

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5549422号
(P5549422)

(45) 発行日 平成26年7月16日(2014.7.16)

(24) 登録日 平成26年5月30日(2014.5.30)

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

請求項の数 9 (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願2010-147592 (P2010-147592)	(73) 特許権者	000006747
(22) 出願日	平成22年6月29日 (2010.6.29)		株式会社リコー
(65) 公開番号	特開2012-11567 (P2012-11567A)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(43) 公開日	平成24年1月19日 (2012.1.19)	(72) 発明者	後藤 寛
審査請求日	平成25年4月4日 (2013.4.4)		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	藤井 秀俊
			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
		審査官	神尾 寧

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体組成物、記録方法、及び記録物

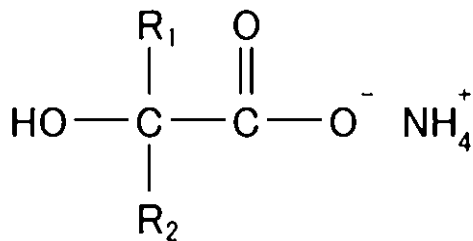
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

負の電荷を有する粒子を分散させた分散液の前記粒子を凝集させるための液体組成物であって、

(1) 式で示される有機酸アンモニウム塩と、水と、
を含有することを特徴とする液体組成物。

【化1】



〔(1)式中、R₁は水酸基、メチル基、又は水素原子を示し、R₂は水酸基、又はメチル基を示す。〕

【請求項2】

前記有機酸アンモニウム塩が、乳酸アンモニウムであることを特徴とする請求項1に記載の液体組成物。

【請求項3】

陽イオン性の官能基を有する水溶性の重合体含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の液体組成物。

【請求項 4】

前記重合体がポリアミン誘導体又はポリアミド誘導体であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の液体組成物。

【請求項 5】

表面張力が 30 mN / m 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の液体組成物。

【請求項 6】

フッ素系界面活性剤及び (2) 式で示される化合物を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の液体組成物。



[(2) 式中、 R_1 及び R_2 は、独立に炭素原子 3 ~ 6 個を有するアルキル基であり、 R_3 および R_4 は、独立に炭素原子 1 ~ 2 個を有するアルキル基であり、 n は 1 ~ 6 の整数である。]

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の液体組成物を記録媒体に付着させる工程と、前記液体組成物が付着した記録媒体に、負の電荷を有する着色剤の粒子を水に分散させたインクを付着させて画像を記録する工程と、
を有することを特徴とする記録方法。

【請求項 8】

前記着色剤が、自己分散性の顔料、樹脂により被覆される顔料、及び分散剤により分散される顔料からなる群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 7 に記載の記録方法。

【請求項 9】

請求項 7 又は 8 に記載の記録方法により画像が記録されたことを特徴とする記録物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、分散液中に分散された表面に負の電荷を有する粒子を凝集させるための液体組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、カラーの画像を安価に記録する要請に伴い、普通紙等の塗工層を持たない記録用の媒体（以下、記録媒体という）に、色の異なる複数のインクを付与して画像を記録するインクジェット記録方法が用いられている。この場合、塗工層を持たない記録媒体にインクを付与するため、インクが記録媒体の基材である紙に直接に吸収され、しみによって記録された記録媒体（以下、記録物という）の品質の低下が発生し易い。

【0003】

そこで、浸透性の低いインクを用いて記録を行い、このインクの記録媒体への浸透を抑制して、記録物における記録媒体とインクとの境界のしみ（以下、フェザリングという）を防ぐことが考えられる。ところが、この場合、インクが記録媒体の表面に留まり易くなるため記録物の乾燥性が低下する。記録物の乾燥性が低下すると、乾燥前のインクに指等が接触して画像の汚れが発生したり、カラーの画像が記録される場合に乾燥前のインクの上に色の異なるインクが付着して、これらのインクの境界でしみ（以下、カラーブリードと言う）が発生したりする。一方、カラーブリードの発生を防ぐため浸透性の高いインクを用いる場合には、上記のフェザリングが発生して記録物の品質が低下する問題がある。

【0004】

そこで、これらの問題を同時に解決するために、インクと、このインクを記録媒体に定

10

20

30

40

50

着させる液体組成物と、を用いた記録方法が提案されている。例えば、記録媒体にポリアリルアミンを含んでなる反応液と、着色剤と樹脂エマルジョンとを含んでなるインク組成物と、を付着させて印字を行うインクジェット記録方法が提案されている（特許文献1参照）。この方法によれば、記録媒体上において印字のにじみ、印字ムラを抑え、さらに、カラーブリードを有効に防止できるとしている。ところが、この提案はインク組成物の記録媒体上での定着性の点で問題を有する。即ち、この液体組成物が付着した記録媒体上にインク組成物を付着させると、このインクに含まれる顔料及び樹脂エマルジョンは、プラスに荷電するポリアリルアミンと接触して急激に凝集するため、記録媒体の最表面に少量のビヒクル（反応液中あるいはインク組成物中の液体成分を意味する）を含んだ凝集物が堆積される。この堆積された層は擦過に対する耐性（以下、耐擦性という）が弱いため、記録物に接触することで、ユーザーの手や印刷物の裏面等をインクで汚したりする問題が生じる。また、このインクジェット記録方法により記録された画像を解析したところ、記録されるドットの径が小さくなることが判った。これは、反応液によるインクを凝集させる作用が強いためであると考えられ、ドットの径が小さくなりすぎると記録されたベタ画像部に白スジ（インクが付着しない部分を意味する）が発生する問題があった。

10

【0005】

上記の耐擦性の問題を解決するために、インクと、所定のポリマー微粒子を含んでなる液体組成物と、を記録媒体に付着させて記録を行うインクジェット記録方法が提案されている（特許文献2参照）。この提案によると、液体組成物に含まれるポリマー微粒子がインクによる画素を覆うことにより、記録部の耐擦性を向上させることができるとしている。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、ポリマー微粒子を用いたこの提案は液体組成物の安定性の点で問題を有する。即ち、ポリマー微粒子によりインクを定着させるには多量のポリマー微粒子を必要とする。しかしながら、多量のポリマー微粒子を含む液体組成物は、粘度が上昇し易く、この粘度の上昇に伴い液体組成物の吐出安定性や保存安定性が低下する問題がある。

【課題を解決するための手段】

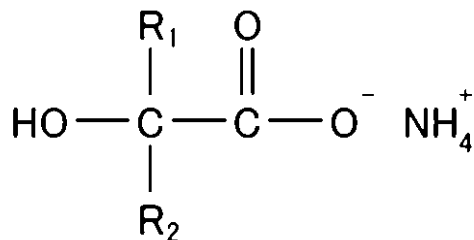
【0007】

請求項1に係る発明は、負の電荷を有する粒子を分散させた分散液の前記粒子を凝集させるための液体組成物であって、(1)式で示される有機酸アンモニウム塩と、水と、を含有することを特徴とする液体組成物である。

30

【0008】

【化1】



(1)

40

【0009】

請求項7に係る発明は、請求項1乃至6のいずれか1項に記載の液体組成物を記録媒体に付着させる工程と、前記液体組成物が付着した記録媒体に、負の電荷を有する着色剤の粒子を水に分散させたインクを付着させて画像を記録する工程と、を有することを特徴とする記録方法である。

請求項9に係る発明は、請求項7又は8に記載の記録方法により画像が記録されたことを特徴とする記録物である。

【発明の効果】

50

【 0 0 1 0 】

本発明の液体組成物が付着した記録媒体にインクを付着させると、液体組成物に含まれる乳酸アンモニウム作用によりインクに含まれるビヒクルが素早く拡散すると同時に、着色剤が凝集する。ビヒクルの拡散と着色剤の凝集とが生じることにより、着色剤が記録媒体の内部の浅い位置で定着するので、フェザリングやカラーブリードの発生を防ぐことができると共に、定着性の良い記録物が得られる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 1 】

【 図 1 】 本実施形態の記録物の記録部の状態を説明するための模式的断面図である。

【 図 2 】 本実施形態の記録方法に用いられる装置の一例を示す側面断面図である。

10

【 図 3 】 本実施形態の記録方法に用いられる装置の他の一例を示すの側面断面図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 2 】

< 液体組成物 >

以下に好ましい実施の形態を挙げて、本実施形態の液体組成物を更に詳細に説明する。本実施形態の液体組成物は、所定の有機酸アンモニウム塩と、水とを含有することにより、インクに分散される着色剤を含み表面に負の電荷を有する粒子を凝集させる。本実施形態の液体組成物を用いたインクの定着の予想されるメカニズムを、図 1 の本実施形態の記録物の記録部の状態を説明するための模式的断面図を用いて説明する。本実施形態の液体組成物は、乳酸アンモニウムが水に溶解されて形成される乳酸イオンやアンモニウムイオン等を含む。この液体組成物が紙体からなる記録媒体 1 0 1 に付与されるとこの記録媒体に液体組成物の付着部 1 0 2 が形成される。付着部 1 0 2 に着色剤を含み表面に負の電荷を有するインクが付与される場合、付着部 1 0 2 に含まれる弱塩基のキレートである乳酸イオンや弱酸のアンモニウムイオンが、インクに含まれる水素イオンや金属イオンの濃度が大きく変化しないよう作用する（緩衝作用）。このため、酸・塩基反応によりインクに含まれる着色剤が急激に凝集（酸析）して、多くの着色剤が記録媒体上に堆積することが防げられる。これにより、ビヒクルが記録媒体の表面方向又は内部に拡散し、記録されるドットの面積が大きくなることから画像（文字、記号等も含まれるものとする）の濃度が向上する。次に、インク 1 0 3 が記録媒体 1 0 1 の液体組成物の付着部 1 0 2 に浸透すると、インクに含まれる着色剤は、付着部に含まれる乳酸アンモニウム塩（形成されるイオンも含む）の作用によって分散性を失い凝集（塩析）する。このようにして着色材 1 0 4 が記録媒体の内部の浅い位置で定着することにより定着性が改良されるとともにフェザリングやカラーブリードの発生が低減される。

20

30

【 0 0 1 3 】

本実施形態の液体組成物は、記録媒体に付与された後、極力速やかに記録媒体に吸収され、見かけ上は乾燥された状態になることが望ましい。この目的を達成するためには、液体組成物の表面張力は 3 0 m N / m 以下であることが好ましい。尚、液体組成物は、記録媒体に浸透した後、見かけ上乾燥した状態になれば良く、水等の液体が気化し液体状態を保てなくなる（本実施形態では、この状態を「固化」という）必要はない。この液体組成物が記録媒体に浸透し見かけ上は乾燥している状態になっていれば、液体組成物が固化していない状態であっても、インクを定着させることができ、記録される画像の品質を向上させることができる。次に本実施形態の液体組成物に含まれる各成分について説明する。

40

【 0 0 1 4 】

< 有機酸アンモニウム塩 >

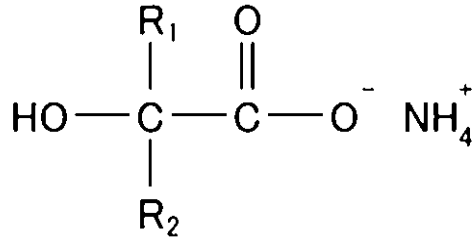
本実施形態の液体組成物に用いられる有機酸アンモニウムとしては、水への溶解性、解離される各イオンの酸性又は塩基性の程度のバランス、キレートの形成のし易さ等の理由により（ 1 ）式で示される有機酸アンモニウム塩が用いられる。この有機酸アンモニウム塩の炭素数は、特に限定されないが、水への溶解性の点から 1 分子あたり 6 個以下であることが好ましい。（ 1 ）式で示される水溶性の有機酸としては、例えば、乳酸アンモニウム塩が挙げられる。この有機酸アンモニウム塩の添加量としては、液体組成物の全体の 1

50

～40質量%であることが好ましく、3～30質量%であることがより好ましい。添加量が40質量%よりも多いと、添加量を増やしても記録される画像の品質を向上させる効果が変わらなくなったり、液体組成物の粘度が増加したりする可能性がある。添加量が1質量%よりも少ないと画像の品質を向上させる効果が小さくなる可能性がある。

【0015】

【化2】



10

但し、(1)式中R₁は水酸基、メチル基、又は水素原子を示し、R₂は水酸基、又はメチル基を示す。

【0016】

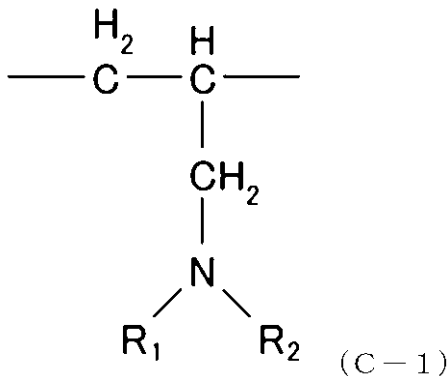
<水溶性カチオンポリマー>

本実施形態の液体組成物に用いられる水溶性カチオンポリマー(陽イオン性の官能基を有する水溶性の重合体の一例)としては、特に限定されないが、ポリアリルアミン誘導体、ポリジアルリルアミン誘導体、ポリアミド誘導体等が挙げられる。この水溶性カチオンポリマーの具体例としては、(C-1)式で示されるN,N-ジアルキルアリルアミンの構成単位を含む重合体の付加塩、(C-2)式又は(C-3)式で示されるN置換若しくは無置換のジアルリルアミンの構成単位を含む重合体又はこれらの付加塩、及び、(C-1)式で示される繰り返し単位と(C-2)式又は(C-3)式で示される構成単位を含む共重合体又はこの付加塩等が挙げられる。

20

【0017】

【化3】



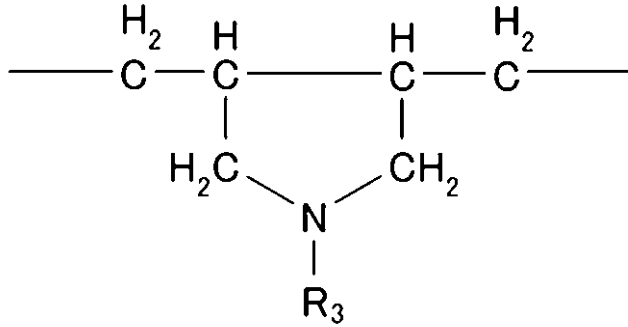
30

但し、(C-1)式中、R₁及びR₂は、それぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基を示す。

【0018】

40

【化4】

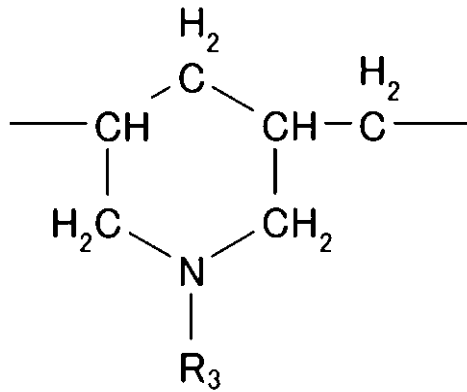


(C-2)

10

【0019】

【化5】



(C-3)

20

但し、(C-2)式及び(C-3)式中、 R_3 は水素原子、又は水酸基を有しても良い炭素数1~3のアルキル基を示す。

【0020】

上記の共重合体は、N-置換若しくは無置換のジアリルアミンをN,N-ジアルキルアリルアミンに対し、等モル以下の割合で共重合させたものが好ましい。また、上記の重合体(ここでは共重合体も含む)において、N,N-ジアルキルアリルアミン及びN-置換若しくは無置換のジアリルアミンは、それぞれ1種用いても良いし2種以上を組み合わせ用いても良い。重合体の重量平均分子量は、遊離状態で250~3000の範囲であることが好ましい。また、重合体の灼熱残分は、5質量%以下であり、好ましくは2質量%以下であり、より好ましくは0.5質量%以下である。特に、水溶性カチオンポリマーは、残存モノマー量が250質量ppm以下のN,N-ジアルキルアリルアミンとN-置換若しくは無置換のジアリルアミンとの共重合体またはその付加塩であることが好ましい。

30

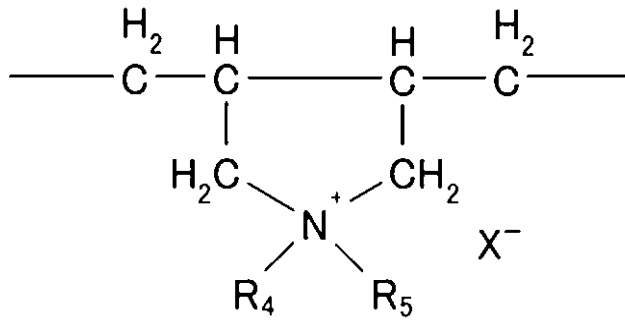
【0021】

水溶性カチオンポリマーの別の具体例としては、(C-4)式又は(C-5)式で示されるN,N-ジアルキルジアリルアミンの構成単位を含む重合体の付加塩、及び、(C-4)式又は(C-5)式で示される構成単位と、(C-6)式で示されるポリアミドの構成単位又は(C-7)式で示されるポリアリルアミンの構成単位と、を含む共重合体が挙げられる。上記の共重合体は、N,N-ジアルキルジアリルアミンの構成単位と、ポリアミド又はポリアリルアミンの構成単位と、のモル比が95:5~50:50であり、重量平均分子量が2000~15000の範囲であることが好ましい。

40

【0022】

【化6】

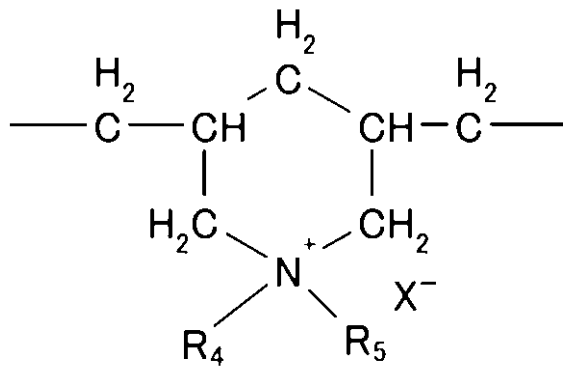


(C-4)

10

【0023】

【化7】



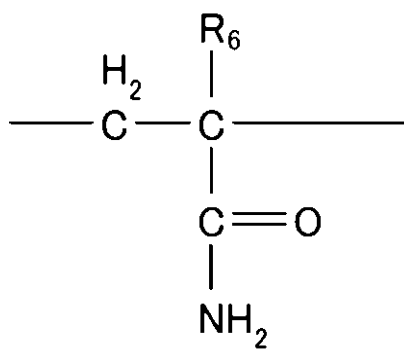
(C-5)

20

但し、(C-4)式及び(C-5)式中、 R_4 及び R_5 は同一でも異なってもよく、炭素数1~4のアルキル基を示し、 X^- は Cl^- 、 Br^- 、 I^- から選ばれるカウンターイオンを示す。

【0024】

【化8】

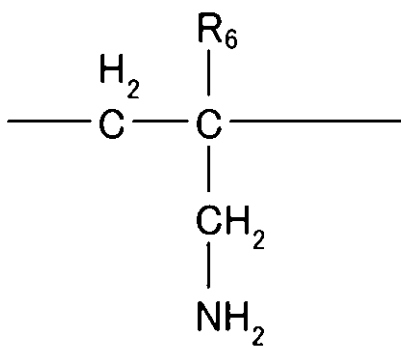


(C-6)

30

【0025】

【化9】



(C-7)

50

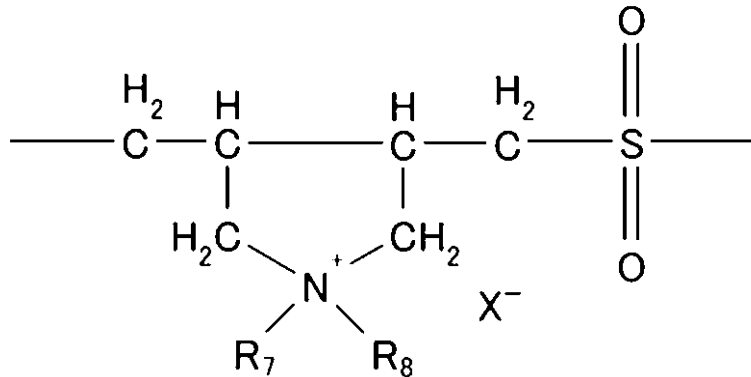
但し、(C-6)式及び(C-7)式中、 R_6 は水素原子又はメチル基を示す。

【0026】

水溶性カチオンポリマーの別の具体例としては、(C-8)式で示される SO_2 基を有するN,N-ジアルキルジアリルアミンの構成単位を含む重合体の付加塩が挙げられる。この重合体の重量平均分子量は2000~30000の範囲であることが好ましい。

【0027】

【化10】



(C-8)

但し、(C-8)式中、 R_7 及び R_8 は同一でも異なってもよく、炭素数1~4のアルキル基を示し、 X^- は Cl^- 、 Br^- 、 I^- から選ばれるカウンターイオンを示す。

【0028】

更に、水溶性カチオンポリマーとしては、第4級アンモニウム塩型カチオンポリマーや水分散性カチオンポリマー等が適宜用いられる。水溶性カチオンポリマーの添加量は、本実施形態の液体組成物の1質量%以上40質量%以下であることが好ましく、3質量%以上30質量%以下であることがより好ましい。添加量が40質量%よりも多いと添加量を増やしても記録される画像の品質を向上させる効果が小さくなる場合があるだけでなく、液体組成物の粘度が高くなる場合がある。添加量が1質量%よりも少ないと記録される画像の品質を向上させる効果が小さくなる可能性がある。

【0029】

<水溶性有機溶剤>

本実施形態の液体組成物に用いられる水溶性有機溶剤は、液体組成物に含まれる水を保持する目的で用いられる。これにより、液体組成物がこれを付与するためのノズルの中や塗布装置の中で乾燥して水分の平衡状態に達した場合にも、液体組成物の粘度の増加が抑えられて吐出安定性を維持できる。このため、水溶性有機溶剤としては、平衡水分量の高い水溶性有機溶剤を用いることが好ましい。ここで、平衡水分量とは、水溶性有機溶剤と水との混合物を一定温度、湿度の空气中に開放して、溶液中の水の蒸発と空气中の水のインクへの吸収が平衡状態になったときの水分量を言う。本実施形態では、平衡水分量は、塩化カリウム飽和水溶液を用いて温度を 23 ± 1 、湿度を $80 \pm 3\%$ に保ったデシケータ内に水溶性有機溶剤を1g秤量したシャーレを質量変化がなくなるまでの期間保管し、次の式により求めることができる。

【0030】

【数1】

$$\text{平衡水分量 (wt\%)} = \frac{\text{水溶性有機溶剤に吸収された水分の量}}{\text{水溶性有機溶剤の量} + \text{水溶性有機溶剤に吸収された水分の量}} \times 100$$

【0031】

本実施形態の液体組成物に用いられる水溶性有機溶剤としては、例えば、多価アルコール類、多価アルコールアルキルエーテル類、多価アルコールアリールエーテル類、含窒素複素環化合物、アミド類、アミン類、含硫黄化合物類、プロピレンカーボネート、炭酸工

10

20

30

40

50

チレンが挙げられる。本実施形態で好適に用いられる水溶性有機溶剤としては、温度 23、湿度 80% 環境中の平衡水分量が 30 wt% 以上、好ましくは 40 wt% 以上である水溶性有機溶剤（以後、水溶性有機溶剤 A という）が挙げられる。

【0032】

この水溶性有機溶剤 A としては、多価アルコール類が好適に用いられ、具体例としては、1, 2, 3 - ブタントリオール (bp (boiling point) 175 / bp 測定時の気圧 (1 気圧でない場合のみ記載) 33 hPa、平衡水分量 38 wt%)、1, 2, 4 - ブタントリオール (bp 190 - 191 / 24 hPa、41 wt%)、グリセリン (bp 290、49 wt%)、ジグリセリン (bp 270 / 20 hPa、38 wt%)、トリエチレングリコール (bp 285、39 wt%)、テトラエチレングリコール (bp 324 - 330、37 wt%)、ジエチレングリコール (bp 245、43 wt%)、1, 3 - ブタンジオール (bp 203 - 204、35 wt%) 等が例示される。この中でもグリセリン、1, 3 - ブタンジオールは水を含んだときの粘度が低く、着色材を凝集させずに安定に保てる理由により特に好適に用いられる。この水溶性有機溶剤 A を水溶性有機溶剤全体の 50 質量% 以上用いた場合、液体組成物の吐出安定性を改良したり、記録装置への液体組成物の固着を防げる点で好ましい。

【0033】

本実施形態の液体組成物は、水溶性有機溶剤 A に代えて、又は水溶性有機溶剤 A に加えて、温度 23、湿度 80% での平衡水分量が 30 wt% 未満の水溶性有機溶剤（以後水溶性有機溶剤 B という）を併用することができる。このような水溶性有機溶剤 B としては、例えば、多価アルコール類、多価アルコールアルキルエーテル類、多価アルコールアリアルエーテル類、含窒素複素環化合物、アミド類、アミン類、含硫黄化合物類、プロピレンカーボネート、炭酸エチレン、その他の水溶性有機溶剤、等が挙げられる。

【0034】

水溶性有機溶剤 B の多価アルコール類の具体例としては、例えば、ジプロピレングリコール (bp 232)、1, 5 - ペンタンジオール (bp 242)、3 - メチル - 1, 3 - ブタンジオール (bp 203)、プロピレングリコール (bp 187)、2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール (bp 197)、エチレングリコール (bp 196 - 198)、トリプロピレングリコール (bp 267)、ヘキシレングリコール (bp 197)、ポリエチレングリコール (粘調液体 ~ 固体)、ポリプロピレングリコール (bp 187)、1, 6 - ヘキサジオール (bp 253 - 260)、1, 2, 6 - ヘキサントリオール (bp 178)、トリメチロールエタン (固体、mp (melting point) 199 - 201)、トリメチロールプロパン (固体、mp 61) 等が挙げられる。

【0035】

上記の多価アルコールアルキルエーテル類としては、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル (bp 135)、エチレングリコールモノブチルエーテル (bp 171)、ジエチレングリコールモノメチルエーテル (bp 194)、ジエチレングリコールモノエチルエーテル (bp 197)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル (bp 231)、エチレングリコールモノ - 2 - エチルヘキシルエーテル (bp 229)、プロピレングリコールモノエチルエーテル (bp 132) 等が挙げられる。上記の多価アルコールアリアルエーテル類としては、例えば、エチレングリコールモノフェニルエーテル (bp 237)、エチレングリコールモノベンジルエーテル等が挙げられる。

【0036】

上記の含窒素複素環化合物としては、例えば、2 - ピロリドン (bp 250、mp 25.5、47 - 48 wt%)、N - メチル - 2 - ピロリドン (bp 202)、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン (bp 226)、 β - カプロラクタム (bp 270)、 γ - ブチロラクトン (bp 204 - 205) 等が挙げられる。上記のアミド類としては、例えば、ホルムアミド (bp 210)、N - メチルホルムアミド (bp 199 - 201)、N, N - ジメチルホルムアミド (bp 153)、N, N - ジエチルホル

10

20

30

40

50

ムアミド (b p 1 7 6 - 1 7 7) 等が挙げられる。上記のアミン類としては、例えば、モノエタノールアミン (b p 1 7 0)、ジエタノールアミン (b p 2 6 8)、トリエタノールアミン (b p 3 6 0)、N, N - ジメチルモノエタノールアミン (b p 1 3 9)、N - メチルジエタノールアミン (b p 2 4 3)、N - メチルエタノールアミン (b p 1 5 9)、N - フェニルエタノールアミン (b p 2 8 2 - 2 8 7)、3 - アミノプロピルジエチルアミン (b p 1 6 9) 等が挙げられる。上記の含硫黄化合物類としては、例えば、ジメチルスルホキド (b p 1 3 9)、スルホラン (b p 2 8 5)、チオジグリコール (b p 2 8 2) 等が挙げられる。その他の固体水溶性有機溶剤としては、糖類等が好ましい。

【 0 0 3 7 】

上記の糖類の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類 (三糖類、四糖類を含む)、多糖類、等が挙げられる。具体的には、グルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、等が挙げられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、 α -シクロデキストリン、セルロース等自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類の誘導体としては、上記の糖類の還元糖 (例えば、糖アルコール (一般式 : $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ (ただし、 n は 2 ~ 5 の整数を示す) で表わされる。)、酸化糖 (例えば、アルドン酸、ウロン酸等)、アミノ酸、チオ酸等が挙げられる。これらの中でも、糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビット等が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

上記の水溶性有機溶剤の液体組成物における含有量は、特に限定されないが、通常、10 ~ 80 質量%、好ましくは 15 ~ 60 質量%である。80 質量%より大きいと水溶性有機溶剤の種類によっては液体組成物を付着させた記録媒体の乾燥性が低下する可能性がある。水溶性有機溶剤の含有量が 10 質量%より小さいと、液体組成物に含まれる水が気化し易くなり、水が気化すると液体組成物の粘度が上昇し塗布工程で不具合が生じてしまう可能性がある。

【 0 0 3 9 】

< その他成分 >

続いて、本実施形態の液体組成物に添加されるその他成分について説明する。本実施形態の液体組成物は有機酸アンモニウム塩と水とを含むが、その他に界面活性剤、浸透剤、抑泡剤等を含有しても良い。

【 0 0 4 0 】

(界面活性剤)

本実施形態の液体組成物は、記録媒体の濡れ性を改質し、記録物の画像の濃度、彩度及び白ポチ (記録物の画像部に空白が残ることをいう) を改良し、インク中のビヒクルをすばやく浸透させて定着性を改良するために界面活性剤を含有しても良い。この場合、界面活性剤の含有量としては、液体組成物の全体の 0 . 0 0 1 以上 5 質量%以下であることが好ましく、0 . 0 5 以上 2 質量%以下であることがより好ましい。含有量が 0 . 0 0 1 質量%未満であると、界面活性剤を添加する効果が小さくなることもあり、5 質量%より多いと添加量を増やしても効果に違いが見られないことがある。

【 0 0 4 1 】

この界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、及びペタイン系界面活性剤が好適に用いられ、特にフッ素系界面活性剤及びシリコーン系界面活性剤から選択される少なくとも 1 種が好適に用いられる。これら界面活性剤は、1 種を単独で用いても 2 種以上を混合して用いても良い。

【 0 0 4 2 】

上記のフッ素系界面活性剤としては、フッ素により置換された炭素の数が 2 ~ 16 であるものが好ましく、4 ~ 16 であるものがより好ましい。フッ素により置換された炭素の

10

20

30

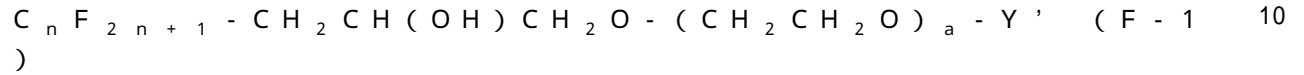
40

50

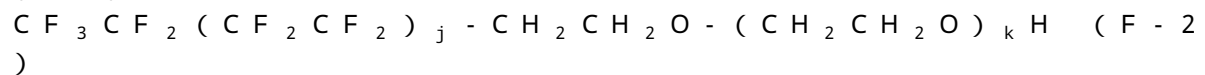
数が2未満であると、フッ素系界面活性剤を用いる効果が得られないことがあり、16を超えると保存性等の問題が生じることがある。

【0043】

このフッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸化合物、パーフルオロアルキルカルボン酸化合物、パーフルオロアルキルリン酸エステル化合物、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、及びパーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物、等が挙げられる。これらの中でも、パーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤が好ましく、特に(F-1)式乃至(F-4)式で表わされるフッ素系界面活性剤が好ましい。



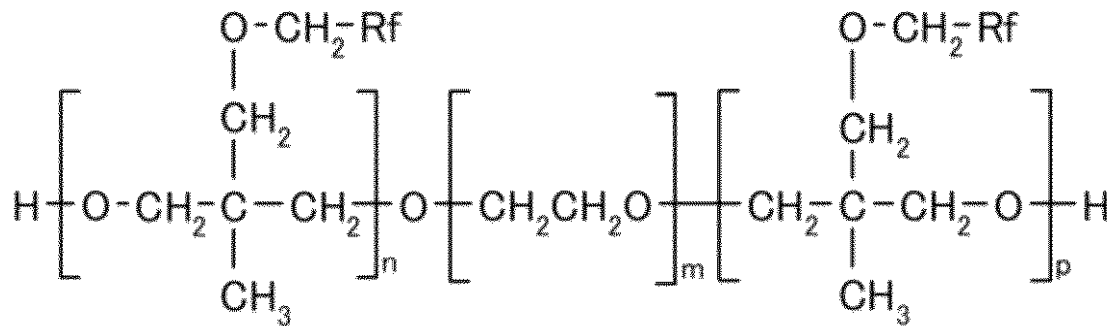
但し、(F-1)式中、nは2~6の整数であり、aは15~50の整数であり、Y'は $-C_b H_{2b+1}$ (bは11~19の整数である)又は $-CH_2 CH(OH) CH_2 - C_d F_{2d+1}$ (dは2~6の整数である)を示す。



但し、(F-2)式中、jは0~10を示し、kは0~40の整数を示す。

【0044】

【化11】

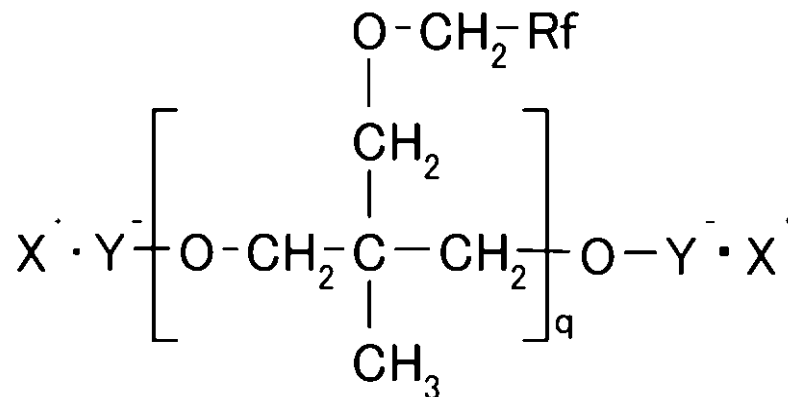


(F-3)

但し、(F-3)式中、Rfはパーフルオロアルキル基を示す。mは6~25の整数を示し、n及びpは1~4の整数を示す。

【0045】

【化12】



(F-4)

但し、(F-4)式中、Rfはパーフルオロアルキル基を示す。Xは第4級アンモニウム基；ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；トリエチルアミン、トリエタノールアミンを示し、Yは $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_4^-$ 、 $-PO_4^-$ を示す。qは1~6の整数を示す。

【0046】

20

30

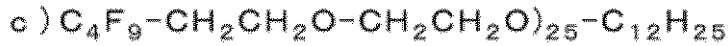
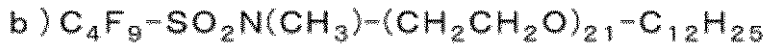
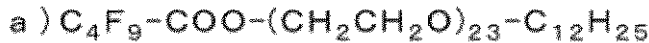
40

50

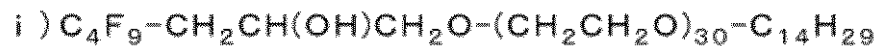
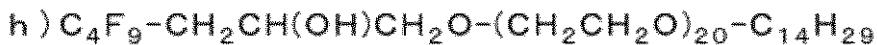
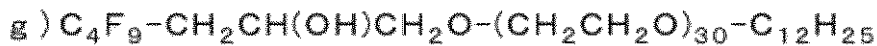
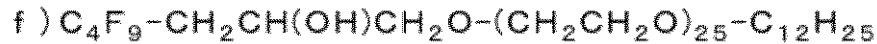
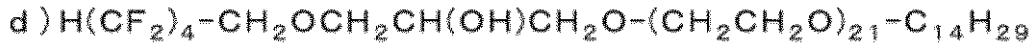
上記の(F-1)式で示されるの化合物の好ましい例としては、表面張力を下げる能力が高く浸透性が高い等の理由により次のa)~u)式の化合物が挙げられる。これらの中でも、後述の(4)式で示される抑泡剤との相溶性が良好なe)、f)、s)、t)又はu)式の化合物が好ましい。

【0047】

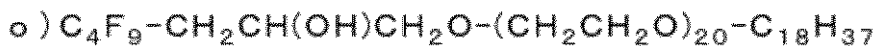
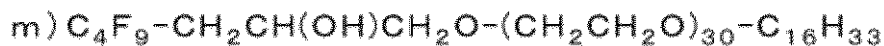
【化13】



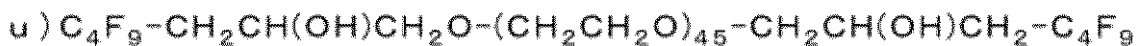
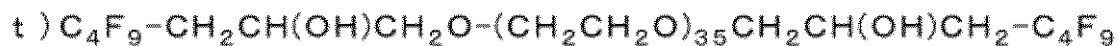
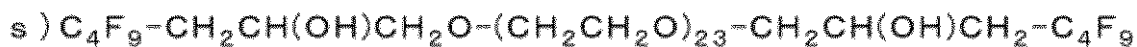
10



20



30



【0048】

上記の(F-1)式で示される化合物において、グリフィン法によるHLB(Hydrophilic-Lipophile Balance)値は、水性インクへの溶解性の理由により、10~16であることが好ましい。また、前記一般式(F-1)で示される化合物において、ポリオキシエチレン基[(CH₂CH₂O)_a部分]の分子量(MWEO)とフルオロアルキル基(C_nF_{2n+1}部分及びC_mF_{2m+1}部分)の分子量(MWF)とが、界面活性剤としての機能及び水への溶解性のバランス等の理由により、MWEO/MWF=2.2~10の関係を満たすことが好ましい。

40

【0049】

上記の(F-2)式で示される化合物において、表面張力を下げる能力が高く浸透性が高いことから、jは0~10が好ましく、kは0~40が好ましい。(F-2)式で示される化合物としては、市販品のフッ素系界面活性剤を用いることができ、例えば、サーフロンS-111、S-112、S-113、S-121、S-131、S-132、S-141、S-145(いずれも旭硝子株式会社製);フルラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129、FC-135、FC-170C、FC-430、FC-431、FC-4430(いずれも住友スリーエム株式会社製);メガファックF-470

50

、F - 1405、F - 474（いずれも大日本インク化学工業株式会社製）；ゾニールFS - 300、FSN、FSN - 100、FSO（いずれもデュポン社製）；エフトップEF - 351、EF - 352、EF - 801、EF - 802（いずれもジェムコ社製）などが挙げられる。これらの中でも、信頼性と彩度の向上に関して良好なゾニールFS - 300、FSN、FSN - 100、FSO（いずれもデュポン社製）が特に好適である。これら市販品は、数種類の分子量を持つ化合物の混合物であり、一般式（F - 2）におけるj及びkが分布を有している場合が多いが、本実施形態においては問題なく用いられる。

【0050】

上記の（F - 3）式で示される化合物において、Rfとしては、界面活性剤の機能の理由によりパーフルオロアルキル基が好適に用いられる。この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、1～3のものがより好ましい。このような、パーフルオロアルキル基としては、 $-C_nF_{2n-1}$ （ただし、nは1～10の整数を示す）で示されるものが挙げられ、例えば、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-C_4F_9$ 、などが挙げられる。これらの中でも、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ が特に好ましい。m、n、及びpは、整数を示し、nは1～4、mは6～25、pは1～4が好ましい。

10

【0051】

上記の（F - 4）式で示される化合物において、Rfとしては（F - 3）式と同様のパーフルオロアルキル基が好適に用いられ、例えば、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-C_4F_9$ 等が好適に用いられる。（F - 4）式で示される化合物において、Xはカチオン基を示し、例えば、第4級アンモニウム基；ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；トリエチルアミン、トリエタノールアミン等が挙げられ、これらの中でも第4級アンモニウム基が特に好ましい。（F - 4）式で示される化合物において、Yはアニオン基を示し、例えば、 $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_4^-$ 、 $-PO_4^-$ 、などが挙げられる。（F - 4）式で示される化合物において、qは、整数を示し、例えば、1～6が好ましい。

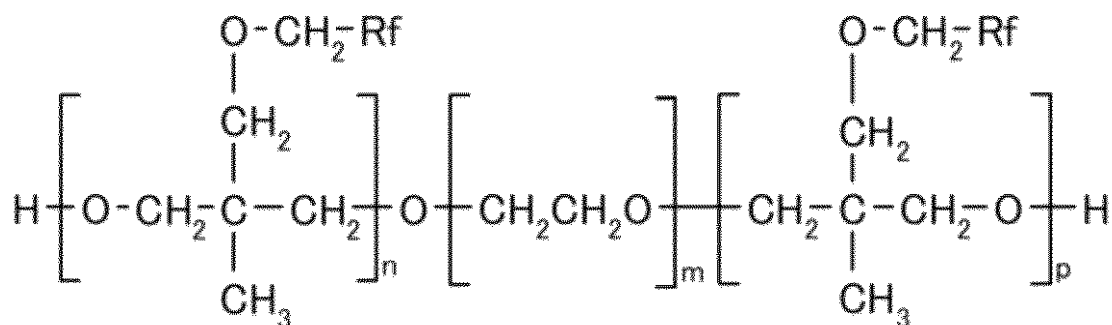
20

【0052】

上記の（F - 3）式及び（F - 4）から選択される少なくとも1種のフッ素系界面活性剤としては、特に（F - 3 - 1）式及び（F - 4 - 1）式で示される化合物から選択されるいずれかは、安全性の面からも好適である。

【0053】

【化14】



30

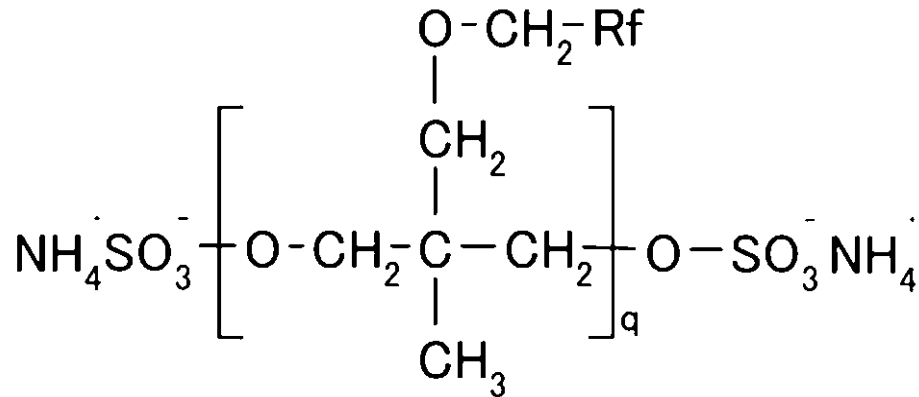
40

（F - 3 - 1）

但し、（F - 3 - 1）式中、Rfは $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ を示す。また、（F - 3 - 1）式中、nは1～4であり、mは6～25であり、pは1～4である。

【0054】

【化15】



(F-4-1)

但し、(F-4-1)式中、Rfは $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ を示す。また、(F-4-1)式中、qは1~6である。

【0055】

上記のフッ素系界面活性剤の本実施形態の液体組成物における含有量は、0.01質量%以上10質量%以下が好ましく、0.03質量%以上5質量%以下がより好ましい。フッ素系界面活性剤の含有量が0.01質量%未満であると、目視で実感できるレベルの彩度の向上の効果が得られない場合や、インク中のビヒクルを素早く浸透させて定着性を改良する効果が得られない場合がある。また、含有量が10質量%を超えると、添加量を増やしても効果が変わらなくなったり、フッ素系界面活性剤が前処理液に溶解せず液物性が安定しなかつたりすることがある。

【0056】

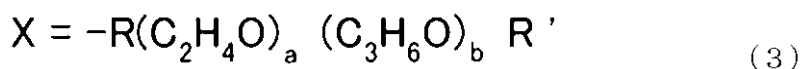
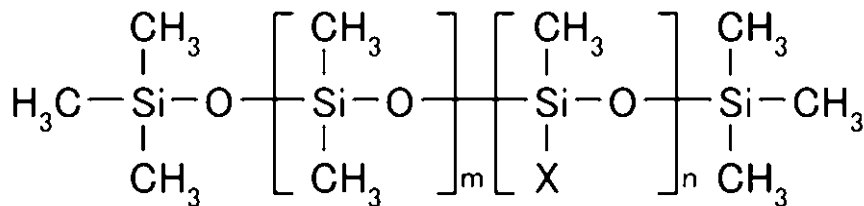
本実施形態のインクジェット用前処理液には、(F-1)式乃至(F-4)式から選択されるフッ素系界面活性剤を単独で使用してもよく、又は2種以上組み合わせて使用してもよい。更に、上記のフッ素系界面活性剤は、その他のフッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、アセチレングリコール系界面活性剤等と併用して用いても良い。

【0057】

上記のシリコン系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されるが、例えば、側鎖変性ポリジメチルシロキサン、両末端変性ポリジメチルシロキサン、片末端変性ポリジメチルシロキサン、側鎖両末端変性ポリジメチルシロキサン等が挙げられる。ポリオキシエチレン基、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン基を有するポリエーテル変性シリコン系界面活性剤は、水系界面活性剤として良好な性質を示すので特に好ましい。上記のポリエーテル変性シリコン系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、例えば、(3)式で表わされるポリアルキレンオキシド構造をジメチルポリシロキサンのSi部側鎖に導入した化合物、等が挙げられる。

【0058】

【化16】



尚、(3)式中、m、n、a、及びbは整数を表わす。R及びR'はアルキル基、アルキ

10

20

30

40

50

レン基を表わす。

【 0 0 5 9 】

このようなシリコーン系界面活性剤としては、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。市販品としては、例えば、ビックケミー株式会社、信越化学工業株式会社、東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社、日本エマルジョン株式会社、共栄社化学等から入手できる。具体的には、例えば、ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤としては、KF - 6 1 8、KF - 6 4 2、KF - 6 4 3（信越化学工業株式会社）、EMALEX - SS - 5 6 0 2、SS - 1 9 0 6 EX（日本エマルジョン株式会社）、FZ - 2 1 0 5、FZ - 2 1 1 8、FZ - 2 1 5 4、FZ - 2 1 6 1、FZ - 2 1 6 2、FZ - 2 1 6 3、FZ - 2 1 6 4（東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社）、BYK - 3 3、BYK - 3 8 7（ビックケミー株式会社）等が挙げられる。

10

【 0 0 6 0 】

上記のアニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ラウリル酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートの塩、等が挙げられる。前記ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシプロピレン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、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アルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、等が挙げられる。

20

【 0 0 6 1 】

（浸透剤）

本実施形態の液体組成物は、浸透剤として炭素数 8 ~ 1 1 の非湿潤剤性ポリオール化合物又はグリコールエーテル化合物を少なくとも 1 種を含有することが好ましい。これらは、25 の水中において 0 . 2 ~ 5 . 0 質量%の間の溶解度を有するものが好ましい。これらの中でも、2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサジオール [溶解度 : 4 . 2 % (2 5)]、2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 3 - ペンタンジオール [溶解度 : 2 . 0 % (2 5)] が特に好ましい。

【 0 0 6 2 】

その他の非湿潤剤性ポリオール化合物として、例えば、2 - エチル - 2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール、3 , 3 - ジメチル - 1 , 2 - ブタンジオール、2 , 2 - ジエチル - 1 , 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 - プロピル - 1 , 3 - プロパンジオール、2 , 4 - ジメチル - 2 , 4 - ペンタンジオール、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ヘキサジオール、5 - ヘキセン - 1 , 2 - ジオール等の脂肪族ジオールが挙げられる。その他の併用できる浸透剤としては、液体組成物中に溶解させて所望の物性に調整できるものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択されるが、例えば、ジ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フェニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、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、テトラエチレングリコールクロロフェニルエーテル等の多価アルコールのアルキル及びアリールエーテル類、エタノール等の低級アルコール類、等が挙げられる。

30

40

【 0 0 6 3 】

上記の浸透剤の液体組成物における含有量は、0 . 1 質量%以上 5 . 0 質量%以下であることが好ましい。含有量が 0 . 1 質量%未満であると、液体組成物を浸透させる効果がなくなることがあり、5 . 0 質量%を超えると、浸透剤の溶媒への溶解性が低い為に溶媒から分離して浸透性を向上させる効果が飽和してしまうことがある。

【 0 0 6 4 】

（抑泡剤）

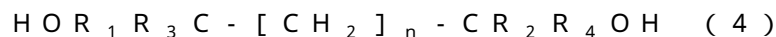
本実施形態の液体組成物は、発泡（液体が薄い膜になって空気を包むことを意味する）を抑えるために抑泡剤を含有しても良い。一般に、水のように表面張力が高い液体は、液体の表面積をできるだけ小さくしようとする力が働くために発泡し難いが、表面張力が低

50

く粘度が高い液体は発泡し易く、発生した泡が維持されて消泡し難い。本実施形態の液体組成物は、上記の水溶性カチオンポリマーや水溶性有機溶剤、界面活性剤等を含むと、表面張力が低下し粘度が上昇する。これにより液体組成物が発泡し易くなるため抑泡剤が好適に用いられる。

【0065】

本実施形態では、液体組成物が上記のフッ素系界面活性剤を含む場合には、表面張力が著しく低下する。この場合、通常は液体に不溶な成分を抑泡剤用い、この成分を泡の表面に点在させることで発泡が抑えられる。しかしながら、液体に不溶な成分は、吐出安定性や保存安定性を低下させる。そこで、本実施形態では、液体組成物がフッ素系界面活性剤を含む場合には、(4)式で示される抑泡剤が好適に用いられる。(4)式で示される抑泡剤は、フッ素系界面活性剤に対する相溶性が高く抑泡剤が効率的に泡膜に取り込まれる。このため、フッ素系界面活性剤と抑泡剤との表面張力の違いにより泡膜の表面が局部的に不均衡な状態となり、泡が破壊されると考えられる。



但し、(4)式中、 R_1 および R_2 は、独立に炭素原子3~6個を有するアルキル基であり、 R_3 および R_4 は、独立に炭素原子1~2個を有するアルキル基であり、 n は1~6の整数である。

(4)式で示される抑泡剤としては、2,4,7,9-テトラメチルデカン-4,7-ジオール、2,5,8,11-テトラメチルドデカン-5,8-ジオールが好ましく、抑泡性の効果及び液体組成物への相溶性の高さの理由により2,5,8,11-テトラメチルドデカン-5,8-ジオールが特に好ましい。

【0066】

抑泡剤の液体組成物における含有量は、0.01質量%以上10質量%以下であることが好ましく、0.02質量%以上5質量%以下であることがより好ましい。抑泡剤の含有量が0.01質量%未満であると抑泡の効果が十分に得られない場合がある。10質量%を超えると添加量を増やしても抑泡性の効果が変わらなくなったり、抑泡剤が液体組成物に溶解しなくなったりする場合がある。

【0067】

(その他)

本実施形態の液体組成物は、必要により、一般的なインクに用いられる防腐剤、防錆剤等を含むしても良い。

【0068】

<<インク>>

続いて、本実施形態の記録方法に用いられるインクについて説明する。本実施形態の記録方法に用いられるインクは、着色剤を含み表面に負の電荷を有する粒子と水とを含有し、これにより、インク中で粒子が静電反発により分散する。インクの色は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択され、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック等の色が挙げられる。これらの色のインクを2種以上併用したインクセットを使用して記録を行うとカラーの画像を記録することができ、少なくとも3色のインクを併用したインクセットを使用して記録を行うと、フルカラーの画像を記録することができる。

【0069】

このインクは、いわゆるピエゾ型の記録装置(特開平2-51734号公報参照)や、いわゆるサーマル型の記録装置(特開昭61-59911号公報参照)、いわゆる静電型の記録装置(特開平6-71882号公報参照)等の記録装置を用いたインクジェット記録方法に好適に用いられる。また、このインクは、例えば、記録時又は記録前後に記録媒体及びインクを所定の温度に加熱し、記録物の定着を促進する機能を有する記録装置でも好適に用いられる。また、このインクは、記録時又は記録の前後に記録媒体及びインクを例えば50~200に加熱して定着を促進する記録装置にも使用される。

【0070】

本実施形態のインクの物性としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択され、例

えば、粘度、表面張力等が以下の範囲であることが好ましい。まず、インクの25℃での粘度は5 mPa・s以上20 mPa・s以下であることが好ましい。インクの粘度を5 mPa・s以上にすることによって、記録される画像の濃度や品質を向上させる効果が得られる。一方、インクの粘度を20 mPa・s以下にすることで、良好な吐出安定性が得られる。ここで、粘度は、粘度計（例えば、RE-550L、東機産業株式会社製）を使用して25℃で測定することができる。インクの表面張力としては、25℃で20 mN/m以上35 mN/m以下であることが好ましく、20 mN/m以上30 mN/m以下であることがより好ましい。インクの表面張力が20 mN/m以上35 mN/m以下である場合には、インクの浸透性が高められて普通紙に記録した場合にも乾燥性が良好となり、カラーブリードが低減される。また記録媒体の液体組成物の付着部に濡れ易くなり、記録物の彩度が高くなり白ポチも改良される。表面張力が、35 mN/mを超えると、記録媒体上のインクのレベリング（記録媒体表面に均一にインクを濡らし広げることを意味する）が起こり難く、乾燥時間の長時間化を招くことがある。次にインクに含まれる各成分について説明する。

【0071】

<着色剤>

上記のインクは水分散性着色剤として、耐候性の面から主として顔料が用いられるが、色調を調整するために、耐候性を劣化させない範囲内で染料を併用しても構わない。この顔料としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択され、例えば、黒色用、或いはカラー用の無機顔料や有機顔料等が用いられる。これらの顔料は、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。水分散性着色剤のインクにおける含有量は、固形分で2質量%以上15質量%以下であることが好ましく、3質量%以上12質量%以下であることがより好ましい。含有量が2質量%未満であると、記録物の彩度や濃度が低くなることがあり、15質量%を超えると、インクの粘度が高くなって吐出安定性が低下することがあり好ましくない。ここで、インクの固形分含有量は、例えば、インク中から水分散性着色剤と水分散性樹脂分のみを分離する方法により測定される。また、水分散性着色剤として顔料を用いる場合には、熱質量分析により質量減少率を評価することで着色剤と水分散性樹脂との比率が測定される。また、水分散性着色剤の分子構造が明らかな場合には、顔料や染料ではNMR（Nuclear Magnetic Resonance）を用いて着色剤の固形分量を定量することが可能であり、重金属原子、分子骨格に含まれる無機顔料、含金有機顔料、含金染料では蛍光X線分析を用いることで着色剤の固形分量を定量することが可能である。

【0072】

上記の無機顔料としては、酸化チタン、酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、バリウムイエロー、カドミウムレッド、及びクロムイエローや、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法等の公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。

【0073】

上記の有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等を含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、インジゴ顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料等）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレート等）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック等が使用される。これらの顔料のうち、特に、水と親和性の良いものが好ましく用いられる。

【0074】

より好ましく用いられる顔料の具体例としては、黒色用としては、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック（C・I・ピグメントブラック7）類、または銅、鉄（C・I・ピグメントブラック11）、酸化チタン等の金属類、アニリンブラック（C・I・ピグメントブラック1）等の有機顔

10

20

30

40

50

料が挙げられる。また、カラー用としては、C.I.ピグメントイエロー1、3、12、13、14、17、24、34、35、37、42(黄色酸化鉄)、53、55、74、81、83、95、97、98、100、101、104、408、109、110、117、120、128、138、150、151、153、183、C.I.ピグメントオレンジ5、13、16、17、36、43、51、C.I.ピグメントレッド1、2、3、5、17、22、23、31、38、48:2、48:2(パーマネントレッド2B(Ca))、48:3、48:4、49:1、52:2、53:1、57:1(ブリリアントカーミン6B)、60:1、63:1、63:2、64:1、81、83、88、101(べんがら)、104、105、106、108(カドミウムレッド)、112、114、122(キナクリドンマゼンタ)、123、146、149、166、168、170、172、177、178、179、185、190、193、209、219、C.I.ピグメントバイオレット1(ローダミンレーキ)、3、5:1、16、19、23、38、C.I.ピグメントブルー1、2、15、15:1、15:2、15:3(フタロシアニンブルー)、16、17:1、56、60、63、C.I.ピグメントグリーン1、4、7、8、10、17、18、36等が挙げられる。

【0075】

本実施形態では、着色材は負の電荷を有する粒子として水中に分散される。この場合、上記の顔料を水に分散させる形態としては、好ましくは以下の第1乃至第3の形態が挙げられる。第1の形態では、ポリマー微粒子に水不溶乃至水難溶性の色材を含有させてなる分散質(樹脂により被覆された顔料ともいう)を分散媒である水に分散させてポリマーエマルジョン(色材を含有させたポリマー微粒子の水分散物)とする(尚、この場合、分散質の一部に固体を含むが、本実施形態ではエマルジョンと言うこととする)。第2の形態では、表面に少なくとも1種の親水基を有し、分散剤の不存在下で水分散性を示す顔料(自己分散性顔料ともいう)を水に分散させる。第3の形態では、顔料をアニオン系分散剤又はノニオン系分散剤で水に分散させる。

【0076】

第1の形態で用いられるポリマーエマルジョンとしては、ポリマー微粒子中に顔料を封入したもの、又はポリマー微粒子の表面に顔料を吸着させたものが挙げられる。この場合、全ての顔料が封入又は吸着されている必要はなく、本実施形態の効果が損なわれない範囲で顔料がエマルジョン中に分散にしているもよい。ポリマーエマルジョンを形成するポリマー(ポリマー微粒子におけるポリマー)としてはアニオン性のビニル系ポリマー、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が挙げられるが、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、特開2000-53897号公報、特開2001-139849号公報等に開示されているポリマーを使用することができる。

【0077】

第2の形態の自己分散性顔料は、顔料の表面に少なくとも1種の親水基を直接もしくは他の原子団を介して結合させて表面の改質がなされたものである。この表面の改質には、顔料の表面に、所定のアニオン性の官能基(スルホン基やカルボキシル基等の官能基)を化学的に結合させるか、あるいは、次亜ハロゲン酸又はその塩の少なくともいずれかを用いて湿式酸化処理する等の方法が用いられる。これらの中でも、顔料の表面にカルボキシル基が結合され、水中に分散されている形態が特に好ましい。顔料の表面にカルボキシル基を結合させると、顔料の分散安定性が向上するばかりではなく、高い品質の画像が得られ、記録後の記録媒体の耐水性がより向上する。また、この第2形態の自己分散性顔料を含有するインクは乾燥後の再分散性に優れるため、長期間記録を休止し、記録装置のノズルに充填されたインクの水分が蒸発した場合も目詰まりを起こさず、簡単なクリーニング動作で容易に良好な記録が行える。このような特性を得るために、自己分散性顔料の体積平均粒径(D_{50})は、インク中において0.01~0.16 μm が好ましい。ここで、 D_{50} は、メジアン径とも言い、粒子をある粒径から2つに分けたとき、大きい側と小さい側が等量となる径(例えば、体積平均粒径)を意味する。尚、本実施形態では、第2の

形態の自己分散性顔料を用いる場合、インクは記録媒体上での色材の定着性（耐擦過性）の向上、発色性の向上のため後に説明する水分散性樹脂を含有することが好ましい。

【0078】

自己分散性顔料が、自己分散性カーボンブラックである場合、カーボンブラックに結合されるアニオン性の官能基としては、例えば、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-PO_3HM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-SO_2NH_2$ 、 $-SO_2NHCOR$ （ただし、Mは、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わす。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。これらの中でも、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ が好ましい。また、上記の官能基における「M」がアルカリ金属である場合、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、等が用いられる。「M」が有機アンモニウムである場合、例えば、モノ乃至トリメチルアンモニウム、モノ乃至トリエチルアンモニウム、モノ乃至トリメタノールアンモニウムが用いられる。官能基は、他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合されていてもよい。他の原子団としては、例えば、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が挙げられる。原子団を介してカーボンブラックの表面に結合される官能基の具体例としては、例えば、 $-C_2H_4COOM$ （ただし、Mは、アルカリ金属、又は第4級アンモニウムを表わす）、 $-PhSO_3M$ （ただし、Phはフェニル基を表わす。Mは、アルカリ金属、又は第4級アンモニウムを表わす）等が挙げられる。

10

【0079】

自己分散性顔料がカラーの顔料である場合、アニオン性の官能基を有するカラー顔料を得るために、例えば、カラー顔料を次亜塩素酸ソーダで酸化処理する方法、スルホン化による方法、ジアゾニウム塩を反応させる方法により上記のアニオン性官能基（例えば、 $-COONa$ ）を導入することができる。

20

【0080】

第3の形態では、上記の顔料がアニオン系分散剤又はノニオン系分散剤によって分散される。このアニオン系分散剤の例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩（ NH_4 、 Na 、 Ca ）、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩（ NH_4 、 Na 、 Ca ）、ジアルキルサクシネートスルホン酸 Na 塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物 Na 塩、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩（ NH_4 、 Na ）、ラウリル酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート塩、オレイン酸塩などが挙げられる。また、これらの中でも特に好適なアニオン系分散剤の具体例としては、ジオクチルスルホコハク酸 Na 塩及びポリオキシエチレンスチレンフェニルエーテルスルホン酸 NH_4 塩が挙げられる。

30

【0081】

上記のノニオン系分散剤としては、HLB値10～20のノニオン系分散剤が好ましく、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル、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、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アルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、アセチレングリコール等が挙げられる。また、これらの中でも特に好適なノニオン系分散剤の具体例としては、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- -ナフチルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンスチレンフェニルエーテルが挙げられる。尚、ノニオン系分散剤を用いた場合にも、負に帯電している樹脂エマルジョンと併用することにより、インクを系全体として負に帯電させることができる。

40

【0082】

第3の形態では顔料分散体は、水系媒体中に上記の顔料分散剤を溶解させ、次に上記の有機顔料または無機顔料を加えて十分に湿潤させた後、ホモジナイザーによる高速攪拌、ビーズミルやボールミルのようなボールを用いた分散機、ロールミルのような剪断力を用

50

いた混練分散機、超音波分散機等を用いる方法によって作成される。ただし、このような混練分散工程の後には粗大粒子が含まれていることが多く、記録装置のノズルや供給経路の目詰まりの原因となるため、フィルターや遠心分離器を用いて粒径 $1 \mu\text{m}$ 以上の粒子を除去する必要がある。

【0083】

本実施形態では、上記の顔料に対して1質量%から100質量%の範囲で分散剤を使用することが好ましく、10質量%から50質量%の範囲がより好ましい。分散剤の量が少ないと顔料を十分に微細化することができず、分散剤の量が多すぎると顔料に吸着されない分散剤の過剰成分がインクの物性に影響を与え、記録される画像の滲みや、耐水性、耐擦性の劣化を招く場合がある。尚、本実施形態では、第3の形態の自己分散性顔料を用いる場合、インクは記録媒体上での色材の定着性（耐擦過性）の向上、発色性の向上のため後に説明する水分散性樹脂を含有することが好ましい。

10

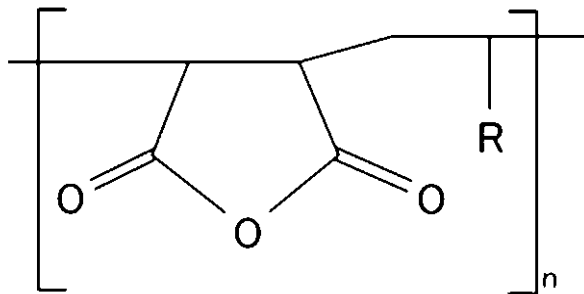
【0084】

更に、この顔料分散体を安定化するために、平均分子量30000以下の水溶性高分子化合物を併用することができる。この水溶性高分子化合物としては、一般的に分子量30000以下の水溶性スチレン-アクリル樹脂、水溶性アクリル樹脂、水溶性ポリウレタン、水溶性ポリエステル、水溶性スチレン-マレイン酸共重合体、水溶性 - オレフィン-マレイン酸共重合体が好ましい。これらの中でも、水溶性ポリウレタン、水溶性ポリエステル及び(5)式で示される水溶性 - オレフィン-マレイン酸共重合体が特に好ましい。

20

【0085】

【化17】



(5)

30

但し、(5)式中、Rは炭素数6~22のアルキル基を示し、nは約30~100を示す。

【0086】

(5)式の水溶性 - オレフィン-マレイン酸共重合体の酸価は100~400(mg KOH/g)が好ましい。この酸価が、100未満であると溶解性が劣ることがある。一方、酸価が400を超えると、顔料分散体の粘度が高くなり吐出を悪化させ易くなったり、顔料分散体の分散安定性が低下し易くなったりする恐れがある。また、(5)式の水溶性 - オレフィン-マレイン酸共重合体の重量平均分子量は、5000~20000が好ましい。この重量平均分子量が5000未満であると顔料分散体の分散安定性が低下する

40

【0087】

水溶性高分子化合物の含有量としては、上記の顔料に対して1~100重量%（固形分換算）、更には5~50重量%が好ましい。水溶性高分子化合物の含有量が1重量%未満であると、分散安定性を向上させる効果が不足する場合がある。一方、含有量が100重量%を超えるとインク粘度が高くなり吐出安定性が低下したり、添加量を増やしても効果に差がなかったりする場合がある。

【0088】

本実施形態の上記の顔料の体積平均粒径(D_{50})はインク中において150nm以下

50

が好ましく、より好ましくは100nm以下である。体積平均粒径(D_{50})が150nmを超えると急激に吐出安定性が低下し、ノズル詰まりやインクの曲がりが発生し易くなる。一方、体積平均粒径(D_{50})が100nm以下であれば、吐出安定性が向上しさらに画像の彩度も向上する。インク中の顔料の含有量は、1~15重量%程度が好ましく、より好ましくは2~12重量%程度である。また、アニオン性のポリマー微粒子を顔料に被覆させた第1の形態のポリマーエマルジョン、第2の形態の自己分散性顔料、及び第3の形態の水分散性着色剤を混合し併用することもできる。

【0089】

<水溶性有機溶剤>

インクに用いられる水溶性有機溶剤としては、上記の液体組成物に用いられる水溶性有機溶剤が好適に用いられる。このインクにおける水分散性着色剤と水溶性有機溶剤との質量比は、ヘッドからのインク吐出安定性に影響を与える。例えば、水分散性着色剤の固形分が高いのに水溶性有機溶剤の配合量が少ないとノズルのインクメニスカス付近の水分蒸発が進み吐出不良をもたらすことがある。水溶性有機溶剤のインク中における含有量は、20質量%以上50質量%以下が好ましく、20質量%以上45質量%以下がより好ましい。含有量が20質量%未満であると、吐出安定性が低下したり記録装置の維持装置で廃インクが固着したりする可能性がある。また、50質量%を超えると、紙面上での乾燥性が低下したり更に記録物の品質が低下したりすることがある。

10

【0090】

<界面活性剤>

インクに用いられる界面活性剤としては、本実施形態の液体組成物に用いられる界面活性剤が好適に用いられる。この中でも、水分散性着色剤の種類や水溶性有機溶剤との組み合わせによって分散安定性が損なわれず、表面張力が低く、浸透性、レベリング性の高いものを選択することが好ましい。具体的には、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素系界面活性剤から選択される少なくとも1種が好適に用いられる。これらの中でも、シリコン系界面活性剤及びフッ素系界面活性剤が特に好適に用いられる。これら界面活性剤は、1種を単独、又は2種以上を混合して用いることができる。界面活性剤のインクにおける含有量は、0.01質量%以上3.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上2質量%以下であることがより好ましい。この含有量が0.01質量%未満であると、界面活性剤を添加したときに得られる効果が充分で無くなることもあり、3.0質量%を超えると、記録媒体への浸透性が必要以上に高くなり、記録された画像の濃度が低下したり裏抜け(記録媒体に付着したインクが浸透して記録面の裏面から判別できるようになることをいう)が発生したりすることがある。

20

30

【0091】

<浸透剤>

インクに用いられる浸透剤としては、本実施形態の液体組成物に用いられる浸透剤が好適に用いられる。浸透剤のインクにおける含有量は、0.1質量%以上4.0質量%以下であることが好ましい。含有量が0.1質量%未満であると、乾燥性が低下して記録された画像に滲みが発生する可能性がある。また、含有量が4.0質量%を超えると、着色剤の分散安定性が損なわれ、記録装置のノズルが目詰まりしやすくなったり、記録媒体への浸透性が必要以上に高くなり、記録物の濃度が低下したり裏抜けが発生したりすることがある。

40

【0092】

<水分散性樹脂>

上記の水分散性樹脂は、記録物のインクの付着した表面で造膜することにより、記録された画像の撥水性や耐水性、耐候性を高めたり、濃度や彩度を高めたりするために用いられる。この水分散性樹脂は、ホモポリマー、コポリマーからなる複合系樹脂のいずれを用いてもよく、単相構造型及びコアシェル型、パワーフィード型エマルジョンのいずれを用いても良い。また、水分散性樹脂としては、樹脂自身が親水基を持ち自己分散性を持つも

50

の、樹脂自身は分散性を持たず界面活性剤や親水基をもつ樹脂によって分散性を付与したもののいずれも使用できる。この水分散性樹脂としては、例えば、縮合系合成樹脂、付加系合成樹脂、天然高分子化合物等が挙げられる。

【 0 0 9 3 】

この縮合系合成樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリ(メタ)アクリル樹脂、アクリル-シリコーン樹脂、フッ素系樹脂等が挙げられる。上記の付加系合成樹脂としては、例えば、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルエステル系樹脂、ポリアクリル酸系樹脂、不飽和カルボン酸系樹脂等が挙げられる。上記の天然高分子化合物としては、例えば、セルロース類、ロジン類、天然ゴム等が挙げられる。これらの中でも、特にポリウレタン樹脂微粒子、アクリル-シリコーン樹脂微粒子及びフッ素系樹脂微粒子が好ましい。また、水分散性樹脂を2種類以上併用しても良い。

10

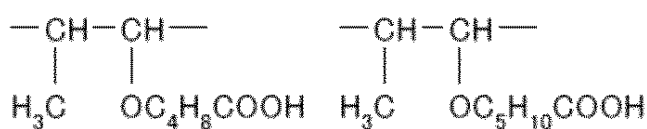
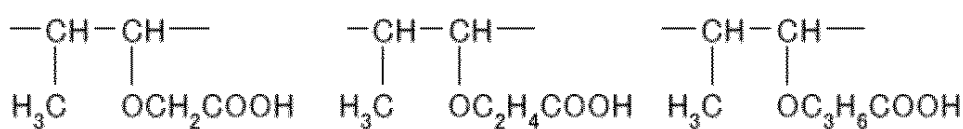
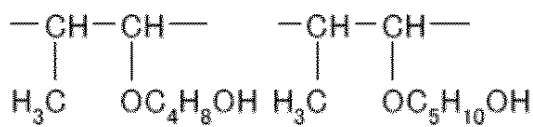
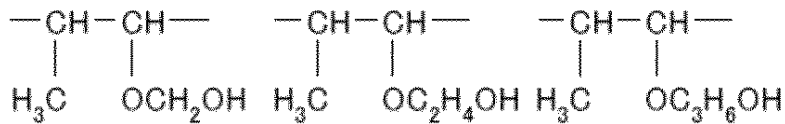
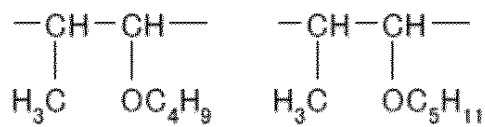
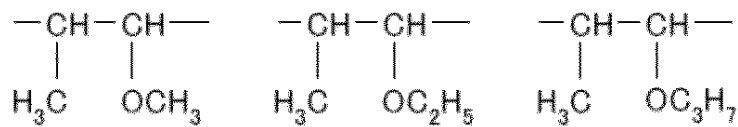
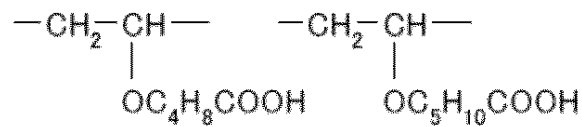
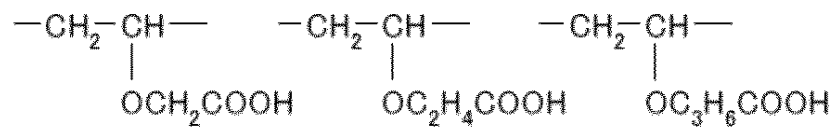
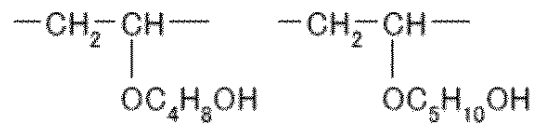
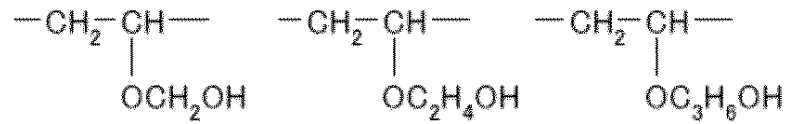
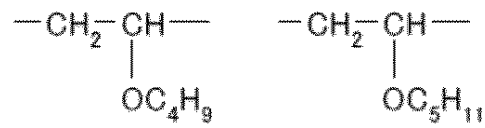
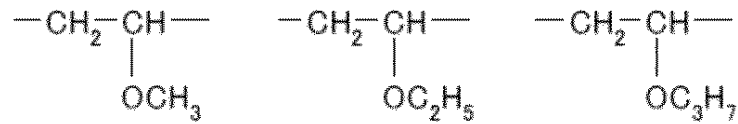
【 0 0 9 4 】

ここで、フッ素系樹脂としては、フルオロオレフィン単位を有するフッ素系樹脂微粒子が好ましく、これらの中でも、フルオロオレフィン単位及びビニルエーテル単位から構成されるフッ素含有ビニルエーテル系樹脂微粒子が特に好ましい。フルオロオレフィン単位としては、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が、例えば -CF₂CF₂-、-CF₂CF(CF₃)-、-CF₂CFCl- 等が挙げられる。ビニルエーテル単位としては、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が、例えば、下記構造式で表わされる化合物等が挙げられる。

20

【 0 0 9 5 】

【化 1 8】



【 0 0 9 6 】

10

20

30

40

50

上記のフルオロオレフィン単位及びビニルエーテル単位から構成されるフッ素含有ビニルエーテル系樹脂微粒子としては、フルオロオレフィン単位とビニルエーテル単位とが交互に共重合してなる交互共重合体が好ましい。このようなフッ素系樹脂微粒子としては、適宜合成されたものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。ここで、市販品としては、例えば、大日本インキ化学工業株式会社製のフルオネート FEM - 500、FEM - 600、ディックガード F - 52S、F - 90、F - 90M、F - 90N、アクアフラン TE - 5A；旭硝子株式会社製のルミフロン FE4300、FE4500、FE4400、アサヒガード AG - 7105、AG - 950、AG - 7600、AG - 7000、AG - 1100 等が挙げられる。

【0097】

水分散性樹脂は、ホモポリマーとして使用されても、コポリマーとして複合系樹脂として使用されても良い。また水分散性樹脂は、単相構造型及びコアシェル型、パワーフィード型エマルジョンのいずれのものも使用できる。

【0098】

この水分散性樹脂としては、樹脂自身が親水基を持ち自己分散性を持つもの、樹脂自身は分散性を持たず界面活性剤や親水基を持つ樹脂によって分散性を付与されたものが使用される。これらの中でも、ポリエステル樹脂やポリウレタン樹脂のアイオノマーや不飽和単量体の乳化及び懸濁重合によって得られた樹脂粒子のエマルジョンが好適に用いられる。ここで、不飽和単量体の乳化重合を行う場合には、不飽和単量体、重合開始剤、界面活性剤、連鎖移動剤、キレート剤、及び pH 調整剤等を添加した水を反応させて樹脂エマルジョンを得るため、水分散性樹脂の作製が容易である。また、この場合、樹脂を構成する成分を容易に変えられるため目的の性質の水分散性樹脂を作りやすい。

【0099】

上記の不飽和単量体としては、例えば、不飽和カルボン酸類、単官能又は多官能の(メタ)アクリル酸エステル単量体類、(メタ)アクリル酸アミド単量体類、芳香族ビニル単量体類、ビニルシアノ化合物単量体類、ビニル単量体類、アリル化合物単量体類、オレフィン単量体類、ジエン単量体類、不飽和炭素を持つオリゴマー類等を単独及び複数組み合わせることで用いることができる。これらの単量体の組み合わせることにより作製される水分散性樹脂の性質を容易に変えることができる。更に、重合開始剤としてオリゴマー型重合開始剤を用いて重合反応、グラフト反応を行うことで樹脂の特性を改質することもできる。

【0100】

不飽和単量体の不飽和カルボン酸類としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等が挙げられる。上記の単官能の(メタ)アクリル酸エステル単量体類としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、n-アミルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、メタクリロキシエチルトリメチルアンモニウム塩、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-アミルアクリレート、イソアミルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、グリシジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロキシエチルトリメチルアンモニウム塩等が挙げられる。

【0101】

10

20

30

40

50

上記の多官能の(メタ)アクリル酸エステル単量体類としては、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリブチレングリコールジメタクリレート、2,2'-ビス(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2,2'-ビス(4-アクリロキシプロピロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパントリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、ジトリメチロールテトラアクリレート、テトラメチロールメタントテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられる。

10

【0102】

上記の(メタ)アクリル酸アミド単量体類としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。上記の芳香族ビニル単量体類としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、4-t-ブチルスチレン、クロルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。上記のビニルシアノ化合物単量体類としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。上記のビニル単量体類としては、例えば、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、塩化ビニル、ビニルエーテル、ビニルケトン、ビニルピロリドン、ビニルスルホン酸又はその塩、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられる。上記のアリル化合物単量体類としては、例えば、アリルスルホン酸その塩、アリルアミン、アリルクロライド、ジアリルアミン、ジアリルジメチルアンモニウム塩等が挙げられる。上記のオレフィン単量体類としては、例えば、エチレン、プロピレン等が挙げられる。上記のジエン単量体類としては、例えば、ブタジエン、クロロプレン等が挙げられる。上記の不飽和炭素を持つオリゴマー類としては、例えば、メタクリロイル基を持つスチレンオリゴマー、メタクリロイル基を持つスチレン-アクリロニトリルオリゴマー、メタクリロイル基を持つメチルメタクリレートオリゴマー、メタクリロイル基を持つジメチルシロキサンオリゴマー、アクリロイル基を持つポリエステルオリゴマー等が挙げられる。

20

30

【0103】

水分散性樹脂は、強アルカリ性、強酸性下では分散破壊や加水分解等の分子鎖の断裂が引き起こされるため、インクに調整される前のpHが4~12であることが好ましく、特に水分散着色剤との混和性の点からpHが6~11であることがより好ましく、7~9であることが更に好ましい。水分散性樹脂の平均粒径(D_{50})は、分散液の粘度と関係しており、組成及び固形分の濃度が同じ場合には粒径が小さくなるほど粘度が大きくなる。従って、インクにした場合に粘度が高くなり過ぎないように水分散性樹脂の平均粒径(D_{50})は50nm以上であることが好ましい。また、粒径が数十 μm になると記録装置のヘッドのノズルの径より大きくなる。このような粒径の大きな粒子は、インク中に存在することにより吐出安定性を悪化させる。そこで、インクの吐出安定性を確保するために水分散性樹脂の平均粒径(D_{50})は200nm以下が好ましく、150nm以下がより好ましい。

40

【0104】

50

また、水分散性樹脂は、水分散性着色剤を記録媒体に定着させる働きを有するため、常温で被膜化することが好ましい。そのため、水分散性樹脂の最低造膜温度（MFT：Minimum Film forming Temperature）は30以下であることが好ましい。また、水分散性樹脂のガラス転移温度が-40より小さくなると樹脂皮膜の粘稠性が強くなり記録物にタック（ベタツキ、粘着性を意味する）が生じる場合がある。このため、水分散性樹脂のガラス転移温度が-40以上であることが好ましく、-30以上であることがより好ましい。水分散性樹脂のインクにおける含有量は、固形分で1質量%以上15質量%以下であることが好ましく、2質量%以上7質量%以下であることがより好ましい。

【0105】

<その他成分>

続いて本実施形態の記録方法に用いられるインクに添加することのできるその他成分について説明する。その他成分としては、特に制限はなく、必要に応じて適宜選択することができ、例えば、pH調整剤、防腐防黴剤、キレート試薬、防錆剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、酸素吸収剤、光安定化剤等が挙げられる。

【0106】

（pH調整剤）

pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさずにpHを7～11に調整できるものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。インクのpHが7に満たないと又は11を超えると記録装置のヘッドやインクを供給するユニットを溶かし出して、インクを変質又は漏洩して、吐出不良等の不具合が生じることがある。本実施形態で好適に用いられるpH調整剤としては、例えば、アルコールアミン類、アルカリ金属元素の水酸化物、アンモニウム水酸化物、ホスホニウム水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩等が挙げられる。

【0107】

上記のアルコールアミン類としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール等が挙げられる。上記のアルカリ金属元素の水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。上記のアンモニウム水酸化物としては、例えば、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等が挙げられる。上記のアルカリ金属の炭酸塩としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。

【0108】

（防腐防黴剤）

防腐防黴剤としては、例えば、デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンナトリウム化合物等が好適に用いられる。

【0109】

（キレート試薬）

キレート試薬としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウム等が好適に用いられる。

【0110】

（防錆剤）

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、1,2,3-ベンゾトリアゾール等が好適に用いられる。

【0111】

10

20

30

40

50

(酸化防止剤)

酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤（ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む）、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤等が好適に用いられる。

【0112】

(紫外線吸収剤)

紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ニッケル錯塩系紫外線吸収剤、等が好適に用いられる。

【0113】

<インク製法>

インクは、水分散性着色剤、水溶性有機溶剤、界面活性剤、浸透剤及び水、更に必要に応じて他の成分を水性媒体中に分散又は溶解し、更に必要に応じて攪拌混合することにより製造される。この攪拌混合は、例えば、サンドミル、ホモジナイザー、ポールミル、ペイントシェイカー、超音波分散機等により行うことができ、攪拌羽を用いた攪拌機、マグネチックスターラー、高速の分散機等で行うこともできる。

【0114】

<<記録媒体>>

本実施形態の記録方法に用いられる記録媒体としては、塗工層を持たない普通紙が好適に用いられる。特に、この記録媒体は、コピー用紙等に用いられているサイズ度が10S以上で、透気度が5S以上50S以下の普通紙であることが好ましい。

【0115】

<<記録方法>>

以下に好ましい実施の形態を挙げて、本発明の記録方法を更に詳細に説明する。本実施形態の記録方法は、記録媒体に本実施形態の液体組成物を付着させる工程と、液体組成物が付着した記録媒体にインクを付着させる工程とを有する。これらの各工程について説明する。

【0116】

<液体組成物を付着させる工程>

液体組成物を付着させる工程としては、記録媒体の表面に本実施形態の液体組成物を均一に付与して付着させる方法を用いればよく、特に制限はない。このような方法として、例えば、ブレードコート法、グラビアコート法、グラビアオフセットコート法、バーコート法、ロールコート法、ナイフコート法、エアナイフコート法、コンマコート法、Uコンマコート法、AKKUコート法、スミージングコート法、マイクログラビアコート法、リバースロールコート法、4本乃至5本ロールコート法、ディップコート法、カーテンコート法、スライドコート法、ダイコート法等が挙げられる。

【0117】

液体組成物を付着させる工程における液体組成物の記録媒体へのウエット付着量（記録媒体を乾燥させる前の液体組成物の付着量を意味する）は、 0.1 g/m^2 以上 30.0 g/m^2 以下であることが好ましく、 0.2 以上 10.0 g/m^2 以下であることがより好ましい。ウエット付着量が 0.1 g/m^2 未満であると記録物の画像の品質（濃度、彩度、カラーブリード、フェザリング）が向上しない場合があり、 30.0 g/m^2 を超えると記録物の風合いが損なわれたり、カールが発生したりすることがある。尚、液体組成物が付着した記録媒体に対し、必要に応じて乾燥工程を設けることができる。この場合、ロールヒーター、ドラムヒーターや温風により記録媒体を乾燥させることができる。

【0118】

<インクを付着させる工程>

本実施形態の記録方法におけるインクを付着させる工程は、本実施形態の液体組成物が付着した記録媒体にインクを付与して付着させることにより、この記録媒体に画像を記録する工程である。インクを付着させる方法としては、所定の装置でインクに刺激（エネルギー

10

20

30

40

50

ギー)を加えて吐出させることにより記録媒体にインクを付着させる方法が好適に用いられ、具体的には公知のあらゆるインクジェット記録方法が適用される。このようなインクジェット記録方法としては、ヘッドを走査する方式のインクジェット記録方法や、ライン化されたヘッドを用いることによりある枚葉の記録媒体に画像を記録するインクジェット記録方法が挙げられる。

【0119】

インクを付着させる工程において、インクを吐出させる手段である記録ヘッドの駆動方式には特に限定はない。この駆動方式としては、PZT(lead zirconate titanate:チタン酸ジルコン酸鉛)等を用いた圧電素子アクチュエータ、熱エネルギーを作用させる方式、静電気力を利用したアクチュエータ等を利用したオンディマンド型のヘッドを用いる方式、連続噴射型の荷電制御タイプのヘッドで記録する方式等が挙げられる。熱エネルギーを作用させる方式においては、液滴の噴射を自在に制御することが困難とされており、記録媒体種等により記録される画像の品質のばらつきが大きくなりがちであるが、液体組成物を記録媒体に付与することでこの問題は解消され、記録媒体種によらず安定した高い品質の記録物を得ることができる。尚、インクを付着させる工程は、表面が十分に乾燥されている記録媒体に対して行っても、乾燥されていない記録媒体に対して行っても効果を奏する。

【0120】

<記録装置>

本実施形態の液体組成物を記録媒体に付与し、この液体組成物の付着した記録媒体にインクを付与して画像を記録するための記録装置について、図2の具体例を用いて説明する。図2の記録装置は、インクジェット記録用ヘッドを走査して画像を記録するタイプの記録装置である。図2の記録装置において、記録媒体6は給紙ローラ7によって送り出され、付与ローラ4とカウンタローラ5によって液体組成物1が記録媒体6に均一に薄く付与される。液体組成物1は汲み上げローラ3によって汲み上げられ、膜厚制御ローラ2によって付与ローラ4に均一に付与される。液体組成物1が付与された記録媒体6はインクジェット記録ヘッド20のある記録走査部まで送られる。液体組成物を付与する動作の終了部(図2のA部)から記録走査の開始部(図2のB部)までの用紙経路の長さは記録媒体の送り方向の長さより長く設定されているので記録媒体が記録走査の開始部に到達した時点では液体組成物の付与を完了させることができる。この場合、液体組成物の付与は、インクジェット記録ヘッド20が記録のための走査を開始し、記録媒体6が間欠的に搬送される前に実施できるため、記録媒体6の搬送速度が一定の状態でも連続的に付与でき、ムラのない均一な付与が可能となる。なお図2の装置例では液体組成物を付着させる必要のある記録媒体6を下段のカセットから供給し、それ以外の記録媒体17を上段のカセットから供給するようになっているため、記録媒体の搬送経路を長く設けるのに好都合である。

【0121】

図3は本実施形態の記録装置の別の具体例である。図3の装置例も、インクジェット記録用ヘッドを走査して画像を記録するタイプの記録装置であるが、図2の装置に比べ、コンパクトな構成とした例である。記録媒体17は給紙ローラ18によって送り出され付与ローラ4とカウンタローラ5によって液体組成物1が記録媒体に均一に薄く付与される。液体組成物は汲み上げローラ3によって汲み上げられ、膜厚制御ローラ2によって付与ローラ4に均一に付与される。記録媒体17は液体組成物1を付与されながらインクジェット記録ヘッド20のある記録走査部を通過し、記録媒体への液体組成物の付与が完了するまで送られ、記録媒体への液体組成物の付与が完了した時点で再び記録媒体の先端が記録走査開始位置に至るまで戻される。付与の完了は、例えば、記録装置の液体組成物を付与する手段の出口近傍に、公知の記録媒体の検知手段(図示されず)を設けることにより検出される。この検知手段は必ずしも必要が無く、あらかじめ記録媒体の長さの情報をコントローラにインプットし、モータの回転数を制御することにより、記録媒体の搬送ローラの外周の送り量を記録媒体の長さに対応させるようなシステム構成としてもよい。

【0122】

両面に記録を行う場合、液体組成物1が付与された記録媒体17は、液体組成物が乾燥して固化する前に、再び記録走査位置に搬送されてくるが、この際には、インクジェット記録ヘッド20の走査とタイミングを合わせて、間欠的に搬送される。記録媒体を戻すとき送られてきた経路と同じ経路を戻すと記録媒体の後端が液体組成物付与装置に逆進入することになり塗らムラや汚れ、記録媒体のジャム等の不具合が起こるが、記録媒体を戻すときは記録媒体ガイド31で方向を切り替える。即ち、記録媒体17に液体組成物1を付与した後、記録媒体を逆送する時には、記録媒体ガイド31を図の点線の位置に、ソレノイドやモータ等の公知の手段で移動せしめる。これにより、記録媒体17は、記録媒体戻しガイド34の位置に搬送されるので、記録媒体を汚したり、ジャムが発生したりすることを防止できる。

10

【0123】

液体組成物を付着させる工程は連続的に、10mm/s以上1000mm/s以下の一定の線速度で行うことが好ましい。このために、この装置の例では、枚葉の記録媒体を用い、ある枚葉の記録媒体についてみると、記録媒体に液体組成物を付与する処理をその枚葉について終了した後に、インクを付着させて画像を終了する処理を始める。このような装置においては、液体組成物を付与する速度と画像を記録する速度とが殆どの場合に一致しないので、その枚葉の記録開始部と記録終了部とでは、液体組成物が付与されてから画像が記録されるまでの時間に差があることになる。この差が大きくなった場合にも、水よりも沸点が高く蒸発速度の小さい水溶性有機溶剤を含み、プリンタを使用している環境での空気中の水分と平衡する量に近い水分比率に調整されている液体組成物においては、水分の蒸発が著しく抑制されるため、枚葉の記録媒体の、記録開始部と記録終了部で生じる画像の品質の差を、少なくとも目視で観察できる水準以下にすることができる。

20

【0124】

この記録装置の記録媒体の搬送工程から明らかなように、液体組成物を付与した後、画像を記録するために、液体組成物の付与された記録媒体をローラ、コロ、ガイド等の記録媒体に接触する手段で記録媒体を搬送することが必要になる場合が多い。このような場合に、記録媒体に付着した液体組成物が記録媒体の搬送部材に転写してしまうと、搬送機能に障害が発生したり、汚れが蓄積して、画像の品質が低下したりする問題を生じる。この場合、記録装置のガイドを波板にしたり、コロを拍車状にしたり、ローラの表面を撥水性の材料にしたりするという手段を講じ、問題の発生を軽減される。

30

【0125】

図2、図3のような記録装置の動作を制御するため、パーソナルコンピュータ等のホストマシンからのプリント指令を受けると、記録装置はヘッドクリーニング作業と液体組成物塗布作業とを同時にスタートし、すべての準備が完了した時点で記録動作を開始する。この場合、画像データの転送は1走査分であっても、複数走査分であっても、又は1ページ分であってもかまわない。このヘッドクリーニングや噴射チェックの動作は必ずしも必要ではない。また、ヘッドクリーニング、噴射チェックの動作と画像データの処理、画像データの転送をシーケンシャルに行う必要はなく、液体組成物の塗布、ヘッドクリーニング、噴射チェックの動作と画像データの処理、及び画像データの転送とを同時にスタートさせる等パラレルに処理することが可能である。このように、パラレルに処理することにより、液体組成物塗布作業を行う場合にも、記録装置のスループットを殆ど落とさずに画像を記録することが可能である。

40

【0126】

<<実施形態の補足>>

上記実施形態における記録方法では、所定の液体組成物が付着した記録媒体に所定のインクを付着させて画像を記録した。即ち、上記の液体組成物を記録用の前処理液として用いたが、これに限るものではない。この場合、上記の液体組成物を記録用の後処理液として用い、所定のインクが付着した記録媒体に上記の液体組成物を付着させて画像を記録しても、上記の液体組成物を記録用の処理液として用い、所定のインクと上記の液体組成物とを同時に記録媒体に付着させて画像を記録しても良い。

50

【実施例】

【0127】

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

【0128】

<<インクの作製>>

<樹脂被覆顔料分散体の作製>

(樹脂被覆ポリマーの製造)

反応容器内に、メチルエチルケトン20質量部、重合連鎖移動剤(2-メルカプトエタノール)0.03質量部、及び表1に示す各単量体(質量部表示)のそれぞれ10質量%ずつを入れて混合し、窒素ガス置換を十分に行い、混合溶液を得た。一方、滴下ロート中に、表1に示す各単量体(質量部表示)のうちの残りの90質量%ずつを仕込み、次いで重合連鎖移動剤(2-メルカプトエタノール)0.27質量部、メチルエチルケトン60質量部及び2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1.2質量部を入れて混合し、十分に窒素ガス置換を行い、混合溶液を得た。

【0129】

窒素雰囲気下、反応容器内の混合溶液を攪拌しながら75℃まで昇温し、滴下ロート中の混合溶液を3時間かけて徐々に反応容器内に滴下した。滴下終了後、その混合溶液の液温を75℃で2時間維持した後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.3質量部をメチルエチルケトン5質量部に溶解した溶液を混合溶液に加え、更に75℃で2時間、85℃で2時間熟成させ、樹脂被覆ポリマー1乃至4の溶液を得た。

【0130】

得られたポリマー溶液の一部を、減圧下、105℃で2時間乾燥させ、溶媒を除去することによって単離した。標準物質としてポリスチレン、溶媒として60mmol/Lのリン酸及び50mmol/Lのリチウムプロマイド含有ジメチルホルムアミドを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより重量平均分子量を測定した。

【0131】

【表1】

	モノマー	樹脂被覆ポリマー			
		1	2	3	4
(A)	エトキシホリエチレングリコールモノメタクリレート	10			
	オクトキシホリエチレングリコールモノメタクリレート		10		
	オクトキシホリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールモノメタクリレート			10	
	ラウロキシホリエチレングリコールモノメタクリレート				10
(B)	メタクリル酸	12	12	14	14
(C)	メタクリル酸2-エチルヘキシル	22	22	20	20
	スチレンモノマー	46	46	46	46
	スチレンマクロマー	10	10	10	10
重量平均分子量		32000	41000	40000	30000
中和度		90	90	90	90

尚、表1に示す各化合物の詳細は、以下のとおりである。

*オクトキシホリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールモノメタクリレート：オキエチレン基とオキエチレンプロピレン基とがランダム付加したモノマー(ポリエチレングリコールの平均付加モル数が4、ポリプロピレングリコールの平均付加モル数が2)

- *メタクリル酸：三菱瓦斯化学（株）製、商品名：GE-110(MAA)
- *メタクリル酸2-エチルヘキシル：三菱レイヨン（株）製、商品名：アクリエステルEH
- *スチレンモノマー：新日鉄化学（株）製、商品名：スチレンモノマー
- *スチレンマクロマー：東亜合成（株）製、商品名：AS-6S（スチレンマクロマー）、数平均分子量6000

【0132】

（樹脂被覆顔料分散体の作製）

上記の作製例で得られた樹脂被覆ポリマーをメチルエチルケトンで50%に調整した溶液77部にメチルエチルケトン90部、及び中和剤（5N水酸化ナトリウム水溶液）を所定量加えてメタクリル酸を中和（中和度90%）した後、イオン交換水370部、更に着色剤として表2記載の顔料を90部加え、ディスパー混合し、更に分散機（マイクロフルイダイザーM-140K、150MPa）で20パス処理した。なお、カーボンブラックNipex150を用いたものは、分散機のパス処理を5パスにした。

【0133】

得られた水分散体に、イオン交換水100部を加え、攪拌した後、減圧下、60℃でメチルエチルケトンを除去し、更に一部の水を除去した後、5μmのフィルター〔アセチルセルロース膜、外径：2.5cm、富士写真フイルム株式会社製〕を取り付けた容量25mLの針なしシリンジ〔テルモ株式会社製〕で濾過し、粗大粒子を除去し、作製例B-1乃至B-4の水分散体を得た（固形分として25%）。

【0134】

【表2】

作製例	樹脂被覆ポリマー	顔料
B-1	1	カーボンブラック Nipex150 (デグサ社製)
B-2	2	C.I.ピグメントイエロー-74 (大日精化工業株式会社製)
B-3	3	C.I.ピグメントレッド-122 (大日精化工業株式会社製)
B-4	4	C.I.ピグメントブルー-15:3 (大日精化工業株式会社製)

【0135】

<顔料界面活性剤分散体の作製>

作製例C-1：ブラック顔料界面活性剤分散体の作製

- ・カーボンブラック（Nipex150、デグサ社製）・・・15.0質量部
- ・ポリオキシエチレンスチレンフェニルエーテルスルホン酸アンモニウム（アニオン系界面活性剤、第一工業製薬株式会社製、ハイテノールNF-17）・・・6.0質量部
- ・イオン交換水・・・79.0質量部

まず、上記の界面活性剤をイオン交換水に溶解し、上記のカーボンブラックを混合して十分に湿潤したところで、マイクロフルイダイザーM-140K、150MPa（みづほ工業社製）でパス処理を5パス行い、一次顔料分散体を得た。次に、一次顔料分散体に水溶性高分子化合物水溶液として、水溶性ポリウレタン樹脂（タケラックW-5661、三井化学株式会社製、有効成分35.2質量%、酸価40mg KOH/g、分子量18,000）を2.13質量部添加し、十分に攪拌してブラック顔料界面活性剤分散体を得た。得られたブラック顔料界面活性剤分散体における顔料分散体の平均粒子径（ D_{50} ）を粒度分布測定装置（日機装株式会社製、ナトラックUPA-EX150）を用いて測定したところ132nmであった。

【0136】

作製例C-2：イエロー顔料界面活性剤分散体の作製

- ・モノアゾイエロー顔料（C.I.ピグメントイエロー-74、大日精化工業株式会社製）・・・20.0質量部
- ・ポリオキシエチレン-ナフチルエーテル（ノニオン系界面活性剤、竹本油脂株式会社製、RT-100、HLB値=18.5）・・・7.0質量部

・イオン交換水・・・73.0質量部

まず、上記の界面活性剤をイオン交換水に溶解し、上記の顔料を混合して十分に湿潤したところで、湿式分散機（ダイノームルKDL A型、WAB社製）に直径0.5mmのジルコニアビーズを充填し、2,000rpmで2時間分散を行い、一次顔料分散体を得た。次に、一次顔料分散体に水溶性高分子化合物水溶液として、水溶性ポリウレタン樹脂（タケラックW-5661、三井化学株式会社製、有効成分35.2質量%、酸価40mg KOH/g、分子量18,000）を2.84質量部添加し、十分に攪拌してイエロー顔料界面活性剤分散体を得た。得られたイエロー顔料界面活性剤分散体における顔料分散体の平均粒子径（D50）を粒度分布測定装置（日機装株式会社製、ナノトラックUPA-EX150）を用いて測定したところ76nmであった。

10

【0137】

作製例C-3：マゼンタ顔料界面活性剤分散体の作製

・キナクリドン顔料（C.I.ピグメントレッド122、大日精化工業株式会社製）

・・・20.0質量部

・ポリオキシエチレン-ナフチルエーテル（ノニオン系界面活性剤、竹本油脂株式会社製、RT-100、HLB値=18.5）・・・7.0質量部

・イオン交換水・・・73.0質量部

まず、上記界面活性剤をイオン交換水に溶解し、上記顔料を混合して十分に湿潤したところで、湿式分散機（ダイノームルKDL A型、WAB社製）に直径0.5mmのジルコニアビーズを充填し、2,000rpmで2時間分散を行い、一次顔料分散体を得た。次に、一次顔料分散体に水溶性高分子化合物水溶液として、水溶性ポリウレタン樹脂（タケラックW-5661、三井化学株式会社製、有効成分35.2質量%、酸価40mg KOH/g、分子量18,000）を2.84質量部添加し、十分に攪拌してマゼンタ顔料界面活性剤分散体を得た。得られたマゼンタ顔料界面活性剤分散体における顔料分散体の平均粒子径（D50）を粒度分布測定装置（日機装株式会社製、ナノトラックUPA-EX150）を用いて測定したところ86nmであった。

20

【0138】

作製例C-4：シアン顔料界面活性剤分散体の作製

・フタロシアニン顔料（C.I.ピグメントブルー15:3、大日精化工業株式会社製

・・・20.0質量部

・ポリオキシエチレン-ナフチルエーテル（ノニオン系界面活性剤、竹本油脂株式会社製、RT-100、HLB値=18.5）・・・7.0質量部

・イオン交換水・・・73.0質量部

まず、上記界面活性剤をイオン交換水に溶解し、上記顔料を混合して十分に湿潤したところで、湿式分散機（ダイノームルKDL A型、WAB社製）に直径0.5mmジルコニアビーズを充填し、2,000rpmで2時間分散を行い、一次顔料分散体を得た。次に、一次顔料分散体に水溶性高分子化合物水溶液として、水溶性ポリウレタン樹脂（タケラックW-5661、三井化学株式会社製、有効成分35.2質量%、酸価40mg KOH/g、分子量18,000）を2.84質量部添加し、十分に攪拌してシアン顔料界面活性剤分散体を得た。得られたシアン顔料界面活性剤分散体における顔料分散体の平均粒子径（D50）を粒度分布測定装置（日機装株式会社製、ナノトラックUPA-EX150）を用いて測定したところ106nmであった。

30

40

【0139】

<インクの調整>

各インクジェット用インクの作製は、以下の手順で行った。まず、表3-1、3-2に示される水溶性有機溶剤、浸透剤、界面活性剤、防カビ剤、及び水を混合し、1時間攪拌を行い均一に混合する。また、混合液によっては水分散性樹脂を添加して1時間攪拌し、顔料分散体、抑泡剤、pH調整剤を添加し1時間攪拌する。この分散液を平均孔径5.0μmのポリビニリデンフロライドメンブランフィルターにて加圧濾過し、粗大粒子やごみを除去して、インク（K1, ..., K4, Y1, ..., Y4, M1, ..., M4, C1, ..., C

50

4) を作製した。

【 0 1 4 0 】

【 表 3 - 1 】

成分(質量%)		インク							
		K1	Y1	M1	C1	K2	Y2	M2	C2
顔料分散体	作製例B-1	45.71							
	作製例B-2		28.57						
	作製例B-3			45.71					
	作製例B-4				28.57				
	作製例C-1					53.33			
	作製例C-2						25.00		
	作製例C-3							40.00	
	作製例C-4								25.00
水分散性樹脂	アクリル-シリコン樹脂エマルジョン					2.50	3.75	2.50	3.75
水溶性有機溶剤	1,3-ブタンジオール		13.00	18.00	19.00		26.00	22.00	25.00
	3-メチル-1,3-ブタンジオール	16.00				15.00			
	グリセリン	16.00	26.00	18.00	19.00	15.00	13.00	11.00	12.50
浸透剤	2-エチル-1,3-ヘキサジオール	2.00	2.00	2.00	2.00				
	2,2,4-トリメチル-1,3-ヘンタンジオール					2.00	2.00	2.00	2.00
抑泡剤	2,4,7,9-テトラメチルデカン-4,7-ジオール	0.40				0.25	0.25	0.25	0.25
	2,5,8,11-テトラメチルデカン-5,8-ジオール		0.40	0.40	0.40				
	KM-72F								
フッ素系界面活性剤	(F-1)-e)式の化合物	0.10	0.10	0.10	0.10				
	(F-2)式の化合物					0.05	0.05	0.05	0.05
	(F-3-1)式の化合物								
	(F-4-1)式の化合物								
防カビ剤	Proxel GXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
pH調整剤	2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール	0.30	0.40	0.40	0.40	0.60	0.30	0.30	0.30
	純水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	合計(質量%)	100	100	100	100	100	100	100	100

【 0 1 4 1 】

10

20

30

【表 3 - 2】

成分(質量%)		インク							
		K3	Y3	M3	C3	K4	Y4	M4	C4
顔料分散体	作製例B-1					22.86			
	作製例B-2						5.71		
	作製例B-3							9.14	
	作製例B-4								5.71
	作製例C-1					26.67			
	作製例C-2						20.00		
	作製例C-3							32.00	
	作製例C-4								20.00
	ブラック顔料自己分散体(CAB-O-JET300)	53.33							
	イエロー顔料自己分散体(CAB-O-JET270)		45.45						
マゼンタ顔料自己分散体(CAB-O-JET260)			54.55						
シアン顔料自己分散体(CAB-O-JET250)				45.45					
水溶性有機溶剤	1,3-ブタンジオール		27.50	26.00	27.60		25.00	22.00	24.00
	3-メチル-1,3-ブタンジオール	16.50				15.50			
	グリセリン	16.50	13.75	13.00	13.80	15.50	12.50	11.00	12.00
浸透剤	2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール								
抑泡剤	2,4,7,9-テトラメチルデカン-4,7-ジオール					0.25	0.25	0.25	0.25
	2,5,8,11-テトラメチルデカン-5,8-ジオール								
	KM-72F	0.10	0.10	0.10	0.10				
フッ素系界面活性剤	(F-1)式の化合物					0.05	0.05	0.05	0.05
	(F-2)式の化合物								
	(F-3)式の化合物	0.50							
	(F-4)式の化合物		0.50	0.50	0.50				
防カビ剤	Proxel GXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
pH調整剤	2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール	0.60	0.30	0.30	0.30	1.20	0.30	0.30	0.30
	純水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	合計(質量%)	100	100	100	100	100	100	100	100

表 3 - 1、表 3 - 2 中の略号などは下記の意味を表わす。

* CAB - O - JET 260 : CABOT 製、顔料固形分 11%、マゼンタ自己分散顔料

* CAB - O - JET 250 : CABOT 製、顔料固形分 11%、シアン自己分散顔料

* CAB - O - JET 270 : CABOT 製、顔料固形分 11%、イエロー自己分散顔料

* CAB - O - JET 300 : CABOT 製、顔料固形分 15%、ブラック自己分散顔料

* アクリル - シリコーン樹脂エマルジョン : 昭和高分子株式会社製、ポリゾール ROY 6312、固形分 40 質量%、平均粒子径 171 nm、最低造膜温度 (MFT (Minimum Film-forming Temperature)) 20

* Proxel GXL : 1, 2 - benzisothiazolin - 3 - one を主成分とした防カビ剤 (アビシア社製、成分 20 質量%、ジプロピレングリコール含有)

* KM - 72F : 自己乳化型シリコーン消泡剤 (信越シリコーン株式会社製、成分 100 質量%)

【 0 1 4 2 】

次に、作製された各インクについて以下に示す評価方法にて評価した。結果を表 4 に示す。

10

20

30

40

50

平均粒径 (D_{50}) : 粒度分布測定装置 (日機装株式会社製、ナノトラック U P A - E X 1 5 0) を使用して、2 5 で測定した。

粘度 : 粘度計 (R E - 5 5 0 L 、東機産業株式会社製) を使用して、2 5 で測定した。

表面張力 : 全自動表面張力計 (C B V P - Z 、協和界面科学株式会社製) を使用して、2 5 で測定した。

【 0 1 4 3 】

【表 4】

	インク物性		
	平均粒径 D_{50} (nm)	粘度 (mPa·s)	表面張力 (mN/m)
K1	79.5	8.10	21.5
Y1	95.6	7.98	21.0
M1	95.9	8.03	21.3
C1	81.3	8.00	20.9
K2	133.3	8.08	22.4
Y2	82.4	8.00	21.7
M2	92.6	8.09	21.6
C2	108.6	8.14	21.6
K3	110.4	6.25	24.9
Y3	92.8	6.12	25.1
M3	135.2	6.41	25.0
C3	130.1	6.26	25.2
K4	124.1	7.92	24.5
Y4	84.1	7.85	23.5
M4	94.5	7.88	24.7
C4	98.8	7.89	24.7

10

【 0 1 4 4 】

< < 液体組成物の作製 > >

< カチオンポリマーの作製 >

作製例 A - 1 : N , N - ジメチルアリルアミン塩酸塩と N - メチルジアリルアミン塩酸塩との共重合体 (仕込みモル比 0 . 7 対 0 . 3)

攪拌機、温度計及び還流冷却器を備えた 1 L セパラブルフラスコ反応容器中に、濃度 7 1 . 6 6 w t % の N , N - ジメチルアリルアミン塩酸塩水溶液 2 3 7 . 5 8 g (1 . 4 モル) と濃度 6 0 . 1 7 w t % の N - メチルジアリルアミン塩酸塩水溶液 1 4 7 . 2 3 g (0 . 6 モル) とを入れ、モノマー濃度 6 7 . 2 7 w t % の水溶液を得た。この水溶液を 6 0 に加温し、温度が一定になってから、ラジカル重合開始剤として、過硫酸アンモニウム 4 . 5 6 g (モノマーに対して 1 . 0 モル%) を添加し重合を開始した。重合を開始して、2 時間、4 時間経過した後にも、それぞれ 4 . 5 6 g (モノマーに対して 1 . 0 モル%) の過硫酸アンモニウムを添加した。さらに、2 3 時間、2 4 時間、2 5 時間、2 6 時間、2 7 時間及び 2 8 時間経過した後にも、それぞれ 9 . 1 3 g (モノマーに対して 2 . 0 モル%) の過硫酸アンモニウムを添加した。その後、重合反応をさらに 3 時間続け N , N - ジメチルアリルアミン塩酸塩と N - メチルジアリルアミン塩酸塩との共重合体 (仕込みモル比 0 . 7 対 0 . 3) の褐色の溶液 (作製例 A - 1) を得た。GPC (Gel Permeation Chromatography) 法により求められたこの共重合体の重量平均分子量は 1 8 0 0 であった。

30

40

【 0 1 4 5 】

作製例 A - 2 : N , N - ジメチルアリルアミン塩酸塩と N - メチルジアリルアミン塩酸塩との共重合体 (仕込みモル比 0 . 9 対 0 . 1)

調整例 A - 1 と同じ反応容器中に、濃度 6 1 . 5 4 w t % の N , N - ジメチルアリルアミン塩酸塩水溶液 5 3 3 . 5 6 g (2 . 7 モル) と濃度 6 0 . 1 7 w t % の N - メチルジアリルアミン塩酸塩水溶液 7 3 . 6 2 g (0 . 3 モル) とを入れ、モノマー濃度 6 1 . 3

50

7 wt % の水溶液を得た。この水溶液を 60 に加温し、温度が一定になってから、ラジカル重合開始剤として、過硫酸アンモニウム 6.85 g (モノマーに対して 1.0 モル%) を添加し重合を開始した。重合を開始して 2 時間及び 4 時間経過した後にも、それぞれ 6.85 g (モノマーに対して 1.0 モル%) の過硫酸アンモニウムを添加した。さらに、23 時間、24 時間、25 時間、26 時間、27 時間、47 時間及び 48 時間経過した後にも、それぞれ 13.69 g (モノマーに対して 2.0 モル%) の過硫酸アンモニウムを添加した。その後、重合反応をさらに 2 時間続け、N, N - ジメチルアリルアミン塩酸塩と N - メチルジアリルアミン塩酸塩との共重合体 (仕込みモル比 0.9 対 0.1) の褐色の溶液 (作製例 A - 2) を得た。GPC 法により求められたこの共重合体の重量平均分子量は 700 であった。

10

【0146】

作製例 A - 3 : モノアリルアミン塩酸塩と N, N - ジメチルアリルアミン塩酸塩との共重合体 (仕込みモル比 0.5 対 0.5)

攪拌機、温度計及び還流冷却器を備えた 300 ml の三口フラスコに、濃度 72.11 wt % のモノアリルアミン塩酸塩水溶液 64.87 g (0.50 モル) と濃度 60.21 wt % の N, N - ジメチルアリルアミン塩酸塩水溶液 100.99 g (0.50 モル) とを入れ、水 13.45 g を加えて、モノマー濃度 60 wt % の水溶液を得た。この水溶液を 60 に加温し、温度が一定になってから、ラジカル重合開始剤として、2, 2' - アゾビス (2 - アミジノプロパン) 二塩酸塩 8.68 g (モノマーに対して 3.2 モル%) を添加し重合を開始した。また、重合を開始して、24 時間、48 時間及び 72 時間経過した後にも、それぞれ 8.68 g の 2, 2' - アゾビス (2 - アミジノプロパン) 二塩酸塩を添加した。その後、重合反応をさらに 24 時間続けた。その後、得られた淡黄色の反応溶液を 3 リットルのアセトン - イソプロパノール混合溶媒 (重量比 1 対 1) 中に入れ、共重合体を再沈させて、ガラス濾過器で濾過し、十分に洗浄した後、60 で 48 時間真空乾燥して、モノアリルアミン塩酸塩と N, N - ジメチルアリルアミン塩酸塩との共重合体 (仕込みモル比 0.5 対 0.5) の褐色の溶液 (調整例 A - 3) を得た。GPC 法により求められたこの共重合体の重量平均分子量は 800 であった。

20

【0147】

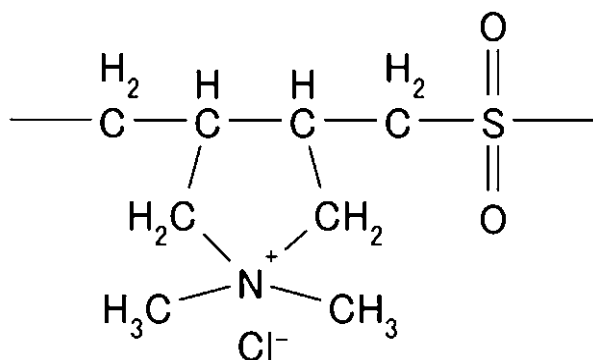
作製例 A - 4 : ジアリルジメチルアミン塩酸塩・二酸化硫黄共重合体

攪拌機、温度計及び還流冷却器を備えた 300 ml の四口フラスコに、濃度 1 mol / L のジアリルジメチルアミン塩酸塩 / ジメチルスルホキシド 100 ml と濃度 1 mol / L の二酸化硫黄 / ジメチルスルホキシド溶液 100 ml とを混合し、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0.82 g を加えて、40 で 24 時間重合した。反応溶液をメタノール中に滴下して共重合体を沈殿させ、ガラスフィルターにて濾過し、減圧乾燥して 18 g の共重合ポリマー調整例 A - 4 を得た。ポリエチレングリコールを標準にした GPC 法により求められたこの共重合体の重量平均分子量は、約 3,000 であった。このポリマーの繰り返し単位は (6) 式の通りである。

30

【0148】

【化19】



40

(6) 式

【0149】

50

作製例 A - 5 : ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・アクリルアミド共重合体
攪拌機、温度計及び還流冷却器を備えた 500 ml の四口フラスコに、濃度 60 重量 % のジアリルジメチルアンモニウムクロリド水溶液 134.7 g (0.5 モル) および蒸留水 176 g を仕込み、塩酸で pH 3 ~ 4 に調整した。次にアクリルアミド 18.3 g (0.25 モル) および次亜リン酸ナトリウム 3.9 g を加え、50 で攪拌溶解させた。次に内温を 60 まで昇温し、濃度 28.5 重量 % の過硫酸アンモニウム水溶液 1.7 g を添加した。そして内温を 60 ~ 65 に保ちながら、4 時間後に更に 3.5 g を添加した。その後 60 で 20 時間反応させ、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・アクリルアミド共重合体 (作製例 A - 5) を得た。また、重量平均分子量を GPC 法により求めたところ、3,000 であった。

10

【0150】

<液体組成物の作製>

液体組成物の作製は、以下の手順で行った。まず、下記表 5 に示す材料を混ぜ、1 時間攪拌を行い均一に混合する。この前処理液を平均孔径 5.0 μm のポリビニリデンフロライドメンブランフィルターにて加圧濾過し、粗大粒子やごみを除去して、液体組成物 1 ~ 11 を作製した。液体組成物 1 ~ 11 の物性を表 6 に示す。尚、液体組成物の表面張力の測定は、インクの表面張力の測定と同様に行った。塗布性については、液体組成物をロールコーターで記録媒体に塗布し、以下の基準により目視で評価した。

〔評価基準〕

- : 問題なし (泡立ち、塗布ムラなし)
- : 若干問題あり (泡立ち、塗布ムラ若干あり)

20

【0151】

【表 5】

成分(質量%)	液体組成物										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
有機酸アンモニウム	13.33	6.67	10.31		6.67	6.67	6.67	13.33	6.67		6.67
無機金属塩化合物				10.20						20.41	
カチオンポリマー		20.00							6.61		20.00
水溶性有機溶剤					20.00						
溶透剤							19.23	19.23	19.23		
綿泡剤											
フッ素系界面活性剤											0.20
界面活性剤											
防カビ剤											
防錆剤											
純水											
合計(質量%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

表 5 中の略号などは下記の意味を表わす。

- * 乳酸アンモニウム：関東化学製、純度 99.5% 以上
- * 酢酸アンモニウム：関東化学製、純度 99.5% 以上
- * 酒石酸アンモニウム：関東化学製、純度 99.5% 以上
- * シャロール DC-902P：ポリジメチルジアルリルアンモニウムクロライド（第一工業製薬株式会社製、有効成分 52 質量%、平均分子量 9000）
- * ソニール FS-300：ポリオキシエチレンパーフロロアルキルエーテル（Dupont 社製、有効成分 40 質量%）

10

20

30

40

50

* K F - 6 4 3 : ポリエーテル変性シリコン系界面活性剤 (信越化学工業株式会社製、有効成分 1 0 0 質量%)

* ソフトノール E P - 7 0 2 5 : ポリオキシアルキレンアルキルエーテル (日本触媒株式会社製、成分 1 0 0 質量%)

* フタージェント 2 5 1 : 分岐パーフルオロアルケニル基含有フッ素系界面活性剤 (株式会社ネオス製、有効成分 1 0 0 質量%)

* Proxel GXL : 1 , 2 - benzisothiazolin - 3 - one を主成分とした防カビ剤 (アビシア社製、成分 2 0 質量%、ジプロピレングリコール含有)

【 0 1 5 2 】

【 表 6 】

液体組成物	pH	表面張力 (mN/m)	塗布性
1	6.17	20.6	○
2	5.92	20.8	○
3	6.57	21.1	○
4	6.41	20.9	○
5	6.26	20.7	○
6	6.14	21.6	○
7	6.19	20.3	○
8	6.29	20.9	○
9	6.50	30.8	△
10	6.82	31.3	△
11	5.95	21.0	△

10

20

【 0 1 5 3 】

< < 液体組成物を付着させる工程 > >

比較例 1 乃至 4 を除く各実施例及び比較例において、記録媒体 (リサイクル P P C : 大王製紙株式会社製 (再生紙) 坪量 6 6 . 5 g / m ²、古紙パルプ配合率 7 0 % 以上、サイズ度 1 7 秒、透気度 3 5 秒) に表 7 に記載される液体組成物を付着させた。この場合、図 2 又は図 3 の装置を用いロールコート法によりウェット付着量 0 . 8 g / m ² で液体組成物 1 乃至 1 0 の各液体組成物を上記の記録媒体に付与し自然乾燥した。

【 0 1 5 4 】

< < インクを付着させる工程 > >

インクを付着させる工程では、各実施例及び比較例について、表 7 に記載されたインクセットを搭載したインクジェット記録装置 (I P S i O G X 5 0 0 0、株式会社リコー製) を用い、上記の液体組成物を付着させる工程により作製された表 7 に記載の記録媒体にインクを付与して画像を記録した。比較例 1 乃至 4 については液体組成物の付着していない記録媒体 (リサイクル P P C) に、インクを付与して画像を記録した。記録される画像は評価毎に異なるため、記録物の評価の項目で説明する。尚、インクを付与する際は、温度 2 3 ± 0 . 5 、 5 0 ± 5 % R H に調整された環境下、各インクの吐出量が均しくなるようにピエゾ素子の駆動電圧を変動させた。また、インクを付与する際の印字モードは、インクジェット記録装置に添付されたドライバで「普通紙 - きれいモード、カラーマッチング o f f 」に設定した。

30

40

【 0 1 5 5 】

【表 7】

	液体組成物	インクセット
実施例1	1	1
実施例2	2	2
実施例3	2	3
実施例4	2	4
実施例5	5	1
実施例6	6	1
実施例7	7	4
実施例8	8	4
実施例9	9	4
実施例10	7	1
実施例11	7	2
実施例12	7	3
実施例13	11	2
比較例1		1
比較例2		2
比較例3		3
比較例4		4
比較例5	10	4
比較例6	3	1
比較例7	4	1

10

尚、表 7 中の各インクセットは下記のインクにより構成される。

* インクセット 1 : インク M 1、インク C 1、インク Y 1、インク K 1

20

* インクセット 2 : インク M 2、インク C 2、インク Y 2、インク K 2

* インクセット 3 : インク M 3、インク C 3、インク Y 3、インク K 3

* インクセット 4 : インク M 4、インク C 4、インク Y 4、インク K 4

【 0 1 5 6 】

< < 記録物の評価 > >

実施例及び比較例の記録物について以下の評価を行った。

< 濃度 >

M i c r o s o f t (登 録 商 標) W o r d 2 0 0 0 にて作成された 6 4 p o i n t 文字「 」が記録された記録物について、記録面の「 」部の濃度を X - R i t e 9 3 8 にて測定し、下記の評価基準により判定した。

30

〔 評価基準 〕

: B l a c k : 1 . 4 5 以上、

Y e l l o w : 0 . 9 0 以上、

M a g e n t a : 1 . 1 5 以上、

C y a n : 1 . 2 0 以上

: B l a c k : 1 . 3 5 以上 1 . 4 5 未満、

Y e l l o w : 0 . 8 5 以上 0 . 9 0 未満、

M a g e n t a : 1 . 0 5 以上 1 . 1 5 未満、

C y a n : 1 . 1 0 以上 1 . 2 0 未満

x : B l a c k : 1 . 3 5 未満、

Y e l l o w : 0 . 8 5 未満、

M a g e n t a : 1 . 0 5 未満、

C y a n : 1 . 1 0 未満

40

【 0 1 5 7 】

< 裏抜け >

M i c r o s o f t (登 録 商 標) W o r d 2 0 0 0 にて作成された 6 4 p o i n t 文字「 」が記載された記録物について、記録面の「 」部の裏側を X - R i t e 9 3 8 にて測色し、記録媒体の地肌濃度を差し引いたものを裏抜け濃度とした。測定された裏抜け濃度を下記評価基準により判定した。

〔 評価基準 〕

50

: Black : 0.09未満、
 Yellow : 0.08未満、
 Magenta : 0.09未満、
 Cyan : 0.09未満、
 : Black : 0.09以上0.10未満、
 Yellow : 0.08以上0.09未満、
 Magenta : 0.09以上0.10未満、
 Cyan : 0.09以上0.10未満、
 x : Black : 0.10以上、
 Yellow : 0.09以上、
 Magenta : 0.10以上、
 Cyan : 0.10以上

10

【0158】

<カラーブリード>

イエローのベタ画像内にマゼンタ、シアン、ブラックの0.5mmの線画像がそれぞれ記録された記録物について、異なる色のインクが隣接する色境界の滲みの発生を目視により観察した。同様に、シアンのベタ画像内にマゼンタ、イエロー、ブラックの0.5mmの線画像がそれぞれ記録された記録物、及びマゼンタのベタ画像内にシアン、イエロー、ブラックの0.5mmの線画像がそれぞれ記録された記録物についても色境界の滲みの発生を観察した。

20

〔評価基準〕

: 全く問題なし、 : 僅かに発生、問題なし、 x : 発生、問題あり

【0159】

<フェザリング>

Microsoft(登録商標)Word2000により作成された6point黒文字「轟」の記録された記録物について、文字「轟」の部分のフェザリングの発生を目視により観察した。

〔評価基準〕

: 全く問題なし、 : 僅かに発生問題なし、 : 少し発生問題あり、 x : 発生問題あり

【0160】

<白ポチ>

Microsoft(登録商標)Word2000により作成された64point文字「 」をイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色で記録された記録物について、文字「 」の部分を目視観察し、白ポチ(文字「 」中の空白部)の有無を評価した。

30

〔評価基準〕

: 全く問題なし、 : 僅かに有るが問題なし、 : 有るが許容範囲で問題なし、
 x : 問題あり

【0161】

<定着性>

Microsoft(登録商標)Word2000により作成された3cm×3cmのモノ黒色ベタ画像が記録された記録物について、温度 23 ± 1 、湿度 $50 \pm 10\%$ で24時間乾燥させた。続いて、CM-1型クロックメータに両面テープで取り付けられたJIS L 0803 綿3号を記録物のモノ黒ベタ画像部に当てるように5往復させた後、インクの付着した綿布の濃度をX-Rite938にて測定し、これを綿布の地肌色の濃度で差し引いて汚れ部の濃度とした。汚れ部の濃度を下記評価基準により判定した。

40

〔評価基準〕

: 0.15未満、 : 0.15以上0.25未満、 x : 0.25以上

【0162】

<乾燥性>

Microsoft(登録商標)Word2000により作成された3cm×3cmの

50

モノ黒色ベタ画像が記録された記録物を作製した。続いて、記録された直後（10秒後）に、CM-1型クロックメータに両面テープで取り付けられたJIS L 0803 綿3号を記録物のモノクロベタ画像部に当てるように5往復させた後、インクの付着した綿布の濃度をX-Rite 938にて測定し、これを綿布の地肌色の濃度で差し引いて汚れ部の濃度とした。汚れ部の濃度を下記評価基準により判定した。尚、評価は、温度23±1、湿度50±10%の環境下で行われた。

【評価基準】

○：0.2未満、◎：0.2以上0.3未満、×：0.3以上

【0163】

結果を表8に示す。評価は評価基準に基づき各色ごとに評価した。そこで、各画像品質結果は、最も多い評価の判定を結果に記載した。また、同数の評価判定の場合は、良い方を結果に記載した。

【0164】

【表8】

	画像濃度	裏抜け	ファザリング	カラーブリード	白ホチ	耐擦性	乾燥性
実施例1	○	◎	◎	◎	○	○	○
実施例2	◎	○	○	◎	◎	○	○
実施例3	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
実施例4	◎	○	◎	◎	◎	○	○
実施例5	◎	◎	◎	◎	◎	△	△
実施例6	◎	◎	◎	◎	◎	△	△
実施例7	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
実施例8	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
実施例9	◎	◎	◎	◎	◎	△	△
実施例10	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
実施例11	◎	○	○	◎	◎	○	○
実施例12	◎	◎	○	◎	◎	○	○
実施例13	◎	○	○	◎	◎	○	○
比較例1	×	×	○	○	○	△	△
比較例2	×	×	△	×	△	○	○
比較例3	×	×	△	×	△	○	○
比較例4	×	×	△	×	△	○	○
比較例5	◎	◎	◎	◎	◎	×	×
比較例6	×	×	△	○	△	○	○
比較例7	×	×	△	○	△	○	○

【符号の説明】

【0165】

- 1 液体組成物
- 2 膜厚制御ローラ
- 3 汲み上げローラ
- 4 付与ローラ
- 5 カウンタローラ
- 6 記録媒体
- 7 給紙ローラ
- 8 給紙トレイ
- 10 用紙送りローラ
- 11～16 記録媒体送りローラ
- 17 記録媒体
- 18 給紙ローラ
- 20 記録ヘッド
- 21 インクカートリッジ
- 22 キャリッジ軸
- 23 キャリッジ
- 31 記録媒体ガイド

10

20

30

40

50

- 3 2、3 3 記録媒体送りローラ
- 3 4 記録媒体戻しガイド
- 3 5 用紙送りガイド
- 1 0 1 記録媒体
- 1 0 2 液体組成物の付着部
- 1 0 3 インクの付着部
- 1 0 4 着色剤

【先行技術文献】

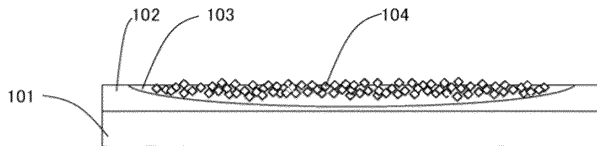
【特許文献】

【0166】

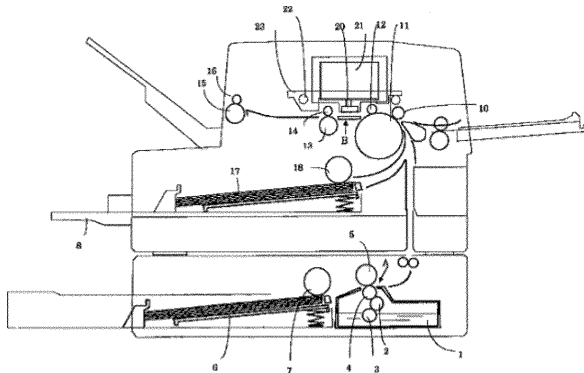
【特許文献1】特許第3206797号公報

【特許文献2】WO00/06390号公報

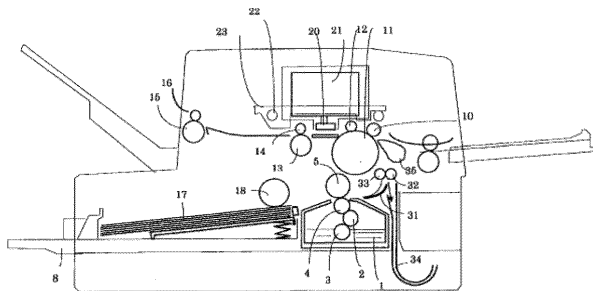
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2010-5832(JP,A)
特開2002-12803(JP,A)
特開2008-183541(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B41M 5/00
B41J 2/01