

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6772439号  
(P6772439)

(45) 発行日 令和2年10月21日(2020.10.21)

(24) 登録日 令和2年10月5日(2020.10.5)

(51) Int.Cl.	F I
<b>B 4 1 M 5/00 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/00 1 0 0
<b>B 4 1 J 2/01 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/00 1 2 0
<b>C O 9 D 11/30 (2014.01)</b>	B 4 1 M 5/00 1 3 2
	B 4 1 M 5/00 1 3 4
	B 4 1 J 2/01 1 2 3
請求項の数 14 (全 30 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2015-158713 (P2015-158713)	(73) 特許権者	000002369
(22) 出願日	平成27年8月11日(2015.8.11)		セイコーエプソン株式会社
(65) 公開番号	特開2016-196177 (P2016-196177A)		東京都新宿区新宿四丁目1番6号
(43) 公開日	平成28年11月24日(2016.11.24)	(74) 代理人	100090387
審査請求日	平成30年6月25日(2018.6.25)		弁理士 布施 行夫
(31) 優先権主張番号	特願2015-77473 (P2015-77473)	(74) 代理人	100090398
(32) 優先日	平成27年4月6日(2015.4.6)		弁理士 大淵 美千栄
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72) 発明者	奥田 一平
			長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
		審査官	川村 大輔
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 記録方法及びインクセット

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

記録媒体の記録領域へ着色インク組成物を凝集させる反応剤を含有する反応液を付着させる反応液付着工程と、

前記反応液を付着させた前記記録領域に対して、第1の樹脂と色材とを含有する着色インク組成物を付着させる着色インク組成物付着工程と、第2の樹脂を含有するクリアインク組成物を付着させるクリアインク組成物付着工程と、を備え、

前記第1の樹脂が、(1)イオン性官能基を表面に導入したアニオン性樹脂、(2)酸価5mg KOH/g以上の樹脂、及び(3)乳化剤によらない自己分散型樹脂の何れかであり、

前記第1の樹脂及び前記第2の樹脂が、それぞれ、樹脂粒子であり、

前記着色インク組成物に含まれる前記第1の樹脂として、樹脂粒子のみを1質量%含む水の樹脂液3mL中の樹脂粒子が凝集を開始し、沈殿物が発生するために必要な酢酸カルシウム0.085mol/kg水溶液の体積が3mL以下である樹脂を含み、

前記クリアインク組成物に含まれる前記第2の樹脂として、樹脂粒子のみを1質量%含む水の樹脂液3mL中の樹脂粒子が凝集を開始し、沈殿物が発生するために必要な酢酸カルシウム0.085mol/kg水溶液の体積が、前記第1の樹脂における、樹脂粒子が凝集を開始し、沈殿物が発生するために必要な酢酸カルシウム0.085mol/kg水溶液の体積よりも、2mL以上大きい樹脂を含む、記録方法。

【請求項2】

前記クリアインク組成物に含まれる前記第2の樹脂として、樹脂粒子のみを1質量%含む水の樹脂液3 mL中の樹脂粒子が凝集を開始し、沈殿物が発生するために必要な酢酸カルシウム0.085 mol/kg水溶液の体積が5 mL以上である樹脂を含む、請求項1に記載の記録方法。

【請求項3】

前記クリアインク組成物に含まれる前記第2の樹脂として、ガラス転移温度が40以上である樹脂を含む、請求項1または請求項2に記載の記録方法。

【請求項4】

前記クリアインク組成物に含まれる前記第2の樹脂が、樹脂粒子の平均粒子径が100 nm以上200 nm以下であり、前記着色インク組成物に含まれる前記第1の樹脂が、樹脂粒子の平均粒子径が50 nm以下である、請求項1ないし請求項3のいずれか一項に記載の記録方法。

10

【請求項5】

前記反応液付着の完了から20秒以内に前記着色インク組成物付着の開始を行う、請求項1ないし請求項4のいずれか一項に記載の記録方法。

【請求項6】

前記記録領域への前記反応液の最大付着量が0.2 mg/inch<sup>2</sup>以上3 mg/inch<sup>2</sup>以下である、請求項1ないし請求項5のいずれか一項に記載の記録方法。

【請求項7】

前記反応剤として、多価金属塩及び有機酸よりなる群から選択される少なくとも1種を含む、請求項1ないし請求項6のいずれか一項に記載の記録方法。

20

【請求項8】

前記着色インク組成物に含まれる前記第1の樹脂の含有量が0.5質量%以上13質量%以下であり、

前記クリアインク組成物に含まれる前記第2の樹脂の含有量が1質量%以上17質量%以下であり、

前記反応液に含まれる前記反応剤の含有量が0.1 mol/kg以上1.5 mol/kg以下である、請求項1ないし請求項7のいずれか一項に記載の記録方法。

【請求項9】

前記クリアインク組成物に含まれる前記第2の樹脂として、樹脂粒子のみを1質量%含む水の樹脂液3 mL中の樹脂粒子が凝集を開始し、沈殿物が発生するために必要な酢酸カルシウム0.085 mol/kg水溶液の体積が、前記着色インク組成物に含まれる前記第1の樹脂における、樹脂粒子が凝集を開始し、沈殿物が発生するために必要な酢酸カルシウム0.085 mol/kg水溶液の体積よりも4 mL以上大きい樹脂を含む、請求項1ないし請求項8のいずれか一項に記載の記録方法。

30

【請求項10】

前記第1の樹脂及び前記第2の樹脂は、それぞれ独立して、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、酢酸ビニル共重合樹脂、アイオノマー樹脂のいずれかの樹脂である、請求項1ないし請求項9のいずれか一項に記載の記録方法。

【請求項11】

40

前記第1の樹脂が、樹脂粒子のみを1質量%含む水の樹脂液3 mL中の樹脂粒子が凝集を開始し、沈殿物が発生するために必要な酢酸カルシウム0.085 mol/kg水溶液の体積が0.1~3 mLである樹脂を含む、請求項1ないし請求項10のいずれか一項に記載の記録方法。

【請求項12】

前記第2の樹脂が、樹脂粒子のみを1質量%含む水の樹脂液3 mL中の樹脂粒子が凝集を開始し、沈殿物が発生するために必要な酢酸カルシウム0.085 mol/kg水溶液の体積が5~30 mLである樹脂を含む、請求項1ないし請求項11のいずれか一項に記載の記録方法。

【請求項13】

50

前記着色インク組成物と前記クリアインク組成物を、それぞれ、インクジェット記録用ヘッドから吐出して記録媒体へ付着させる、請求項1ないし請求項12のいずれか一項に記載の記録方法。

【請求項14】

請求項1ないし請求項13のいずれか一項に記載の記録方法に用いるための、前記反応液と、前記着色インク組成物と、前記クリアインク組成物と、を備えるインクセット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、記録方法及び該記録方法に用いるインクセットに関する。

10

【背景技術】

【0002】

従来、インクジェット記録装置の記録ヘッドのノズルから微小なインク滴を吐出させて、記録媒体上に画像を記録するインクジェット記録方法が知られている。近年、インクジェット記録方法は、インク吸収性に優れた記録媒体（例えば、普通紙）に対する画像の記録だけでなく、インク低吸収性の記録媒体（例えば、アート紙やコート紙）またはインク非吸収性の記録媒体（例えば、プラスチックフィルム）に対する画像の記録にも用いられるようになってきた。このようなインク低吸収性または非吸収性の記録媒体の記録に用いられるインクとして、地球環境面及び人体への安全性等の観点から、樹脂エマルジョンを含有する水系レジンインク組成物の使用が検討されている。

20

【0003】

例えば特許文献1や特許文献2には、色インクと、樹脂インクと、前記色インク及び前記樹脂インクの構成成分に凝集を生じさせる反応剤を含有する反応インクとを備えた水性インクセットを用いたインクジェット記録方式の印刷方法が開示されている。この印刷方法によれば、インク非吸収性または低吸収性の記録媒体上に記録された記録画像において、反応剤が色インクや樹脂インクの構成成分に凝集を生じさせることで、発色性及び耐擦過性に優れた記録物が得られることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

30

【特許文献1】特開2003-266932号公報

【特許文献2】特開2010-115854号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記特許文献1や特許文献2に開示されている印刷方法では、インク低吸収性または非吸収性の記録媒体において、色インクや樹脂インクの構成成分の凝集力が不足する場合があります、これにより記録画像の画質の低下や耐久性の低下を引き起こす場合があった。

【0006】

40

また、インク低吸収性または非吸収性の記録媒体の記録画像においては、臭気が少ないことや光沢性に優れていることも品質上重要である。

【0007】

そこで、本発明に係る幾つかの態様は、上述の課題の少なくとも一部を解決することで、インク低吸収性または非吸収性の記録媒体に対して、画質及び耐久性に優れた記録画像を記録できる記録方法を提供するものである。さらに、本発明に係る幾つかの態様は、画質及び耐久性に優れるだけでなく、光沢性にも優れ、そして低臭気の記録画像を記録できる記録方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

50

本発明は前述の課題の少なくとも一部を解決するためになされたものであり、以下の態様または適用例として実現することができる。

【0009】

[適用例1]

本発明に係る記録方法の一態様は、

記録媒体の記録領域へ着色インク組成物を凝集または増粘させる反応剤を含有する反応液を付着させる反応液付着工程と、

前記反応液を付着させた前記記録領域に対して、樹脂と色材とを含有する着色インク組成物を付着させる着色インク組成物付着工程と、樹脂を含有するクリアインク組成物を付着させるクリアインク組成物付着工程と、を備え、

前記着色インク組成物に含まれる樹脂として、1質量%の含有量で樹脂を含む水3mLを凝集させるために必要な酢酸カルシウム0.085mol/kg水溶液の体積が7mL以下である樹脂を含むことを特徴とする。

【0010】

着色インク組成物に含まれる樹脂として、反応液に含まれる反応剤との反応性が高い樹脂を使用することで、着色インク組成物に含まれる樹脂と反応剤とが速やかに反応し、記録画像の画質の向上や臭気の点で優れたものとなる。一方、着色インク組成物に含まれる樹脂が凝集することにより、記録画像の表面に微細な凹凸が生じるため、画像の耐久性が損なわれる傾向があった。また、着色インク組成物に含まれる樹脂が凝集して大きくなると、光沢性(OD)が低下する場合があった。そこで、適用例1の記録方法のように、樹脂を含有するクリアインク組成物を併用することで、画像の耐久性や光沢性を大幅に改善することができたのである。

【0011】

[適用例2]

適用例1の記録方法において、

前記クリアインク組成物に含まれる樹脂として、1質量%の含有量で樹脂を含む水3mLを凝集させるために必要な酢酸カルシウム0.085mol/kg水溶液の体積が5mL以上である樹脂を含むことができる。

【0012】

適用例2の記録方法によれば、クリアインク組成物に含まれる樹脂として、反応液に含まれる反応剤との反応性が低い樹脂を使用することで、樹脂が凝集することによる弊害(すなわち、画像の耐久性が低下することや光沢性が低下すること)をより小さくすることができる。

【0013】

[適用例3]

適用例1または適用例2の記録方法において、

前記クリアインク組成物に含まれる前記樹脂として、ガラス転移温度が0以上である樹脂を含むことができる。

【0014】

[適用例4]

適用例1ないし適用例3のいずれか一例の記録方法において、

前記クリアインク組成物に含まれる前記樹脂の平均粒子径が200nm以下であることができる。

【0015】

[適用例5]

適用例1ないし適用例4のいずれか一例の記録方法において、

前記反応液付着の完了から20秒以内に前記着色インク組成物付着の開始を行うことができる。

【0016】

[適用例6]

10

20

30

40

50

適用例 1 ないし適用例 5 のいずれか一例の記録方法において、  
前記記録領域への前記反応液の最大付着量が  $0.2 \text{ mg / inch}^2$  以上  $3 \text{ mg / inch}^2$  以下であることができる。

【0017】

[適用例 7]

適用例 1 ないし適用例 6 のいずれか一例の記録方法において、  
前記反応剤として、多価金属塩及び有機酸よりなる群から選択される少なくとも 1 種を含むことができる。

【0018】

[適用例 8]

適用例 1 ないし適用例 7 のいずれか一例の記録方法において、  
前記着色インク組成物に含まれる前記樹脂の含有量が 0.5 質量%以上 13 質量%以下であり、

前記クリアインク組成物に含まれる前記樹脂の含有量が 1 質量%以上 17 質量%以下であり、

前記反応液に含まれる前記反応剤の含有量が  $0.1 \text{ mol / kg}$  以上  $1.5 \text{ mol / kg}$  以下であることができる。

【0019】

[適用例 9]

適用例 1 ないし適用例 8 のいずれか一例の記録方法において、  
前記クリアインク組成物に含まれる前記樹脂は、前記着色インク組成物に含まれる前記樹脂よりも、1 質量%の含有量で当該樹脂を含む水 3 mL を凝集させるために必要な酢酸カルシウム  $0.085 \text{ mol / kg}$  水溶液の体積が大きいことが好ましい。

【0020】

[適用例 10]

適用例 1 ないし適用例 9 のいずれか一例の記録方法において、  
前記着色インク組成物と前記クリアインク組成物を、それぞれ、インクジェット記録用ヘッドから吐出して記録媒体へ付着させることができる。

【0021】

[適用例 11]

本発明に係るインクセットの一態様は、  
適用例 1 ないし適用例 10 のいずれか一例の記録方法に用いるものであり、前記反応液と、前記着色インク組成物と、前記クリアインク組成物と、を備えることを特徴とする。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図 1】本実施形態に係る記録方法に用いる画像記録装置の一例を模式的に示す図。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下に本発明の好適な実施形態について説明する。以下に説明する実施形態は、本発明の一例を説明するものである。また、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において実施される各種の変形例も含む。

【0024】

1. 記録方法

本実施形態に係る記録方法は、(1) 記録媒体の記録領域へ着色インク組成物を凝集または増粘させる反応剤を含有する反応液を付着させる反応液付着工程と、(2) 前記反応液を付着させた前記記録領域に対して、樹脂と色材とを含有する着色インク組成物を付着させる着色インク組成物付着工程と、(3) 前記反応液を付着させた前記記録領域に対して、樹脂を含有するクリアインク組成物を付着させるクリアインク組成物付着工程と、を備え、前記着色インク組成物に含まれる樹脂として、1 質量%の含有量で樹脂を含む水 3 mL を凝集させるために必要な酢酸カルシウム  $0.085 \text{ mol / kg}$  水溶液の体積が 7

10

20

30

40

50

mL以下である樹脂を含むことを特徴とする。

【0025】

本発明において「画像」とは、ドット群から形成される記録パターンを示し、テキスト印字、ベタ画像も含める。なお、「ベタ画像」とは、記録解像度で規定される最小記録単位領域である画素の全ての画素に対してドットを記録し、通常、記録媒体の記録領域がインクで覆われ記録媒体の地が見えていないような画像であるべき画像パターンを意味する。

【0026】

以下、本実施形態に係る記録方法について、上記の工程ごとに詳細に説明する。

【0027】

1.1. 反応液付着工程

1.1.1. 工程の説明

反応液付着工程は、記録媒体の記録領域に対して、着色インク組成物を凝集または増粘させる反応剤を含有する反応液を付着させる工程である。記録媒体の記録領域に予め反応剤を付着させておき、当該反応剤と着色インク組成物とを接触させると、着色インク組成物に含まれる樹脂が反応剤との反応性が高い樹脂であるため、着色インク組成物に含まれる樹脂と反応剤とが速やかに反応する。そうすると、着色インク組成物中の着色剤や樹脂の分散状態が破壊され、着色剤や樹脂が凝集する。この凝集物が、着色剤の記録媒体への浸透を阻害するため、記録画像の画質の向上の点で優れたものとなると考えられる。

【0028】

本実施形態において、印刷対象となる記録媒体は特に制限されるものではないが、インク低吸収性または非吸収性の記録媒体に記録することが好ましい。インク低吸収性または非吸収性の記録媒体では、反応液が記録媒体の内部にほとんど浸透せず、反応剤が記録媒体表面に残りやすいので、着色インク組成物やクリアインク組成物の構成成分の凝集力が不足する場合には、記録画像の画質の低下や、記録画像の耐久性低下が顕著となる。そのため、インク低吸収性または非吸収性の記録媒体に対して、本発明は特に有効となる。ただし、反応液付着工程後、着色インク組成物やクリアインク組成物をできる限り速やかに付着させた方が良好な画質が得られることから、インクを僅かに吸収するインク低吸収性の記録媒体がより好ましい。

【0029】

本明細書における「インク低吸収性または非吸収性の記録媒体」とは、インク組成物を全く吸収しない、またはほとんど吸収しない性質を有する記録媒体を指す。定量的には、インク非吸収性または低吸収性の記録媒体とは、「プリストー(Bristow)法において接触開始から30ms $e c^{1/2}$ までの水吸収量が10mL/m<sup>2</sup>以下である記録媒体」を指す。このプリストー法は、短時間での液体吸収量の測定方法として最も普及している方法であり、日本紙パルプ技術協会(JAPAN TAPPI)でも採用されている。試験方法の詳細は「JAPAN TAPPI紙パルプ試験方法2000年版」の規格No.51「紙及び板紙 - 液体吸収性試験方法 - プリストー法」に述べられている。これに対して、インク吸収性の記録媒体とは、インク非吸収性または低吸収性の記録媒体に該当しない記録媒体のことを指す。

【0030】

インク非吸収性の記録媒体としては、例えば、インク吸収層を有していないプラスチックフィルム、紙等の基材上にプラスチックがコーティングされているものやプラスチックフィルムが接着されているもの等が挙げられる。ここでいうプラスチックとしては、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン等が挙げられる。

【0031】

インク低吸収性の記録媒体としては、表面にインクを受容するための塗工層が設けられた記録媒体が挙げられ、例えば、基材が紙であるものとしては、アート紙、コート紙、マット紙等の印刷本紙が挙げられ、基材がプラスチックフィルムである場合には、ポリ塩化

10

20

30

40

50

ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の表面に、親水性ポリマーが塗工されたもの、シリカ、チタン等の粒子がバインダーとともに塗工されたものが挙げられる。

【0032】

反応液を記録媒体に付着させる方法としては、例えば、スピコート、スプレーコート、グラビアロールコート、リバースロールコート、バーコート、インクジェット法等のいずれの方法も使用できるが、インクジェット法を使用することで反応液の塗布量を制御でき、また反応液の層を薄く形成できる点で好ましい。

【0033】

インクジェット法を用いて反応液を記録媒体に付着させる場合、600×600dpi以上の解像度で、10ng/dot以下の液滴量で付着させることが好ましい。このような記録条件で反応液を付着させることにより、少ない付着量で反応液を付着させても、均一に付着させることができる点で好ましい。

【0034】

また、インクジェット法を用いて反応液を記録媒体に付着させる場合、ライン式インクジェットヘッドを用いて当該ヘッドと記録媒体の相対的な1回の走査で付着を行う形態、及びシリアル式インクジェットヘッドを用いて当該ヘッドと記録媒体のマルチパス方式により付着を行う形態、のいずれの形態であってもよいが、記録速度の速さという点では、前者の方が好ましい。

【0035】

反応液の記録領域への最大付着量は、好ましくは0.2mg/inch<sup>2</sup>以上3.0mg/inch<sup>2</sup>以下であり、より好ましくは0.5mg/inch<sup>2</sup>以上2.0mg/inch<sup>2</sup>以下である。着色インク組成物に含まれる樹脂が反応剤との反応性が高い樹脂であるため、反応液の記録領域への最大付着量が前記範囲内のように少量であっても、着色インク組成物中の着色剤や樹脂の分散状態を十分に破壊することができる。

【0036】

なお、反応液付着工程の前に、記録媒体の反応液に対する濡れ性を高めるために、記録媒体の表面改質を行う表面改質工程を行ってもよい。例えば、インク低吸収性または非低吸収性の記録媒体表面のぬれ張力指数を40mN/m以上とするように表面改質を行うことで、反応液の濡れ拡がり性を向上でき、反応液を記録媒体上で均一に付着させることができる。ここで、「ぬれ張力指数」とは、「プラスチック-フィルム及びシート-ぬれ張力試験方法(JIS K 6768:1999)」に準じて測定されるぬれ張力のことである。

【0037】

このような表面改質工程としては、特に限定されるものではなく、例えばコロナ処理、大気圧プラズマ処理、フレイム処理、紫外線照射処理、溶剤処理、樹脂液の付着処理(例えば、プライマー処理)等が挙げられる。これらの処理方法は、公知の装置を用いて行うことができる。

【0038】

一方、反応液付着工程の後、記録媒体の記録領域に付着させた反応液を乾燥させる乾燥工程を備えていてもよい。この場合には、記録媒体の記録領域に付着させた反応液に触れた際に、べたつきが感じられない程度まで乾燥を行うことが好ましい。反応液の乾燥工程は、自然乾燥で行ってもよいが、加熱を伴う乾燥であってもよい。反応液の加熱方法は、特に限定されるものではないが、例えばヒートプレス法、常圧スチーム法、高圧スチーム法、及びサーモフィックス法が挙げられる。また、加熱の熱源としては、例えば赤外線(ランプ)が挙げられる。

【0039】

1.1.2. 反応液

次に、反応液付着工程で用いられる反応液について説明する。本実施形態で用いられる反応液は、着色インク組成物を凝集または増粘させるための反応剤、その他の成分を含有

10

20

30

40

50

している。以下、本実施形態で用いられる反応液に含まれる成分及び含まれ得る成分について詳細に説明する。

【0040】

<反応剤>

本実施形態で用いられる反応液は、着色インク組成物に含まれる樹脂粒子に作用して、凝集または増粘を生じさせる反応剤を含有する。反応剤としては、例えば多価金属塩、有機酸、カチオン性化合物（カチオン性樹脂、カチオン性界面活性剤等）が挙げられる。これらの反応剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらの反応剤の中でも、着色インク組成物に含まれる樹脂との反応性に優れるという点から、多価金属塩及び有機酸よりなる群から選択される少なくとも1種の反応剤を用いることが好ましい。

10

【0041】

多価金属塩としては、二価以上の多価金属イオンとこれら多価金属イオンに結合する陰イオンとから構成され、水に可溶性化合物である。多価金属イオンの具体例としては、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ などの二価金属イオン； $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ などの三価金属イオンが挙げられる。陰イオンとしては、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、及び $\text{HCOO}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ などが挙げられる。これらの多価金属塩の中でも、反応液の安定性や反応剤としての反応性の観点から、カルシウム塩及びマグネシウム塩が好ましい。

【0042】

有機酸としては、例えば、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、ポリアクリル酸、酢酸、グリコール酸、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、アスコルビン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、スルホン酸、オルトリン酸、ピロリドンカルボン酸、ピロンカルボン酸、ピロールカルボン酸、フランカルボン酸、ピリジンカルボン酸、クマリン酸、チオフェンカルボン酸、ニコチン酸、若しくはこれらの化合物の誘導体、又はこれらの塩等が好適に挙げられる。有機酸は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20

【0043】

カチオン性樹脂としては、例えば、カチオン性のウレタン樹脂、カチオン性のオレフィン樹脂、カチオン性のアリルアミン樹脂等が挙げられる。

【0044】

カチオン性のウレタン樹脂としては、公知のものを適宜選択して用いることができる。カチオン性のウレタン樹脂としては、市販品を用いることができ、例えば、ハイドラン CP-7010、CP-7020、CP-7030、CP-7040、CP-7050、CP-7060、CP-7610（商品名、大日本インキ化学工業株式会社製）、スーパーフレックス 600、610、620、630、640、650（商品名、第一工業製薬株式会社製）、ウレタンエマルジョン WBR-2120C、WBR-2122C（商品名、大成ファインケミカル株式会社製）等を用いることができる。

30

【0045】

カチオン性のオレフィン樹脂は、エチレン、プロピレン等のオレフィンを構造骨格に有するものであり、公知のものを適宜選択して用いることができる。また、カチオン性のオレフィン樹脂は、水や有機溶媒等を含む溶媒に分散させたエマルジョン状態であってもよい。カチオン性のオレフィン樹脂としては、市販品を用いることができ、例えば、アローベース CB-1200、CD-1200（商品名、ユニチカ株式会社製）等が挙げられる。

40

【0046】

カチオン性のアリルアミン樹脂としては、公知のものを適宜選択して用いることができ、例えば、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリアリルアミンアミド硫酸塩、アリルアミン塩酸塩・ジアリルアミン塩酸塩コポリマー、アリルアミン酢酸塩・ジアリルアミン酢酸塩コポリマー、アリルアミン酢酸塩・ジアリルアミン酢酸塩コポリマー、アリルアミン塩酸塩・ジメチルアリルアミン塩酸塩コポリマー、アリルアミン・ジメチルアリルアミンコポリマ

50



ー、ポリジアリルアミン塩酸塩、ポリメチルジアリルアミン塩酸塩、ポリメチルジアリルアミンアミド硫酸塩、ポリメチルジアリルアミン酢酸塩、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ジアリルアミン酢酸塩・二酸化硫黄コポリマー、ジアリルメチルエチルアンモニウムエチルサルフェイト・二酸化硫黄コポリマー、メチルジアリルアミン塩酸塩・二酸化硫黄コポリマー、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・二酸化硫黄コポリマー、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・アクリルアミドコポリマー等を挙げることができる。このようなカチオン性のアリルアミン系樹脂としては、市販品を用いることができ、例えば、PAA-HCL-01、PAA-HCL-03、PAA-HCL-05、PAA-HCL-3L、PAA-HCL-10L、PAA-H-HCL、PAA-SA、PAA-01、PAA-03、PAA-05、PAA-08、PAA-15、PAA-15C、PAA-25、PAA-H-10C、PAA-D11-HCL、PAA-D41-HCL、PAA-D19-HCL、PAS-21CL、PAS-M-1L、PAS-M-1、PAS-22SA、PAS-M-1A、PAS-H-1L、PAS-H-5L、PAS-H-10L、PAS-92、PAS-92A、PAS-J-81L、PAS-J-81（商品名、ニッポーメディカル会社製）、ハイモ Neo-600、ハイモロック Q-101、Q-311、Q-501、ハイマックス SC-505、SC-505（商品名、ハイモ株式会社製）等を用いることができる。

10

#### 【0047】

カチオン性界面活性剤としては、例えば、第1級、第2級及び第3級アミン塩型化合物、アルキルアミン塩、ジアルキルアミン塩、脂肪族アミン塩、ベンザルコニウム塩、第4級アンモニウム塩、第4級アルキルアンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、オニウム塩、イミダゾリニウム塩等が挙げられる。カチオン性界面活性剤の具体例としては、ラウリルアミン、ヤシアミン、ロジンアミン等の塩酸塩、酢酸塩等、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム、ジメチルエチルラウリルアンモニウムエチル硫酸塩、ジメチルエチルオクチルアンモニウムエチル硫酸塩、トリメチルラウリルアンモニウム塩酸塩、セチルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムプロマイド、ジヒドロキシエチルラウリルアミン、デシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ドデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラデシルジメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルジメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルジメチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。

20

30

#### 【0048】

反応剤の含有量は、上述の効果が発揮されるように適宜決定することができ、例えば、反応液1kg中において、0.1mol/kg以上1.5mol/kg以下であることが好ましく、0.2mol/kg以上1.3mol/kg以下であることがより好ましい。また、反応剤の含有量は、例えば、反応液の総質量に対し、0.5質量%以上25質量%以下が好ましく、1質量%以上20質量%以下がより好ましい。

#### 【0049】

<水>

本実施形態で用いられる反応液は、水を主溶媒とすることが好ましい。この水は、反応液を記録媒体の記録領域に付着させた後、乾燥により蒸発飛散する成分である。水としては、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水又は超純水のようなイオン性不純物を極力除去したものであることが好ましい。また、紫外線照射または過酸化水素添加等により滅菌した水を用いると、反応液を長期保存する場合にカビやバクテリアの発生を防止できるので好適である。反応液に含まれる水の含有量は、反応液の全質量に対して、例えば50質量%以上とすることができる。

40

#### 【0050】

<有機溶剤>

本実施形態で用いられる反応液には、有機溶剤を添加してもよい。有機溶剤を添加することにより、記録媒体に対する反応液の濡れ性を向上させることができる。有機溶剤とし

50

ては、後述の着色インク組成物で例示する有機溶剤と同様のものを使用できる。有機溶剤の含有量は、特に限定されるものではないが、反応液の全質量に対して、例えば1質量%以上40質量%以下とすることができる。

#### 【0051】

##### <界面活性剤>

本実施形態で用いられる反応液には、界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤を添加することにより、反応液の表面張力を低下させ、記録媒体との濡れ性を向上させることができる。界面活性剤の中でも、例えばアセチレングリコール系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤を好ましく用いることができる。これらの界面活性剤の具体例については、後述の着色インク組成物で例示する界面活性剤と同様のものを使用できる。界面活性剤の含有量は、特に限定されるものではないが、反応液の全質量に対して、0.1質量%以上1.5質量%以下とすることができる。

10

#### 【0052】

##### <その他の成分>

本実施形態で用いられる反応液には、必要に応じて、pH調整剤、防腐剤・防かび剤、防錆剤、キレート化剤等を添加してもよい。

#### 【0053】

##### 1.2.着色インク組成物付着工程

##### 1.2.1.工程の説明

着色インク組成物付着工程は、上述した反応液付着工程の後に、反応液を付着させた記録領域に対して、樹脂と色材とを含有する着色インク組成物を付着させる工程である。この着色インク組成物に含まれる樹脂は、反応液に含まれる反応剤との反応性が高いため、着色インク組成物に含まれる樹脂と反応剤とが速やかに反応し、記録画像の画質の向上の点で優れたものとなる。

20

#### 【0054】

着色インク組成物付着工程は、インクジェット記録用ヘッドのノズルから着色インク組成物の液滴を吐出させて、上述した記録媒体の反応液を付着させた記録領域に付着させることにより、当該記録領域に画像を記録するものである。これにより、記録媒体の記録領域に着色インク組成物からなる画像が形成される。

#### 【0055】

着色インク組成物付着の開始は、前記反応液付着の完了から30秒以内に行うことが好ましい。上限値は、より好ましくは20秒以内、さらに好ましくは15秒以内、一層好ましくは10秒以内、増々好ましくは7秒以内、特に好ましくは5秒以内である。下限値は、0秒以上、好ましくは0.05秒以上、より好ましくは0.1秒以上、さらに好ましくは0.5秒以上、特に好ましくは1秒以上である。着色インク組成物付着の開始を反応液付着の完了から30秒以内に行うことにより、記録媒体の記録領域内において反応液が記録媒体に浸透する前に着色インク組成物を付着させることができるので、反応液に含まれる反応剤と着色インク組成物に含まれる樹脂とを速やかに反応させることができる。そのため、記録画像の画質がより向上すると共に、記録速度を速くすることもできる。

30

#### 【0056】

着色インク組成物の記録領域への最大付着量は、好ましくは $5\text{mg}/\text{inch}^2$ 以上 $15\text{mg}/\text{inch}^2$ 以下である。着色インク組成物の記録領域への最大付着量が前記範囲内にあると、記録領域における反応液に含まれる反応剤の付着量と着色インク組成物に含まれる樹脂の付着量との相対的な割合が適量となり、また記録速度も速くできる点で好ましい。

40

#### 【0057】

なお、着色インク組成物付着工程の後、記録媒体の記録領域に付着させた着色インク組成物を乾燥させる乾燥工程を備えていてもよい。この場合には、記録媒体の記録領域に付着させた着色インク組成物に触れた際に、べたつきが感じられない程度まで乾燥を行うことが好ましい。着色インク組成物の乾燥工程は、自然乾燥で行ってもよいが、前述の反応

50



好ましくは7質量%以下、特に好ましくは5質量%以下である。

【0066】

<着色剤>

本実施形態で用いられる着色インク組成物は、着色剤を含有する。着色剤としては、本発明の効果が得られやすいという観点から、顔料又は酸性染料を好ましく用いることができる。

【0067】

顔料のうち、無機顔料としては、例えばカーボンブラック、酸化鉄、及び酸化チタンが挙げられる。上記のカーボンブラックとしては、特に限定されないが、例えば、ファースブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、及びチャンネルブラック(C.I.ピグメントブラック7)が挙げられる。また、カーボンブラックの市販品として、例えば、No.2300、900、MCF88、No.20B、No.33、No.40、No.45、No.52、MA7、MA8、MA100、No.2200B(以上全て商品名、三菱化学社(Mitsubishi Chemical Corporation)製)、カラーブラックFW1、FW2、FW2V、FW18、FW200、S150、S160、S170、プリテックス35、U、V、140U、スペシャルブラック6、5、4A、4、250(以上全て商品名、デグサ社(Degussa AG)製)、コンダクテックスSC、ラーベン1255、5750、5250、5000、3500、1255、700(以上全て商品名、コロムビアカーボン社(Columbian Carbon Japan Ltd)製)、コロムビアケミカルズ(Columbian Chemicals)製、リガール400R、330R、660R、モグルL、モナーク700、800、880、900、1000、1100、1300、1400、エルフテックス12(以上全て商品名、キャボット社(Cabot Corporation)製)が挙げられる。

【0068】

有機顔料としては、例えばキナクリドン系顔料、キナクリドンキノ系顔料、ジオキサジン系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラピリミジン系顔料、アンサンスロン系顔料、インダンスロン系顔料、フラバンスロン系顔料、ペリレン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、ペリノン系顔料、キノフタロン系顔料、アントラキノ系顔料、チオインジゴ系顔料、ベンツイミダゾロン系顔料、イソインドリノン系顔料、アゾメチン系顔料、及びアゾ系顔料が挙げられる。有機顔料の具体例としては、下記のものが挙げられる。

【0069】

シアンインクに使用される顔料としては、C.I.ピグメントブルー1、2、3、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、15:34、16、18、22、60、65、66、C.I.バットブルー4、60が挙げられる。

【0070】

マゼンタインクに使用される顔料としては、C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、40、41、42、48(Ca)、48(Mn)、57(Ca)、57:1、88、112、114、122、123、144、146、149、150、166、168、170、171、175、176、177、178、179、184、185、187、202、209、219、224、245、254、264、C.I.ピグメントバイオレット19、23、32、33、36、38、43、50が挙げられる。

【0071】

イエローインクに使用される顔料としては、C.I.ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、16、17、24、34、35、37、53、55、65、73、74、75、81、83、93、94、95、97、98、99、108、109、110、113、114、117、120、124、128、129、133、138、139、147、151、153、154、155、167、172、180、185、213が挙げられる。

【0072】

10

20

30

40

50

なお、グリーンインクやオレンジインク等、上記以外の色のインクに用いられる顔料としては、従来公知のものが挙げられる。これらの顔料は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0073】

酸性染料としては、アゾ系、アントラキノ系、ピラゾロン系、フタロシアニン系、キサンテン系、インジゴイド系、トリフェニルメタン系等の酸性染料が挙げられる。酸性染料の具体例としては、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52, 80, 82, 249, 254, 289、C.I.アシッドブルー9, 45, 249、C.I.アシッドブラック1, 2, 24, 94等が挙げられる。これらの酸性染料は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0074】

<水>

本実施形態で用いられる着色インク組成物は、水を主溶媒とすることが好ましい。この水は、着色インク組成物を記録媒体の記録領域に付着させた後、乾燥により蒸発飛散する成分である。水としては、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水又は超純水のようなイオン性不純物を極力除去したものであることが好ましい。また、紫外線照射または過酸化水素添加等により滅菌した水を用いると、着色インク組成物を長期保存する場合にカビやバクテリアの発生を防止できるので好適である。着色インク組成物に含まれる水の含有量は、着色インク組成物の全質量に対して、例えば50質量%以上とすることができる。

20

【0075】

<有機溶剤>

本実施形態で用いられる着色インク組成物には、有機溶剤を添加してもよい。有機溶剤を添加することにより、記録媒体に対する着色インク組成物の濡れ性を向上させたり、記録媒体への記録画像の定着性を向上させたり、吐出ヘッドでの乾燥を防ぎ吐出安定性を高めたりする機能をインクに付与することができる。

【0076】

有機溶剤としては、特に限定されないが、例えば1, 2-アルカンジオール類、多価アルコール類(1, 2-アルカンジオール類を除く。)、ピロリドン誘導体、グリコールエーテル類等が挙げられる。

30

【0077】

1, 2-アルカンジオール類としては、例えば、1, 2-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサンジオール、1, 2-オクタジオール等が挙げられる。1, 2-アルカンジオール類は、記録媒体に対する着色インク組成物の濡れ性を高めて均一に濡らす作用に優れている。1, 2-アルカンジオール類を含有する場合には、その含有量が、着色インク組成物の全質量に対して、1質量%以上20質量%以下とすることができる。

【0078】

多価アルコール類(1, 2-アルカンジオール類を除く。)としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン等が挙げられる。多価アルコール類を含有する場合には、着色インク組成物の全質量に対して、2質量%以上30質量%以下とすることができる。

40

【0079】

ピロリドン誘導体としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、N-ブチル-2-ピロリドン、5-メチル-2-ピロリドン等が挙げられる。ピロリドン誘導体は、樹脂の良好な溶剤として作用する。

50

## 【 0 0 8 0 】

グリコールエーテル類としては、例えば、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノイソヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノイソヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノイソヘキシルエーテル、エチレングリコールモノイソヘブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソヘブチルエーテル、トリエチレングリコールモノイソヘブチルエーテル、エチレングリコールモノオクチルエーテル、エチレングリコールモノイソオクチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソオクチルエーテル、トリエチレングリコールモノイソオクチルエーテル、エチレングリコールモノ - 2 - エチルヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノ - 2 - エチルヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノ - 2 - エチルヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノ - 2 - エチルペンチルエーテル、エチレングリコールモノ - 2 - エチルペンチルエーテル、エチレングリコールモノ - 2 - エチルヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノ - 2 - エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ - 2 - メチルペンチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - 2 - メチルペンチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピ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プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、及びトリプロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。これらは、1種単独か又は2種以上を混合して使用することができる。グリコールエーテル類は、着色インク組成物の記録媒体に対する濡れ性などを制御することができる。

10

20

## 【 0 0 8 1 】

有機溶剤の含有量は、特に限定されるものではないが、着色インク組成物の全質量に対して、例えば1質量%以上40質量%以下とすることができる。

## 【 0 0 8 2 】

<界面活性剤>

本実施形態に係る着色インク組成物は、界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤は、インクの表面張力を低下させることで、記録媒体との濡れ性を向上させる機能を有する。界面活性剤の中でも、例えばアセチレングリコール系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤などを好ましく用いることができる。

30

## 【 0 0 8 3 】

アセチレングリコール系界面活性剤としては、特に限定されないが、例えばサーフィノール104、104E、104H、104A、104BC、104DPM、104PA、104PG-50、104S、420、440、465、485、SE、SE-F、504、61、DF37、CT111、CT121、CT131、CT136、TG、GA、DF110D（以上全て商品名、Air Products and Chemicals, Inc.社製）、オルフィンB、Y、P、A、STG、SPC、E1004、E1010、PD-001、PD-002W、PD-003、PD-004、EXP.4001、EXP.4036、EXP.4051、AF-103、AF-104、AK-02、SK-14、AE-3（以上全て商品名、日信化学工業株式会社製）、アセチレノールE00、E00P、E40、E100（以上全て商品名、川研ファインケミカル社製）が挙げられる。

40

## 【 0 0 8 4 】

シリコン系界面活性剤としては、特に限定されないが、ポリシロキサン系化合物が好ましく挙げられる。当該ポリシロキサン系化合物としては、特に限定されないが、例えばポリエーテル変性オルガノシロキサンが挙げられる。当該ポリエーテル変性オルガノシロキサンの市販品としては、例えば、BYK-306、BYK-307、BYK-333、BYK-341、BYK-345、BYK-346、BYK-348（以上商品名、BYK社製）、KF-351A、KF-352A、KF-353、KF-354L、KF-355A、KF-615A、KF-945、KF-640、KF-642、KF-643、KF-6020、X-22-4515、KF-6011、KF-6012、KF-6015

50

、KF-6017（以上商品名、信越化学工業社製）が挙げられる。

【0085】

フッ素系界面活性剤としては、フッ素変性ポリマーを用いることが好ましく、具体例としては、BYK-340（ビッケミー・ジャパン社製）が挙げられる。

【0086】

界面活性剤を含有する場合には、その含有量は、着色インク組成物の全質量に対して、0.1質量%以上1.5質量%以下とすることができる。

【0087】

<その他の成分>

本実施形態で用いられる着色インク組成物は、必要に応じて、pH調整剤、防腐剤・防かび剤、防錆剤、キレート化剤等を含有してもよい。

【0088】

1.3. クリアインク組成物付着工程

1.3.1. 工程の説明

クリアインク組成物付着工程は、上述した反応液付着工程の後に、記録媒体の記録領域に対して、樹脂を含有するクリアインク組成物を付着させる工程である。クリアインク組成物付着工程を行うタイミングは、反応液付着工程の後であればよく、着色インク組成物付着工程の後にを行うか、着色インク組成物付着工程と同時に行うか、着色インク組成物付着工程の前に行うか、のいずれかである。本発明の効果が得られやすい点で、後か同時が好ましく、後がより好ましい。

【0089】

着色インク組成物に含まれる樹脂は、反応液に含まれる反応剤との反応性が非常に高いため、着色インク組成物に含まれる樹脂と反応剤とが速やかに反応し、記録画像の画質の向上の点で優れたものとなる。その一方で、着色インク組成物に含まれる樹脂の凝集又は増粘により、記録画像の表面に凹凸が生じやすくなり、記録画像の光沢性(OD)や耐久性が大幅に悪化する傾向が認められた。本願発明者らが鋭意検討した結果、着色インク組成物に含まれる反応性の高い樹脂を用いた場合には、記録画像の耐久性が明らかに劣る傾向が認められた。そのため、着色インク組成物で記録された画像の表面に、樹脂を含有するクリアインク組成物を用いてオーバーコートすることで、記録画像の光沢性(OD)や耐久性を大幅に改善することができたのである。すなわち、本実施形態に係る記録方法によれば、画質及び耐久性に優れた記録画像を記録することができた。

【0090】

クリアインク組成物付着工程は、インクジェット記録用ヘッドのノズルからクリアインク組成物の液滴を吐出させて、上述した記録媒体の反応液及び/又は着色インク組成物を付着させた記録領域に付着させることにより、当該記録領域にオーバーコートするものである。これにより、記録媒体の記録領域にオーバーコートされた画像が形成される。

【0091】

クリアインク組成物の記録領域への最大付着量は、好ましくは $0.5 \text{ mg/inch}^2$ 以上 $4 \text{ mg/inch}^2$ 以下である。クリアインク組成物の記録領域への最大付着量が前記範囲内にあると、オーバーコートの厚みを薄くでき、記録画像表面の段差も解消でき、また記録速度も速くできる点で好ましい。

【0092】

なお、クリアインク組成物付着工程の後、記録媒体の記録領域に付着させたクリアインク組成物を乾燥させる乾燥工程を備えていてもよい。この場合には、記録媒体の記録領域に付着させたクリアインク組成物に触れた際に、べたつきが感じられない程度まで乾燥を行うことが好ましい。クリアインク組成物の乾燥工程は、自然乾燥で行ってもよいが、前述の反応液の乾燥工程と同様の観点により、加熱を伴う乾燥であってもよい。クリアインク組成物の加熱方法は、特に限定されるものではないが、前述の反応液の加熱方法で挙げたものと同様の方法が挙げられる。この場合、記録媒体の温度が40以上（好ましくは45以上80以下）となるように加熱することで、記録速度を速くすることができる

10

20

30

40

50

## 【0093】

## 1.3.2. クリアインク組成物

次に、クリアインク組成物付着工程で用いられるクリアインク組成物について説明する。本実施形態で用いられるクリアインク組成物は、樹脂、その他の成分を含有している。以下、本実施形態で用いられるクリアインク組成物に含まれる成分及び含まれ得る成分について詳細に説明する。

## 【0094】

## &lt;樹脂&gt;

クリアインク組成物に含まれる樹脂は、記録画像の表面の凹凸を平滑にすることで光沢性(OD)を向上させたり、記録画像の表面にオーバーコートすることで耐久性を向上させたりする等の機能を有する。

## 【0095】

クリアインク組成物に含まれる樹脂としては、例えばウレタン樹脂、アクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂、フルオレン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ロジン変性樹脂、テルペン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチレン酢酸ビニル樹脂、アイオノマー樹脂等の公知の樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、1種単独または2種以上組み合わせることができる。

## 【0096】

クリアインク組成物に含まれる樹脂は、1質量%の含有量で当該樹脂を含む水3mLを凝集させるために必要な酢酸カルシウム0.085mol/kg水溶液の体積が5mL以上の樹脂であることが好ましく、より好ましくは7mL以上であり、さらに好ましくは7mL超であり、ますます好ましくは8mL以上であり、特に好ましくは9mL以上である。当該必要な体積の上限値は特に限定されないが、好ましくは30mL以下、より好ましくは20mL以下、さらに好ましくは15mL以下、特に好ましくは10mL以下の樹脂であることが好ましい。このような樹脂は、前述の反応剤との反応性が低いため、記録媒体の記録領域においてクリアインク組成物に含まれる樹脂と反応剤との反応(凝集や増粘)が起こり難い。そのため、着色インク組成物により形成された記録画像の画質への影響を小さくすることができ、記録画像の表面に平滑なオーバーコートを形成することができる。

## 【0097】

また、クリアインク組成物に含まれる樹脂は、着色インク組成物に含まれる樹脂よりも、1質量%の含有量で当該樹脂を含む水3mLを凝集させるために必要な酢酸カルシウム0.085mol/kg水溶液の体積が、臭気低減や耐久性などの点で、大きいことが好ましく、2mL以上大きいことがより好ましく、4mL以上大きいことがさらに好ましく、5mL以上大きいことが特に好ましい。また、限られるものではないが、15mL以下で大きいことが好ましく、13mL以下で大きいことがより好ましく、9mL以下で大きいことがさらに好ましく、6mL以下で大きいことが特に好ましい。

## 【0098】

このような反応性の低い樹脂とするためには、特に制限されるものではないが、(1)ノニオン性樹脂としたり、(2)酸価5mgKOH/g未満の樹脂としたり、(3)乳化剤分散型の樹脂分散体とすることが好ましい。

## 【0099】

クリアインク組成物に含まれる樹脂としては、ガラス転移温度(Tg)が0以上の樹脂を含むことが好ましく、30以上の樹脂を含むことがより好ましい。Tgの上限値は特に限定されないが、好ましくは80以下、より好ましくは60以下である。ガラス転移温度(Tg)が0以上の樹脂を含むことで、皮膜を形成しやすくすることができ、また記録媒体に対する密着性が良好となる。さらに、上述の加熱工程を樹脂粒子のTg以上の温度で行うことにより、樹脂粒子が流動性を有するようになるため、記録画像の表面により平滑なオーバーコートを形成することも可能となる。樹脂のガラス転移温度は、J

10

20

30

40

50



IS K 7 1 2 1 に準じて、示差走査熱量測定法（DSC法）により測定することができる。

【0100】

樹脂の形態としては、前述の効果が得られやすい点で、樹脂粒子であることが好ましい。樹脂粒子の平均粒子径は、好ましくは200nm以下、より好ましくは10nm以上150nm以下、特に好ましくは30nm以上150nm以下である。クリアインク組成物に含まれる樹脂粒子の平均粒子径が上記範囲内にあると、着色インク組成物に含まれる樹脂の凝集又は増粘により生じた記録画像の表面の凹凸を平滑にする効果が高くなるので、記録画像の光沢性（OD）や耐久性をより向上できる。樹脂粒子の平均粒子径は、レーザー回折散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置により測定することができる。粒度分布測定装置としては、例えば、動的光散乱法を測定原理とする粒度分布計（例えば、「マイクログラックUPA」日機装株式会社製）が挙げられる。

10

【0101】

樹脂の固形分含有量は、クリアインク組成物の全質量に対して、下限値は、記録画像の表面に十分なオーバーコートを形成する観点から、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、特に好ましくは3質量%以上である。一方、上限値は、クリアインク組成物の保存安定性や吐出安定性の点で、好ましくは17質量%以下、より好ましくは15質量%以下、さらに好ましくは13質量%以下、特に好ましくは10質量%以下である。

【0102】

<水>

本実施形態で用いられるクリアインク組成物は、水を主溶媒とすることが好ましい。この水は、クリアインク組成物を記録媒体の記録領域に付着させた後、乾燥により蒸発飛散する成分である。好ましく用いられる水は、上述の着色インク組成物で述べたものと同様である。クリアインク組成物に含まれる水の含有量は、クリアインク組成物の全質量に対して、例えば50質量%以上とすることができる。

20

【0103】

<有機溶剤>

本実施形態で用いられるクリアインク組成物は、有機溶剤を含有してもよい。有機溶剤は、記録媒体に対するクリアインク組成物の濡れ性を高めたり、吐出ヘッドでの乾燥を防ぎ吐出安定性を高めたりするなどの機能をインクに付与できる。有機溶剤の具体例については、上述の着色インク組成物の説明で例示した有機溶剤と同様のものが使用できる。有機溶剤の含有量は、特に限定されるものではないが、クリアインク組成物の全質量に対して、例えば1質量%以上40質量%以下とすることができる。

30

【0104】

<界面活性剤>

本実施形態で用いられるクリアインク組成物は、界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤は、反応液の表面張力を低下させ記録媒体との濡れ性を向上させるなどの機能を有する。界面活性剤の中でも、例えばアセチレングリコール系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、及びフッ素系界面活性剤を好ましく用いることができる。これらの界面活性剤の具体例については、上述の着色インク組成物の説明で例示した界面活性剤と同様のものが使用できる。界面活性剤の含有量は、特に限定されるものではないが、クリアインク組成物の全質量に対して、0.1質量%以上1.5質量%以下とすることができる。

40

【0105】

<その他の成分>

本実施形態で用いられるクリアインク組成物は、必要に応じて、pH調整剤、防腐剤・防かび剤、防錆剤、キレート化剤等を含有してもよい。なお、クリアインク組成物付着工程により形成される皮膜は、透明であることが好ましいことから、通常着色剤を含有しない。

【0106】

50

#### 1.4. 各インク組成物の物性

本実施形態で用いられる反応液、着色インク組成物及びクリアインク組成物（本明細書において「各インク組成物」ともいう。）は、画像品質とインクジェット記録用のインクとしての信頼性ととのバランスの観点から、20における表面張力が20 mN/m以上40 mN/mであることが好ましく、20 mN/m以上35 mN/m以下であることがより好ましい。なお、表面張力の測定は、例えば、自動表面張力計CBVP-Z（商品名、協和界面科学株式会社製）を用いて、20の環境下で白金プレートをインクで濡らしたときの表面張力を確認することにより測定することができる。

【0107】

また、同様の観点から、本実施形態で用いられる各インク組成物の20における粘度は、3 mPa·s以上10 mPa·s以下であることが好ましく、3 mPa·s以上8 mPa·s以下であることがより好ましい。なお、粘度の測定は、例えば、粘弾性試験機MCR-300（商品名、Pysica社製）を用いて、20の環境下での粘度を測定することができる。

【0108】

#### 1.5. インクセット

本実施形態に係るインクセットは、上述の記録方法に用いるためのインクセットであり、前記反応液と、前記着色インク組成物と、前記クリアインク組成物と、を備えることを特徴とする。本実施形態に係るインクセットに含まれる反応液、着色インク組成物及びクリアインク組成物の説明については、上記で詳しく説明したので省略する。本実施形態に係るインクセットを用いて上述の記録方法を実施することにより、特にインク低吸収性または非吸収性の記録媒体に対して、画質及び耐久性に優れた記録画像を記録することができる。

【0109】

#### 2. 記録装置

上述した本実施形態に係る記録方法を実施可能な画像記録装置の一例について、図面を参照しながら説明する。なお、本実施形態に係る記録方法に使用できる画像記録装置は、以下の態様に限定されるものではない。すなわち、以下の態様では、すべての工程を一つのライン（インライン）で連続して行うものを示したが、各工程がインラインで実施されず、断続的に行われるものであってもよい。

【0110】

図1は、本実施形態に係る記録方法を実施可能な画像記録装置を模式的に示す図である。画像記録装置100は、記録媒体1を搬送する搬送手段10と、反応液を記録媒体の記録領域に付着させる反応液付着手段20と、着色インク組成物を記録媒体の記録領域に付着させる着色インク組成物付着手段30と、クリアインク組成物を付着させるクリアインク組成物付着手段40と、を備える。

【0111】

#### 2.1. 搬送手段

搬送手段10は、例えばローラー11によって構成されることができる。搬送手段10は、複数のローラー11を有してもよい。搬送手段10は、記録媒体1が搬送できる限り、設けられる位置や個数は任意である。搬送手段10は、給紙ロール、給紙トレイ、排紙ロール、排紙トレイ、及び各種のプラテンなどを備えてもよい。

【0112】

なお、図1では、記録媒体1が連続体である場合を例示しているが、記録媒体1が単葉であっても、搬送手段10を適宜に構成することで、上記のような記録媒体の搬送を行うことができる。

【0113】

#### 2.2. 反応液付着手段

反応液付着手段20は、記録媒体1の記録領域に反応液を付着させて、反応液に含まれる反応剤を記録領域に付与する手段である。反応液付着手段20は、反応液を吐出するノ

10

20

30

40

50

ズルを備えたインクジェット記録用ヘッド21を備える。反応液をインクジェット記録用ヘッド21のノズルから吐出させる方式としては、例えば以下のものが挙げられる。具体的には、ノズルとノズルの前方に置いた加速電極の間に強電界を印加し、ノズルから液滴状の反応液を連続的に吐出させ、反応液の液滴が偏向電極間を飛翔する間に記録情報信号に対応して吐出させる方式（静電吸引方式）；小型ポンプで反応液に圧力を加え、ノズルを水晶振動子等で機械的に振動させることにより、強制的に反応液の液滴を吐出させる方式；反応液に圧電素子で圧力と記録情報信号を同時に加え、反応液の液滴を吐出・記録させる方式（ピエゾ方式）；樹脂液を記録情報信号にしたがって微小電極で加熱発泡させ、反応液の液滴を吐出・記録させる方式（サーマルジェット方式）等が挙げられる。反応液付着手段20は、本実施形態に係る記録方法における反応液付着工程に使用される。

10

#### 【0114】

なお、図1では、反応液付着手段20として、インクジェット法を用いた場合を示したが、これに限定されず、上述した方法（例えば、スプレーコート、ロールコート）を実施できる形態に変えてもよい。

#### 【0115】

記録面に付着させた反応液は、図示しない乾燥手段によって乾燥させてもよい。反応液を乾燥手段によって乾燥させる場合には、乾燥手段を反応液付着手段の下流側であって、かつ、着色インク組成物付着手段の上流側に設けるとよい。乾燥手段としては、反応液に含まれる液状媒体の蒸発飛散を促進させる構成を備えていれば、特に制限されない。例えば、記録媒体に熱を加える手段、反応液に風を吹き付ける手段、さらにそれらを組み合わせる手段等が挙げられる。具体的には、強制空気加熱、輻射加熱、電導加熱、公衆波乾燥、マイクロ波乾燥等が好ましく用いられる。

20

#### 【0116】

##### 2.3. 着色インク組成物付着手段

着色インク組成物付着手段30は、反応液が付着した記録領域に着色インク組成物の液滴を付着させて、記録画像を形成する手段である。着色インク組成物付着手段30は、着色インク組成物を吐出するノズルを備えたインクジェット記録用ヘッド31を備える。着色インク組成物をインクジェット記録用ヘッド31のノズルから吐出させる方式は、反応液付着手段20で説明した方式と同様である。着色インク組成物付着手段30は、本実施形態に係る記録方法における着色インク組成物付着工程に使用される。

30

#### 【0117】

##### 2.4. クリアインク組成物付着手段

クリアインク組成物付着手段40は、記録媒体1の記録面に対してクリアインク組成物を付着させて、樹脂からなるオーバーコートを形成する手段である。クリアインク組成物付着手段40は、クリアインク組成物を吐出するノズルを備えたインクジェット記録用ヘッド41を備える。クリアインク組成物付着手段40は、本実施形態に係る記録方法におけるクリアインク組成物付着工程に使用される。

#### 【0118】

なお、図1では、クリアインク組成物付着手段40は、着色インク組成物付着手段30の下流側に設けられているが、着色インク組成物付着手段30とクリアインク組成物付着手段40を同時に行ってもよい。すなわち、着色インク組成物とクリアインク組成物を同一処理時に吐出してもよい。ここで、「同一処理時に吐出」とは、一方のインク及び他方のインクの両インクの液滴が、互いに混ざり合うことができるタイミングで吐出されることをいう。例えばシリアルプリンターでは、同一走査で同一領域に、着色インク組成物とクリアインク組成物とを着弾させる場合がある。

40

#### 【0119】

図1では、クリアインク組成物付着手段40として、インクジェット法を用いた場合を示したが、これに限定されず、上述した方法（例えば、スプレーコート、ロールコート）を実施できる態様に変えてもよい。着色インク組成物とクリアインク組成物を同一処理時に吐出した場合、記録領域において着色インク組成物とクリアインク組成物との混合状態

50

が得られるが、クリアインク組成物に含まれる樹脂と反応剤との反応性が低いため、本発明の効果は十分に得られる。

#### 【0120】

##### 2.5. インクジェット記録用ヘッド

上述の反応液付着手段20、着色インク組成物付着手段30及びクリアインク組成物付着手段40においてインクジェット記録用ヘッドを用いる場合には、シリアル型の記録用ヘッドを備えたインクジェット記録装置、及びライン型の記録用ヘッドを備えたインクジェット記録装置のいずれも用いることができる。

#### 【0121】

シリアル型の記録用ヘッドを備えたインクジェット記録装置とは、記録用ヘッドを記録媒体に対して相対的に移動させつつ該インク組成物を吐出させる走査（パス）を、複数回行うことによって記録を行うものである。シリアル型の記録ヘッドの具体例には、記録媒体の幅方向（記録媒体の搬送方向に交差する方向）に移動するキャリッジに記録用ヘッドが搭載されており、キャリッジの移動に伴って記録用ヘッドが移動することにより記録媒体上に液滴を吐出するものが挙げられる。

10

#### 【0122】

一方、ライン型の記録用ヘッドを備えたインクジェット記録装置は、記録用ヘッドを記録媒体に対して相対的に移動させつつ該インク組成物を吐出させる走査（パス）を1回行うことにより記録を行うものである。ライン型の記録用ヘッドの具体例には、記録用ヘッドが記録媒体の幅よりも広く形成され、記録用ヘッドが移動せずに記録媒体上に液滴を吐出するものが挙げられる。

20

#### 【0123】

着色インク組成物付着手段30の後にクリアインク組成物付着手段40を設ける場合、シリアル型の記録用ヘッドによるマルチパス記録方式においては、パス（主走査）の合間に行われる副走査の長さ分の単位記録領域に対して着色インク組成物の付着が完了した後でクリアインク組成物を付着する形態となる。一方、ライン型の記録ヘッドによる1パス記録方式においては、着色インクヘッドより走査方向の下流側にクリアインクヘッドを配置した形態となる。また、着色インク組成物付着手段30とクリアインク組成物付着手段40とを同時に行う場合、シリアル型の記録用ヘッドによるマルチパス記録方式においては、上記単位記録領域に対して着色インク組成物の付着を開始した後であって着色インク組成物の付着が完了する前にクリアインク組成物を付着する形態となる。画質及び耐久性により優れた記録画像が得られる点で、着色インク組成物付着手段30の後にクリアインク組成物付着手段40を設ける形態であることが好ましい。

30

#### 【0124】

##### 2.6. 乾燥手段

画像記録装置100は、着色インク組成物付着手段30及びクリアインク組成物付着手段40の後に、乾燥手段50を設けてもよい。乾燥手段50を設けることにより、記録媒体に付着させた着色インク組成物及びクリアインク組成物から液状媒体を速やかに蒸発飛散させて、記録画像やオーバーコート速やかに形成することができる。乾燥手段50に採用可能な乾燥手段としては、上記の反応液付着手段20で述べた手段と同様である。画像記録装置100は、記録画像の乾燥を自然乾燥で行う場合には、乾燥手段50を設けなくてもよい。

40

#### 【0125】

##### 3. 実施例

以下、本発明の実施形態を実施例によってさらに具体的に説明するが、本実施形態はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0126】

##### 3.1. 各インク組成物の調製

< 反応液の調製 >

表1の配合割合になるように各成分を混合攪拌した後、10 $\mu$ mのメンブランフィルタ

50

ーでろ過することにより、各反応液（H1、H2）を調製した。表1中の数値は、全て質量%を示し、イオン交換水は反応液の全質量が100質量%となるように添加した。

【0127】

<着色インク組成物の調製>

表1の配合割合になるように各成分を混合攪拌した後、10 $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過することにより、各着色インク組成物（C1～C3）を調製した。表1中の数値は、全て質量%を示し、イオン交換水は着色インク組成物の全質量が100質量%となるように添加した。

【0128】

<クリアインク組成物の調製>

表1の配合割合になるように各成分を混合攪拌して、各クリアインク組成物（CL1～CL5）を得た。表1中の数値は、全て質量%を示し、イオン交換水はクリアインク組成物の全質量が100質量%となるように添加した。

【0129】

<樹脂の凝集性試験>

表1に記載の樹脂を1質量%含む樹脂液3mLに、0.085mol/kg硝酸カルシウム水溶液を滴下しながら混合攪拌し、混合液に沈殿物が発生したか否かを目視で確認した。これらの樹脂の凝集に必要な0.085mol/kg硝酸カルシウム水溶液の体積を表1に併せて示す。

【0130】

<各インク組成物の組成及び物性>

上記で得られた各インク組成物の組成及び物性を下表1に示す。

【0131】

10

20

【表 1】

組成物No.	凝集に必要な反応液体積 (mL)	平均粒子径 (nm)	T <sub>g</sub> (°C)	反応液		着色インク組成物			クリアインク組成物					
				H1	H2	C1	C2	C3	CL1	CL2	CL3	CL4	CL5	
反応剤	-	-	-	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
色材	-	-	-	0	19	0	0	0	0	0	0	0	0	0
界面活性剤	-	-	-	0	0	4	4	4	0	0	0	0	0	0
	-	-	-	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
樹脂	0.5	50	60	0	0	1	0	0	5	0	0	0	0	0
	5	50	60	0	0	0	1	0	0	5	0	0	0	0
	9	50	60	0	0	0	0	1	0	0	5	0	0	0
	5	100	-30	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0
	5	400	40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5
溶剤	-	-	-	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	-	-	-	15	15	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	-	-	-	残り	残り	残り	残り	残り	残り	残り	残り	残り	残り	残り
水	-	-	-	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
合計	-	-	-	0.85	0.81	-	-	-	-	-	-	-	-	-
反応剤含有量(mol/kg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【 0 1 3 2 】

なお、表 1 において化合物名以外で記載した成分は、以下の通りである。

< 色材 >

- ・ブラック顔料 (カーボンブラック)

10

20

30

40

50

## &lt;界面活性剤&gt;

・シリコン系界面活性剤（商品名「BYK-348」、ビックケミー・ジャパン株式会社製）

## &lt;樹脂&gt;

・ポリエチレン樹脂A（商品名「AQUACER507」、ビックケミー・ジャパン株式会社製、平均粒子径：50nm、Tg：60）

・ポリエチレン樹脂B（商品名「AQUACER515」、ビックケミー・ジャパン株式会社製、平均粒子径：50nm、Tg：60）

・ポリエステル樹脂（商品名「エリテルKT-8701」、ユニチカ株式会社製、平均粒子径：50nm、Tg：60）

・エチレン-酢酸ビニル樹脂（商品名「エバフレックスEV170」、三井・デュポンポリケミカル株式会社製、平均粒子径：100nm、Tg：-30）

・アイオノマー樹脂（商品名「ケミパールS300」、三井化学株式会社製、平均粒子径：400nm、Tg：40）

## 【0133】

## 3.2. 記録方法

記録媒体（商品名「キャスト73」、大王製紙株式会社製、低吸収性コート紙）をPX-G930（セイコーエプソン株式会社製）に搬入した。次いで、記録媒体上で3cm×3cmのテストパターンを記録領域として設定し、この記録領域に反応液をインクジェット方式により付着量1mg/inch<sup>2</sup>（但し、実施例12では付着量0.4mg/inch<sup>2</sup>）で付着させた。付着の完了後、記録媒体を逆送りした後、表2～表4に記載されている時間（反応液と着色インク間ウエイト（秒））を空けてから当該記録領域に着色インク組成物をインクジェット方式により付着量6mg/inch<sup>2</sup>で付着させた。付着の完了後、また記録媒体を逆送りした後、記録媒体の記録領域にクリアインク組成物をインクジェット方式により付着量1mg/inch<sup>2</sup>で付着させた。記録解像度は、それぞれ720×720dpiとした。全ての付着が完了した後、排出した記録媒体を50℃で20分間加熱乾燥させて、記録物を得た。なお、PX-G930を用いて、各インク組成物を塗布する際は、記録媒体の表面温度を25℃とした。

## 【0134】

## 3.3. 評価試験

## &lt;ベタムラ・ブリード画像&gt;

上記のようにして得られた記録物について、ベタムラ・ブリードを目視で確認し、下記評価基準に基づいて評価した。

（評価基準）

○：パターン内部のムラなし。パターン周囲のブリードなし。非常に良好。

△：パターン内部のムラなし。パターン周囲のブリードあり。良好。

×：パターン内部にかなりのムラがある。不良。

## 【0135】

## &lt;OD&gt;

上記のようにして得られた記録物の光学濃度（OD）をOD測定器（装置名「Spectrolino」、グレッタグマクベス社製）により測定し、下記評価基準に基づいて評価した。なお、OD測定器は、光沢が高いほどOD値が高くなるので、ODの評価は光沢性の評価と言い換えることもできる。

（評価基準）

○：2.1以上。

△：1.9以上2.1未満。

×：1.9未満。

## 【0136】

## &lt;臭気&gt;

上記のようにして得られた記録物の臭気を直接嗅いで、下記評価基準に基づいて評価し

10

20

30

40

50

た。

(評価基準)

：臭いが無い。非常に良好。

：わずかに臭気を感じる。良好。

×：かなり臭気を感じる。不良。

【0137】

<耐久性>

上記のようにして得られた記録物について、学振型摩擦堅牢度試験機(装置名「AB-301」、テスター産業株式会社製)を用いて耐久性の評価を行った。具体的には、画像の記録された記録領域を、白綿布(JIS L 0803 準拠)を取り付けた摩擦子で、荷重500gをかけて100往復擦った。

10

(評価基準)

：白綿布に汚れはあるが、画像の剥がれがない。非常に良好。

：画像に若干の剥がれが認められる(20%未満)。良好。

×：画像がかなり剥がれている(20%以上)。不良。

【0138】

3.4. 評価結果

上記の記録方法及び評価試験に基づいて、実施例1～12及び比較例1～7を実施した。実施例1～12及び比較例1～7の記録方法及び評価結果を下表2～下表4に纏めた。

【0139】

20



【 表 2 】

	実施例1			実施例2			実施例3			実施例4			実施例5			実施例6		
	反応液	着色インク	クリアインク	反応液	着色インク	クリアインク	反応液	着色インク	クリアインク	反応液	着色インク	クリアインク	反応液	着色インク	クリアインク	反応液	着色インク	クリアインク
組成	H1	C1	CL1	H1	C1	CL2	H1	C1	CL3	H2	C1	CL2	H1	C1	CL3	H1	C1	CL4
樹脂粒子径 (nm)	-	50	50	-	50	50	-	50	50	-	50	50	-	50	50	-	50	100
樹脂Tg (°C)	-	60	60	-	60	60	-	60	60	-	60	60	-	60	60	-	60	-30
樹脂の凝集力 (酢酸Ca必要量ml)	-	0.5	0.5	-	0.5	5	-	0.5	9	-	0.5	5	-	0.5	9	-	0.5	5
反応液と着色インク間ウエイト(秒)	5			5			5			5			30			5		
ベタ面質(フリード)	○			○			○			○			○			○		
OD	△			△			△			△			△			△		
臭気	○			○			△			○			○			○		
耐久性	△			○			○			△			○			△		

【 0 1 4 0 】

10

20

30

40

【 表 3 】

	実施例7			実施例8			実施例9			実施例10			実施例11			実施例12		
	反応液	着色インク	クリアインク	反応液	着色インク	クリアインク	反応液	着色インク	クリアインク	反応液	着色インク	クリアインク	反応液	着色インク	クリアインク	反応液	着色インク	クリアインク
組成	H1	C1	CL5	H1	C2	CL1	H1	C2	CL2	H1	C2	CL3	H2	C2	CL2	H1	C1	CL1
樹脂粒子径 (nm)	-	50	400	-	50	50	-	50	50	-	50	50	-	50	50	-	50	50
樹脂Tg (°C)	-	60	40	-	60	60	-	60	60	-	60	60	-	60	60	-	60	60
樹脂の凝集力 (酢酸Ca必要量ml)	-	0.5	5	-	5	0.5	-	5	5	-	5	9	-	5	5	-	0.5	0.5
反応液と着色インク間ウエイト(秒)		5			5			5			5			5			5	
ベタ面質(フリード)		○			△			△			△			△			△	
OD		×			△			△			○			△			○	
臭気		○			○			△			△			○			○	
耐久性		○			△			○			○			△			○	

【 0 1 4 1 】

10

20

30

40

【表 4】

	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	
	反応液	着色インク	反応液	着色インク	反応液	着色インク	反応液	着色インク	反応液	着色インク	反応液	着色インク	反応液	着色インク
組成	H1	C1	H1	C2	H1	C3	H1	C3	H1	C3	H1	C2	H2	C3
樹脂粒子径 (nm)	-	50	-	50	-	50	-	50	-	50	-	50	-	50
樹脂Tg (°C)	-	60	-	60	-	60	-	60	-	60	-	60	-	60
樹脂の凝集力 (酢酸Ca必要量ml)	-	0.5	-	5	-	9	-	9	-	9	-	5	-	9
反応液と着色インク間ウエイト(秒)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ベタ画質(フリード)	○	○	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
OD	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
臭気	△	△	x	x	△	△	△	△	x	x	x	x	x	x
耐久性	x	x	x	x	△	△	△	△	○	○	x	x	x	△

10

20

30

40

【0142】

表2及び表3に示した実施例1～12の記録方法によれば、画質及び耐久性に優れた記録画像を記録できることが判明した。なお、実施例7では、クリアインク組成物として平均粒子径が400nmのアイオノマー樹脂を含有するCL5を使用したため、着色インク組成物に含まれる樹脂の凝集又は増粘により生じた記録画像表面の凹凸をオーバーコート

50

で平滑にする作用が小さくなり、光沢性(OD)が低下した。また、実施例12では、反応液の付着量を $0.4 \text{ mg / inch}^2$ と他の例よりも少なくしたが、これにより耐久性が向上する傾向が認められた。このことから、反応剤はインク塗膜と記録媒体との界面を剥離させる傾向があると推測され、反応液の付着量は必要最小限とすることが好ましいことが判明した。

【0143】

一方、表4に示した比較例1、2、6の記録方法のように、クリアインク組成物付着工程がない場合には、オーバーコートが形成されないので、記録画像の光沢性(OD)や耐久性が悪化していることが判明した。

【0144】

また、表4に示した比較例3~5、7の記録方法のように、着色インク組成物に含まれる樹脂の反応剤との反応性が低い場合には、ベタ画像の画質が悪化していることが判明した。

【0145】

本発明は、前述した実施形態に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。例えば、本発明は、実施形態で説明した構成と実質的に同一の構成(例えば、機能、方法及び結果が同一の構成、あるいは目的及び効果が同一の構成)を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成の本質的でない部分を置き換えた構成を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成と同一の作用効果を奏する構成又は同一の目的を達成することができる構成を含む。また、本発明は、実施形態で説明した構成に公知技術を付加した構成を含む。


【符号の説明】

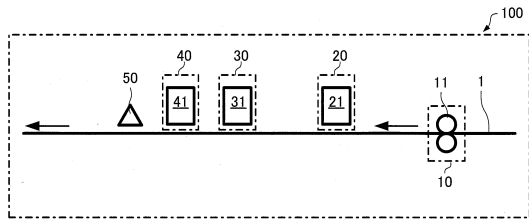
【0146】

1...記録媒体、10...搬送手段、11...ローラー、20...反応液付着手段、30...着色インク組成物付着手段、40...クリアインク組成物付着手段、21・31・41...インクジェット記録用ヘッド、50...乾燥手段、100...画像記録装置

10

20

【 1】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 4 1 J 2/01 5 0 1  
C 0 9 D 11/30

(56)参考文献 特開2010-115854(JP,A)  
特開2014-094495(JP,A)  
特開2015-048364(JP,A)  
特開2010-046896(JP,A)  
特開2007-076228(JP,A)  
中国特許出願公開第103802518(CN,A)  
特開2013-146925(JP,A)  
特開2008-037911(JP,A)  
特開平10-114140(JP,A)  
欧州特許出願公開第02487208(EP,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 4 1 M 5 / 0 0、5 / 5 0 - 5 / 5 2