として顔料(P1)を含んでなり、並びに下記構造式(1)から選択される少なくとも1種のフッ素系界面活性を含有することを特徴とするインクジェット記録用インク；

【0013】

【化1】



(ここで、構造式(1)中、 R_1 は水素、アルキル基またはフッ素含有基を表わす。 R_f はフッ素含有基を表わす。 x 、 y 及び z は整数を表わす。)

(2) 「さらに水分散性樹脂(A)を含んでなり、かつ、前記水溶性有機溶剤が、グリセリン、トリメチロールプロパン、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、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2-メチル-2,4-ヘキサジオール、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、テトラメチル尿素、尿素の中から選ばれた少なくとも1種類以上であることを特徴とする前記第(1)項に記載のインクジェット記録用インク」、

(3) 「前記水分散性樹脂が、アニオン性自己乳化型のエーテル系ポリウレタン樹脂エマルジョン、アクリル-シリコン系樹脂エマルジョンから少なくとも1種類以上を含有することを特徴とする前記第(2)項に記載のインクジェット記録用インク」、

(4) 「セルロースパルプを含有する支持体上の少なくとも一方の面あるいは両面に一層もしくは多層の色材顔料浸透防止層(バリア層)を有し、該バリア層は、屈折率1.5以上のアルミナ水和物以外の無機顔料(P2)を少なくとも30重量%以上含有し、かつ該バリア層中の屈折率1.5未満の顔料(P2)の含有率が10重量%以下の顔料インク用インクジェット記録メディア上に、インクジェット記録をするためのインクジェット記録用インクであって、水、水溶性有機溶剤、水分散性樹脂(A)および着色剤(B)として顔料を含んでなるインクジェット記録用インクで、かつ、25における表面張力が20~35mN/m、25における粘度が5mPa·s以上であり、該インク中に、界面活性剤として、前記構造式(1)のフッ素系界面活性剤を1種類以上含有し、前記水分散性樹脂(A)および着色剤(B)は、インク中に合計5~40重量%存在し、かつ、水分散性樹脂(A)と着色剤(B)の重量比率(A)/(B)が0.5~4であることを特徴とするインクジェット記録用インク」、

(5) 「前記第(2)項乃至第(4)項のいずれかに記載の、水、水溶性有機溶剤、水分散性樹脂(A)および着色剤(B)として顔料を含んでなるインクジェット記録用インク

と、セルロースパルプを含有する支持体上の少なくとも一方の面あるいは両面に一層もしくは多層の色材顔料浸透防止層（バリア層）を有し、該バリア層は、屈折率1.5以上のアルミナ水和物以外の無機顔料（P2）を少なくとも30重量%以上含有し、かつ該バリア層中の屈折率1.5未満の顔料（P2）の含有率が10重量%以下の顔料インク用インクジェット記録メディアとを有することを特徴とするインクジェット記録用インク-メディアセット」、

（6）「ブラックインクとカラーインクとからなり、各インクが前記第（1）項乃至第（4）項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクであることを特徴とするインクジェット記録用インクセット」、

（7）「前記バリア層の厚みが10μm以下であることを特徴とする前記第（4）項に記載のインクジェット記録用インク」、

（8）「前記第（1）項乃至第（6）項のいずれかに記載のインクを容器中に収容してなることを特徴とするインクカートリッジ」、

（9）「インクジェット記録用インクと記録メディアとのセットを用いたインクジェット記録方法であって、前記インクジェット記録用インクが、前記第（1）項乃至第（4）項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクであり、前記メディアが、セルロースパルプを含有する支持体上の少なくとも一方の面あるいは両面に一層もしくは多層の色材顔料浸透防止層（バリア層）を有し、該バリア層は、屈折率1.5以上のアルミナ水和物以外の無機顔料（P2）を少なくとも30重量%以上含有し、かつ該バリア層中の屈折率1.5未満の顔料（P2）の含有率が10重量%以下の顔料インク用インクジェット記録メディアであり、15g/m²以下のインク付着量で記録することを特徴とするインクジェット記録方法」、

（10）「前記インクに刺激を印加し、該インクを飛翔させて前記記録メディアに画像を形成するインク飛翔工程を少なくとも含むことを特徴とする前記第（9）項に記載のインクジェット記録方法」、

（11）「前記刺激が、熱、圧力、振動及び光から選択される少なくとも1種であることを特徴とする前記第（10）項に記載のインクジェット記録方法」、

（12）「前記第（2）項乃至第（4）項のいずれかに記載の、水、水溶性有機溶剤、水分散性樹脂（A）および着色剤（B）として顔料（P1）を含んでなるインクジェット記録用インクを収納せるインクカートリッジと、セルロースパルプを含有する支持体上の少なくとも一方の面あるいは両面に一層もしくは多層の色材顔料浸透防止層（バリア層）を有し、該バリア層は、屈折率1.5以上のアルミナ水和物以外の無機顔料（P2）を少なくとも30重量%以上含有し、かつ該バリア層中の屈折率1.5未満の顔料（P2）の含有率が10重量%以下の顔料インク用インクジェット記録メディアとを搭載し、該インクジェット記録用インクを該記録メディアに向けて飛翔させ15g/m²以下のインク付着量で印字するインク飛翔手段を有することを特徴とするインクジェット記録装置」、

（13）「前記第（1）項乃至第（4）項のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを、記録ヘッドから液滴として吐出させて用紙に画像を記録する装置であって、用紙を反転させて両面印刷可能とするユニットを備えることを特徴としたインクジェット記録装置」。

【発明の効果】

【0014】

本発明によると、従来における諸問題を解決でき、普通紙上で、特定の構造を有するフッ素系界面活性剤と着色剤（B）として顔料（P1）を組み合わせる使用することにより、普通紙上での濃度向上、発色改善、カラーブリード低減を実現でき、かつ、本発明で示されたインクジェット記録メディアとインクジェット顔料インクと組み合わせることにより、安価で、印字品位が良好であって、濃度、光沢、画像信頼性に優れ、商業印刷物に近い印字物が得られ、かつ、ピーディングの低減、吐出安定性、保存安定性など信頼性に優れた理想的なインクジェット記録用インク、インクジェット記録用インクセット、インクジェット記録用インクメディアセット、インクカートリッジ、インクジェット記録方法、

10

20

30

40

50

インクジェット記録装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明のインクジェット記録用インク、インクジェット記録用インクセット、インクジェット記録用インクメディアセット、インクカートリッジ、インクジェット記録方法、インクジェット記録装置について詳細に説明する。

【0016】

本発明のインクジェット記録用インクは、普通紙での濃度向上、発色改善およびカラーブリード低減という課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、着色剤（B）として顔料（P1）を含んでなり、かつ、特定の構造を有するフッ素系界面活性剤を組み合わせることにより、ヘッド吐出安定性を有し、普通紙上においては、濃度向上、発色改善、カラーブリード低減に非常に優れていることを見出した。これに関して、本発明に使用するフッ素系活性剤は、インクに含有することで、高い濡れ性を有し、インク滴が紙面上に着弾後、着色剤以外の成分を速やかに浸透させ、着色剤は紙表面に留めることで、濃度向上が図られ、また、濡れ性が高いために、着色剤を均一に普通紙上に留める効果が高いため、ベタ画像部等の均一性が向上することで、発色が改善されると考えられる。また、着色剤以外の成分が均一に紙面へ浸透することで、着色剤の均一な定着が促進され、カラー間のブリードも低減されると思われる。また、さらに、このフッ素系界面活性剤は、その構造により、気液界面でのレベリング性に優れ、インクの泡立ちを抑制する効果が極めて高く、ヘッドへのインク充填性に優れ、高速印字などでの吐出安定性に高い効果を有することが分かった。

また、一般的に、フッ素系界面活性剤については、その安全性、環境への影響（PFO S、PFO Aの人体への蓄積性）が近年、特に環境問題として懸念されているが、本発明で使用するフッ素系界面活性剤は、米国環境保護庁（EPA）からも、環境に関する安全性の認可を受けており、安全性の面からも好適に使用できる。前記構造式（1）から選択される少なくとも1種のフッ素系界面活性剤の、記録用インクにおける含有量は、0.01～10質量％が好ましく、より好ましくは、0.1～5質量％がより好ましい。前記フッ素系界面活性剤の含有量が0.01質量％未満であると、画質の面から、発色改善に顕著な効果が無く、また、10質量％を超えると、インク中の着色剤としての顔料分散に影響を及ぼし、分散安定性が低下し、増粘、凝集を引き起こし、インクの保存安定性に悪影響を与える。

【0017】

[記録メディア]

次に、メディアに関して説明する。

一般に高品位な画像を実現するためのインクジェット専用コート紙（インクジェット専用メディア）は、無機顔料によって形成されたインク受容層（コート層）が基材表面、もしくはその近傍に存在し、インク受容層自体がインクを吸収（インクが浸透）することにより画像を形成するよう設計されている。これはインクジェット記録技術が染料インクを中心に開発が進んできたことと深い関係がある。

【0018】

染料は、本来、親和性のある物質に浸透し、それらと結合（共有結合、イオン結合、ファンデルワールス結合）することを前提とした発色物質であるのに対し、顔料は、結合力がなく（或いは小さく）、接着剤（バインダー）による結合が必要なものである。従って染料インクを使用したインクジェット記録の場合、あくまでも受容層物質を「染色する」ものであり、このことが、インクジェットインクを使って如何に均一に受容層を染色するかや、如何により多くの受容層物質を染色できるか、といった技術思想を生み出し、高濃度で高品位な画像を得るために、より受容層内に染み込ませる技術や、より強固に受容層物質と結合する技術、インク吸収能と発色性の両立を図るための技術が開発されてきた。

【0019】

現在のインクジェット専用紙の主流は先にも述べたとおり、多孔質な透明性の高い吸収

10

20

30

40

50

層を実現する方法であり、これを実現するためにはどうしても屈折率が低く比表面積の大きい材料を主に使わざるを得ず、現状ではシリカやアルミナ水和物のような高価な材料と非常に手の込んだ製法とに頼らなければならない状況にある。当然印字コストも非常に高価なものとなり、大量印刷等への応用も困難なものとなる。

【 0 0 2 0 】

以上のことを鑑み、我々はより低コストなインクジェット記録方法について鋭意研究を進めたところ、浸透性の高い顔料インクと、従来とは逆の、インク吸収性の低いメディアとを組み合わせることにより、新たな設計思想に基づく低コストな画像形成方法を発明するに至った。

【 0 0 2 1 】

即ち、インク中の色材顔料（P 1）が極力染み込まないようにインク吸収性（浸透性）を抑制した記録メディアに対し、少量の超高浸透性顔料インクを使用して印字することにより、インクを形成する溶媒（水や有機溶剤）のみを選択的に支持体に染み込ませ、インク中の色材（顔料（P 1））だけを効率よくメディア表面に留まらせることにより、少量のインクでも十分な濃度と乾燥性を両立することができることを見出した。

【 0 0 2 2 】

また、本発明によるインク吸収性を低く制御したメディアは、セルロースパルプを主成分とした支持体上、いわゆる紙基体上に、色材顔料浸透防止層（バリア層）を設ける（例えば塗布する）ことにより実現される。このバリア層を印刷用紙の外観に似せることにより、一般の商業印刷物の質感に近い印字物を得ることも可能となる。インクの浸透性を抑制するためにバリア層のポアサイズと径、厚みなどを制限することにより任意な浸透性（バリア性）を得ることが可能であることを見出した。

【 0 0 2 3 】

このバリア層は、インク中の色材顔料（P 1）とインク溶媒の分離を促すため、一定の厚み以下であることが好ましく、その厚みは10 μm以下であることが好ましく、さらに望ましくは5 μm以下である。10 μmよりも厚いとインク溶媒の浸透に時間がかかり、ピーディング、ブリード等が発生しやすくなり画像品位が低下したり、乾燥性が悪化することによりオフセット等が発生しやすくなる。また、バリア層を薄く作る必要上、色材の裏写り（印字した色材の色が裏側に透けて見える）を防止する等のために、バリア層中に従来のインクジェットメディアとは反対に、屈折率の高い隠蔽性の高い無機顔料（P 2）を多く含む必要があり、そのためには層中に屈折率1.5以上の無機顔料（P 2）を30重量%以上含むことが必要である。バリア層中には従来のインクジェットメディアに使われている隠蔽性の低い低屈折率の材料であるシリカを含んでもかまわないが、透明性の高い顔料（P 2）が多く入ると裏移りが悪化すると、コストの上昇を招くため、シリカ等の量は10重量%以下であることが必要である。以上のことからバリア層を構成する白色顔料として屈折率の高いものを使用することにより、バリア層厚みを薄くしても裏移りを少なくすることができ、かつ更なる低コスト化が図れることを見出した。

【 0 0 2 4 】

また、屈折率の高い顔料として一部のアルミナ水和物もあるが、アルミナ水和物のように吸油量が高すぎるものを多量に含むと、インク溶媒がバリア層から基体に移行し難くなる。多量に溶媒を吸収したアルミナ水和物は長期保存において変色や顔料のマイグレーションによる画像にじみを起すため、本発明では望ましくない。

【 0 0 2 5 】

本発明におけるバリア層に必要な機能は、インク中の顔料（P 1）と溶剤を分離し、溶剤のみを基体に浸透させることであり、そのためにはバリア層に微小孔（ポア）が空いていることが望ましい。バリア層にポアが全く存在しないとインク中の溶剤成分の浸透が遅くなるため、インクが乾かない現象が生じやすくなる。但し、ポア径が大きすぎたり、ポアの数が多すぎると、インク中の色材顔料を分離する機能が低下し、画像濃度低下が発生したり、印字後にメディア表面に存在する色材顔料（P 1）が経時でメディア内部にマイグレートし、色の変化を引き起こしてしまう。そのため、ポアの径は1 μm以下であるこ

10

20

30

40

50

とが必要であり、ポアのメディア表面に占める面積も40%以下であることが好ましい。

【0026】

ポア径並びにポアの占める面積の測定は、SEM撮影による表面観察で行なうことができる。表面写真を基にポア部の画像を2値化し、直径と面積比を求めることができる。本発明ではSEMとして日本電子製電解放射走査電子顕微鏡JSM-7400F、日立製作所社製FE-SEM S-4200を使用し、画像処理にはPopImaging (Ver. 3.51) (有)デジタル・ビーイング・キッズ・を使用した。

【0027】

[インク]

また、本発明に必須の顔料インクの条件としては、非常に浸透性が高いものでなくてはならず、25℃における表面張力が20~35mN/m、好ましくは23~33mN/m、更に好ましくは25~30mN/mである。更に、25℃における粘度が5mPa・s以上であり、好ましくは5~15mN/m、更に好ましくは5~10mN/mである。該インク中に、本発明で使用する界面活性剤として、特定の構造を有するフッ素系界面活性剤を一種以上含有し、前記水分散性樹脂(A)および着色剤(B)は、インク中に合計5~40重量%存在し、かつ、水分散性樹脂(A)と着色剤(B)の重量比率(A)/(B)が0.5~4であることが好ましく、更に好ましくは1~2.5であることが良い。

【0028】

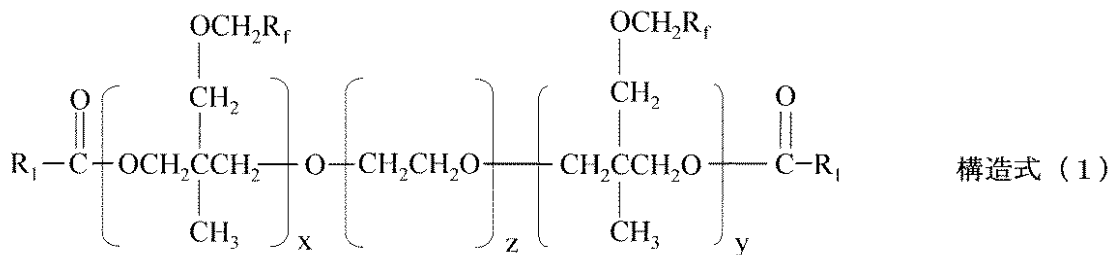
以下に、本発明に必須のインクの構成要素について説明する。

本発明の記録用インクは、少なくとも水、水溶性有機溶剤、着色剤(B)として顔料(P1)からなり、及び特定の化学構造を有するフッ素系界面活性剤を含有してなり、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

前記特定の化学構造を有するフッ素系界面活性剤としては、下記構造式(1)から選択される少なくとも1種が用いられる。

【0029】

【化2】



(ここで、構造式(1)中、R₁は水素、アルキル基またはフッ素含有基を表わす。R_fはフッ素含有基を表わす。x、y及びzは整数を表わす。)

【0030】

前記構造式(1)において、R_fはフッ素含有基を表わし、特にパーフルオロアルキル基が好ましい。

<構造式(1)の好適範囲>

R₁・・・メチル基、エチル基などアルキル基、パーフルオロアルキル基

R_f・・・パーフルオロアルキル基 CがC2、C4の炭素鎖

x、y・・・1~4

z・・・6~25

理由として、R₁に関しては、アルキル基、フッ化アルキル基で炭素鎖は短い方が良い。保存性に影響を与えるためである。R_fに関しては、フッ素系化合物のPFOS、PFOAの安全性の観点からC4以下が人体への蓄積性などをクリアできるためである。x、y、zに関しては、この範囲を超えると保存安定性に影響し、小さいと分散安定性、消泡性の機能が落ちる。

【0031】

10

20

30

40

50

前記パーフルオロアルキル基としては、炭素数が1～10のものが好ましく、安全性の観点からも、炭素数が1～4のものがより好ましく、例えば、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_3$ 、などが挙げられ、これらの中でも、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ が特に好ましい。R₁に関しては、水素、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、フッ素含有基としては、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_3$ などが挙げられるが、特に $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ が画質向上への効果において好適に使用できる。また、x、y及びzは、整数を表わし、x、yは6～25、zは1～4が好ましく、さらに、着色剤としての顔料(P1)分散安定性、インクの保存性の面から、x、yは10～22、zは2～4が好適に使用できる。

10

このようなフッ素系界面活性剤は、PCT/US2006/029862号公報、US2007/0088101号A公報記載のフッ素系界面活性剤(主鎖の両末端にスルホン酸アンモニウム塩基、又はヒドロキシ基を有するフッ素系界面活性剤)とは構造が異なるものであるが、例えば、米国OMNOVA社製のAT-1202等が挙げられ、有効に用いることができる。

【0032】

また、本発明でのインクは、着色剤(B)の水分散性樹脂(A)に対する重量比率を低く抑えること、かつ、界面活性剤として特定の構造を有するフッ素系界面活性剤を1種類以上含有させ、濡れ性、浸透性を向上させることにより、また、紙面上での色材の均一性を発現すること、また、水分散性樹脂にアニオン性自己乳化型のエーテル系ポリウレタン樹脂エマルジョン、アクリル-シリコン系樹脂エマルジョンから少なくとも1種類以上を含有することで、本発明の安価なメディアに対して高い定着性と商業印刷物に近い印字物がインクとメディアの組み合わせによって達成される。

20

【0033】

本発明で使用可能な水分散性樹脂(A)は、ポリウレタン樹脂エマルジョン、アクリル-シリコン系樹脂エマルジョンから選ばれた少なくとも1種類またはその併用によって好適に使用することができ、インク調整原料として使用する際、または、本発明のインク調整後において、O/W型のエマルジョンとして存在するものである。

上記から選ばれた少なくとも1種類を使用する場合、これらのエマルジョンはインク中に合計1～40重量%存在し、好ましくは1～20重量%である。

30

【0034】

ポリウレタン樹脂エマルジョンには、比較的親水性の通常のポリウレタン系樹脂を外部に乳化剤を使用してエマルジョン化したものと、樹脂自体に乳化剤の働きをする官能基を共重合等の手段で導入した自己乳化型のエマルジョンがある。本発明のインクに用いられ得る顔料(P1)などの組み合わせにおいて、常に分散安定性に優れているのはアニオン性自己乳化型のポリウレタン樹脂エマルジョンである。その際、顔料(P1)の定着性、分散安定性の面でポリウレタン系樹脂はポリエステル型、ポリカーボネート型よりエーテル型である方が好ましい。理由は定かではないが、非エーテル型は耐溶剤性が弱いものが多く、インクの高温保存時に凝集、粘度上昇を引き起こしやすい。

【0035】

前記、エーテル系ポリウレタン樹脂エマルジョンの平均粒径は300nm以下、好ましくは100nmで、より好ましくは80nm以下である。特に平均粒径を100nm以下にすることによって、インクジェットプリンタとして、長期放置後のインク吐出の安定性など、信頼性が向上する。

40

【0036】

上記、エーテル系ポリウレタン樹脂エマルジョンのガラス転移点は-50～150の範囲が好ましい。より好ましくは-10～100の範囲である。理由は定かではないが、ガラス転移点が150を超えるとエーテル系ポリウレタン樹脂エマルジョンの成膜性はガラス状で硬いが、顔料(P1)粒子とエーテル系ポリウレタン樹脂エマルジョンが画像支持体に同時に着弾し、できた印字部分の耐擦過性は意外ともろく、一方、150

50

以下ではエーテル系ポリウレタン樹脂エマルジョンの成膜性はゴム状で柔らかいが、耐擦過性に優れたものができる。しかしながら、-50 未満となると膜が柔らかすぎて、耐擦過性は劣り、以上の点から、同じ添加量では、印字物の耐擦過性という観点から、ガラス転移点は-50 ~ 150 の範囲が好ましいことがわかった。なお、本発明でいう樹脂のガラス転移点は、DSC（示差走査熱量計）、TMA（熱機械分析）のいずれかの測定法により測定できる。

【0037】

上記エーテル系ポリウレタン樹脂エマルジョンは室温以下の最低造膜温度を有するものであることが好ましく、より好ましくは25 以下である。エーテル系ポリウレタン樹脂エマルジョンの膜形成が室温以下、特に25 以下で行なえば、画像形成された画像支持体を特に加熱又は乾燥などの処理を行なうことなく、紙繊維の結着が自動的に進行するので好ましい。

ここで「最低造膜温度（MFT）」とは、エーテル系ポリウレタン樹脂エマルジョン粒子を水に分散させて得られた水性エマルジョン粒子をアルミニウムなどの金属板の上に薄く流延し、温度を上げていったときに透明な連続フィルムの形成される最低温度と定義される。

【0038】

次に、本発明で使用可能なアクリル-シリコン系樹脂エマルジョンについて記載する。

本発明のアクリル-シリコン系樹脂エマルジョンは、アクリル系モノマーとシラン化合物を乳化剤存在下で重合して得ることのできるシリコン変性アクリル樹脂エマルジョンである。

アクリル系モノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリロイルモルフォリン、N,N'-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアクリル酸エステルモノマー、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、2-ヒドロキシエチルメタクリレー、N,N'-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のメタクリル酸エステルモノマー、N-メチロールアクリルアミド、メトキシメチルアクリルアミド等のアミド系アクリレート、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボン酸含有モノマー等を挙げる事ができる。

【0039】

本発明の乳化剤の例としては、アルキルベンゼンスルホン酸またはその塩、ジアルキルスルフォコハク酸エステルまたはその塩、アルキルナフタレンスルホン酸またはその塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステルのスルホン酸塩、エチレンジアミンのポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレン縮合物、ソルビタン脂肪酸エステルまたはその塩、芳香族または脂肪族リン酸エステルまたはその塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ドデシル硫酸塩、ラウリル硫酸塩、ジアルキルスルフォコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチンアルキルプロペニルフェニルエーテル硫酸塩、アルキルフェニルエーテルジスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ポリオキシエチレンラノリンアルコールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン脂肪酸エステル、ラウリルアルコールエトキシレート、ラウリルエーテル硫酸エステル塩、ラウリルエーテルリン酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸ジエタノールアミド、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物などを例示することができる。ここで、塩としてナトリウム、アンモニウムなどを挙げる事ができる。

【0040】

また本発明の乳化剤として、不飽和二重結合を有する反応性乳化剤を使用することもできる。反応性乳化剤の例としては、アデカリアソープSE、NE、PP（旭電化工業）、ラテムルS-180（花王）、エレミノールJS-2、エレミノールRS-30（三洋化成工業）、アクアロンRN-20（第一工業製薬）等が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

本発明のシラン化合物の例としては、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

また、一般的にシランカップリング剤として知られている単量体を用いることもでき、その例としては、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、p - スチリルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、- メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N - 2 (アミノエチル) 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - 2 (アミノエチル) 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - 2 (アミノエチル) 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - トリエトキシシリル - N - (1, 3 - ジメチル - ブチリデン) プロピルアミン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (ビニルベンジル) - 2 - アミノエチル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、3 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス (トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド、3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

10

20

【 0 0 4 2 】

本発明において加水分解性シリル基とは、加水分解性基を含むシリル基のことであり、加水分解性基としては、アルコキシ基、メルカプト基、ハロゲン基、アミド基、アセトキシ基、アミノ基、イソプロペノキシ基等を挙げることができる。

【 0 0 4 3 】

シリル基は加水分解してシラノール基となり、シラノール基は脱水縮合してシロキサン結合が生成する。本発明のインクに使用するシリコン変性アクリル樹脂において加水分解性シリル基は、重合反応を経て加水分解して消失することが好ましい。加水分解性シリル基が残存していると、インクとしたときの保存性が悪化するため好ましくない。

30

【 0 0 4 4 】

樹脂微粒子の平均粒子径は好ましくは 1 0 n m ~ 3 0 0 n m であり、さらに好ましくは 4 0 n m ~ 2 0 0 n m である。平均粒径が 1 0 n m 未満となるよう合成すると樹脂エマルジョンの粘度が高くなり、プリンタで吐出可能なインク粘度とすることが困難となる。平均粒径が 3 0 0 n m を超えると、プリンタのノズル内で粒子が詰まり吐出不良が発生する。

【 0 0 4 5 】

本発明のインク中に含まれるシリコン変性アクリル樹脂由来のシリコン量は 1 0 0 p p m 以上 4 0 0 p p m 以下であることが好ましい。シリコン量が 1 0 0 p p m 未満であると擦過性や耐マーカ性に優れた塗膜が得られず、シリコン量が 4 0 0 p p m より大きいと、疎水傾向が大きくなり水性インク中での安定性が低下する。

40

【 0 0 4 6 】

本発明のインクに使用するシリコン変性アクリル樹脂の最低造膜温度は 2 0 以下であることが好ましい。最低造膜温度が 2 0 より高いと、十分な定着性を得ることができない。すなわち、印字部を擦ったりマーカでなぞったりすると顔料 (P 1) が取れて印字メディアを汚してしまう。

【 0 0 4 7 】

次に、本発明の前記水分散性樹脂 (A) および着色剤 (B) は、インク中に合計 5 ~ 4 0 重量 % 存在し、かつ、水分散性樹脂 (A) と着色剤 (B) の重量比率 (A) / (B) が

50

0.5 ~ 4 であることに關して説明を以下に示す。

本発明で使用する安価なメディアに対して高い定着性と商業印刷物に近い印字物が、本発明記載のインクとメディアの組み合わせによって達成されるわけであるが、本発明でのインクとしての重要な構成要件として、前述の水分散性樹脂 (A) および着色剤 (B) のインク中の総固形分量と比率が目的を達成するために必須の要件であることを本発明で見出した。

【0048】

つまり総固形分量に關しては、インク中に 5 ~ 40 重量% 存在することが必要で、5 重量% 未満であると、定着性など、本発明で使用するメディアに対しては不十分であり、また、40 重量% を超えて添加すると粘度が高くなりすぎ、インク吐出性など、信頼性に悪影響を及ぼしてしまう。また、より好ましくは 5 ~ 20 重量% であり、後述する色材の種類によっては、樹脂分散、樹脂被覆型顔料 (P1) も使用でき、その際の樹脂分散剤、被覆樹脂も上記水分散性樹脂 (A) と併せて樹脂固形分 (A) とするものである。

10

【0049】

また、水分散性樹脂 (A) と着色剤 (B) の重量比率 (A) / (B) が 0.5 ~ 4 であることに關しては、0.5 未満であると本発明で使用するメディアに対しては定着性など不十分であり、また、4 より大きいと樹脂に対する色材濃度が低すぎて、濃度低下、画像均一性低下など画質の低下を招いてしまう。このため、本発明で使用するメディアに対しては、本発明で使用するインクの重要な構成要件として前記水分散性樹脂 (A) および着色剤 (B) は、インク中に合計 5 ~ 40 重量% 存在し、かつ、水分散性樹脂 (A) と着色剤 (B) の重量比率 (A) / (B) が 0.5 ~ 4 であることが挙げられる。更に好ましくは、1 ~ 2.5 であることが、画質の面からも好ましい。

20

【0050】

次に本発明のインクを構成する成分およびその組成について述べる。

水溶性有機溶剤の具体的な例としては、例えば以下のものが挙げられる。

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、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 3 - ブタンジオール、3 - メチル - 1, 3 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、グリセロール、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 3 - ブタントリオール、2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール、ペトリオール、3 - メトキシ - 3 - メチル - 1 - ブタンジオール等の多価アルコール類；

30

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、テトラエチ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等の多価アルコールアルキルエーテル類；

エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリ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イソブチルエーテル、トリエチレングリコールイソブチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルエーテル等の多価アルコールアリアルエーテル類；

40

2 - ピロリドン、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - ヒドロキシエチル - 2 - ピロリドン、1, 3 - ジメチルイミダゾリジノン、 β - カプロラクタム、 γ - ブチロラクトン等の含窒素複素環化合物；

ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド等のアミド類；

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、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類；

ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジエタノール、チオジグリコール等の含硫黄

50

化合物類；

プロピレンカーボネート、炭酸エチレン等である。

【0051】

これら有機溶媒の中でも、特にグリセリン、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、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、テトラエチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエシル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが好ましい。これらは溶解性と水分蒸発による噴射特性不良の防止に対して優れた効果が得られる。

10

【0052】

本発明に必須な顔料インクは、少なくとも水、粒子状の着色剤、着色剤の定着剤、及び水溶性有機溶剤を含有してなり、湿潤剤、界面活性剤、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

特に本発明の目的に対しては、界面活性剤として特に特定の構造を有するフッ素系界面活性剤を使用すること、着色剤(B)の水分散性樹脂(A)に対する重量比率を低く抑えること、かつ、水分散性樹脂にアニオン性自己乳化型のエーテル系ポリウレタン樹脂エマルジョン、アクリル-シリコン系樹脂エマルジョンから少なくとも1種類以上を含有することで、本発明の安価なメディアに対して高い定着性と商業印刷物に近い印字物がインクとメディアの組み合わせによって達成される。

20

【0053】

着色剤(B)としては、例えば、水溶性染料、油溶性染料、分散染料等の染料、顔料(P1)等が挙げられる。良好な吸着・封入性の観点から油溶性染料及び分散染料が好ましいが、得られる画像の耐光性からは顔料(P1)が好ましく用いられる。

なお、前記各染料は、ポリマー微粒子に効率的に含浸される観点から、有機溶剤、例えば、ケトン系溶剤に2g/リットル以上溶解することが好ましく、20~600g/リットル溶解することがより好ましい。

【0054】

30

本発明で使用する着色剤(B)の説明を以下に示す。

本発明に用いられる顔料(P1)はブラック顔料としてのカーボンブラックが挙げられ、カラー顔料としては、アントラキノン、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ジアゾ、モノアゾ、ピラントロン、ペリレン、複素環式イエロー、キナクリドンおよび(チオ)インジゴイドを含む。フタロシアニンブルーの代表的な例は銅フタロシアニンブルーおよびその誘導体(ピグメントブルー15)を含む。キナクリドンの代表的な例はピグメントオレンジ48、ピグメントオレンジ49、ピグメントレッド122、ピグメントレッド192、ピグメントレッド202、ピグメントレッド206、ピグメントレッド207、ピグメントレッド209、ピグメントバイオレット19およびピグメントバイオレット42を含む。アントラキノンの代表的な例はピグメントレッド43、ピグメントレッド194(ペリノンレッド)、ピグメントレッド216(臭素化ピラントロンレッド)およびピグメントレッド226(ピラントロンレッド)を含む。ペリレンの代表的な例はピグメントレッド123(ベルミリオン)、ピグメントレッド149(スカーレット)、ピグメントレッド179(マルーン)、ピグメントレッド190(レッド)、ピグメントバイオレット、ピグメントレッド189(イエローシェードレッド)およびピグメントレッド224を含む。チオインジゴイドの代表的な例はピグメントレッド86、ピグメントレッド87、ピグメントレッド88、ピグメントレッド181、ピグメントレッド198、ピグメントバイオレット36およびピグメントバイオレット38を含む。複素環式イエローの代表的な例はピグメントイエロー117およびピグメントイエロー138を含む。他の適切な着色顔料の例は、The Colour Index、第三版(The Society of Dyers and Col

40

50

ourists,1982)に記載されている。

【0055】

本発明のインクに使用する顔料(P1)において、顔料表面に少なくとも一種の親水性基が直接若しくは他の原子団を介して結合しており、分散剤を使用することなく安定に分散させることができる顔料(P1)を用いることができる。本発明で使用する表面に親水性基を導入した顔料(P1)としては、イオン性を有するものが好ましく、アニオン性に帯電したもののやカチオン性に帯電したものが好適である。

【0056】

アニオン性親水性基としては、例えば、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-PO_3HM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-SO_2NH_2$ 、 $-SO_2NHCOR$ (但し、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し、Rは炭素原子数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を表わす。)等が挙げられる。本発明においては、これらの中で特に $-COOM$ 、 $-SO_3M$ が顔料表面に結合されたものを用いることが好ましい。アニオン性に帯電した顔料を得る方法としては、例えば顔料を次亜塩素酸ソーダで酸化処理する方法、スルホン化処理する方法、ジアゾニウム塩を反応させる方法が挙げられるが、本発明はこれに限定されるわけではない。

10

【0057】

カチオンに帯電したカラー顔料(P1)表面に結合されている親水性基としては、例えば第4級アンモニウム基を用いることができる。より好ましくは下記に挙げる第4級アンモニウム基の少なくともひとつが、顔料表面に結合された顔料(P1)が用いられる。

20

【0058】

本発明のインクに使用する顔料(P1)において、顔料(P1)を分散剤で水性媒体中に分散させた顔料分散体を用いることもできる。好ましい分散剤としては、顔料分散液調整に用いられる公知の分散剤を使用することができ、例えば以下のものが挙げられる。

ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸-アクリロニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メチルスチレン-アクリル酸共重合体-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、酢酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニル-脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体等。

30

【0059】

また、顔料(P1)を分散するのに用いるノニオン系またはアニオン系分散剤としては顔料(P1)種別あるいはインク処方に応じて適宜選択できるが、ノニオン系分散剤としてはポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンミリスチルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等の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オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンモノスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルナフチルエーテル、ポリオキシエチレンモノスチリルナフチルエーテル、ポリオキシエチレンジスチリルナフチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック共重合体等が挙げられる。また、上記の分散剤のポリオキシエチレンの一部をポリオキシプロピレンに置き換えた分散剤やポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の芳香環を有する化合物をホルマリン等で縮合させた分散剤も使用できる。

40

50

【 0 0 6 0 】

ノニオン系分散剤のHLBは12以上19.5以下のものが好ましく、13以上19以下のものがより好ましい。HLBが12未満だと分散剤の分散媒へのなじみが悪いため分散安定性が悪化する傾向があり、HLBが19.5を超えると分散剤が顔料(P1)に吸着しにくくなるためやはり分散安定性が悪化する傾向がある。

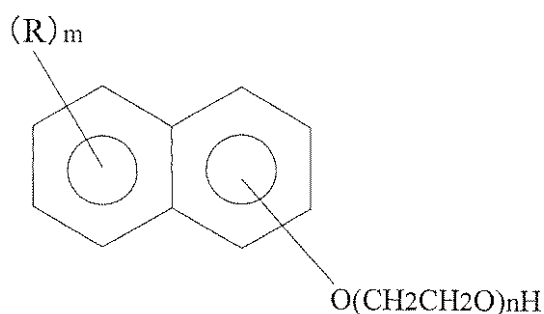
【 0 0 6 1 】

また、ノニオン系分散剤としては下記構造式(2)で示される化合物を用いることが特に好ましい。この化合物を用いて分散することにより、顔料(P1)の平均粒径が小さくなり、また、粒度分布の幅を狭くすることができる。エチレンオキサイドの重合度nは好ましくは20以上200以下、より好ましくは25以上60以下である。nが20未満では分散安定性が低下して、顔料(P1)の平均粒径が大きくなり、画像の彩度が低下する傾向にあり、200を超えると顔料分散体の粘度が高くなり、インク化した際、インクの粘度も高くなり、インクジェット方式での印字が困難になる傾向がある。

10

【 0 0 6 2 】

【化3】



20

(上記構造式中、Rは1~20のアルキル基を表わし、mは0~7の整数を表わし、nは20~200の整数を表わす。)

アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、i-ペンチル、n-ヘキシル、i-ヘキシル、n-ヘプチル、i-ヘプチル、n-オクチル、i-オクチル、n-ノニル、i-ノニル、n-デシル、i-デシル、n-ウンデシル、i-ウンデシル、n-ドデシル、i-ドデシル、またはシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルなどが挙げられる。

30

【 0 0 6 3 】

アニオン系分散剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンモノスチリルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンモノスチリルフェニルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルカルボン酸塩、ポリオキシエチレンモノスチリルフェニルエーテルカルボン酸塩、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテルカルボン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物、メラニンスルホン酸塩ホルマリン縮合物、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、スルホコハク酸アルキル二塩、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸二塩、アルキルスルホ酢酸塩、オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、N-アシルアミノ酸塩、アシル化ペプチド、石鹼等が挙げられるが、これらのうち、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アルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテルの硫酸塩もしくはリン酸塩が特に好ましい。

40

【 0 0 6 4 】

50

分散剤の添加量は顔料(P1)の10重量%以上50重量%以下が好ましい。分散剤の添加量が顔料(P1)の10重量%未満では顔料(P1)分散体及びインクの保存安定性が低下するか分散に極端に時間がかかってしまい、50重量%を超えるとインクの粘度が高くなりすぎてしまうため吐出安定性が低下する傾向がある。

【0065】

さらに、着色材(B)として、樹脂被覆型の着色剤も好適に利用でき、以下に説明する。

ポリマー微粒子に水不溶性または難溶性の色材を含有させたポリマーエマルジョンからなる。本明細書において、「色材を含有させた」とは、ポリマー微粒子中に色材を封入した状態およびポリマー微粒子の表面に色材を吸着させた状態の何れか又は双方を意味する。この場合、本発明のインクに配合される色材はすべてポリマー微粒子に封入または吸着されている必要はなく、本発明の効果が損なわれない範囲において、該色材がエマルジョン中に分散していてもよい。上記色材としては、水不溶性若しくは水難溶性であって、上記ポリマーによって吸着され得る色材であれば特に制限なく用いられる。本明細書において、水不溶性若しくは水難溶性とは、20で水100重量部に対して、色材が10重量部以上溶解しないことをいい、溶解するとは、目視で水溶液表層または下層に色材の分離や沈降が認められないことをいう。上記色材としては、例えば、油性染料、分散染料等の染料や、顔料(P1)等が挙げられる。良好な吸着・封入性の観点から油性染料及び分散染料が好ましいが、得られる画像の耐光性からは顔料(P1)が好ましく用いられる。

【0066】

本発明に用いられる着色剤(B)は、ポリマー微粒子に効率的に含浸される観点から、有機溶剤、例えば、ケトン系溶剤に2g/リットル以上溶解することが好ましく、20~600g/リットル溶解することが更に好ましい。前記ポリマーエマルジョンを形成するポリマーとしては、例えば、ビニル系ポリマー、ポリエステル系ポリマー及びポリウレタン系ポリマー等を用いることができる。特に好ましく用いられるポリマーはビニル系ポリマー及びポリエステル系ポリマーであり、具体的には、特開2000-53897号公報、特開2001-139849号公報に開示されているポリマーが好適に挙げられる。また、前記着色剤の配合量は、前記ポリマー100質量部に対し10~200質量部が好ましく、25~150質量部がより好ましい。着色材を含有するポリマー微粒子の平均粒径は、インク中において0.16μm以下が好ましい。

前記ポリマー微粒子の含有量は、前記記録用インク中において固形分で8~20質量%が好ましく、8~12質量%がより好ましい。

【0067】

本発明に用いる着色剤は顔料(P1)がより好ましいが、上記、樹脂被覆型着色剤に関しては、染料を使用することもでき、この水溶性染料の一例を以下に示す。好ましくは耐水、耐光性が優れたものが用いられる。

これら染料を具体的に示すと、酸性染料及び食用染料としては、例えば、C.I.アシッドイエロー17, 23, 42, 44, 79, 142; C.I.アシッドレッド1, 8, 13, 14, 18, 26, 27, 35, 37, 42, 52, 82, 87, 89, 92, 97, 106, 111, 114, 115, 134, 186, 249, 254, 289; C.I.アシッドブルー9, 29, 45, 92, 249; C.I.アシッドブラック1, 2, 7, 24, 26, 94; C.I.フードイエロー3, 4; C.I.フードレッド7, 9, 14; C.I.フードブラック1, 2などが挙げられる。

直接性染料としては、例えば、C.I.ダイレクトイエロー1, 12, 24, 26, 33, 44, 50, 86, 120, 132, 142, 144; C.I.ダイレクトレッド1, 4, 9, 13, 17, 20, 28, 31, 39, 80, 81, 83, 89, 225, 227; C.I.ダイレクトオレンジ26, 29, 62, 102; C.I.ダイレクトブルー1, 2, 6, 15, 22, 25, 71, 76, 79, 86, 87, 90, 98, 163, 165, 199, 202; C.I.ダイレクトブラック19, 22, 32, 38, 51

, 56, 71, 74, 75, 77, 154, 168, 171などが挙げられる。

塩基性染料としては、例えば、C.I.ベーシックイエロー1, 2, 11, 13, 14, 15, 19, 21, 23, 24, 25, 28, 29, 32, 36, 40, 41, 45, 49, 51, 53, 63, 64, 65, 67, 70, 73, 77, 87, 91; C.I.ベーシックレッド2, 12, 13, 14, 15, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 35, 36, 38, 39, 46, 49, 51, 52, 54, 59, 68, 69, 70, 73, 78, 82, 102, 104, 109, 112; C.I.ベーシックブルー1, 3, 5, 7, 9, 21, 22, 26, 35, 41, 45, 47, 54, 62, 65, 66, 67, 69, 75, 77, 78, 89, 92, 93, 105, 117, 120, 122, 124, 129, 137, 141, 147, 155; C.I.ベーシックブラック2, 8などが挙げられる。 10

反応性染料としては、例えば、C.I.リアクティブブラック3, 4, 7, 11, 12, 17; C.I.リアクティブイエロー1, 5, 11, 13, 14, 20, 21, 22, 25, 40, 47, 51, 55, 65, 67; C.I.リアクティブレッド1, 14, 17, 25, 26, 32, 37, 44, 46, 55, 60, 66, 74, 79, 96, 97; C.I.リアクティブブルー1, 2, 7, 14, 15, 23, 32, 35, 38, 41, 63, 80, 95などが挙げられる。

【0068】

本発明では界面活性剤、特に特定の構造を有するフッ素系界面活性剤を使用することで記録紙への濡れ性、浸透性を改善することができる。また、上記フッ素系界面活性剤は、大きな特徴として、一般的にフッ素系界面活性剤は、起泡性が高く、インクとして泡立ちやすい物が多く、インクの充填性、吐出安定性に悪影響を及ぼすことが知られているのだが、本発明で使用する特定の構造を有するフッ素系界面活性剤は起泡性も低く抑えられており、充填性、吐出安定性に優れ、かつ安全性も高く、本特許で使用するインクジェット記録メディア上で、高い発色性と色材均一性を有し、ピーディングが非常に低く抑えられており、良好な画質が得られる。詳細は定かではないが、本発明で使用する特定の構造を有するフッ素系界面活性剤は、その構造より、レベリング性に優れており、気-液界面での表面張力の均一化に高い効果を有し、これにより抑泡性に優れ、かつ、インクジェット記録メディア上で、このレベリング性のため、色材が均一分散、画素径を均一に濡れ広げる効果により、ピーディングを極めて低く抑えることが可能と考えられ、この結果、本発明で示されたインクジェット記録メディアとインクジェット顔料インクと組み合わせ、安価で、印字品位が良好であって、濃度、光沢、画像信頼性に優れ、商業印刷物に近い印字物が得られ、かつ、吐出安定性、保存安定性など信頼性に優れた理想的なインクジェット記録用インク、インクジェット記録用インクセット、インクジェット記録用インクメディアセット、インクカートリッジ、インクジェット記録方法、インクジェット記録装置を提供することができる。と推測される。 20 30

【0069】

本発明で使用する構造式(1)のフッ素系界面活性剤の他に、下記フッ素系活性剤を併用して用いることも可能である。すなわち、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、パーフルオロアルキルベタイン、パーフルオロアルキルアミンオキサイド化合物等が挙げられるが、フッ素系化合物として市販されているものを挙げると、サーフロンS-111, S-112, S-113, S121, S131, S132, S-141, S-145(旭硝子社製)、フルラードFC-93, FC-95, FC-98, FC-129, FC-135, FC-170C, FC-430, FC-431, FC-4430(住友スリーエム社製)、メガファックF-470, F-1405, F474(大日本インク化学工業社製)、ゾニールFS-300, FSN, FSN-100, FSO(デュポン社製)、エフトップEF-351, 352, 801, 802(ジェムコ社製)等が簡単に入手でき本発明に用いることができる。この中でも、特に信頼性と発色向上に関して良好なゾニールFS-300, FSN, FSN-100, FSO(デュポ 40 50

ン社製)が好適に使用できる。

【0070】

さらに上記フッ素系と併用して使用できる界面活性剤としては界面ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ジアルキルスルホ琥珀酸塩、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アルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック共重合体、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、アセチレングリコール系界面活性剤が挙げられる。より具体的にはアニオン系界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、及び/または炭素鎖が5~7の分岐したアルキル鎖を有するジアルキルスルホ琥珀酸を用いることで普通紙に対する濡れ性が良好となる。また、ここで挙げた界面活性剤は本発明のインク中で分散状態を阻害することなく安定に存在することが可能である。

10

【0071】

また、本発明において浸透剤として用いる炭素数7以上、11以下のポリオールとして2-エチル-1,3-ヘキサジオール及び2,2,4-トリメチル1,3-ペンタジオールが挙げられる。添加量は好ましくは0.1重量%~20重量%、さらに好ましくは0.5重量%~10重量%の範囲で添加される。添加量が下限以下であるとインクの紙への浸透性が劣り、搬送時にコロで擦られて汚れが発生したり、両面印字のため反転させる際搬送ベルトにインクを付着させて汚れが発生したりして、高速印字や両面印字に対応できない。添加量が上限以上であると印字ドット径が大きくなり、文字の線幅が広くなったり画像鮮明度が低下する。

20

【0072】

添加剤としては防黴剤や防錆剤、pH調整剤などが挙げられる。

防黴剤として1,2-ベンズイソチアゾリン3-オンを使用することで、保存安定性及び吐出安定性等の信頼性を確保しつつ、防黴効果に優れるインクが提供できる。特に本発明の湿潤剤との組み合わせにおいては従来は菌や黴の発生を抑制することが難しいとされる添加量であっても十分に効果を発揮させることができ、添加量を抑制することによって、粒子の凝集やインクの増粘といった現象を防止することができるので、長期間に渡ってインクの性能を発揮させることが可能になる。1,2-ベンズイソチアゾリン3-オンの添加量としては有効成分量としてインク全量の0.01~0.04重量部含有が好ましい。0.01重量部未満であると、防黴性がやや低下する。0.04部以上の場合、インクを長期間(例えば、室温の場合で2年、50~60の場合で1~3ヶ月)保管したときに粒子の凝集が起こったり、インク粘度が初期粘度の50%~100%増になるなどの長期保存安定性の問題が発生し、初期のプリント性能を維持できなくなる。

30

【0073】

pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響をおよぼさずにpHを7以上に調整できるものであれば、任意の物質を使用することができる。

その例として、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属元素の水酸化物、水酸化アンモニウム、第4級アンモニウム水酸化物、第4級ホスホニウム水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩等の他アミノプロパンジオール誘導体を挙げることができる。アミノプロパンジオール誘導体は水溶性の有機塩基性化合物であり、たとえば、1-アミノ-2,3-プロパンジオール、1-メチルアミノ-2,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオールなどが挙げられ、特に2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオールが好ましい例として挙げられる。

40

【0074】

防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオジグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト等がある。

その目的に応じて水溶性紫外線吸収剤、水溶性赤外線吸収剤等を添加することができる

50

。

【0075】

[インクジェット記録]

本発明では、インク中の色材（顔料（P1））の染み込みを防ぎ、効率的にメディア表面近傍に偏在させると同時に、インクの乾燥性を確保するため、インク総量が厳しく制限される必要がある。従来のインクジェット記録のように多くのインク量を使用すると、バリア層の色材顔料分離能力が追いつかず、インク溶媒と一緒にインクの色材顔料（P1）が浸透してしまったり、インクの溶媒成分の浸透が間に合わず、乾燥性に大きく支障をきたす為である。バリア層の機能を発揮するために必要な最大インク総量は 15 g/m^2 であり、望ましくは 12 g/m^2 以下であることが判明した。インク量は、浸透剤（EHD）の量並びに、フッ素系界面活性剤等の添加量により、容易に調整することができる。また印字に必要なインク総量を少なくすることで、従来のインクジェットプリンタに比べインクカートリッジの容量を小さくすることができ、装置のコンパクト化も可能となった。また従来と同様のカートリッジサイズであるならば、インクカートリッジの交換頻度を減らすことができ、より低コストな印字が可能となる。基本的にこのインク総量は少なければ少ないほどバリア層の顔料分離能力が発揮されるが、あまりに少なくすると印字後の画像ドット径が小さくなりすぎてしまうという副作用もあるため、目的とする画像に応じてこの範囲内でインク総量を設定するのが望ましい。

10

【0076】

本発明においては、インク総量は、重量法を用いて測定した。具体的にはPPC用紙であるType 6200（リコー製）に $5\text{ cm} \times 20\text{ cm}$ の矩形を印字し、印字直後に重量を測定し、印字前の重量を差し引き、その値を100倍してインク総量とした。

20

本発明の高浸透インクは、従来の空隙型インクジェット専用メディアにも印字可能である。但し、本発明の記録メディアに印字した場合と比べてインク吸収速度が速すぎるため、インク滴がメディア表面に着弾した後ドットが濡れ広がる前に溶媒が浸透してしまい、ドット径が小さくなってしまう。その結果濃度の低下や粒状感の増大等が発生し易くなる。そのため高品位な画像を作成するためには本発明の記録メディアよりも解像度を上げて印字する必要が生じてしまうため、印字速度の低下やインク消費量の増大を招く。したがって本発明の記録メディアを使用するほうが望ましい。

30

【0077】

[記録メディア]

本発明で使用されるバリア層の無機顔料（P2）は、炭酸マグネシウム、タルク、カオリン、イライト、クレー、炭酸カルシウム、亜硫酸カルシウム、チタンホワイト、炭酸マグネシウム、二酸化チタン、等を挙げることができる。これらの顔料（P2）は平均粒径が $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。これらの顔料（P2）の中でも、屈折率がなるべく高いものを使用することにより、バリア層の厚みを薄くすることができる。但しコストの点からは炭酸カルシウムやカオリンを使用することが好ましい。これらの顔料（P2）は、本発明の効果を損なわない限り併用することができ、また、列挙しなかった他の顔料（P2）と併用することもできる。カオリンは光沢発現性に優れており、オフセット印刷用の用紙に近い風合いとすることができるので好ましい。カオリンには、デラミネーテッドカオリン、焼成カオリン、表面改質等によるエンジニアードカオリン等があるが、光沢発現性を考慮すると、粒子径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の割合が80重量%以上の粒子径分布を有するカオリンが、カオリン全体の50重量%以上を占めていることが望ましい。カオリンの配合量は、50重量部以上が好ましい。50重量部未満であると、光沢度において十分な効果が期待しにくい。上限は特に制限はないが、カオリンの流動性、特に高せん断力下での増粘性を考慮すると、塗工適性の点から、90重量部未満がより好適である。

40

【0078】

またこれら高屈折率の顔料（P2）と、低屈折率のシリカや有機顔料（P2）を併用しても良い。有機顔料（P2）は例えば、スチレン・アクリル共重合体粒子、スチレン・ブタジエン共重合体粒子、ポリスチレン粒子、ポリエチレン粒子等の水溶性ディスパージョ

50

ンがある。これら有機顔料(P2)は2種以上が混合されても良い。有機顔料(P2)は、光沢発現性に優れていることと、その比重が無機顔料(P2)と比べて小さいことから、嵩高・高光沢で、表面被覆性の良好な塗工層を得ることができるが、2重量部未満では、前記効果がなく、5重量部を超えると、裏抜けが発生しやすくなり、コスト面からも経済的ではない。有機顔料(P2)にはその形態において、密実型、中空型、ドーナツ型等があるが、光沢発現性、表面被覆性および塗工液の流動性のバランスを鑑み、平均粒子径が0.2~3.0 μm の範囲にあることが望ましく、より好ましくは空隙率40%以上の中空型のもが採用される。

【0079】

本発明で使用される色材顔料浸透防止層(バリア層)のバインダーは、バリア層を構成する顔料及び基紙との接着力が強いと共に、ブロッキングを起こさない水性樹脂、エマルジョン等であれば特に限定されるものではない。

このような水性結着剤としては、例えば、ポリビニルアルコールや酸化デンプン、エステル化デンプン、酵素変性デンプン、カチオン化デンプンなどのデンプン類、カゼイン、大豆タンパク質類、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の繊維素誘導体、スチレン-アクリル共重合体樹脂、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体樹脂、アクリルエマルジョン、酢ビエマルジョン、塩化ビニリデンエマルジョン、ポリエステルエマルジョン、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス、アクリルニトリル-ブタジエン共重合体ラテックス等を挙げることができる。これらの中でも、コストの観点からデンプンやスチレン-ブタジエン共重合体ラテックスを使用することが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体ラテックスは、モノマーとしてスチレンとブタジエンを含み、必要に応じ他のモノマーを共重合させたり、化学反応により共重合体を変性した、紙塗工用に一般的に使用される共重合体ラテックスで良い。他のモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸あるいはメタクリル酸のアルキルエステル、アクリロニトリル、マレイン酸、フマル酸、酢酸ビニルなどのビニル系モノマーが良く使用されるものである。また、メチロール化メラミン、メチロール化尿素、メチロール化ヒドロキシプロピレン尿素、イソシアネート等の架橋剤を含有してよいし、N-メチロールアクリルアミドなどの単位を含む共重合体で自己架橋性を持つものを用いてもよい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0080】

本発明で使用されるバリア層における前記水性結着剤の添加量(バインダー)の使用比率は、全被覆層固形分の50~70重量%が好ましく、より好ましくは55~60重量%である。少ないと接着力が不十分となり、インク受容層の強度の低下、内部結合強度の低下粉落ちの発生が懸念される。

【0081】

本発明のバリア層には本発明の目的及び効果を損なわない範囲で、更に必要に応じて、その他の成分を添加することができる。該その他の成分としては分散剤、増粘剤、保水剤、消泡剤、耐水化剤等、通常の塗工紙用顔料に配合される各種助剤のほか、pH調整剤、防腐剤、酸化防止剤、カチオン性有機化合物等の添加剤を使用しても良い。

【0082】

バリア層に使用される界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。アニオン活性剤、カチオン活性剤、両性活性剤、非イオン活性剤のいずれも使用することができるが、これらの中でも、非イオン活性剤が特に好ましい。

【0083】

前記非イオン活性剤としては、例えば、高級アルコールエチレンオキシド付加物、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物、脂肪酸エチレンオキシド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルエチレンオキシド付加物、高級脂肪族アミンエチレンオキシド付加物、脂肪酸アミドエチレンオキシド付加物、油脂のエチレンオキシド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキシド付加物、グリセロールの脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールの脂肪酸エステル、ソルビトール及びソルビタンの脂肪酸エステル

10

20

30

40

50

、シヨ糖の脂肪酸エステル、多価アルコールのアルキルエーテル、アルカノールアミン類の脂肪酸アミド等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0084】

前記多価アルコールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリット、ソルビトール、シヨ糖などが挙げられる。またエチレンオキサイド付加物については、水溶性を維持できる範囲で、エチレンオキサイドの一部をプロピレンオキサイドあるいはブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドに置換したものも有効である。置換率は50%以下が好ましい。前記非イオン活性剤のHLB（親水性新油性比）は4～15が好ましく、7～13

10

【0085】

また、カチオン性有機化合物は必ずしも配合する必要はないが、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択使用することができる。

前記カチオン性有機化合物としては、例えば、ジメチルアミン・エピクロルヒドリン重縮合物、ジメチルアミン・アンモニア・エピクロルヒドリン縮合物、ポリ（メタクリル酸トリメチルアミノエチル・メチル硫酸塩）、ジアリルアミン塩酸塩・アクリルアミド共重合物、ポリ（ジアリルアミン塩酸塩・二酸化イオウ）、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリ（アリルアミン塩酸塩・ジアリルアミン塩酸塩）、アクリルアミド・ジアリルアミン共重合物、ポリビニルアミン共重合物、ジシアンジアミド、ジシアンジアミド・塩化アンモニウム・尿素・ホルムアルデヒド縮合物、ポリアルキレンポリアミン・ジシアンジアミドアンモニウム塩縮合物、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド、ポリジアリルメチルアミン塩酸塩、ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロライド）、ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロライド・二酸化イオウ）、ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロライド・ジアリルアミン塩酸塩誘導体）、アクリルアミド・ジアリルジメチルアンモニウムクロライド共重合物、アクリル酸塩・アクリルアミド・ジアリルアミン塩酸塩共重合物、ポリエチレンイミン、アクリルアミンポリマー等のエチレンイミン誘導体、ポリエチレンイミンアルキレンオキサイド変性物、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

【0086】

本発明で使用される支持体としては、化学パルプ、機械パルプ及び古紙回収パルプ等を任意の比率で混合して用いられ、必要に応じて内添サイズ剤、歩留まり向上剤、紙力増強剤等を添加した原料を長網フォーマやギャップタイプのツインワイヤーフォーマ、長網部の後半部をツインワイヤーで構成するハイブリッドフォーマ等で抄紙されたものが使用される。

30

【0087】

本発明の支持体に使用するパルプは、バージンのケミカルパルプ（CP）、例えば、広葉樹晒クラフトパルプ、針葉樹晒クラフトパルプ、広葉樹未晒クラフトパルプ、針葉樹未晒クラフトパルプ、広葉樹晒亜硫酸パルプ、針葉樹晒亜硫酸パルプ、広葉樹未晒亜硫酸パルプ、針葉樹未晒亜硫酸パルプなどの木材及びその他の繊維原料を化学的に処理して作成されたバージンのケミカルパルプ、及び、バージンの機械パルプ（MP）、例えば、グラントパルプ、ケミグラントパルプ、ケミメカニカルパルプ、セミケミカルパルプなどの木材及びその他の繊維原料を主に機械的に処理して作成されたバージンの機械パルプを含有させてもよい。

40

また古紙パルプを用いてもよく、古紙パルプの原料としては、財団法人古紙再生促進センターの古紙標準品質規格表に示されている、上白、罫白、クリーム白、カード、特白、中白、模造、色白、ケント、白アート、特上切、別上切、新聞、雑誌などが挙げられる。具体的には、情報関連用紙である非塗工コンピュータ用紙、感熱紙、感圧紙等のプリンタ用紙；PPC用紙等のOA古紙；アート紙、コート紙、微塗工紙、マット紙等の塗工紙；上質紙、色上質、ノート、便箋、包装紙、ファンシーペーパー、中質紙、新聞用紙、更紙

50

、スーパー掛け紙、模造紙、純白ロール紙、ミルクカートン等の非塗工紙、などの紙や板紙の古紙で、化学パルプ紙、高歩留りパルプ含有紙などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0088】

前記古紙パルプは、一般的に、以下の4工程の組み合わせから製造される。

(1) 離解は、古紙をパルパーにて機械力と薬品で処理して繊維状にほぐし、印刷インキを繊維より剥離する。

(2) 除塵は、古紙に含まれる異物(プラスチックなど)及びゴミをスクリーン、クリーナー等により除去する。

(3) 脱墨は、繊維より界面活性剤を用いて剥離された印刷インキをフローテーション法、又は洗浄法で系外に除去する。

(4) 漂白は、酸化作用や還元作用を用いて、繊維の白色度を高める。

前記古紙パルプを混合する場合、全パルプ中の古紙パルプの混合比率は、記録後のカール対策から40%以下が好ましい。

【0089】

本発明の支持体に用いることができる填料としては、炭酸カルシウムが有効であるが、カオリン、焼成クレ、パイロフィライト、セリサイト、タルク等のケイ酸類等の無機填料や、サチンホワイト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫化亜鉛、プラスチックピグメント、尿素樹脂等の有機顔料(P2)も併用することができる。

【0090】

本発明における支持体を使用する内添サイズ剤は、特に限定されるものではなくインクジェット記録用紙に使用される公知の内添サイズ剤の中から適宜選択して使用することができる。好ましい内添サイズ剤としては、例えば、ロジンエマルジョン系サイズ剤等を挙げることができる。支持体を抄造する際に使用される内添サイズ剤としては、例えば、中性抄紙に用いられる中性ロジン系サイズ剤、アルケニル無水コハク酸(ASA)、アルキルケテンダイマー(AKD)、石油樹脂系サイズ剤などが挙げられる。これらの中でも、中性ロジンサイズ剤又はアルケニル無水コハク酸が特に好適である。前記アルキルケテンダイマーは、そのサイズ効果が高いことから添加量は少なく済むが、記録用紙(メディア)表面の摩擦係数が下がり滑りやすくなるため、インクジェット記録時の搬送性の点からは好ましくない場合がある。

内添サイズ剤の使用量は、絶乾パルプ100重量部に対して0.1~0.7重量部であるが、これに限定されるものではない。

【0091】

前記支持体を使用される内添填料としては、例えば、白色顔料(P2)として従来公知の顔料が用いられる。該白色顔料(P2)としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、クレ、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成シリカ、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等のような白色無機顔料(P2); スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等のような有機顔料(P2)、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0092】

<バリア層の製法>

本発明の支持体にバリア層を塗布により付与する方法としては特に規定しないが、直接塗布する方法、他の基材上に一度塗布したものを原紙に転写する方法、スプレー等によって噴霧する方法等が利用できる。直接塗布する方法としては、例えば、ロールコーター法、エアナイフコーター法、ゲートロールコーター法、サイズプレス法、シムサイザー法、ロッドメタリングサイズプレスコータ等フィルムトランスファー方式あるいはファウンテンあるいはロールアプリケーション等によるブレードコーター方式等を挙げることができ

10

20

30

40

50

る。

【0093】

バリア層の乾燥処理は、例えば、熱風乾燥炉、熱ドラム等を用いて行なうことができる。更に、表面を平滑化するために、あるいは表面の強度を上げるためにカレンダー装置（スーパーカレンダー、ソフトカレンダー、グロスカレンダー等）で表面仕上げを施しても良い。

本発明におけるバリア層は先に述べたように塗布により設けることができるが、本発明者らが鋭意研究した所、既存の印刷用塗工紙の表面を研磨処理することにより、本発明のバリア層とすることもできることが判明した。これは、研磨することによりコート層の膜厚が減少し、本特許に示された膜厚まで減少すると、最表面に偏在する樹脂層が削られてポアが出現するためにバリア層として機能するためであると推測される。

既存の印刷用塗工紙とは、いわゆるアート紙（A0、A1）、A2コート紙、A3コート紙、B2コート紙、軽量コート紙、微塗工紙といった商業印刷に用いられている塗工紙のことであり、オフセット印刷、グラビア印刷等に用いられるものである。

【0094】

具体的な商品として、アート紙としては、OK金藤N、OK金藤-R40N、SA金藤N、サテン金藤N、サテン金藤-R40N、ウルトラサテン金藤N、ウルトラOK金藤N、金藤片面（王子製紙）、NPi特アート、NPiスーパーアート、NPiスーパーダル、NPiダルアート（日本製紙）、ユトリロスーパーアート、ユトリロスーパーダル、ユトリロプレミアム（大王製紙）、高級アートA、特菱アート、スーパーマットアートA、高級ダルアートA（三菱製紙）、雷鳥スーパーアートN、雷鳥スーパーアートMN、雷鳥特アート、雷鳥ダルアートN（中越パルプ）等が挙げられる。

【0095】

A2コート紙としては、OKトップコート+（プラス）、OKトップコートS、OKカサブランカ、OKカサブランカV、OKトリニティ、OKトリニティNaVi、ニューエイジ、ニューエイジW、OKトップコートマットN、OKロイヤルコート、OKトップコートダル、Zコート、OK嵩姫、OK嵩王、OK嵩王サテン、OKトップコート+、OKノンリンクル、OKコートV、OKコートNグリーン100、OKマットコートグリーン100、ニューエイジグリーン100、Zコートグリーン100、（王子製紙）、オーロラコート、しらおいマット、インペリアルマット、シルバーダイヤ、リサイクルコート100、サイクルマット100（日本製紙）、ミュールコート、ミュールホワイト、ミュールマット、ホワイトミュールマット（北越製紙）、雷鳥コートN、レジーナ雷鳥コート100、雷鳥マットコートN、レジーナ雷鳥マット100（中越パルプ工業）、パールコート、ホワイトパールコートN、ニューVマット、ホワイトニューVマット、パールコートREW、ホワイトパールコートNREW、ニューVマットREW、ホワイトニューVマットREW（三菱製紙）等が挙げられる。

【0096】

A3コート（軽量コート）紙としては、OKコートL、ロイヤルコートL、OKコートLR、OKホワイトL、OKロイヤルコートLR、OKコートLグリーン100、OKマットコートLグリーン100（王子製紙）、イースターDX、リサイクルコートL100、オーロラL、リサイクルマットL100、<SSS>エナジーホワイト（日本製紙）、ユトリロコートL、マチスコート（大王製紙）、ハイ・アルファ、アルファマット、（N）キンマリL、キンマリHiL（北越製紙）、NパールコートL、NパールコートLREW、スイングマットREW（三菱製紙）、スーパーエミネ、エミネ、シャトン（中越パルプ工業）等が挙げられる。

【0097】

B2コート（中質コート）紙としては、OK中質コート、（F）MCOP、OKアストログロス、OKアストロダル、OKアストロマット（王子製紙）、キングO（日本製紙）等が挙げられる。

【0098】

10

20

30

40

50

微塗工紙としては、OKロイヤルライトSグリーン100、OKエバーライトコート、OKエバーライトR、OKエバーグリーン、クリーンヒットMG、OK微塗工スーパーエコG、エコグリーンダル、OK微塗工マットエコG100、OKスターライトコート、OKソフトロイヤル、OKブライト、クリーンヒットG、やまゆりブライト、やまゆりブライトG、OKアクアライトコート、OKロイヤルライトSグリーン100、OKブライト(ラフ・ツヤ)、スノーマット、スノーマットDX、OK嵩姫、OK嵩ゆり(王子製紙)、ピレーヌDX、ペガサスハイパー8、オーロラS、アンデスDX、スーパーアンデスDX、スペースDX、セーヌDX、特グラビアDX、ペガサス、シルバーペガサス、ペガサスハーモニー、グリーンランドDX100、スーパーグリーンランドDX100、<SSS>エナジーソフト、<SSS>エナジーライト、EEヘンリー(日本製紙)カントエクセル、エクセルスーパーB、エクセルスーパーC、カントエクセルバル、ユトリロエクセル、ハイネエクセル、ダンテエクセル(大王製紙)、コスモエース(大昭和板紙)、セミ上L、ハイ・ベータ、ハイ・ガンマ、シロマリL、ハミング、ホワイトハミング、セミ上HiL、シロマリHiL(北越製紙)、ルビーライトHREW、パールソフト、ルビーライトH(三菱製紙)、シャトン、ありそ、スマッシュ(中越パルプ工業)、スターチェリー、チェリースーパー(丸住製紙)等が挙げられる。

10

【0099】

いわゆる一般的な商業印刷用紙のコート層処方としては、無機顔料(カオリン、炭カル)100部に対してバインダー(樹脂・エマルジョン・デンブンなど)を10~15部程度の割合としたものが、文献に多く見られる。ここで、コート層中の顔料の存在態様、極端にはコート層中の顔料の濃度勾配について考察すると、(1)いわゆる塗料などの場合にみられる、塗膜の最表面に形成されるクリア層等の例、(2)バインダー成分が原紙に浸透し、上層と下層で非対称な濃度分布になり得ることを、可能性の問題として考えることができるが、(1)に関してはこの分野の文献(塗工紙の光沢等に関する文献)を調査しても、議論されているケースがあまり見受けられない。恐らく一般的な塗料などに比べ樹脂の配合比が比較的低く、表面に析出するほどの樹脂が入っていないため、クリア層のようなものはでき難いのであると推察される。

20

【0100】

商業用塗工紙の製造に携わる技術者との技術的意見交換の場で、バインダーの機能は印刷の際に層が剥がれなかったり、裁断の際の粉落ちがしない程度の強度を持たせるといった技術思想を持つ者が多いこと、樹脂量が増えると塗工製造に支障をきたしやすくなるであろうことから、この類の紙の場合、バインダーは必要最低限量の添加に留めたいと考える者も見受けられる。

30

【0101】

上記(2)について、塗工液の樹脂が原紙に浸透していく過程で、実際塗工層の樹脂比率が(塗工液の組成よりも)低下したり、塗工層と原紙の界面で層を形成する現象があるようであるが、層自体に勾配ができる例は(文献でも)確認できていない。ただ、塗工層と原紙の界面で樹脂リッチな層ができる例があり得、この場合、下層ほど樹脂濃度が高くなることが予測される。

40

【0102】

これらのコート紙の最表層の研磨の方法としては、サンドペーパーやラッピングペーパーを使用し研磨する方法や、ワイヤブラシで研磨する方法、研磨ローラーや、エンドレス研磨ベルトで研磨する方法、サンドブラストを使用して研磨する方法等が利用できるが、これらの方法に限定されるものではない。

【0103】

研磨加工は、これらコート紙の製造の際、乾燥直後やカレンダー処理を行なう前後、スリット工程や包装工程といった、塗布工程以降に任意に研磨工程を設けて研磨加工しても良いし、印字前にユーザーが研磨装置を使用して研磨しても良い。またこれら研磨装置をプリンタに組み込み、印字毎に研磨を行なうことも可能である。

研磨は、用紙全面を研磨しても良いが、インクジェット印字を行ないたい領域のみを選

50

択的に研磨することもできる。

例えば、先に挙げた一般印刷用紙にあらかじめ、オフセット印刷やグラビア印刷を行なっておき、インクジェット印字が必要な所のみを研磨し、その領域に印字を行なうといった使い方もできる。

この方法によれば、従来はインクジェット印刷・一般印刷共用紙を用いて行なっていたハイブリッド印刷が、先に挙げた一般印刷用紙を使っても可能となり、一般印刷とインクジェット印刷の共用紙化が可能となる。この方法によれば、これまで一般印刷では困難とされた、インクジェット印字による宛名印字等が可能となる。

【0104】

また、これら研磨装置はプリンタのユニットに組み込んでも良いが、別ユニットとして研磨装置を独立して用意しても良い。

また、特殊なコート紙として、既に本発明の条件を満たしているものならば本発明のメディアとして代用することができる。特にコート層自体の透気度が高いものは利用可能である。コート層の透気度の高いものとしては、一部の電子写真向けコート紙や、グラビア印刷用コート紙が挙げられる。具体的にはPODグロスコート（王子製紙）やFLグラビア（日本製紙）、エース（日本製紙）等が挙げられる。これらはコート層のポアの数が多く、本発明のバリア層を有したメディアとして転用が可能である。

【0105】

本発明のインクメディアセットにおけるインクは、インクジェットヘッドとして、インク流路内のインクを加圧する圧力発生手段として圧電素子を用いてインク流路の壁面を形成する振動板を変形させてインク流路内容積を変化させてインク滴を吐出させるいわゆるピエゾ型のもの（特開平2-51734号公報参照）、あるいは、発熱抵抗体を用いてインク流路内でインクを加熱して気泡を発生させるいわゆるサーマル型のもの（特開昭61-59911号公報参照）、インク流路の壁面を形成する振動板と電極とを対向配置し、振動板と電極との間に発生させる静電力によって振動板を変形させることで、インク流路内容積を変化させてインク滴を吐出させる静電型のもの（特開平6-71882号公報参照）などいずれのインクジェットヘッドを搭載するプリンタにも良好に使用できる。

【0106】

以上説明したように、前記インクメディアセットにおける記録用メディアは、前記インクメディアセットにおけるインクと組み合わせる。該記録用メディアとインクとの組み合わせは、各種分野において好適に使用することができ、インクジェット記録方式による画像記録装置（プリンタ等）において好適に使用することができ、例えば、以下の本発明のインクカートリッジ、インク記録物、インクジェット記録装置、インクジェット記録方法に特に好適に使用することができる。

【0107】

[インクカートリッジ]

本発明のインクカートリッジは、本発明の前記インクメディアセットにおけるインク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。

【0108】

次に、インクカートリッジについて、図1及び図2を参照して説明する。ここで、図1は、本発明のインクカートリッジの一例を示す図であり、図2は図1のインクカートリッジのケース（外装）も含めた図である。

インクカートリッジ（200）は、図1に示すように、インク注入口（242）からインク袋（241）内に充填され、排気した後、該インク注入口（242）は融着により閉じられる。使用時には、ゴム部材からなるインク排出口（243）に装置本体の針を刺して装置に供給される。

インク袋（241）は、透気性のないアルミニウムラミネートフィルム等の包装部材に

10

20

30

40

50

より形成されている。このインク袋(241)は、図2に示すように、通常、プラスチック製のカートリッジケース(244)内に收容され、各種インクジェット記録装置に着脱可能に装着して用いられるようになっている。

本発明のインクカートリッジは、本発明の前記インクメディアセットにおけるインクを收容し、各種インクジェット記録装置に着脱可能に装着して用いることができ、また、後述する本発明のインクジェット記録装置に着脱可能に装着して用いるのが特に好ましい。

【0109】

[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装置は、インク飛翔手段を少なくとも有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の手段、例えば、刺激発生手段、制御手段等を有してなる。

10

本発明のインクジェット記録方法は、インク飛翔工程を少なくとも含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の工程、例えば、刺激発生工程、制御工程等を含む。

本発明のインクジェット記録方法は、本発明のインクジェット記録装置により好適に実施することができ、前記インク飛翔工程は前記インク飛翔手段により好適に行なうことができる。また、前記その他の工程は、前記その他の手段により好適に行なうことができる。

【0110】

前記インク飛翔工程は、本発明の前記インクメディアセットにおけるインクに、刺激を印加し、該インクを飛翔させて前記インクメディアセットにおける記録用メディアに画像を記録する工程である。

20

前記インク飛翔手段は、本発明の前記インクメディアセットにおけるインクに、刺激を印加し、該インクを飛翔させて前記インクメディアセットにおける記録用メディアに画像を記録する手段である。該インク飛翔手段としては、特に制限はなく、例えば、インク吐出用の各種のノズル、などが挙げられる。

【0111】

本発明においては、該インクジェットヘッドの液室部、流体抵抗部、振動板、及びノズル部材の少なくとも一部がシリコン及びニッケルの少なくともいずれかを含む材料から形成されることが好ましい。

また、インクジェットノズルのノズル径は、 $30\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1\sim 20\mu\text{m}$ が好ましい。

30

また、インクジェットヘッド上にインクを供給するためのサブタンクを有し、該サブタンクにインクカートリッジから供給チューブを介してインクが補充されるように構成することが好ましい。

また、本発明のインクジェット記録方法では、 300dpi 以上の解像度において、最大インク付着量が $8\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましい。

【0112】

前記刺激は、例えば、前記刺激発生手段により発生させることができ、該刺激としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、熱、圧力、振動、光、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、熱、圧力が好適に挙げられる。

40

なお、前記刺激発生手段としては、例えば、加熱装置、加圧装置、圧電素子、振動発生装置、超音波発振器、ライト、などが挙げられ、具体的には、例えば、圧電素子等の圧電アクチュエータ、発熱抵抗体等の電気熱変換素子を用いて液体の膜沸騰による相変化を利用するサーマルアクチュエータ、温度変化による金属相変化を用いる形状記憶合金アクチュエータ、静電力を用いる静電アクチュエータ等、などが挙げられる。

【0113】

前記インクメディアセットにおけるインクの飛翔の態様としては、特に制限はなく、前記刺激の種類等に応じて異なり、例えば、前記刺激が「熱」の場合、記録ヘッド内の前記インクに対し、記録信号に対応した熱エネルギーを例えばサーマルヘッド等を用いて付与し

50

、該熱エネルギーにより前記インクに気泡を発生させ、該気泡の圧力により、該記録ヘッドのノズル孔から該インクを液滴として吐出噴射させる方法、などが挙げられる。また、前記刺激が「圧力」の場合、例えば記録ヘッド内のインク流路内にある圧力室と呼ばれる位置に接着された圧電素子に電圧を印加することにより、圧電素子が撓み、圧力室の容積が縮小して、前記記録ヘッドのノズル孔から該インクを液滴として吐出噴射させる方法、などが挙げられる。

【0114】

前記飛翔させる前記インクの液滴は、その大きさとしては、例えば、1～40 p l とするのが好ましく、その吐出噴射の速さとしては5～20 m / s が好ましく、その駆動周波数としては1 k H z 以上が好ましく、その解像度としては300 d p i 以上が好ましい。

10

【0115】

なお、前記制御手段としては、前記各手段の動きを制御することができる限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シークエンサー、コンピュータ等の機器が挙げられる。

【0116】

本発明のインクジェット記録装置により本発明のインクジェット記録方法を実施する一の様態について、図面を参照しながら説明する。図3に示すインクジェット記録装置は、装置本体(101)と、装置本体(101)に装着した用紙を装填するための給紙トレイ(102)と、装置本体(101)に装着され画像が記録(形成)された用紙をストックするための排紙トレイ(103)と、インクカートリッジ装填部(104)とを有する。インクカートリッジ装填部(104)の上面には、操作キーや表示器などの操作部(105)が配置されている。インクカートリッジ装填部(104)は、インクカートリッジ(200)の脱着を行なうための開閉可能な前カバー(115)を有している。

20

【0117】

装置本体(101)内には、図4及び図5に示すように、図示を省略している左右の側板に横架したガイド部材であるガイドロッド(131)とステー(132)とでキャリッジ(133)を主走査方向に摺動自在に保持し、主走査モータ(不図示)によって図5で矢示方向に移動走査する。

【0118】

キャリッジ(133)には、イエロー(Y)、シアン(C)、マゼンタ(M)、ブラック(Bk)の各色のインク滴を吐出する4個のインクジェット記録用ヘッドからなる記録ヘッド(134)を複数のインク吐出口を主走査方向と交叉する方向に配列し、インク滴吐出方向を下方に向けて装着している。

30

記録ヘッド(134)を構成するインクジェット記録用ヘッドとしては、圧電素子などの圧電アクチュエータ、発熱抵抗体などの電気熱変換素子を用いて液体の膜沸騰による相変化を利用するサーマルアクチュエータ、温度変化による金属相変化を用いる形状記憶合金アクチュエータ、静電力を用いる静電アクチュエータなどをインクを吐出するためのエネルギー発生手段として備えたものなどを使用できる。

また、キャリッジ(133)には、記録ヘッド(134)に各色のインクを供給するための各色のサブタンク(135)を搭載している。サブタンク(135)には、図示しないインク供給チューブを介して、インクカートリッジ装填部(104)に装填された本発明のインクカートリッジ(200)から本発明の前記インクメディアセットにおけるインクが供給されて補充される。

40

【0119】

一方、給紙トレイ(102)の用紙積載部(圧板)(141)上に積載した用紙(142)を給紙するための給紙部として、用紙積載部(141)から用紙(142)を1枚ずつ分離給送する半月コ口(給紙コ口(143))、及び給紙コ口(143)に対向し、摩擦係数の大きな材質からなる分離パッド(144)を備え、この分離パッド(144)は給紙コ口(143)側に付勢されている。

【0120】

50

この給紙部から給紙された用紙(142)を記録ヘッド(134)の下方側で搬送するための搬送部として、用紙(142)を静電吸着して搬送するための搬送ベルト(151)と、給紙部からガイド(145)を介して送られる用紙(142)を搬送ベルト(151)との間で挟んで搬送するためのカウンタローラ(152)と、略鉛直上方に送られる用紙(142)を略90°方向転換させて搬送ベルト(151)上に俵わせるための搬送ガイド(153)と、押さえ部材(154)で搬送ベルト(151)側に付勢された先端加圧コロ(155)とが備えられ、また、搬送ベルト(151)表面を帯電させるための帯電手段である帯電ローラ(156)が備えられている。

【0121】

搬送ベルト(151)は、無端状ベルトであり、搬送ローラ(157)とテンションローラ(158)との間に張架されて、ベルト搬送方向に周回可能である。この搬送ベルト(151)は、例えば、抵抗制御を行っていない厚さ40μm程度の樹脂材、例えば、テトラフルオロエチレンとエチレンの共重合体(ETFE)で形成した用紙吸着面となる表層と、この表層と同材質でカーボンによる抵抗制御を行なった裏層(中抵抗層、アース層)とを有している。搬送ベルト(151)の裏側には、記録ヘッド(134)による印写領域に対応してガイド部材(161)が配置されている。なお、記録ヘッド(134)で記録された用紙(142)を排紙するための排紙部として、搬送ベルト(151)から用紙(142)を分離するための分離爪(171)と、排紙ローラ(172)及び排紙コロ(173)とが備えられており、排紙ローラ(172)の下方に排紙トレイ(103)が配されている。

10

20

【0122】

装置本体(101)の背面部には、両面給紙ユニット(181)が着脱自在に装着されている。両面給紙ユニット(181)は、搬送ベルト(151)の逆方向回転で戻される用紙(142)を取り込んで反転させて再度カウンタローラ(152)と搬送ベルト(151)との間に給紙する。なお、両面給紙ユニット(181)の上面には手差し給紙部(182)が設けられている。

【0123】

このインクジェット記録装置においては、給紙部から用紙(142)が1枚ずつ分離給紙され、略鉛直上方に給紙された用紙(142)は、ガイド(145)で案内され、搬送ベルト(151)とカウンタローラ(152)との間に挟まれて搬送される。更に先端を搬送ガイド(153)で案内されて先端加圧コロ(155)で搬送ベルト(151)に押し付けられ、略90°搬送方向を転換される。

30

【0124】

このとき、帯電ローラ(156)によって搬送ベルト(151)が帯電されており、用紙(142)は、搬送ベルト(151)に静電吸着されて搬送される。そこで、キャリッジ(133)を移動させながら画像信号に応じて記録ヘッド(134)を駆動することにより、停止している用紙(142)にインク滴を吐出して1行分を記録し、用紙(142)を所定量搬送後、次行の記録を行なう。記録終了信号又は用紙(142)の後端が記録領域に到達した信号を受けることにより、記録動作を終了して、用紙(142)を排紙トレイ(103)に排紙する。

40

そして、サブタンク(135)内のインクの残量ニアエンドが検知されると、インクカートリッジ(200)から所要量のインクがサブタンク(135)に補給される。

【0125】

このインクジェット記録装置においては、本発明のインクカートリッジ(200)中のインクを使い切ったときには、インクカートリッジ(200)における筐体を分解して内部のインク袋だけを交換することができる。また、インクカートリッジ(200)は、縦置きで前面装填構成としても、安定したインクの供給を行なうことができる。したがって、装置本体(101)の上方が塞がって設置されているような場合、例えば、ラック内に収納したり、あるいは装置本体(101)の上面に物が置かれているような場合でも、インクカートリッジ(200)の交換を容易に行なうことができる。

50

【 0 1 2 6 】

なお、ここでは、キャリッジが走査するシリアル型（シャトル型）インクジェット記録装置に適用した例で説明したが、ライン型ヘッドを備えたライン型インクジェット記録装置にも同様に適用することができる。

また、本発明のインクジェット記録装置及びインクジェット記録方法は、インクジェット記録方式による各種記録に適用することができ、例えば、インクジェット記録用プリンタ、ファクシミリ装置、複写装置、プリンタ/ファックス/コピー複合機、などに特に好適に適用することができる。

【 0 1 2 7 】

以下、本発明を適用したインクジェットヘッドについて示す。

図 6 は本発明を適用したインクジェットヘッドの要素拡大図、図 7 は同ヘッドのチャンネル間方向の要部拡大断面図である。

このインクジェットヘッドは、図示していないインク供給口（図 6 の表面方向から奥方向（紙の裏面方向）に向かってインクを供給する）と共通液室（12）となる彫り込みを形成したフレーム（10）と、流体抵抗部（21）、加圧液室（22）となる彫り込みとノズル（31）に連通する連通口（23）を形成した流路板（20）と、ノズル（31）を形成するノズル板（30）と、凸部（61）、ダイヤフラム部（62）およびインク流入口（63）を有する振動板（60）と、振動板（60）に接着層（70）を介して接合された積層圧電素子（50）と、積層圧電素子（50）を固定しているベース（40）を備えている。ベース（40）はチタン酸バリウム系セラミックからなり、積層圧電素子（50）を 2 列配置して接合している。

積層圧電素子（50）は、厚さ 10 ~ 50 μm / 1 層のチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）の圧電層（51）と、厚さ数 μm / 1 層の銀・パラジウム（AgPd）からなる内部電極層（52）とを交互に積層している。内部電極層（52）は両端で外部電極（53）に接続する。

積層圧電素子（50）はハーフカットのダイシング加工により櫛歯上に分割され、1 つ毎に駆動部（56）と支持部（57）（非駆動部）として使用（図 7）する。

2 つの外部電極（53）のうち一方（図の表面方向又は奥方向（紙の裏面方向）で内部電極層（52）の一端に連なる）の外側端はハーフカットのダイシング加工で分割されるように、切り欠き等の加工により長さを制限しており、これらは複数の個別電極（54）となる。他方はダイシングでは分割されずに導通しており、共通電極（55）となる。

駆動部の個別電極（54）には FPC（80）が半田接合されている。また、共通電極（55）は積層圧電素子の端部に電極層を設けて回し込んで FPC（80）の Gnd 電極に接合している。FPC（80）には図示しないドライバ IC が実装されており、これにより駆動部（56）への駆動電圧印加を制御している。

【 0 1 2 8 】

振動板（60）は、薄膜のダイヤフラム部（62）と、このダイヤフラム部（62）の中央部に形成した駆動部（56）となる積層圧電素子（50）と接合する島状凸部（アイランド部）（61）と、図示していない支持部に接合する梁を含む厚膜部と、インク流入口（63）となる開口を電鍍工法による Ni メッキ膜を 2 層重ねて形成している。ダイヤフラム部の厚さは 3 μm 、幅は 35 μm （片側）である。

この振動板（60）の島状凸部（61）と積層圧電素子（50）の可動部（56）、振動板（60）とフレーム（10）の結合は、ギャップ材を含んだ接着層（70）をパターンニングして接着している。

【 0 1 2 9 】

流路板（20）はシリコン単結晶基板を用いて、流体抵抗部（21）、加圧液室（22）となる彫り込み、およびノズル（31）に対する位置に連通口（23）となる貫通口をエッチング工法でパターンニングした。

エッチングで残された部分が加圧液室（22）の隔壁（24）となる。また、このヘッドではエッチング幅を狭くする部分を設けて、これを流体抵抗部（21）とした。

【0130】

ノズル板(30)は金属材料、例えば電鍍工法によるNiメッキ膜等で形成したもので、インク滴を飛翔させるための微細な吐出口であるノズル(31)を多数を形成している。このノズル(31)の内部形状(内側形状)は、ホーン形状(略円柱形状又は略円錐台形状でもよい)に形成している。また、このノズル(31)の径はインク滴出口側の直径で約20~35 μ mである。また各列のノズルピッチは150dpiとした。

このノズル板(30)のインク吐出面(ノズル表面側)は、図示しない撥水性の表面処理を施した撥水処理層を設けている。PTFE-Ni共析メッキやフッ素樹脂の電着塗装、蒸発性のあるフッ素樹脂(例えば、フッ化ピッチなど)を蒸着コートしたもの、シリコン系樹脂及びフッ素系樹脂の溶剤塗布後の焼き付け等、インク物性に応じて選定した撥水処理膜を設けて、インクの滴形状、飛翔特性を安定化し、高品位の画像品質を得られるようにしている。また、これらの中でも、例えば、フッ素系樹脂としては、色々な材料が知られているが、変性パーフルオロポリオキセタン(ダイキン工業株式会社製、商品名:オプツールDSX)を厚みが30~100となるように蒸着することで良好な撥水性を得ることができる。

インク供給口と共通液室(12)となる彫り込みを形成するフレーム(10)は樹脂成形で作製している。

【0131】

このように構成したインクジェットヘッドにおいては、記録信号に応じて駆動部(56)に駆動波形(10~50Vのパルス電圧)を印加することによって、駆動部(56)に積層方向の変位が生起し、ノズル板(30)を介して加圧液室(22)が加圧されて圧力が上昇し、ノズル(31)からインク滴が吐出される。

その後、インク滴吐出の終了に伴い、加圧液室(22)内のインク圧力が低減し、インクの流れの慣性と駆動パルスの放電過程によって加圧液室(22)内に負圧が発生してインク充填行程へ移行する。このとき、インクタンクから供給されたインクは共通液室(12)に流入し、共通液室(12)からインク流入口(63)を経て流体抵抗部(21)を通り、加圧液室(22)内に充填される。

流体抵抗部(21)は、吐出後の残留圧力振動の減衰に効果がある反面、表面張力による最充填(リフィル)に対して抵抗になる。流体抵抗部を適宜に選択することで、残留圧力の減衰とリフィル時間のバランスが取れ、次のインク滴吐出動作に移行するまでの時間(駆動周期)を短くできる。

【実施例】

【0132】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

調整例1(表面処理したカーボンブラック顔料(P1)分散液)

C T A B比表面積が150m²/g、DBP吸油量100ml/100gのカーボンブラック90gを、2.5N規定の硫酸ナトリウム溶液3000mlに添加し、温度60、速度300rpmで攪拌し、10時間反応させ酸化処理を行なった。この反応液を濾過し、濾別したカーボンブラックを水酸化ナトリウム溶液で中和し、限外濾過を行なった。得られたカーボンブラックを水洗いし乾燥させ、20重量%となるよう純水中に分散させた。

【0133】

調整例2(表面処理したイエロー顔料(P1)分散液)

イエロー顔料としてC.I.ピグメントイエロー128を低温プラズマ処理しカルボン酸基を導入した顔料(P1)を作製した。これをイオン交換水に分散したものを、限外濾過膜にて脱塩濃縮し顔料濃度15%のイエロー顔料分散液とした。

【0134】

調整例3(表面処理したマゼンタ顔料(P1)の調製)

調整例2の手順により、表面改質されたマゼンタ顔料(P1)を調製したが、C.I.

ピグメントイエロー 128 の代わりに、ピグメントレッド 122 を用いた。上記の例と同様に、得られた表面改質された着色顔料は水性媒体中で攪拌時に容易に分散され、限外濾過膜にて脱塩濃縮し顔料濃度 15% のマゼンタ顔料分散液とした。

【0135】

調整例 4 (表面処理したシアン顔料 (P1) の調整)

調整例 2 の手順により、表面改質されたシアン顔料 (P1) を調製したが、C.I.ピグメントイエロー 128 の代わりに、C.I.ピグメントシアン 15:3 を用いた。上記の例と同様に、得られた表面改質された着色顔料 (P1) は水性媒体中で攪拌時に容易に分散され、限外濾過膜にて脱塩濃縮し顔料濃度 15% のシアン顔料 (P1) 分散液とした。

10

【0136】

合成例 1 (ポリマー分散液の調整)

機械式攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流管及び滴下ロートを備えた 1 L フラスコ内を十分に窒素ガスで置換した後、スチレン 11.2 g、アクリル酸 2.8 g、ラウリルメタクリレート 12.0 g、ポリエチレングリコールメタクリレート 4.0 g、スチレンマクロマー (東亜合成 (株) 製、商品名: AS-6) 4.0 g 及びメルカプトエタノール 0.4 g を仕込み、65 に昇温した。次にスチレン 100.8 g、アクリル酸 25.2 g、ラウリルメタクリレート 108.0 g、ポリエチレングリコールメタクリレート 36.0 g、ヒドロキシエチルメタクリレート 60.0 g、スチレンマクロマー (東亜合成 (株) 製、商品名: AS-6) 36.0 g、メルカプトエタノール 3.6 g、アゾビスジメチルバレロニトリル 2.4 g 及びメチルエチルケトン 1.8 g の混合溶液を 2.5 時間かけてフラスコ内に滴下した。滴下終了後、アゾビスジメチルバレロニトリル 0.8 g 及びメチルエチルケトン 1.8 g の混合溶液を 0.5 時間かけてフラスコ内に滴下した。65 で 1 時間熟成した後、アゾビスジメチルバレロニトリル 0.8 g を添加し、更に 1 時間熟成した。反応終了後、フラスコ内に、メチルエチルケトン 36.4 g を添加し、固形分濃度が 50% のポリマー溶液 800 g を得た。

20

【0137】

調整例 5 (フタロシアニン顔料 (P1) 含有ポリマー微粒子分散体の調整)

合成例 1 で作成したポリマー溶液 2.8 g とフタロシアニン顔料 (P1) 2.6 g、1 mol/L の水酸化カリウム溶液 13.6 g、メチルエチルケトン 2.0 g、イオン交換水 30 g を十分に攪拌した後、三本ローロミルを用いて混練した。得られたペーストをイオン交換水 200 g に投入し、十分に攪拌した後、エバポレーターを用いてメチルエチルケトンおよび水を留去し、シアン色のポリマー微粒子分散体を得た。

30

【0138】

調整例 6 (ジメチルキナクリドン顔料 (P1) 含有ポリマー微粒子分散体の調整)

調整例 5 のフタロシアニン顔料 (P1) をピグメントレッド 122 に変更したほかは合成例 1 と同様にしてマゼンタ色のポリマー微粒子分散体を得た。

【0139】

調整例 7 (モノアゾ黄色顔料 (P1) 含有ポリマー微粒子分散体の調整)

調整例 5 のフタロシアニン顔料 (P1) をピグメントイエロー 74 に変更したほかは合成例 1 と同様にして黄色のポリマー微粒子分散体を得た。

40

【0140】

調整例 8 (カーボンブラック顔料 (P1) 含有ポリマー微粒子分散体の調整)

調整例 5 のフタロシアニン顔料 (P1) をカーボンブラックに変更したほかは合成例 1 と同様にして黒色のポリマー微粒子分散体を得た。

【0141】

調整例 9 (フタロシアニン顔料 (P1) 分散体の調整)

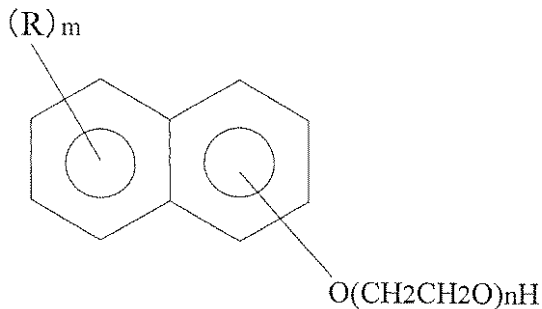
C.I.ピグメントシアン 15:3 を 150 g、下記構造式 (2) で示される、R = アルキル基、m = 4、n = 40 の顔料分散剤ポリエキシエチレン ナフチルエーテル 110 g、パイオニン A-51-B (竹本油脂社製) 2 g、蒸留水 738 g を混合し、この混合

50

物をブレ分散させた後、ディスクタイプのビーズミル（シンマルエンタープライゼス社 KDL 型、メディア：0.3 mm ジルコニアボール使用）で 20 時間循環分散し、フタロシアン顔料（P1）分散体を得た。

【0142】

【化4】



10

（上記構造式中、R は 1 ~ 20 のアルキル基を表わし、m は 0 ~ 7 の整数を表わし、n は 20 ~ 200 の整数を表わす。）

【0143】

調整例 10（ジメチルキナクリドン顔料（P1）分散体の調整）

調整例 9 において、C.I.ピグメントシアン 15：3 を C.I.ピグメントレッド 122 に変更する以外は調整例 9 と同様にして、ジメチルキナクリドン顔料（P1）分散体を得た。

20

【0144】

調整例 11（モノアゾ黄色顔料（P1）分散体の調整）

調整例 9 において、C.I.ピグメントシアン 15：3 を C.I.ピグメントイエロー 74 に変更する以外は調整例 9 と同様にして、モノアゾ黄色顔料（P1）分散体を得た。

【0145】

以下に、本発明で使用する水分散性樹脂（A）のうち、アクリル-シリコン系樹脂エマルジョンの合成例を示す。

合成例 2（反応性シリル基を含まないシリコン変性アクリル樹脂微粒子の合成 1）

機械式攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流管及び滴下ロートを備えたフラスコ内を十分に窒素ガスで置換した後、アクアロン RN-20（第一工業製薬）10 g、過硫酸カリウム 1 g と純水 286 g を仕込み、65 に昇温した。次に、メタクリル酸メチル 150 g、アクリル酸 2 エチルヘキシル 100 g、アクリル酸 20 g、ビニルトリエトキシシラン 20 g、アクアロン RN-20 を 10 g、過硫酸カリウム 4 g、アクアロン RN-20 を 10 g、過硫酸カリウムを 4 g と純水 398.3 g の混合溶液を 2.5 時間かけてフラスコ内に滴下した。80 でさらに 3 時間加熱熟成した後冷却し、水酸化カリウムで pH を 7 ~ 8 となるよう調整した。マイクロトラック UPA を用いて測定した樹脂の粒子径は 130 nm であった。また、最低造膜温度（MTF）は 0 であった。

30

【0146】

合成例 3（反応性シリル基を含まないシリコン変性アクリル樹脂微粒子の合成 2）

機械式攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流管及び滴下ロートを備えたフラスコ内を十分に窒素ガスで置換した後、アクアロン RN-20（第一工業製薬）10 g、過硫酸カリウム 1 g と純水 286 g を仕込み、65 に昇温した。次に、メタクリル酸メチル 150 g、アクリル酸 2 エチルヘキシル 100 g、アクリル酸 20 g、ヘキシルトリメトキシシラン 40 g、アクアロン RN-20 を 10 g、過硫酸カリウム 4 g、アクアロン RN-20 を 10 g、過硫酸カリウムを 4 g と純水 398.3 g の混合溶液を 3 時間かけてフラスコ内に滴下した。80 でさらに 3 時間加熱熟成した後冷却し、水酸化カリウムで pH を 7 ~ 8 となるよう調整した。マイクロトラック UPA を用いて測定した樹脂の粒子径は 148 nm であった。また、最低造膜温度（MTF）は 0 であった。

40

【0147】

50

合成例 4 (反応性シリル基含有シリコン変性アクリル樹脂微粒子の合成)

特開平 6 - 1 5 7 8 6 1 号公報記載の実施例を追試し、反応性シリル基を含有するシリコン変性アクリル樹脂微粒子の合成を行なった。

機械式攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流管及び滴下ロートを備えたフラスコ内を十分に窒素ガスで置換した後、純水 1 0 0 g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 3 g とポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル 1 g を仕込み、過硫酸アンモニウム 1 g、亜硫酸水素ナトリウム 0 . 2 g を添加し、6 0 に昇温した。次に、アクリル酸ブチル 3 0 g、メタクリル酸メチル 4 0 g、メタクリル酸ブチル 1 9 g、ビニルシラントリオールカリウム塩 1 0 g と 3 - メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン 1 g を 3 時間かけてフラスコ内に滴下した。このとき重合反応液をアンモニア水溶液で p H 7 となるよう調整して重合を行なった。マイクロトラック U P A を用いて測定した樹脂の粒子径は 1 6 0 n m であった。

【 0 1 4 8 】

以下に本発明の実施例および比較例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例に記載の各成分の量は重量基準である。

下記処方インク組成物を作成し、p H が 9 になるように水酸化リチウム 1 0 % 水溶液にて調整した。その後、平均孔径 0 . 8 μ m のメンブレンフィルターで濾過を行ないインク組成物を得た。

【 0 1 4 9 】

以下、インク製造例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下のインク製造例によって限定されるものではない。なお、下記記載の各成分の量 (%) は重量基準である。

【 0 1 5 0 】

(インク製造例 1) ブラックインク 1

調整例 1 で作製したカーボンブラック	9 w t % (固形分として)
3 - メチル - 1 , 3 - ブタンジオール	2 0 w t %
グリセリン	1 5 w t %
2 - ピロリドン	2 w t %
構造式 (1) の R ₁ : C F 3 , R _f : C F 3 , x : 2 , y : 2 , z : 1 0	1 w t %
2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサジオール	2 w t %

イオン交換水を加えて 1 0 0 % とした。

【 0 1 5 1 】

(インク製造例 2) イエローインク 1

調整例 2 で作製したイエロー顔料 (P 1) 分散液	6 w t % (固形分として)
1 , 3 - ブタンジオール	2 0 w t %
グリセリン	2 0 w t %
2 - ピロリドン	1 w t %
構造式 (1) の R ₁ : C F 3 , R _f : C 2 F 5 , x : 2 , y : 2 , z : 1 0	1 w t %
2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 3 - ペンタンジオール	2 w t %

イオン交換水を加えて 1 0 0 % とした。

【 0 1 5 2 】

(インク製造例 3) マゼンタインク 1

調整例 3 で作製したマゼンタ顔料 (P 1) 分散液	8 w t % (固形分として)
トリエチレングリコールイソブチルエーテル	2 w t %
グリセリン	2 0 w t %
構造式 (1) の R ₁ : C F 3 , R _f : C 2 F 5 , x : 2 , y : 2 , z : 1 0	1 w t %
2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサジオール	2 w t %

10

20

30

40

50

イオン交換水を加えて100%とした。

【0153】

(インク製造例4) シアンインク1

調整例4で作製したシアン顔料(P1)分散液	6 wt % (固形分として)
3 - メチル - 1 , 3 - ブタンジオール	15 wt %
グリセリン	15 wt %
構造式(1)のR ₁ : H , R _f : C ₂ F ₅ , x : 2 , y : 2 , z : 10	1 wt %
2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサジオール	2 wt %

イオン交換水を加えて100%とした。

10

【0154】

(インク製造例5) シアンインク2

調整例5で作製したシアン顔料(P1)分散液	5 wt % (固形分として)
1 , 6 - ヘキサジオール	20 wt %
グリセリン	15 wt %
構造式(1)のR ₁ : CF ₃ , R _f : C ₂ F ₅ , x : 4 , y : 4 , z : 20	1.5 wt %
FS - 300 (DuPont社)	0.3 wt %
2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサジオール	2 wt %

イオン交換水を加えて100%とした。

20

【0155】

(インク製造例6) マゼンタインク2

調整例6で作製したマゼンタ顔料(P1)分散液	7.5 wt % (固形分として)
ジプロピレングリコール	15 wt %
グリセリン	20 wt %
構造式(1)のR ₁ : CF ₃ , R _f : C ₂ F ₅ , x : 4 , y : 4 , z : 20	0.5 wt %
FSN100 (DuPont社)	0.5 wt %
2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサジオール	2 wt %

イオン交換水を加えて100%とした。

30

【0156】

(インク製造例7) イエローインク2

調整例7で作製したイエロー顔料(P1)分散液	5 wt % (固形分として)
2 - メチル - 2 , 4 - ペンタンジオール	10 wt %
グリセリン	20 wt %
構造式(1)のR ₁ : CF ₃ , R _f : C ₂ F ₅ , x : 4 , y : 4 , z : 20	1.5 wt %
2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 3 - ペンタンジオール	1 wt %

イオン交換水を加えて100%とした。

40

【0157】

(インク製造例8) ブラックインク2

調整例8で作製したブラック顔料(P1)分散液	8 wt % (固形分として)
1 , 6 - ヘキサジオール	20 wt %
グリセリン	12 wt %
構造式(1)のR ₁ : H , R _f : C ₂ F ₅ , x : 4 , y : 4 , z : 20	1.5 wt %
2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサジオール	2.5 wt %

イオン交換水を加えて100%とした。

【0158】

(比較製造例1) 比較顔料(P1)ブラックインク1

50

インク製造例 1 において、構造式 (1) の $R_1 : CF_3$, $R_f : CF_3$, $x : 2$, $y : 2$, $z : 10$ の代わりに、ECTD-3NEX (日光ケミカルズ製アニオン系界面活性剤) を使用すること以外はインク製造例 1 と同様にブラックインクを得た。

【0159】

(比較製造例 2) 比較顔料イエローインク 1

インク製造例 2 において、構造式 (1) の $R_1 : CF_3$, $R_f : C_2F_5$, $x : 2$, $y : 2$, $z : 10$ の代わりに、ECTD-6NEX (日光ケミカルズ製アニオン系界面活性剤) を使用すること以外はインク製造例 2 と同様にイエローインクを得た。

【0160】

(インク製造例 9) マゼンタインク 3

インク製造例 3 において、構造式 (1) の $R_1 : CF_3$, $R_f : C_2F_5$, $x : 2$, $y : 2$, $z : 10$ の代わりに、ディスパノール TOC (日本油脂社製ノニオン系界面活性剤) を使用すること以外はインク製造例 3 と同様にマゼンタインクを得た。

【0161】

(インク製造例 10) シアンインク 3

インク製造例 4 において、構造式 (1) の $R_1 : H$, $R_f : C_2F_5$, $x : 2$, $y : 2$, $z : 10$ の代わりに、ディスパノール TOC (日本油脂社製ノニオン系界面活性剤) を使用すること以外はインク製造例 4 と同様にシアンインクを得た。

【0162】

以下、表 1 に本発明のインク製造例及び比較製造例を示し、インク組成物を説明する。

また、インク表面張力、粘度を表中に記載する。

インクの表面張力は協和界面科学社製 CBVP-Z を用いて測定した。また、インク粘度は東機産業社製 R 型粘度計 RC-500 を用いて測定した。

【0163】

【表 1】

インク製造例	インク	表面張力 (mN/m)	粘度 (mPa·s)
インク製造例 1	ブラックインク 1	26.9	8.85
インク製造例 2	イエローインク 1	26.7	9.04
インク製造例 3	マゼンタインク 1	25.8	9.13
インク製造例 4	シアンインク 1	25.7	7.34
インク製造例 5	シアンインク 2	25.1	8.12
インク製造例 6	マゼンタインク 2	26.8	8.65
インク製造例 7	イエローインク 2	26.2	9.07
インク製造例 8	ブラックインク 2	26.3	8.02
比較製造例 1	比較顔料ブラックインク 1	32.2	8.99
比較製造例 2	比較顔料イエローインク 1	32.7	9.21
インク製造例 9	マゼンタインク 3	31.1	9.26
インク製造例 10	シアンインク 3	31.3	7.51

次に表 2 に実施例及び比較例の評価インクセットを示す。

【0164】

【表 2】

	インクセット	ブラック インク	シアン インク	マゼンタ インク	イエロー インク
実施例 1	インクセット 1	製造例 1	製造例 4	製造例 3	製造例 2
実施例 2	インクセット 2	製造例 8	製造例 5	製造例 6	製造例 7
比較例 1	比較セット 1	比較製造例 1	製造例 10	製造例 9	比較製造例 2

【0165】

(印字使用プリンター)

本発明中、詳細説明にて記述した図 3, 4 にて示したプリンターを用いて、下記の普通紙に印刷を行なった。

(印字に使用した紙)

印刷試験用紙は、マイペーパー(株式会社 NBS リコー製)を用いた。

印刷パターンは、本発明のブラック、イエロー、マゼンタ、シアンの各インクを 100% duty で印字した。

印字条件は、記録密度は 300 dpi、ワンパス印字とした。

印字乾燥後、2色重ね部境界の滲み、画像滲み、画像濃度を目視及び反射型カラー分光測色濃度計(X-Rite社製)により総合的に調べ、下記に示す各評価基準にしたがって判定した。

【0166】

(1) 画像の鮮明性(フェザリング、カラーブリード)

判定基準

：全紙滲みの発生なく鮮明な印刷である。

：一部の用紙(再生紙)にひげ状の滲みの発生がある。

：全紙にひげ状の滲みの発生がある。

×：文字の輪郭がはっきりしないほど滲みが発生している。

(2) 画像濃度

印字後の各色画像べた画像部の光学濃度を X-Rite 932 にて測定した。

評価結果を表 3 に示す。

【0167】

【表 3】

		フェザリング	カラーブリード	画像濃度
実施例 1	製造例 1	◎	◎	1.36
	製造例 2	◎	◎	0.88
	製造例 3	◎	◎	1.00
	製造例 4	◎	◎	1.07
実施例 2	製造例 5	◎	◎	1.10
	製造例 6	◎	◎	1.04
	製造例 7	◎	◎	0.89
	製造例 8	◎	◎	1.34
比較例 1	比較製造例 1	△	△	1.20
	比較製造例 2	△	△	0.69
	製造例 9	○	○	0.81
	製造例 10	○	○	0.96

【0168】

(インク製造例 11) ブラックインク 3

調整例 1 で作製したカーボンブラック

8 wt % (固形分として)

合成例 2 のアクリル-シリコン系樹脂エマルジョン

4 wt % (固形分として)

3-メチル-1,3-ブタンジオール

8 wt %

10

20

30

40

50

グリセリン	10 wt %	
2 - ピロリドン	2 wt %	
構造式 (1) の R ₁ : C F 3 , R _f : C 2 F 5 , x : 4 , y : 4 , z : 2 0	0 . 5 wt %	
2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 3 - ペンタンジオール	1 . 5 wt %	
イオン交換水を加えて100%とした。		
【 0 1 6 9 】		
(インク製造例 1 2) イエローインク 3		
調整例 2 で作製したイエロー顔料分散液	5 wt % (固形分として)	
合成例 2 のアクリル - シリコン系樹脂エマルジョン	10 wt % (固形分として)	10
1 , 3 - ブタンジオール	10 wt %	
グリセリン	10 wt %	
2 - ピロリドン	1 wt %	
構造式 (1) の R ₁ : C F 3 , R _f : C 2 F 5 , x : 4 , y : 4 , z : 2 0	1 wt %	
2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 3 - ペンタンジオール	2 wt %	
イオン交換水を加えて100%とした。		
【 0 1 7 0 】		
(インク製造例 1 3) マゼンタインク 4		20
調整例 3 で作製したマゼンタ顔料分散液	6 wt % (固形分として)	
合成例 3 のアクリル - シリコン系樹脂エマルジョン	15 wt % (固形分として)	
トリエチレングリコールイソブチルエーテル	2 wt %	
グリセリン	15 wt %	
構造式 (1) の R ₁ : C F 3 , R _f : C 2 F 5 , x : 4 , y : 4 , z : 2 0	1 wt %	
2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサジオール	2 wt %	
イオン交換水を加えて100%とした。		
【 0 1 7 1 】		
(インク製造例 1 4) シアンインク 4		30
調整例 4 で作製したシアン顔料分散液	4 wt % (固形分として)	
合成例 4 のアクリル - シリコン系樹脂エマルジョン	15 wt % (固形分として)	
3 - メチル - 1 , 3 - ブタンジオール	10 wt %	
グリセリン	10 wt %	
構造式 (1) の R ₁ : H , R _f : C 2 F 5 , x : 4 , y : 4 , z : 2 0	0 . 5 wt %	
2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサジオール	2 wt %	
イオン交換水を加えて100%とした。		
【 0 1 7 2 】		
(インク製造例 1 5) シアンインク 5		
調整例 5 で作製したシアン顔料分散液	3 . 5 wt % (固形分として)	
合成例 2 のアクリル - シリコン系樹脂エマルジョン	10 wt % (固形分として)	
1 , 6 - ヘキサジオール	20 wt %	
グリセリン	8 wt %	
構造式 (1) の R ₁ : C F 3 , R _f : C 2 F 5 , x : 4 , y : 4 , z : 2 0	1 . 5 wt %	
FS - 300 (DuPont 社)	0 . 3 wt %	50

2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサジオール	2 w t %	
イオン交換水を加えて 1 0 0 % とした。		
【 0 1 7 3 】		
(インク製造例 1 6) マゼンタインク 5		
調整例 6 で作製したマゼンタ顔料分散液	5 w t % (固形分として)	
合成例 2 のアクリル - シリコン系樹脂エマルジョン	1 0 w t % (固形分として)	
ジプロピレングリコール	1 5 w t %	
グリセリン	1 5 w t %	
構造式 (1) の $R_1 : CF_3$, $R_f : C_2F_5$, $x : 4$, $y : 4$, $z : 20$	1 . 5 w t %	10
2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサジオール	2 w t %	
イオン交換水を加えて 1 0 0 % とした。		
【 0 1 7 4 】		
(インク製造例 1 7) イエローインク 4		
調整例 7 で作製したイエロー顔料分散液	4 w t % (固形分として)	
合成例 3 のアクリル - シリコン系樹脂エマルジョン	1 5 w t % (固形分として)	
2 - メチル - 2 , 4 - ペンタンジオール	1 0 w t %	
グリセリン	1 0 w t %	
構造式 (1) の $R_1 : CF_3$, $R_f : C_2F_5$, $x : 4$, $y : 4$, $z : 20$	1 . 5 w t %	20
2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 3 - ペンタンジオール	1 w t %	
イオン交換水を加えて 1 0 0 % とした。		
【 0 1 7 5 】		
(インク製造例 1 8) ブラックインク 4		
調整例 8 で作製したブラック顔料分散液	8 w t % (固形分として)	
合成例 2 のアクリル - シリコン系樹脂エマルジョン	1 2 w t % (固形分として)	
1 , 6 - ヘキサジオール	2 0 w t %	
グリセリン	8 w t %	
構造式 (1) の $R_1 : H$, $R_f : C_2F_5$, $x : 4$, $y : 4$, $z : 20$	1 . 5 w t %	30
2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサジオール	2 . 5 w t %	
イオン交換水を加えて 1 0 0 % とした。		
【 0 1 7 6 】		
(インク製造例 1 9) シアンインク 6		
調整例 9 で作製したシアン顔料分散液	4 w t % (固形分として)	
W - 5 0 2 5 (三井武田ケミカル社 ウレタン樹脂エマルジョン)	1 4 w t % (固形分として)	
1 , 3 - ブタンジオール	2 0 w t %	
グリセリン	8 w t %	
構造式 (1) の $R_1 : CF_3$, $R_f : C_2F_5$, $x : 3$, $y : 3$, $z : 20$	1 . 5 w t %	40
2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサジオール	2 w t %	
イオン交換水を加えて 1 0 0 % とした。		
【 0 1 7 7 】		
(インク製造例 2 0) マゼンタインク 6		
調整例 6 で作製したマゼンタ顔料分散液	7 w t % (固形分として)	
W - 5 6 6 1 (三井武田ケミカル社 ウレタン樹脂エマルジョン)		50

	10 wt % (固形分として)	
1, 5 - ペンタンジオール	15 wt %	
グリセリン	15 wt %	
構造式 (1) の $R_1 : CF_3$, $R_f : C_2F_5$, $x : 3$, $y : 3$, $z : 20$	1.5 wt %	
2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール	2 wt %	
イオン交換水を加えて100%とした。		
【0178】		
(インク製造例21) イエローインク5		
調整例7で作製したイエロー顔料分散液	6 wt % (固形分として)	10
合成例3のアクリル - シリコン系樹脂エマルジョン	15 wt % (固形分として)	
2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール	10 wt %	
グリセリン	10 wt %	
構造式 (1) の $R_1 : CF_3$, $R_f : C_2F_5$, $x : 3$, $y : 3$, $z : 20$	1.5 wt %	
2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール	3 wt %	
イオン交換水を加えて100%とした。		
【0179】		
(インク製造例22) ブラックインク5		20
調整例1で作製したブラック顔料分散液	7 wt % (固形分として)	
合成例2のアクリル - シリコン系樹脂エマルジョン	14 wt % (固形分として)	
1, 6 - ヘキサジオール	10 wt %	
グリセリン	10 wt %	
構造式 (1) の $R_1 : H$, $R_f : C_2F_5$, $x : 4$, $y : 4$, $z : 20$	1.5 wt %	
2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール	2.5 wt %	
イオン交換水を加えて100%とした。		
【0180】		30
- 比較顔料インクの調整 -		
(比較製造例3~4、製造例23~24)		
(比較製造例3) 比較顔料シアンインク1		
インク製造例19において、W-5025を入れないこと以外はインク製造例19と同様にシアンインクを得た。		
【0181】		
(比較製造例4) 比較顔料マゼンタインク1		
インク製造例20において、W-5661を入れないこと以外はインク製造例20と同様にマゼンタインクを得た。		
【0182】		40
(インク製造例23) イエローインク6		
インク製造例17において、合成例3のアクリル - シリコン系樹脂エマルジョンを入れないこと以外はインク製造例17と同様にイエローインクを得た。		
【0183】		
(インク製造例24) ブラックインク6		
インク製造例18において、合成例2のアクリル - シリコン系樹脂エマルジョンを入れないこと以外はインク製造例18と同様にブラックインクを得た。		
【0184】		
- 染料インクの調製 -		
(比較製造例5~8)		50

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 $0.45\mu\text{m}$ のフロロポアフィルター（商品名：住友電工（株）製）を用いて加圧濾過し染料インクセットを調整した。

染料インク組成：

（染料種）

比較製造例 5：イエロー C . I . ダイレクトイエロー 8 6

比較製造例 6：シアン C . I . ダイレクトブルー 1 9 9

比較製造例 7：マゼンタ C . I . Acid Red 2 8 5

比較製造例 8：ブラック C . I . ダイレクトブラック 1 5 4

（インク処方）

上記各染料 4 w t %

グリセリン 1 0 w t %

ジエチレングリコール 5 w t %

テトラメチル尿素 5 w t %

F 4 7 0（大日本インキ社） 1 w t %

イオン交換水を加えて 1 0 0 % とした。

【 0 1 8 5 】

以下、表 4 に本発明のインク製造例及び比較製造例を示し、インク組成物を説明する。

また、インク表面張力、粘度、着色剤（B）の水分散性樹脂（A）に対する重量比率（A）／（B）を表中に記載する。

インクの表面張力は協和界面科学社製 C B V P - Z を用いて測定した。また、インク粘度は東機産業社製 R 型粘度計 R C - 5 0 0 を用いて測定した。

【 0 1 8 6 】

【表 4】

インク製造例	インク	表面張力 (mN/m)	粘度 (mPa·s)	(A)／(B)
インク製造例 1 1	ブラックインク 3	2 8 . 7	7 . 1 4	0 . 5
インク製造例 1 2	イエローインク 3	2 7 . 1	8 . 7 1	2 . 0
インク製造例 1 3	マゼンタインク 4	2 6 . 8	8 . 9 8	2 . 5
インク製造例 1 4	シアンインク 4	2 7 . 6	8 . 6 4	3 . 7 5
インク製造例 1 5	シアンインク 5	2 5 . 2	8 . 4 3	2 . 8 6
インク製造例 1 6	マゼンタインク 5	2 6 . 7	9 . 1 2	2 . 0
インク製造例 1 7	イエローインク 4	2 6 . 8	8 . 6 9	3 . 7 5
インク製造例 1 8	ブラックインク 4	2 7 . 9	9 . 0 7	1 . 5
インク製造例 1 9	シアンインク 6	2 6 . 6	7 . 8 8	3 . 5
インク製造例 2 0	マゼンタインク 6	2 7 . 9	8 . 9 6	1 . 7 3
インク製造例 2 1	イエローインク 5	2 5 . 6	9 . 1 1	2 . 5
インク製造例 2 2	ブラックインク 5	2 7 . 4	7 . 6 9	2 . 0
比較製造例 3	比較顔料シアン 1	2 6 . 1	5 . 2 4	0
比較製造例 4	比較顔料マゼンタ 1	2 7 . 3	6 . 5 9	0
インク製造例 2 3	顔料イエロー 6	2 1 . 6	5 . 8 0	0
インク製造例 2 4	顔料ブラック 6	2 6 . 4	6 . 8 9	0
比較製造例 5	比較染料イエロー	2 3 . 4	3 . 1 9	0
比較製造例 6	比較染料シアン	2 3 . 4	3 . 2 6	0
比較製造例 7	比較染料マゼンタ	2 3 . 7	3 . 4 2	0
比較製造例 8	比較染料ブラック	2 3 . 2	3 . 2 8	0

次に、表 5 に実施例及び比較例の評価インクセットを示す。

【 0 1 8 7 】

【 表 5 】

	インクセット	ブラック インク	シアン インク	マゼンタ インク	イエロー インク
実施例 3	インクセット 3	製造例 1 1	製造例 1 4	製造例 1 3	製造例 1 2
実施例 4	インクセット 4	製造例 1 8	製造例 1 5	製造例 1 6	製造例 1 7
実施例 5	インクセット 5	製造例 1 1	製造例 1 9	製造例 2 0	製造例 2 1
実施例 6	インクセット 6	製造例 2 2	製造例 1 9	製造例 1 6	製造例 1 2
実施例 7	インクセット 7	製造例 1 1	製造例 1 5	製造例 1 6	製造例 1 7
実施例 8	インクセット 8	製造例 1 8	製造例 1 4	製造例 1 3	製造例 1 2
実施例 9	インクセット 9	製造例 1 8	製造例 1 4	製造例 2 0	製造例 2 1
比較例 2	比較セット 2	製造例 2 4	比較製造例 3	比較製造例 4	製造例 2 3
比較例 3	比較セット 3	比較製造例 8	比較製造例 6	比較製造例 7	比較製造例 5

10

【 0 1 8 8 】

次に、原紙（メディア）製造について以下に示す。

< 原紙製造 >

（原紙製造例 1） - 支持体 1 の作製 -

20

- ・ L B K P 8 0 w t %
- ・ N B K P 2 0 w t %
- ・ 軽質炭酸カルシウム 1 0 w t %
（商品名：T P - 1 2 1、奥多摩工業株式会社製）
- ・ 硫酸アルミニウム 1 . 0 w t %
- ・ 両性澱粉 1 . 0 w t %
（商品名：C a t o 3 2 1 0、日本 N S C 株式会社製）
- ・ 中性ロジンサイズ剤 0 . 3 w t %
（商品名：N e u S i z e M - 1 0、ハリマ化成株式会社製）
- ・ 歩留まり向上剤（商品名：N R - 1 1 L S、ハイモ社製） 0 . 0 2 w t %

30

上記配合の 0 . 3 質量% スラリーを長網抄紙機で抄造し、マシンカレンダー仕上げをして坪量 79 g/m^2 の支持体 1 を作製した。なお、抄紙工程のサイズプレス工程で、酸化澱粉水溶液を固形分付着量が片面当り、 1.0 g/m^2 になるように塗布した。

【 0 1 8 9 】

（用紙実施例 1）

原紙製造例 1 で作製した支持体 1 に、顔料として粒子径 $2 \mu\text{m}$ 以下の割合が 9 7 重量% のカオリン（屈折率 1 . 6、ウルトラホワイト 9 0（エンゲルハード社製））7 0 部、平均粒子径 $1.1 \mu\text{m}$ の重質炭酸カルシウム（屈折率 1 . 6 C A L S H I T E C B r i l l i a n t - 1 5（白石工業（株）））3 0 部、接着剤として、ガラス転移温度（Tg）が - 5 のスチレン・ブタジエン共重合体エマルジョン 8 部、リン酸エステル化澱粉 1 部、助剤としてステアリン酸カルシウム 0 . 5 部を加え、さらに水を加えて固形分濃度 6 0 % の塗工液を調整した。

40

この塗工液を上記の原紙に片面当り塗工層厚みが $1 \mu\text{m}$ になるように、ブレードコーターを用いて両面塗工し、熱風乾燥後、スーパーカレンダー処理を行ない、本発明の「記録用紙 1」を得た。

【 0 1 9 0 】

この記録用紙 1 に、表 1、表 2 記載の、インク組成物およびインクセットと、記録用メディアとして記録用紙 1 とを用いて、3 0 0 d p i、ノズル解像度 3 8 4 ノズルを有するドロップオンデマンドプリンタ試作機を使用し、画像解像度 6 0 0 d p i にて印字を行なった。最大滴サイズは 1 8 p l とし、二次色の総量規制を 1 4 0 % にして付着量規制を実

50

施した。ベタ印字の際は300dot四方のインク総量が $15\text{g}/\text{m}^2$ を超えないよう、ベタ画像、及び文字を印写した。得られた画像について画像品位、画像信頼性を評価した。結果は表3に示した。評価結果にxが示してあるものは、インクジェット画像として不適切である。

【0191】

(用紙実施例2)

用紙実施例1の片面当り塗工層厚みを $10\mu\text{m}$ にし、「記録用紙2」を得た以外は用紙実施例1と同様にしてインクジェット記録を実施した。

【0192】

(用紙実施例3)

用紙実施例1の塗工液の無機顔料をTA-100(アナターゼ型 酸化チタン 屈折率2.5、富士チタン工業製)100部(固形分)にし「記録用紙3」を得た以外は用紙実施例2と同様にしてインクジェット記録を実施した。

【0193】

(用紙実施例4)

用紙実施例1の塗工液の無機顔料をTP-221(軽質炭酸カルシウム 屈折率1.6(1.59)、奥多摩工業製)100部にし、塗工層厚みを $5\mu\text{m}$ にし「記録用紙4」を得た以外は用紙実施例1と同様にしてインクジェット記録を実施した。

【0194】

(用紙実施例5)

用紙実施例1の記録メディアにグラビア印刷用塗工紙のスペースDX(カオリン 屈折率1.6/炭酸カルシウム 屈折率1.6を含有、日本製紙製)('記録用紙5')を使用した以外は用紙実施例1と同様にしてインクジェット記録を実施した。

【0195】

(用紙実施例6)

用紙実施例1の記録メディアに電子写真用塗工紙のPODグロス(カオリン 屈折率1.6/炭酸カルシウム 屈折率1.6を含有、王子製紙製)('記録用紙6')を使用した以外は用紙実施例1と同様にしてインクジェット記録を実施した。

【0196】

(用紙実施例7)

電子写真用塗工紙のPODグロス(カオリン 屈折率1.6/炭酸カルシウム 屈折率1.6を含有、王子製紙製)の表面をラッピングペーパーで20回研磨し、塗工層膜厚を $5.1\mu\text{m}$ としたもの('記録用紙7')を記録用メディアとした以外は用紙実施例5と同様にしてインクジェット記録を実施した。

【0197】

上記、用紙実施例1~7のメディアについては、日立製作所製 FE-SEM S-4200により、測定、観察画像を2値化し、ポア径が $1\mu\text{m}$ 以下であり、また、撮影画像に占める細孔の面積から、占有率が40%以下であることを確認し、全ての用紙実施例が、バリア層のポア条件を満たしていることを確認した。

【0198】

下記に表5で示した実施例、および比較例の評価項目及び評価方法を以下に示す。

(評価項目とその測定方法)

(1) 画像品位

1. 裏抜け

実施例及び比較例のグリーンベタ画像部の裏面の画像濃度を測定し、地肌部の濃度を差し引いた値を持って裏抜け濃度とした。この濃度と、目視による判断を加味して下記基準により評価した。

[評価基準]

: 裏抜け濃度0.1以下で、微小な裏抜けの発生もなく均一な印刷である。

: 裏抜け濃度0.15以下で、微小な裏抜けの発生もなく均一な印刷である。

10

20

30

40

50

：裏抜け濃度 0.15 以下だが、微小な裏抜けの発生が認められる。

x：甚だしい裏抜けの発生が認められる。

2. ビーディング

実施例及び比較例のグリーンベタ画像部のビーディングの程度を目視で観察し、下記基準によりランク評価した。

〔評価基準〕

5：ビーディングの発生なく均一な印刷である。

4：かすかにビーディングの発生が認められるが、全く気にならないレベルにある。

3：ビーディングの発生が認められるが、画像品位を損なわないレベルにある。

2：明確にビーディングの発生が認められる。

1：甚だしいビーディングの発生が認められる。

10

3. 画像濃度の評価

実施例及び比較例のマゼンタベタ画像部の光学濃度を X - R i t e 9 3 2 にて測定し、下記基準により評価した。

〔評価基準〕

：マゼンタ画像濃度 1.6 以上

：マゼンタ画像濃度 1.3 以上

：マゼンタ画像濃度 1.0 以上

x：マゼンタ画像濃度 1.0 未満

4. 光沢感の評価

20

実施例及び比較例の画像部の光沢感の程度を目視で観察し、下記基準により評価した。

〔評価基準〕

：高い光沢感がある。

：光沢感がある。

x：光沢感が認められない。

【0199】

(2) 画像信頼性

<耐擦過性の評価>

評価画像として、ブラック、シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、グリーン、ブルーの正方形(3cm×3cm)を作成したものを使用した。印刷24h後、クロックメータ(CM-1型)を使用し、摩擦子に白綿布(JISL 0803 綿3号)を両面粘着フォームテープ(3M社製 #4016 t=1.6)で貼り付け、5往復摩擦し、綿布に付着した色材の濃度を分光測色濃度計(エックスライト社製 Model-938)を使用して測定した。

30

〔評価基準〕

：綿布に付着した色材濃度が0.05未満

：綿布に付着した色材濃度が0.05以上0.1未満

x：綿布に付着した色材濃度が0.1以上

許評価結果を表6に示す。

【0200】

40

【表 6】

	色材	用紙	裏抜け	ビーディング	濃度	光沢	耐擦過性
実施例 3	顔料	用紙 1	◎	4. 5 (◎)	○	○	○
実施例 4	顔料	用紙 3	◎	4. 5 (◎)	○	○	◎
実施例 5	顔料	用紙 5	◎	4. 0 (○)	○	○	○
実施例 6	顔料	用紙 6	◎	4. 0 (○)	○	○	○
実施例 7	顔料	用紙 7	◎	4. 5 (◎)	○	○	○
実施例 8	顔料	用紙 2	◎	4. 0 (○)	○	○	○
実施例 9	顔料	用紙 2	◎	4. 0 (○)	○	○	○
比較例 1	顔料	用紙 6	△	2. 0 (△)	△	×	△
比較例 2	染料	用紙 7	△	1. 0 (×)	×	△	×

10

【図面の簡単な説明】

【0201】

【図 1】本発明のインクカートリッジの一例を示す概略図である。

【図 2】図 1 のインクカートリッジのケース（外装）も含めた概略図である。

【図 3】インクジェット記録装置のインクカートリッジ装填部のカバーを開いた状態の斜視説明図である。

【図 4】インクジェット記録装置の全体構成を説明する概略構成図である

【図 5】本発明のインクジェットヘッドの一例を示す概略拡大図である。

20

【図 6】本発明のインクジェットヘッドの一例を示す要素拡大図である。

【図 7】本発明のインクジェットヘッドの一例を示す要部拡大断面図である。

【符号の説明】

【0202】

（図 1, 2 について）

200 インクカートリッジ

241 インク袋

242 インク注入口

243 インク排出口

244 カートリッジ外装（ケース）

30

（図 3 ~ 5 について）

101 装置本体

102 給紙トレイ

103 排紙トレイ

104 インクカートリッジ装填部

105 操作部

111 上カバー

112 前面

115 前カバー

131 ガイドロッド

40

132 ステア

133 キャリッジ

134 記録ヘッド

135 サブタンク

141 用紙載置部

142 用紙

143 給紙コロ

144 分離パッド

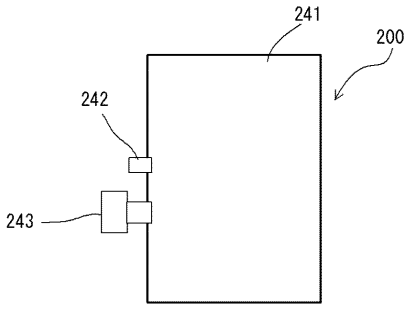
145 ガイド

151 搬送ベルト

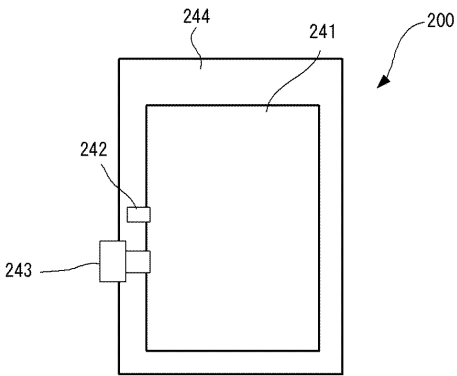
50

1 5 2	カウンタローラ	
1 5 3	搬送ガイド	
1 5 4	押さえ部材	
1 5 5	先端加圧コロ	
1 5 6	帯電ローラ	
1 5 7	搬送ローラ	
1 5 8	デンションローラ	
1 6 1	ガイド部材	
1 7 1	分離爪	
1 7 2	排紙ローラ	10
1 7 3	排紙コロ	
1 8 1	両面給紙ユニット	
1 8 2	手差し給紙部	
	(図 6 , 7 について)	
1 0	フレーム	
1 2	共通液室	
2 0	流路板	
2 1	流体抵抗部	
2 2	加圧液室	
2 3	連通口	20
2 4	隔壁	
3 0	ノズル板	
3 1	ノズル	
4 0	ベース	
5 0	積層圧電素子	
5 1	圧電層	
5 2	内部電極層	
5 3	外部電極	
5 4	個別電極	
5 5	共通電極	30
5 6	駆動部 (可動部)	
5 7	支持部	
6 0	振動板	
6 1	島状凸部	
6 2	ダイヤフラム部	
6 3	インク流入口	
7 0	接着層	
8 0	F P C	
9 0	撥インク層	

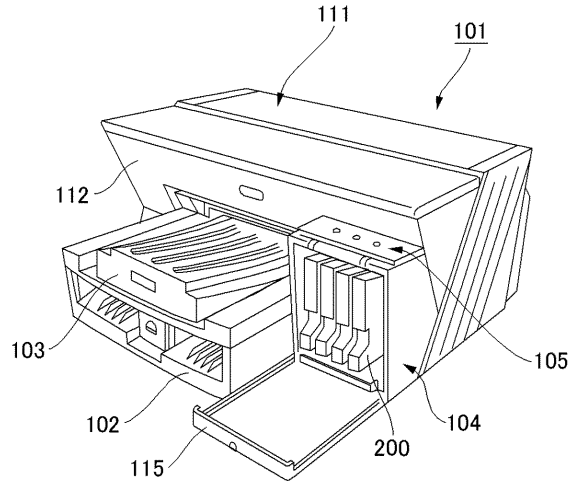
【 図 1 】



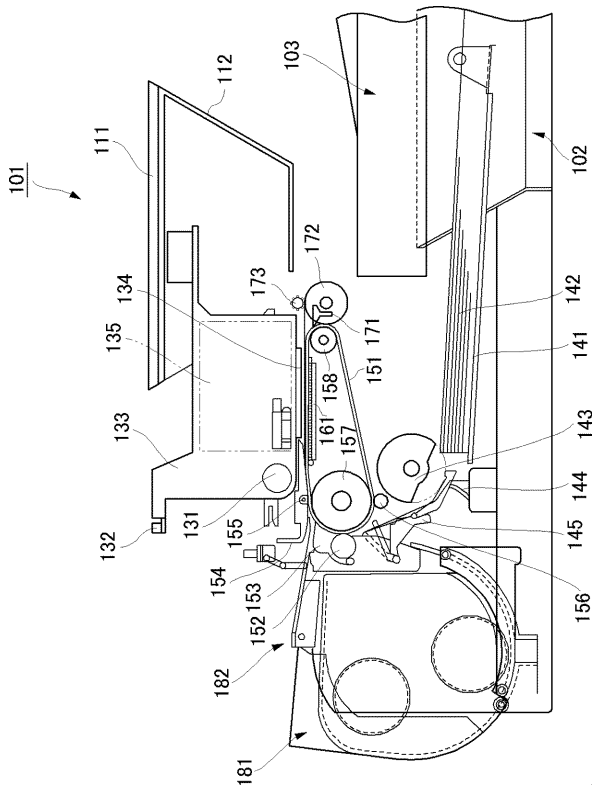
【 図 2 】



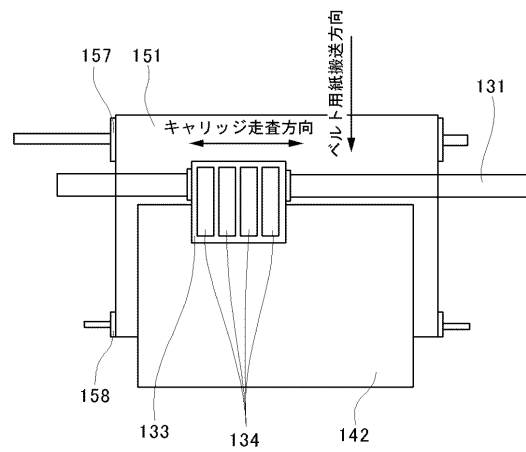
【 図 3 】



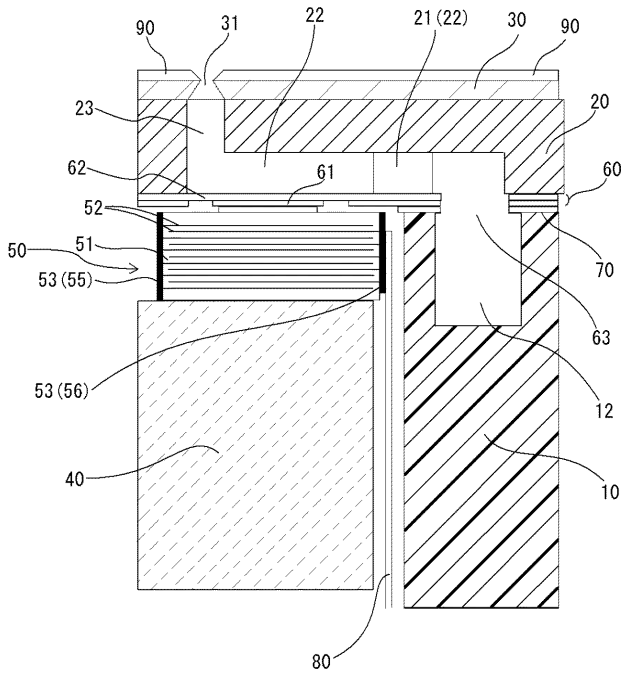
【 図 4 】



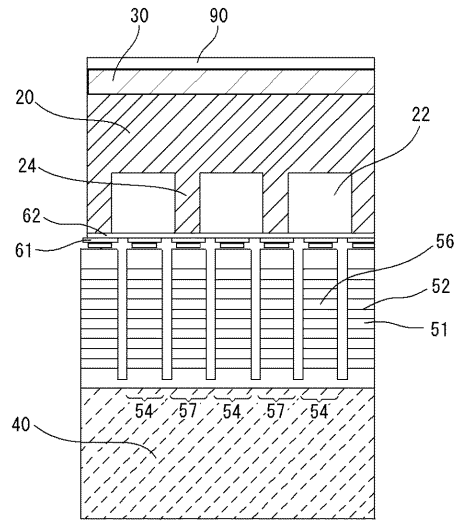
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(72)発明者 大嶋 享
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 後藤 明彦
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 永井 希世文
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

F ターム(参考) 2C056 EA05 FC01

2H186 BA05 BA10 BA11 BA24X BA34X BB10X BB20X BB36X BB46X BB54X
BC03X BC33X BC38X BC43X BC69X BC75X BC76X CA15 DA12 DA14
DA19 DA20 FA13 FA18 FB08 FB15 FB16 FB17 FB22 FB25
FB29 FB30 FB48 FB55 FB58
4J039 AD04 AD09 AE04 AE07 AE12 BE01 BE12 BE22 CA06 GA24