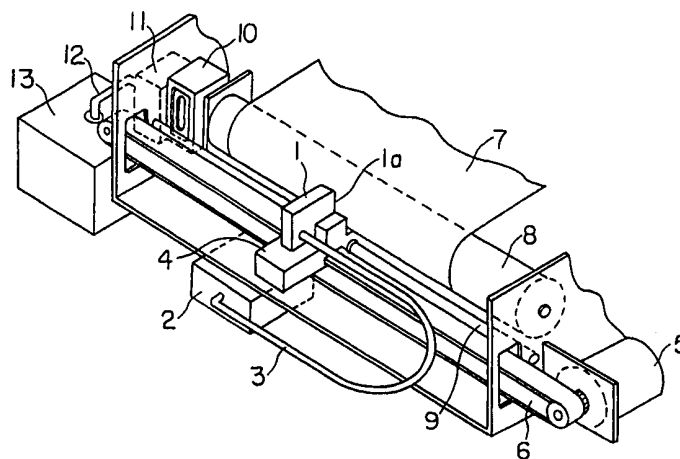


<p>(51) 国際特許分類6 B41M 5/00, B41J 2/01, C09D 11/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/06390</p> <p>(43) 国際公開日 2000年2月10日(10.02.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04023</p> <p>(22) 国際出願日 1999年7月27日(27.07.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/211296 1998年7月27日(27.07.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION)[JP/JP] 〒163-0811 東京都新宿区西新宿二丁目4番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 加藤真一(KATO, Shinichi)[JP/JP] 〒392-8502 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano, (JP)</p> <p>宮林利行(MIYABAYASHI, Toshiyuki)[JP/JP] 〒399-8502 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 佐藤一雄, 外(SATO, Kazuo et al.) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54)Title: METHOD OF INK-JET RECORDING WITH TWO FLUIDS

(54)発明の名称 二液を用いたインクジェット記録方法



(57) Abstract

An ink-jet recording method by which a satisfactory image satisfactory in light resistance, water resistance, marring resistance, and gloss can be obtained on a recording medium; and a reactive fluid and an ink composition both for use in the method. The reactive fluid is applied after printing with the ink composition to form a coating film, whereby the resultant print can have improved water resistance, marring resistance, and gloss. By incorporating a cationic emulsion containing an ingredient capable of absorbing ultraviolet and/or enhancing light stability into the reactive fluid, the print can have improved light resistance.

(57)要約

本発明の目的は、記録媒体に、良好な画像、かつ良好な耐光性、耐水性、耐擦性および光沢性が得られるインクジェット記録方法を提供し、また、そこで使用される反応液およびインク組成物を提供することにある。

インク組成物の印字後に第一の液を適用して被膜を形成させることにより、記録物の耐水性、耐擦性および光沢性が向上する。また、反応液中に、紫外線吸収能および/または光安定化能を有する部位を含むカチオン性のエマルジョンを含有させることにより、記録物の耐光性が向上する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサオ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

明 細 書

二液を用いたインクジェット記録方法

[発明の背景]

発明の分野

本発明は、インク組成物と、更に少なくとももう一種類の液体とを記録媒体に付着させて印字を行う、二液を用いたインクジェット記録方法に関する。

背景技術

インクジェット記録方法は、インク組成物の小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置で高解像度、高品位な画像を、高速で印刷可能であるという特徴を有する。通常インクジェット記録に使用されるインク組成物は、水を主成分とし、これに着色成分および目詰まり防止等の目的でグリセリン等の湿潤剤を含有したものが一般的である。

一方、インクジェット記録方法として、最近新たに、多価金属塩溶液を記録媒体に適用した後、少なくとも一つのカルボキシル基を有する染料を含むインク組成物を適用する方法が提案されている（例えば、特開平5-202328号公報）。この方法においては、多価金属イオンと染料から不溶性複合体が形成され、この複合体の存在により、耐水性がありかつカラーブリードがない高品位の画像を得ることができるとされている。

また、少なくとも浸透性を付与する界面活性剤または浸透性溶剤および塩を含有するカラーインクと、この塩との作用により増粘または凝集するブラックインクとを組合せて使用することにより、画像濃度が高くかつカラーブリードがない高品位のカラー画像が得られるという提案もなされている（特開平6-106735号公報）。すなわち塩を含んだ第一の液と、インク組成物との二液を印字することで、良好な画像が得られるとするインクジェット記録方法が提案されている。

また、その他にも二液を印字するインクジェット記録方法が提案されている

(例えば、特開平3-240557号公報、特開平3-240558号公報)。

また、近年、インクジェット記録方法を用いたカラーインクジェット記録装置は、画質品質が向上し、写真の出力機としても利用され、デジタル印刷機、プロッター、CAD出力デバイス等としても利用されるに至っている。この様な広く利用されるに至っているカラーインクジェット記録装置によって印刷された画像は、様々な利用の形態が考えられる。特に写真仕様の印刷物などは、その質感を高めるため画像に光沢性が求められる。またディスプレイとして長時間蛍光灯または屋外等の直射日光に暴露される場所に置かれることが多いことから、高い耐光性も求められる。特に耐光性を向上させる手段として、比較的耐光性に優れた色材を選択したり、色材自体の耐光性を向上させることも行われるが、望む色調と耐光性とが一致しないことも多い。そこで、市販の紫外線吸収剤または光安定化剤のインク組成物または第二の液中への添加が考えられるが、これらの多くは油溶性であることから、水溶性インク組成物には十分な量を存在させることが難しい。

さらにインクジェット記録方法によって記録された記録物の用途やその使用環境を考慮すれば、前記記録物は優れた耐水性および耐擦性を有していることが望ましい。

さらにまた、写真仕様の印刷物以外の場合であっても、作成された記録物に優れた審美性を与えるため、より光沢のある記録物への要求が高まっている。

[発 明 の 概 要]

本発明者等は、今般、二液を用いたインクジェット記録方法において、記録媒体上にインク組成物を付着させた後に、ポリマー微粒子を含んでなる第一の液を付着させることにより、記録物の耐水性、耐擦性および/または光沢性を向上させることが出来るとの知見を得た。

従って、本発明は、耐水性、耐擦性、光沢性および耐光性に優れた印刷画像を実現するインクジェット記録方法の提供をその目的としている。

そして、本発明によるインクジェット記録方法は、インク組成物と、ポリマー微粒子を少なくとも含んでなる第一の液とを記録媒体に付着させて印字を行うイ

ンクジェット記録方法であって、インク組成物を記録媒体に付着させ、その後該記録媒体上のインク組成物が付着している位置に前記第一の液を付着させることを含んでなるものである。

[図面の簡単な説明]

図1は、本発明によるインクジェット記録方法の実施に好ましく用いられるインクジェット記録装置を示す図である。この態様においては記録ヘッドとインクタンクがそれぞれ独立してなり、インク組成物および第二の液はインクチューブによって記録ヘッドに供給される。

図2は、記録ヘッドのノズル面の拡大図であって、1 bが第二の液のノズル面であり、1 cがインク組成物のノズル面である。

図3は、図2の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を説明する図である。図中で、3 1は第二の液付着領域であり、3 2は第二の液が付着された上にインク組成物が印字された印字領域である。

図4は、本発明によるインクジェット記録方法の実施に好ましく用いられる記録ヘッドの別の態様を示す図であって、吐出ノズルが全て横方向に並べて構成されたものである。

図5は、本発明の第一の液を使用する態様における記録ヘッドのノズル面の拡大図であって、1 bが第二の液のノズル面であり、1 cがインク組成物のノズル面であり、また1 dが第一の液のノズル面である。

図6は、本発明による第一の液を使用するインクジェット記録方法の実施に好ましく用いられる記録ヘッドの別の態様を示す図であって、吐出ノズルが全て横方向に並べて構成されたものである。

図7は、本発明によるインクジェット記録方法の実施に好ましく用いられるインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクが一体化されてなる。

図8は、本発明によるインクジェット記録方法の実施に好ましく用いられるインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては印字後の記録媒体を加熱するヒーターを備えてなる。

[発明の具体的説明]

インクジェット記録方法

本発明におけるインクジェット記録方法は、インク組成物を記録媒体に付着させた後、該記録媒体にポリマー微粒子を少なくとも含んでなる第一の液を記録媒体上のインク組成物が付着している位置に付着させることを含んでなるものである。

本発明にあつては、第一の液に含まれるポリマー微粒子がインク組成物による画素を覆うことにより、記録媒体上に生じたインクジェット記録物の耐擦性、耐水性、光沢性、さらには耐光性を向上させることができるものと考えられる。特に、第一の液が成膜性を有するポリマー微粒子を含んでなるものである場合には、記録媒体上に付着したインク組成物上に第一の液が付着すると、該インク組成物を第一の液に含まれるポリマー微粒子が覆うこととなり、さらにそこで該ポリマー微粒子同士が合一して融着し被膜が形成される。その結果、記録媒体上のインク組成物はこの被膜に覆われることとなるので、上記のような耐水性等の効果がより顕著となると考えられる。

また本発明の好ましい態様によれば、インク組成物の付着後に第一の液を付着させるが、インク組成物の付着前にも第一の液を記録媒体に付着させることが出来る。このような予めの第一の液の付着により、記録物の耐擦性、耐水性、光沢性、さらには耐光性をさらに向上させることができる。

第一の液の記録媒体への付着に関しては、インク組成物を付着させた場所に第一の液を付着する限りにおいて、インク組成物を付着させた場所にのみ選択的に第一の液を付着させる方法と紙面全体に第一の液を付着させる方法のいずれの態様であってもよい。前者が第一の液の消費量を必要最小限に抑えることができ経済的であるが、第一の液とインク組成物双方を付着させる位置にある程度の精度が要求される。一方、後者は、前者に比べ第一の液およびインク組成物の付着位置の精度の要求は緩和されるが、紙面全体に大量の第一の液を付着させることとなり、乾燥の際、紙がカールしやすい。従つて、いずれの方法を採用するかは、インク組成物と第一の液との組み合わせを考慮して決定される。

本発明の好ましい態様によれば、インク組成物の付着後に第一の液を付着させ

る限りにおいて、インク組成物または第一の液の付着工程の前または後に、別途、インク組成物と接触したとき凝集物を生じさせる反応剤を含んでなる第二の液を付着させる工程をさらに含むことができる。反応剤を含む第二の液は第一の液と別途用意することもでき、さらに第一の液に反応剤をさらに含有させることも可能である。

第二の液とインク組成物を記録媒体に適用する順序としては、いずれが先であってもよく、すなわち第二の液を記録媒体に付着させ、その後この記録媒体にインク組成物を付着させる方法、インク組成物を印字した後第二の液を付着させる方法、さらに第二の液とインク組成物をその射出直前または直後に混合する方法のいずれも好適に行うことができる。本発明の好ましい態様においては、反応剤を付着させる工程は、インク組成物を記録媒体に付着させる工程の前に行われることが好ましい。

本発明のようなインクジェット記録方法にあっては、第二の液とインク組成物とが接触することで良好な印字が実現できる。以下は仮定であってこれによって本発明が限定的に解釈されないことを条件にその理由を述べれば次の通りである。第二の液とインク組成物とが接触すると、第二の液中のポリアリルアミンもしくはその誘導体または多価金属塩がインク組成物中の着色剤、その他の成分の分散状態を破壊し、それを凝集させると考えられる。これらの凝集物が着色剤の記録媒体への浸透を抑制し、その結果、記録媒体上に付着し、色濃度の高い、にじみ、ムラの少ない印字を実現するものと考えられる。さらに、カラー画像においては、異なる色の境界領域での不均一な色混じり、すなわちカラーブリードを有効に防止できるとの利点も有する。

第二の液の記録媒体への付着に関しては、インク組成物を付着させる場所にのみ選択的に第二の液を付着させる方法と紙面全体に第二の液を付着させる方法のいずれの態様であってもよい。前者が第二の液の消費量を必要最小限に抑えることができ経済的であるが、第二の液とインク組成物双方を付着させる位置にある程度の精度が要求される。一方、後者は、前者に比べ第二の液およびインク組成物の付着位置の精度の要求は緩和されるが、紙面全体に大量の第二の液を付着させることとなり、乾燥の際、紙がカールしやすい。従って、いずれの方法を採用

するかは、インク組成物と第二の液との組み合わせを考慮して決定される。前者の方法を採用する場合、第二の液の付着は、インクジェット記録方法によることが可能である。

本発明の好ましい態様のインクジェット記録方法は、インク組成物および第一の液の記録媒体への付着を、記録媒体上を往復移動するインクジェット記録ヘッドにより行い、かつ該インクジェット記録ヘッドが往方向または復方向のいずれかの方向に移動する場合にのみインク組成物および第一の液の付着を行うことを含んでなるものである。

本発明の別の好ましい態様のインクジェット記録方法は、インク組成物および第一の液の記録媒体への付着を、記録媒体上を往復移動するインクジェット記録ヘッドにより行い、かつ該インクジェット記録ヘッドが往方向および復方向のいずれかに移動する場合にもインク組成物および第一の液の付着を行うことを含んでなるものである。

また、第二の液は着色剤を含み、インク組成物として機能させてもよい。

第一の液

本発明において使用される第一の液は、ポリマー微粒子を少なくとも含んでなる。記録媒体上に付着したインク組成物により形成された画素上に、第一の液が付着されると、ポリマー微粒子により画素が覆われ、これに優れた耐水性、耐擦性および／または光沢性が実現されるものと考えられる。

また、本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は成膜性を有するものであることが好ましい。ここで、ポリマー微粒子が「成膜性を有する」とは、ポリマー微粒子をその最低成膜温度以上に保持すると、微粒子同士が合一して融着し、それによってポリマー微粒子による被膜を形成できる能力をポリマー微粒子が有していることを言う。本発明のさらに好ましい態様において、このポリマー微粒子の最低成膜温度は、常温以下の温度、好ましくは30℃以下、例えば0℃以下、であるのが好ましい。このような最低成膜温度を有するポリマー微粒子を含む第一の液を記録媒体上に付着させると、常温の記録媒体上でポリマー微粒子が直ちに被膜を形成することとなる。

本発明の別の好ましい態様においては、前記ポリマー微粒子の最低成膜温度は、好ましくは150℃以下、より好ましくは90℃以下、の温度であるのが好ましい。すなわちこの態様では、ポリマー微粒子を含む第一の液を記録媒体上に付着させても、そのままでは直ちに被膜が形成されることはないが、インクジェット記録装置中の加熱手段によって、該記録媒体が最低成膜温度以上に加熱されると、ポリマー微粒子の被膜が形成されることとなる。

本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は連続相を水とする樹脂エマルジョンの形態で添加されることが好ましい。

ポリマー微粒子としては、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレンーブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリルースチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋スチレン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂などからなるものが挙げられる。

本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は親水性部分と疎水性部分とを併せ持つ重合体であるのが好ましい。また、これらのポリマー微粒子の粒子径は、150nm程度以下が好ましく、より好ましくは5～100nm程度である。

これらのポリマー微粒子は、一般的にはモノマーを、界面活性剤と水溶性重合開始剤の存在下で、水中で乳化重合することによって樹脂エマルジョンとして得ることができる。例えば、アクリル系樹脂またはスチレンーアクリル系樹脂の樹脂エマルジョンは、(メタ)アクリル酸エステル、または(メタ)アクリル酸エステルおよびスチレンを、界面活性剤と水溶性重合開始剤の存在下で乳化重合させることによって得ることができる。

このような樹脂エマルジョンとして、公知の樹脂エマルジョンを用いることも可能であり、例えば特公昭62-1426号、特開平3-56573号、特開平3-79678号、特開平3-160068号、特開平4-18462号公報などに記載の樹脂エマルジョンをそのまま用いることができる。

また、市販の樹脂エマルジョンを使用することも可能であり、例えばマイクロジェルE-10002、E-5002（スチレンーアクリル系樹脂エマルジョン、日本ペイント株式会社製）、ボンコート4001（アクリル系樹脂エマルジョン、

大日本インキ化学工業株式会社製) ボンコート5454 (スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製) SAE-1014 (スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、日本ゼオン株式会社製)、サイビノールSK-200 (アクリル系樹脂エマルジョン、サイデン化学株式会社製)、などがあげられる。

本発明に使用するインクは、樹脂エマルジョンを、その樹脂成分がインクの0.1~40重量%となるよう含有するのが好ましく、より好ましくは1~25重量%の範囲である。

本発明の別の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子として、紫外線吸収能および/または光安定化能を有する部位を含むカチオン性基含有ポリマー微粒子、が挙げられる。

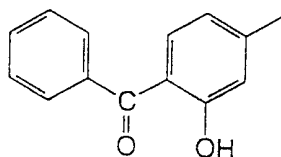
本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子が、200~400nmの紫外域に吸収を有するものが好ましい。さらに、本発明の好ましい態様によればカチオン性基含有ポリマー微粒子が、構造中に紫外線吸収能および/または光安定化能を有する部位とを有するものが好ましい。

さらに、本発明の好ましい態様によれば、紫外線吸収能および/または光安定化能を有する部位は芳香族単環炭化水素基、縮合多環芳香族炭化水素基、複素単環基、縮合複素環基からなる群から選択されるものである。

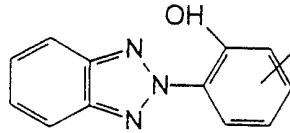
この態様において利用可能な紫外線吸収能を有する部位としては、ベンゾフェノン骨格、ベンゾトリアゾール骨格、ヒンダードフェノール骨格、サリチレート骨格、及びシアノアクリレート骨格が挙げられ、また、光安定化能を有する部位としては、ヒンダードアミン骨格が挙げられる。

これらの骨格の具体的構造を示せば、

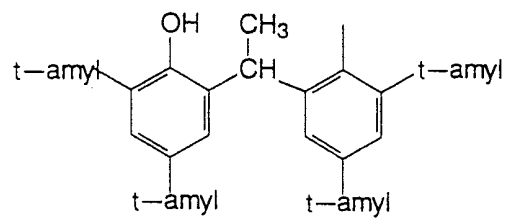
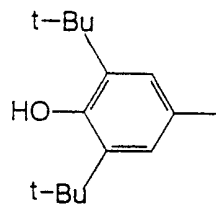
ベンゾフェノン骨格：



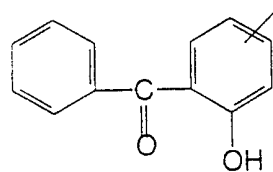
ベンゾトリアゾール骨格：



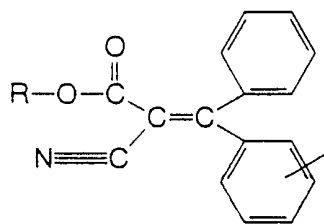
ヒンダードフェノール骨格：



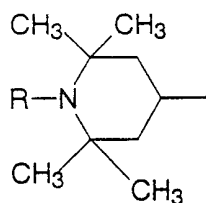
サリチレート骨格：



シアノアクリレート骨格：



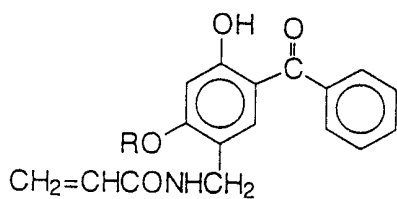
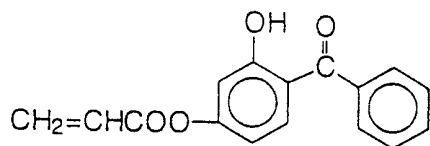
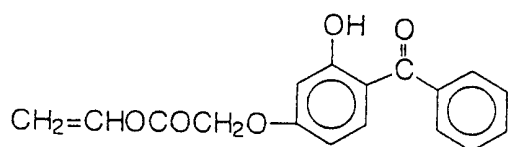
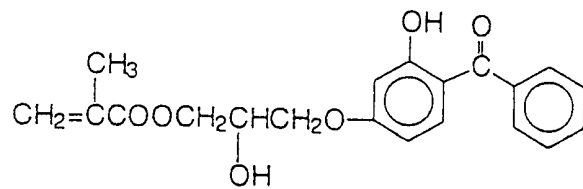
及び、ヒンダードアミン骨格：



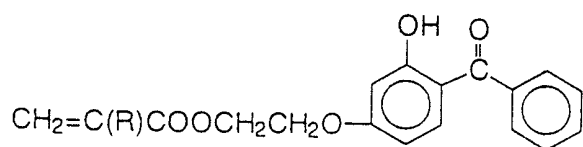
である。

紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位を有するモノマーの具体例は、上記した紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位と、メタクロイル基、アクロイル基、ビニル基、アリル基等のエチレン性不飽和基を有するものである。

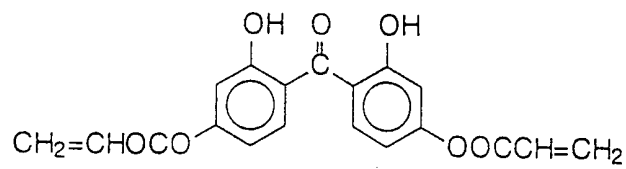
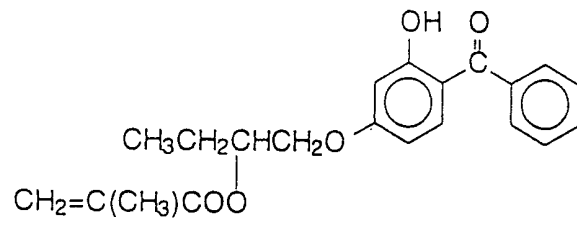
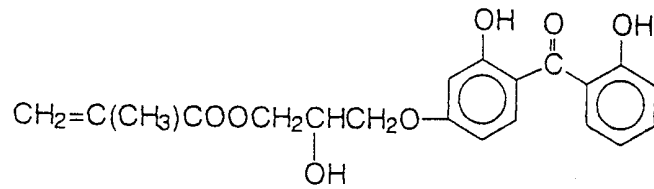
そのようなモノマーの具体例としては、次のものが挙げられる。まず、ベンゾフェノン骨格を有する紫外線吸収部位を有するモノマーの具体例としては、次のものが挙げられる。



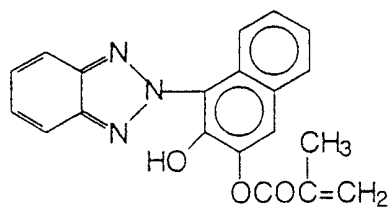
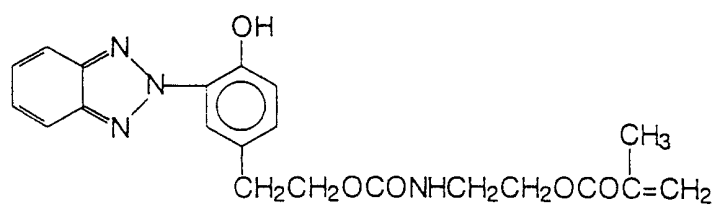
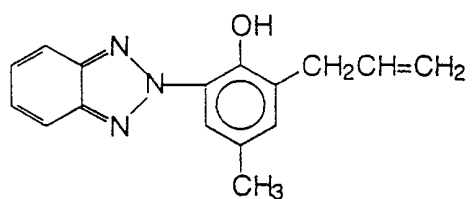
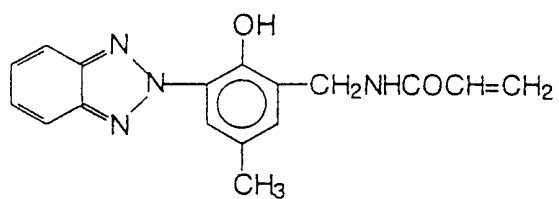
R = CH₃, (CH₂)₇CH₃

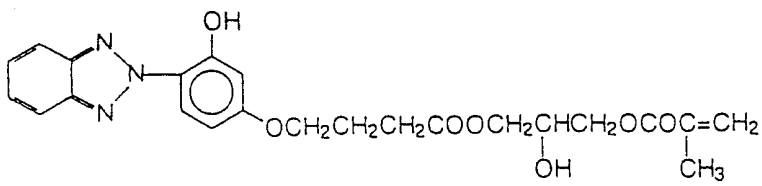
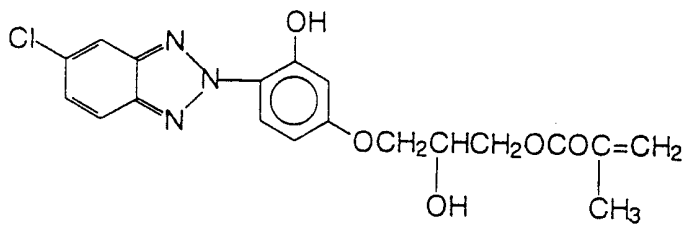
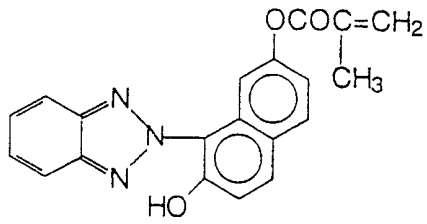


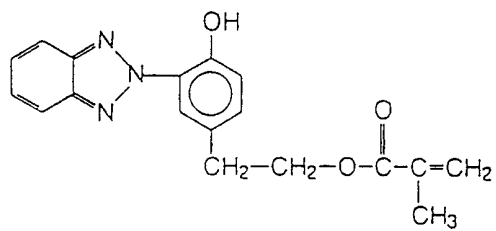
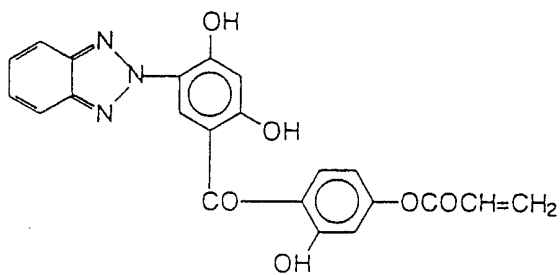
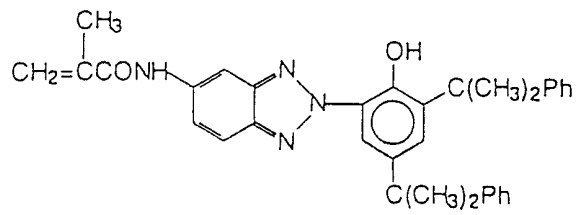
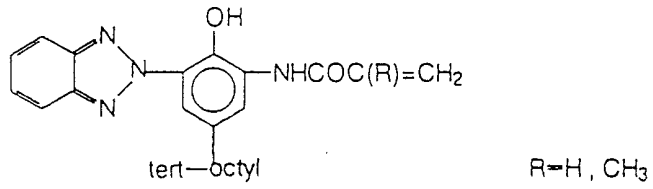
R = H, CH₃



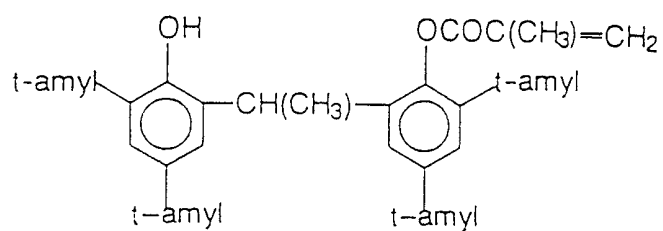
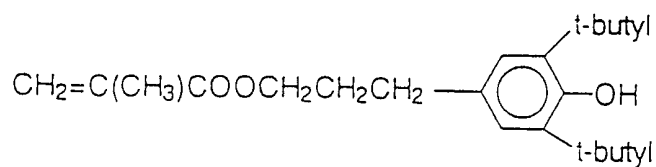
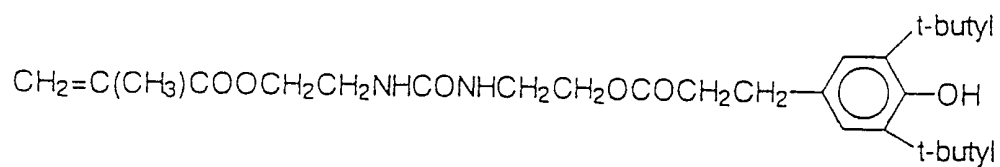
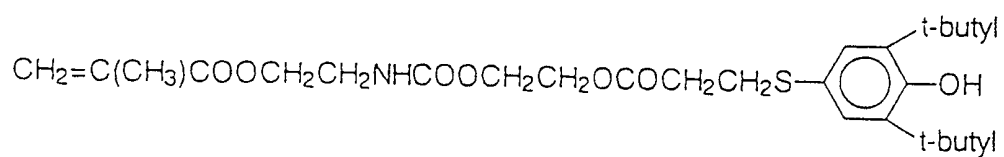
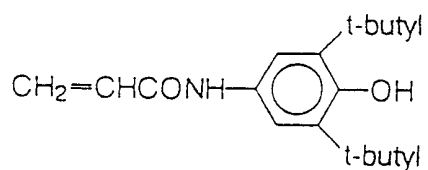
また、ベンゾトリアゾール骨格を有する紫外線吸収能を有するモノマーの具体例としては、次のものが挙げられる。



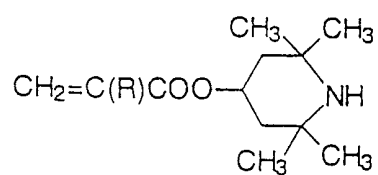




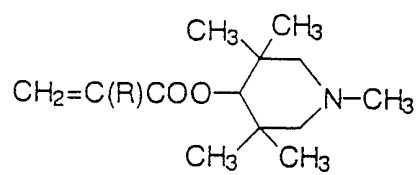
さらに、ヒンダードフェノール骨格を有する紫外線吸収能を有するモノマーの具体例としては、次のものが挙げられる。



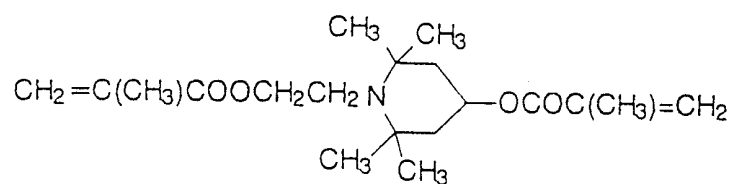
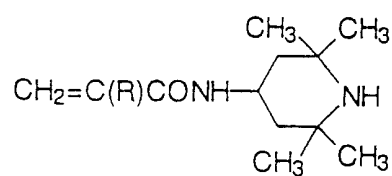
また、ヒンダードアミン骨格を有する光安定化部位を有するモノマーの具体例としては、次のものが挙げられる。

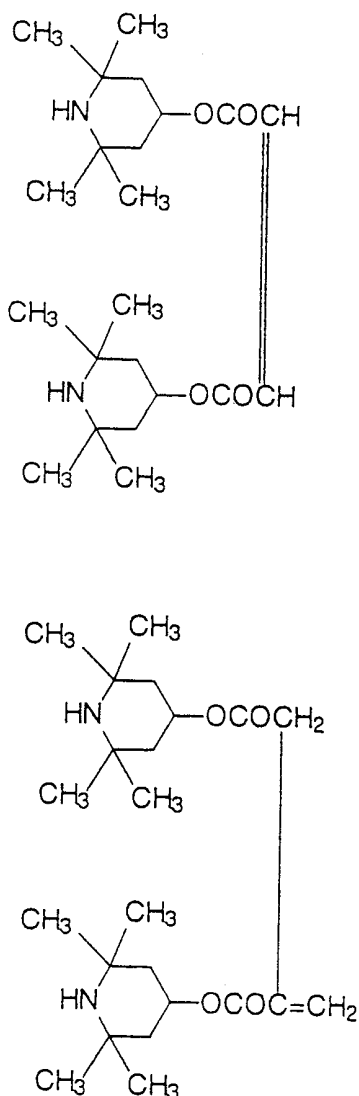


R = H, CH₃



R = H, CH₃





紫外線吸収能および/または光安定化能を有する部位を有するモノマーとして、市販されているものを利用することも可能であり、市販品の例としては、ベンゾトリアゾール骨格を有する紫外線吸収能部位を有するモノマーとして、大塚化学株式会社から入手可能なRUVA-93 (2-(2'-ヒドロキシ-5-メチルアクリルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール) が挙げられる。

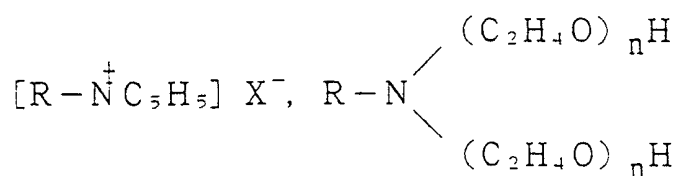
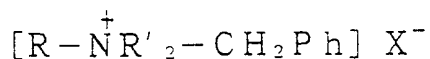
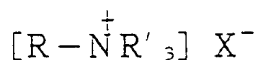
また、ヒンダードアミン骨格を有する光安定可部位を有するモノマーとして、旭電化工業株式会社から入手可能なアデカスタブLA-82 (1, 2, 2, 6,

6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート)、同LA-87(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレート)が挙げられる。

本発明において用いられるカチオン性基含有ポリマー微粒子は、公知のラジカル乳化重合によって得ることができる。具体的には、少なくとも紫外線吸収能および/または光安定化能を有する部位を有するモノマーと、カチオン性基含有モノマーとカチオン性乳化剤とを、水溶性ラジカル重合開始剤の存在化で水中において、乳化共重合することによって得ることができる。

本発明において用いられるカチオン性基含有モノマーとしては、例えば、ジメチルアミノエチルメタクリレート、アリルアミン、ビニルピリジン、ビニルキノリン等の不飽和アミン類及び、これらの塩又はアルキル4級化誘導体等が挙げられる。

本発明において用いられるカチオン性乳化剤の具体例としては、次のものが挙げられる。



(式中、R=ラウリル、ステアリル等高級アルキル基、R'=低級アルキル基、X=Cl、R'-OSO₃等)

本発明において用いられるポリマー微粒子としては、前記のポリマー微粒子の他に、インク組成物の項で後述するポリマー微粒子も例示することができる。なお、該ポリマー微粒子については後記インク組成物の項で詳述する。

本発明の好ましい態様によれば、第一の液は、前記樹脂エマルジョンの他に水

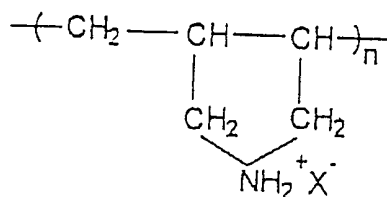
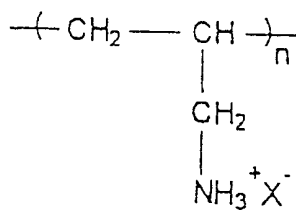
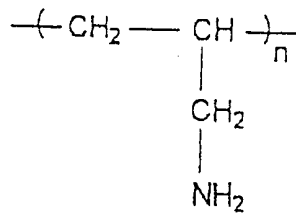
溶性有機溶媒を含むことが好ましい。このような水溶性有機溶媒としては、前記エマルジョンと反応して凝集等の問題を生ずるものでなければ、いずれの水溶性有機溶媒も使用可能である。具体的には、後記で例示する種々の有機溶媒の内、水溶性であればいずれのものも使用可能である。本発明のさらに好ましい態様においては、このような水溶性有機溶媒は180℃以上の沸点を有するものであるのが好ましい。

本発明において用いられる第一の液は、インク組成物と接触して凝集物を生成する反応剤を含んでなることができる。凝集物は反応剤と、インク組成物中の着色剤成分とが反応して形成されるものと考えられる。更に後記するように本発明にあつてはインク中にもポリマー微粒子および／または無機酸化物コロイドを含むことができるが、本発明の好ましい態様によれば、反応剤はこのインク中のポリマー微粒子および無機酸化物コロイドの溶解および／または分散状態を崩壊させるものであるのが好ましい。

本発明において用いられる反応剤は、上記性質を有するものであれば限定されないが、好ましいその具体例としては、ポリアリルアミンもしくはその誘導体、または多価金属塩が挙げられる。

しかしながら、第一の液に反応剤を添加する場合、反応剤とポリマー微粒子とは第一の液中で凝集物を生じさせない組み合わせで無ければならない。ポリアリルアミンまたはその誘導体は、水に可溶で、水中でプラスに荷電するカチオン系高分子であるため、前記の紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位を含む、カチオン性基含有ポリマー微粒子と凝集や反応などを起こさないと考えられることから好ましい組み合わせである。

反応剤としてのポリアリルアミンおよびポリアリルアミン誘導体は例えば、次のものが挙げられる。



(式中、X⁻は塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、硝酸イオン、燐酸イオン、硫酸イオン、酢酸イオン等を表す)

これら以外にもアリルアミンとジアリルアミンが共重合したポリマーやジアリルメチルアンモニウムクロライドと二酸化硫黄との共重合体を使用することもできる。

これらポリアリルアミンおよび/またはポリアリルアミン誘導体の含有量は、インク組成物の0.5～10重量%であることが好ましい。

また、第一の液に用いることができる多価金属塩とは、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、水に可溶なものである。多価金属イオンの具体例としては、Ca²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Mg²⁺、Zn²⁺、Ba²⁺などの二価金属イオンAl³⁺、Fe³⁺、Cr³⁺などの三価金属イオンがあげられる。陰イオンとしては、Cl⁻、NO₃⁻、I⁻、Br⁻、ClO₃⁻ およびCH₃COO⁻などがあげられる。

とりわけ、 Ca^{2+} または Mg^{2+} より構成される金属塩は、第一の液のpH、得られる印刷物の品質という二つの観点から、好適な結果を与える。

これら多価金属塩の第一の液中における濃度は印字品質、目詰まり防止の効果が得られる範囲で適宜決定されてよいが、好ましくは0.1～40重量%程度であり、より好ましくは5～25重量%程度である。

本発明の一つの好ましい態様においては、第一の液に含まれる多価金属塩は、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硝酸イオンまたはカルボン酸イオンとから構成され、水に可溶なものである。

ここで、カルボン酸イオンは、好ましくは炭素数1～6の飽和脂肪族モノカルボン酸または炭素数7～11の炭素環式モノカルボン酸から誘導されるものである。炭素数1～6の飽和脂肪族モノカルボン酸の好ましい例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ヘキサ酸などが挙げられる。特に蟻酸、酢酸が好ましい。

このモノカルボン酸の飽和脂肪族炭化水素基上の水素原子は水酸基で置換されていてもよく、そのようなカルボン酸の好ましい例としては、乳酸が挙げられる。

さらに、炭素数6～10の炭素環式モノカルボン酸の好ましい例としては、安息香酸、ナフトエ酸等が挙げられ、より好ましくは安息香酸である。

本発明の好ましい態様によれば、第一の液は、反応剤に加えて、ポリオールを含んでなる。ここで、このポリオールは、20℃での蒸気圧が0.01mmHg以下であるものであり、かつその添加量は反応剤に対して重量比で1以上、好ましくは1.0～5.0とされる。さらに本発明の好ましい態様によれば、このポリオールの第一の液に対する添加量は10重量%以上であるのが好ましく、より好ましくは10～30重量%程度である。

ポリオールの好ましい具体例としては、多価アルコール、例えば、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,4-ブタンジオールなどが挙げられる。さらに、ポリオールの好ましい具体例としては糖、例えば単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、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、アルドン酸、グルシシール、

ソルビット、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、などがあげられる。

これらポリオールは単独で添加されても、二以上の混合物として添加されてよい。二以上の混合物として添加される場合、その添加量は、合計として反応剤に対して重量比で1以上とされる。

本発明の好ましい態様によれば、第一の液は高沸点有機溶媒からなる湿潤剤を含んでなる。高沸点有機溶媒は、第一の液の乾燥を防ぐことによりヘッドの目詰まりを防止する。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、前記ポリオールとも一部重なるが、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミンなどが挙げられる。

高沸点有機溶媒の添加量は特に限定されないが、好ましくは0.5～40重量%程度であり、より好ましくは2～20重量%程度である。

本発明の第一の液にはさらに浸透剤を含有することができる。浸透剤としては、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤等の各種界面活性剤、メタノール、エタノール、iso-プロピルアルコール等のアルコール類、及びエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルなどがあげられる。

本発明の好ましい態様によれば、第一の液は低沸点有機溶剤を含んでなる。低沸点有機溶剤の好ましい例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*iso*-イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*iso*-ブタノール、*n*-ペンタノール、などがあげられる。特に一価のアルコールが好ましい。低沸点有機溶媒は、インクの乾燥時間を短くする効果がある。低沸点有機溶媒の添加量は0.5～10重量%が好ましく、より好ましくは1.5～6重量%の範囲である。

本発明の好ましい態様によれば、第一の液はpH調整のためにトリエタノールアミンを含んでなる。トリエタノールアミンが添加される場合、その添加量は、0～2.0重量程度が好ましい。

また、この第一の液は、後記のインク組成物の項に記載したカラー着色剤を添加して着色され、インク組成物の機能を兼ね備えたものとされてもよい。

また、この第一の液のうち、紫外線吸収能および/または光安定化能を有する部位を含むカチオン性基含有ポリマー微粒子と、反応剤とを含む液（反応液）は、本発明の別の態様を構成する（以下において、このように少なくとも反応剤を含む液を反応液と呼ぶことがある）。すなわち、本発明によれば、記録媒体に、インク組成物と接触したとき凝集物を生じさせる反応剤を含んでなる反応液と、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に用いられる反応液が提供され、この反応液は紫外線吸収能および/または光安定化能を有する部位を含むポリマー微粒子を更に含んでなるものである。この本発明による反応液は、本発明によるインクジェット記録方法に用いられるものに止まらない。すなわち、インク組成物の付着の前にのみ記録媒体に反応液を付着させるようなインクジェット記録方法にも用いられるものである。

第二の液

本発明において使用される第二の液は、前記第一の液と比較すると、ポリマー微粒子を含まない点において異なる以外は、その成分の構成を同じくするものである。すなわち、第二の液がインク組成物と接触したとき凝集物を生じさせる反応剤を必須成分とするのに対し、前記第一の液はポリマー微粒子を必須成分とす

る点で異なるが、それ以外の構成成分については同一のものを選択することができる。

従って、本発明において用いられる第二の液は、インク組成物と接触して凝集物を生成する反応剤を少なくとも含んでなる。このため、前記したように、この第二の液は反応液ということもできる。この様な反応剤の例およびその添加量等の条件は、前記第一の液の項で示したものを適用することができる。

第二の液に含有可能なその他の成分としては、前述したように、第一の液の項で列挙された成分、例えば、ポリオール、湿潤剤、浸透剤、低沸点有機溶媒、トリエタノールアミンおよび/またはカラー着色剤等を前記第一の液の項の記載に従って適宜選択することができる。これら成分の第二の液における添加量等の条件も、前記第一の液の項で例示された条件に従って適宜決定することが可能である。

インク組成物

本発明において用いられるインク組成物は、少なくとも着色剤と水とを含んでなる。

本発明において用いられるインク組成物に含まれる着色剤としては、前記した反応剤と反応して凝集物を形成するものであるのが好ましい。また、着色剤は染料、顔料のいずれであってもよいが、顔料が好ましい。

染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料、分散染料、建染染料、可溶性建染染料、反応分散染料、など通常インクジェット記録に使用される各種染料を使用することができる。

また、顔料としては、特別な制限なしに無機顔料、有機顔料を使用することができる。無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法など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。また、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、キレートアゾ顔料などを含む）、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、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔

料、キノフロン顔料など)、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など)ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。

本発明の好ましい態様によれば、これらの顔料は、分散剤または界面活性剤で水性媒体中に分散させて得られた顔料分散液としてインクに添加されるのが好ましい。好ましい分散剤としては、顔料分散液を調製するのに慣用されている分散剤、例えば高分子分散剤を使用することができる。なお、この顔料分散液に含まれる分散剤および界面活性剤がインク組成物の分散剤および界面活性剤としても機能するであろうことは当業者に明らかであろう。

インクへの顔料の添加量は、0.5～25重量%程度が好ましく、より好ましくは2～15重量%程度である。

本発明の好ましい態様によれば、インク組成物はポリマー微粒子を含んでなるのが好ましい。本発明の好ましい態様によれば、かかるポリマー微粒子は連続相を水とする樹脂エマルジョンの形態で用いることが好ましい。ポリマー微粒子としては、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋スチレン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂などからなるものが挙げられる。

本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は親水性部分と疎水性部分とを併せ持つ重合体であるのが好ましい。また、これらのポリマー微粒子の粒子径は、150nm程度以下が好ましく、より好ましくは5～100nm程度である。

これらのポリマー微粒子は、一般的にはモノマーを、界面活性剤と水溶性重合開始剤の存在下で、水中で乳化重合することによって樹脂エマルジョンとして得ることができる。例えば、アクリル系樹脂またはスチレン-アクリル系樹脂の樹脂エマルジョンは、(メタ)アクリル酸エステル、または(メタ)アクリル酸エステルおよびスチレンを、界面活性剤と水溶性重合開始剤の存在下で乳化重合させることによって得ることができる。

このような樹脂エマルジョンとして、公知の樹脂エマルジョンを用いることも可能であり、例えば特公昭62-1426号、特開平3-56573号、特開平

3-79678号、特開平3-160068号、特開平4-18462号公報などに記載の樹脂エマルジョンをそのまま用いることができる。

また、市販の樹脂エマルジョンを使用することも可能であり、例えばマイクロジェルE-10002、E-5002（スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、日本ペイント株式会社製）、ボンコート4001（アクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製）ボンコート5454（スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製）SAE-1014（スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、日本ゼオン株式会社製）、サイビノールSK-200（アクリル系樹脂エマルジョン、サイデン化学株式会社製）、などがあげられる。

本発明に使用するインクは、樹脂エマルジョンを、その樹脂成分がインクの0.1~40重量%となるよう含有するのが好ましく、より好ましくは1~25重量%の範囲である。

樹脂エマルジョンは、反応剤、特に多価金属イオンまたはポリアリルアミンもしくはポリアリルアミンの誘導体との相互作用により、着色成分の浸透を抑制し、さらに記録媒体への定着を促進する効果を有する。また、樹脂エマルジョンの種類によっては記録媒体上で皮膜を形成し、印刷物の耐擦性をも向上させる効果も有する。

本発明に用いられるインク組成物は、無機酸化物コロイドを含んでいてもよい。無機酸化物コロイドの好ましい例としては、コロイダルシリカ、アルミナコロイドが挙げられる。これらは、一般的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 等の超微粒子を水または有機溶媒中に分散したコロイド溶液である。市販されている無機酸化物コロイドとしては、分散媒が水、メタノール、2-プロパノール、*n*-プロパノール、キシレンなどであり、 SiO_2 、 Al_2O_3 等の粒子の粒径が5~100nmであるものが一般的である。また、無機酸化物コロイド溶液のpHは中性領域ではなく酸性またはアルカリ性に調整されているものが多い。これは、無機酸化物コロイドの安定分散領域が酸性側かアルカリ性側に存在するためであり、インク組成物に添加する場合には、無機酸化物コロイドの安定分散領域のpHとインクのpHとを考慮して添加する必要がある。

インク組成物中の無機酸化物コロイドの添加量は、0.1～15重量%となるように添加するのが好ましく、二種以上の添加も可能である。

本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は有機溶媒を含んでなるのが好ましい。この有機溶媒は、好ましくは低沸点有機溶剤であり、その好ましい例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*iso*-プロピルアルコール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*iso*-ブタノール、*n*-ペンタノール、などがあげられる。特に一価のアルコールが好ましい。低沸点有機溶媒は、インクの乾燥時間を短くする効果がある。

また、本発明の好ましい態様によれば、本発明に使用するインク組成物は、さらに高沸点有機溶媒からなる湿潤剤を含んでなることが好ましい。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミンなどが挙げられる。

これら湿潤剤の添加量は、インクの0.5～40重量%程度が好ましく、より好ましくは2～20重量%の範囲である。また、低沸点有機溶媒剤の添加量はインクの0.5～10重量%程度が好ましく、より好ましくは1.5～6重量%の範囲である。

本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は糖を含有してなるのが好ましい。糖類の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、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、アルドン酸、グルシール、ソルビット、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、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 α -シクロデキストリン、セルロースなど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、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ （ここで、 $n = 2 \sim 5$ の整数をあらわす）で表わされる）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖などがあげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビットなどがあげられる。

本発明のインク組成物は、さらに界面活性剤を含有することができる。界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤（例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など）、非イオン性界面活性剤（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など）及び、アセチレングリコール（オレフィンY、サーフィノール82, 104, 465, および485（いずれもAir Products and Chemicals Inc. 製）が挙げられる。これらは単独使用または二種以上で併用することができる。

これら糖類の含有量は、インクの0.1~40重量%、好ましくは0.5~30重量%の範囲が適当である。

その他、必要に応じて、pH調製剤、防腐剤、防かび剤等を添加しても良い。

インクジェット記録ヘッドおよびインクジェット記録装置

本発明によるインクジェット記録ヘッドは、記録媒体上を往復移動して、インク組成物と、ポリマー微粒子を少なくとも含んでなる第一の液とを、記録媒体に付着させるインクジェット記録ヘッドであって、インク組成物を吐出させるノズルの他に少なくとも第一の液を吐出させるノズルを有するものである。

本発明によるインクジェット記録装置は、前記のような記録ヘッドを装着したインクジェット記録装置である。

本発明によるインクジェット記録方法を実施するインクジェット記録ヘッドおよびインクジェット記録装置について、以下図面を用いて説明する。

図1のインクジェット記録装置は、インク組成物および第二の液をタンクに収納し、インク組成物および第二の液がインクチューブを介して記録ヘッドに供給される態様である。すなわち、記録ヘッド1とインクタンク2とがインクチューブ3で連通される。ここで、インクタンク2は内部が区切られてなり、インク組成物、場合によって複数のカラーインク組成物の部屋と、第二の液の部屋とが設けられてなる。

記録ヘッド1はキャリッジ4に沿って、モータ5で駆動されるタイミングベルト6によって移動する。一方、記録媒体である紙7はプラテン8およびガイド9によって記録ヘッド1と対面する位置に置かれる。なお、この態様においては、キャップ10が設けられてなる。このキャップ10には吸引ポンプ11が連結され、いわゆるクリーニング操作を行う。吸引されたインク組成物はチューブ12を介して廃インクタンク13に溜め置かれる。

記録ヘッド1のノズル面の拡大図を図2に示す。1bで示される部分が第二の液のノズル面であって、第二の液が吐出されるノズル21が縦方向に設けられてなる。一方、1cで示される部分がインク組成物のノズル面であって、ノズル22、23、24、25からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。

さらにこの図2に記載の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を図3を用いて説明する。記録ヘッド1は矢印A方向に移動する。その移動の間に、ノズル面1bより第二の液が吐出され、記録媒体7上に帯状の第二の液付着領域31を形成する。次に記録媒体7が紙送り方向矢印Bに所定量移送される。その間記録ヘッド1は図中で矢印Aと逆方向に移動し、記録媒体7の左端の位置に戻る。そして、すでに第二の液が付着している第二の液付着領域にインク組成物を印字し、印字領域32を形成する。

また、図4に記載のように記録ヘッド1において、ノズルをすべて横方向に並

べて構成することも可能である。図中で、41 aおよび41 bは第二の液の吐出ノズルであり、ノズル42、43、44、45からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。このような態様の記録ヘッドにおいては、記録ヘッド1がキャリッジ上を往復する往路、復路いずれにおいても印字が可能である点で、図2に示される記録ヘッドを用いた場合よりも速い速度での印字が期待できる。

さらに、第二の液の吐出ノズルを1つとすることができ（例えば図中で41 bのノズルを省くことができ）、さらなるヘッドの小型化と印字の高速化が達成できる。この場合、往路または復路の場合のみ印字を行うこととなる。

次に、本発明の他の好ましい態様、すなわち第一の液を使用する態様における記録ヘッド1のノズル面拡大図を図5に示す。1 bで示される部分がインク組成物と接触したとき凝集物を生じさせる第二の液のノズル面であって、第二の液が吐出されるノズル21が縦方向に設けられてなる。また、1 bで示される部分からは、前記第二の液の代わりに第一の液を吐出させることも可能である。次いで、1 cで示される部分がインク組成物のノズル面であって、ノズル22、23、24、25からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。また、1 dで示される部分が第一の液のノズル面であって、第一の液が吐出されるノズル26が縦方向に設けられてなる。すなわち、この記録ヘッド印字を行う際には、印字方向に対して最後列に第一の液のノズルが配置されることが好ましい。

インク組成物を適用させる前に第二の液を使用する必要がある場合には、図5に記載の記録ヘッドにおいて1 bで示される部分（すなわち、第二の液ノズルのある部分）を省くことも可能である。

また、このような第一の液を使用する態様における記録ヘッド1においても、前記図4の場合と同様に、ノズルをすべて横方向に並べて構成することも可能である。このような記録ヘッドを図6に示す。図中で、41 aおよび41 bは第二の液の吐出ノズルであり、ノズル42、43、44、45からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。両端にある40 aおよび40 bのノズルは、第一の

液の吐出ノズルである。図6に示したように、インク組成物を吐出させるノズルを挟んで、第一の液および／または第二の液を吐出するノズルが対称に配置されてなるのが好ましい。図6に示したような態様の記録ヘッドにおいては、印字方向に配置されたノズル列の両端にある第一の液ノズルは、印字の際に印字方向の最後列となるノズルのみが作動するように制御されるのが好ましい。従って、このように作動すると、記録ヘッド1がキャリッジ上を往復する往路、復路のいずれの場合においても印字が可能でありかつ、第一の液が最後に付着するので、図5に示される記録ヘッドを用いた場合よりもより速い速度での、本発明のインクジェット記録が期待できる。

さらに第二の液および／または第一の液ならびにインク組成物の表面張力を調節することにより、高品質の印字をより一定して得ることもできる。また、第二の液並びに第一の液の吐出ノズルをそれぞれ1つとすることができ（例えば図中で41bおよび／または40bのノズルを省くことができ）、さらなるヘッドの小型化と印字の高速化が達成できる。この場合、往路または復路の場合のみ印字を行うこととなる。

さらに、インクジェット記録装置には、インク組成物の補充がインクタンクであるカートリッジを取り替えることで行われるものがある。また、このインクタンクは記録ヘッドと一体化されたものであってもよい。

このようなインクタンクを利用したインクジェット記録装置の好ましい例を図7に示す。図中で図1の装置と同一の部材については同一の参照番号を付した。図7の態様において、記録ヘッド1aおよび1bは、インクタンク2aおよび2bと一体化されてなる。記録ヘッド1aまたは1bをそれぞれインク組成物および第二の液を吐出するものとする。なお、本発明の別の態様によれば、記録ヘッド1aまたは1bをそれぞれインク組成物および第一の液を吐出するものとすることができ、さらに必要に応じて第3の記録ヘッドを設けてそれらをそれぞれ第二の液、インク組成物および第一の液を吐出するものとしても良い。印字方法は基本的に図1の装置と同様であってよい。そして、この態様において、記録ヘッド1aとインクタンク2aおよび記録ヘッド1bとインクタンク2bは、キャリッジ4上をともに移動する。

さらに印字がなされた記録媒体を加熱するヒータが設けられてなる、インクジェット記録装置の好ましい例を図8に示す。図8は、ヒータ14を設けた点以外は図1に示したものと同様なものである。このヒータ14は、記録媒体に接触してそれを加熱するものであっても、赤外線などを照射し、または熱風を吹き付けるなど記録媒体に接触せず加熱するものであってもよい。

[実 施 例]

以下本発明を以下の実施例によって詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例A

樹脂エマルジョン1

RUVA-93 (2-(2'-ヒドロキシ-5-メチルアクリルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール) (20部)、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム (5部)、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩 (30部)、アクリル酸ブチル (50部)、イオン交換水 (150部)、重合開始剤V-50 (和光純薬工業 (株) 製) (0.2部)、をN₂ガス下60℃で攪拌しながら反応させる。反応終了後に30℃に冷却して重合を終わらせる。

反応液A1

ポリアリルアミン	3 w t %
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	10 w t %
グリセリン	15 w t %
樹脂エマルジョン1	5 w t %
イオン交換水	残量

反応液A2

ポリアリルアミン	3 w t %
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	10 w t %
グリセリン	20 w t %
イオン交換水	残量

上記成分を混合し、第二の液とした。

インク 1

C. I. Pigment Yellow 93	5 w t %
液媒体	
スチレン-アクリル共重合体・アンモニウム塩 (分子量 7 0 0 0 : 分散剤)	1. 5 w t %
ボンコート 4 0 0 1 (大日本インキ (株) 製、アクリル系樹脂エマルジョン、樹脂成分 5 0 %)	5 w t %
スノーテックス S (日産化学 (株) 製、コロイダルシリカ、SiO ₂ 含有量 2 0 w t %)	1. 5 w t %
グリセリン	1 0 w t %
2-ピロリドン	2 w t %
イオン交換水	残量

着色剤成分を分散剤成分とともに分散した後に、他の成分を加え混合し、一定以上の大きさの不溶成分を濾過して、インク組成物とした。

インク 2

C. I. Pigment Yellow 93	5 w t %
液媒体	
スチレン-アクリル共重合体・アンモニウム塩 (分子量 7 0 0 0 : 分散剤)	1. 5 w t %
ボンコート 5 4 5 4 (大日本インキ (株) 製、スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、樹脂成分 4 5 %)	5 w t %
スノーテックス S (日産化学 (株) 製、コロイダルシリカ、SiO ₂ 含有量 2 0 w t %)	1. 5 w t %
マルチトール	3. 5 w t %
2-ピロリドン	2 w t %
イオン交換水	残量

評価試験

評価1：耐光性

インクジェットプリンターMJ8000C（セイコーエプソン株式会社製）を用いて、イエローインク1および2を普通紙Xerox 4024、Xerox Pおよびスーパーファイン専用紙（セイコーエプソン（株）製）に100% dutyで印字して、3cm×3cmのベタ画像を得た。

上記の方法で得られたベタ画像の記録物をキセノンフェードメーターを用い、600時間の暴露試験を行い、ベタ画像部分の暴露前の色と暴露後の色をMacbeth CE-7000分光光度計（Macbeth製）で測定した。CIEで規定されるL*a*b*色差表示法で示し、ベタ画像部分の暴露前後の色変化を次式で求める色差で表す。

$$\text{色差} : \Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

得られた画像を基準で評価した。なお評価は、印字した3紙の平均値で行った。

$$\text{評価A} : \Delta E^*_{ab} \leq 10$$

$$\text{評価B} : 10 < \Delta E^*_{ab} \leq 20$$

$$\text{評価C} : \Delta E^*_{ab} > 20$$

また、ベタ画像部分の暴露前の色濃度と暴露後の色濃度をMacbeth濃度計TR927（Macbeth製）で測定し、ベタ画像部分の暴露前後の色濃度変化を以下の基準で評価した。

評価A：OD値の変化が5%以下。

評価B：OD値の変化が5～10%。

評価C：OD値の変化が10%以上。

以上の評価結果は、次に示される通りである。

表 1

	反応液	インク	耐光性	
			暴露前後の色差	暴露前後のOD値変化
実施例 A 1	反応液 A 1	インク 1	A	A
実施例 A 2	反応液 A 1	インク 2	A	A
比較例 A 1	反応液 A 2	インク 1	C	C
比較例 A 2	反応液 A 2	インク 2	C	C

実施例 B

実施例 A と同様にして樹脂エマルジョン、およびインク組成物を調製した。

樹脂エマルジョン 2

実施例 A の樹脂エマルジョン 1 中のメタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩をメタクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド塩に変更した以外は、該樹脂エマルジョン 1 と同様にして調製した。

このようにして調製された樹脂エマルジョン 2 の最低成膜温度は、約 -10°C であった。

樹脂エマルジョン 3

RUVA-93 (2-(2'-ヒドロキシ-5-メチルアクリルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール) (10部)、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム (2.5部)、メタクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド塩 (15部)、アクリル酸ブチル (25部)、メタクリル酸イソボルニル (100部)、イオン交換水 (150部)、重合開始剤 V-50 (和光純薬工業(株)製) (0.3部) を N_2 ガス下 60°C で攪拌しながら反応させる。反応終了後に 30°C に冷却して重合を終わらせる。

このようにして調製された樹脂エマルジョン3の最低成膜温度は、約82℃であった。

反応液B1：（第一の液：樹脂エマルジョン+反応剤）

樹脂エマルジョン1の代わりに樹脂エマルジョン2を用いた以外は、反応液A1と同じである。すなわち、この反応液B1は反応剤と樹脂エマルジョンの両方を含む（最低成膜温度：約-10℃）。なお、結果の表中では「B1」と略して示す。

反応液B2：（第二の液：反応剤のみ）

反応液A2と同じである。すなわち、この反応液B2は反応剤のみを含み、樹脂エマルジョンは含まない。

反応液B3：（第一の液：樹脂エマルジョンのみ）

反応液A1より硝酸マグネシウムを取り除いたものである。すなわち、この反応液B3は樹脂エマルジョンのみを含み、反応剤は含まない。

反応液B4：（第一の液：樹脂エマルジョン+反応剤）

樹脂エマルジョン1の代わりに樹脂エマルジョン3を用いた以外は、反応液B1と同じである。すなわち、この反応液B4は反応剤と樹脂エマルジョンの両方を含む（最低成膜温度：約82℃）。

インク3

C. I. Pigment Yellow 93	5 wt %
液媒体	
スチレン-アクリル共重合体・アンモニウム塩 （分子量7000：分散剤）	1.5 wt %
ボンコート4001 （大日本インキ（株）製、アクリル系樹脂エマルジョン、樹脂成分50%）	5 wt %
スノーテックスS （日産化学（株）製、コロイダルシリカ、SiO ₂ 含有量20 wt %）	1.5 wt %
グリセリン	10 wt %
2-ピロリドン	2 wt %
イオン交換水	残量

インク 4

C. I. ダイレクトブラック 154	3.5 wt %
液媒体	
グリセリン	10 wt %
ジエチレングリコール	2 wt %
2-ピロリドン	2 wt %
インク交換水	残量

すなわち、インク 4 は染料を用いている点でインク 1～3 と異なる。

印字評価試験

インクジェット記録装置を用い、このとき反応液を両端のノズルで、インクを両端以外のノズルでそれぞれ吐出させて、以下の各紙に印刷を行った。このとき、種々の反応液とインクの印字順序で印字されるように印刷を行った（採用された印刷順序は結果の表中に示した通りである）。また、インク重量は、反応液、インクともに $0.07 \mu\text{g}/\text{dot}$ 、密度は 360 dpi とし、アルファベット文字を印刷した。

評価紙

- (1) Xerox P (ゼロックス (株) 製)
- (2) Ricopy 6200 (リコー (株) 製)
- (3) Xerox 4024 3R 721 (ゼロックス (株) 製)
- (4) Neenah Bond (キンバリークラーク (株) 製)
- (5) Xerox R (ゼロックス (株) 製)
- (6) やまゆり (本州製紙 (株) 製)

評価 1 : 印字品質 (にじみ)

印字して得られた印刷物の乾燥後の文字におけるにじみの発生有無を調べ、以下のように評価した。

評価 A : 全紙ににじみの発生がなく鮮明な文字が得られている。

評価 B : 一部の用紙にひげ状のにじみがわずかにある。

評価 C : 全紙にひげ状のにじみがわずかにある。

評価D：全紙にひげ状のにじみがかなりある。

評価2：耐擦性

印字した印刷物を、ゼブラ社製イエロー水性蛍光ペン ZEBRA PEN（商標）の先に濡らしたベンコットを固定し、印刷文字を筆圧 $4.9 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ で擦り、イエロー部の汚れの有無を目視で観察し、以下のように評価した。

評価A：印刷直後から2回擦っても全く汚れが生じない。

評価B：24時間自然乾燥後、2回擦っても全く汚れが生じない。

評価C：24時間自然乾燥後、1回の擦りまでは汚れは発生しないが、2回以上の擦りでは汚れが発生する用紙がある。

評価D：24時間自然乾燥後、1回の擦りで汚れの発生する用紙がある。

評価3：耐光性

評価は実施例Aの評価1（耐光性）と同等にして行った。

評価4：光沢性

印字して得られた印刷物の乾燥後の文字における光沢性の発生有無を調べ、以下の基準で評価した。

評価A：インクのみを印字したときと比較して、かなり光沢性が得られている。

評価B：インクのみを印字したときと比較して、多少光沢性が得られている。

評価C：インクのみを印字したときと比較して、光沢性はほとんど変わらない。

評価5：耐水性

印字して得られた印刷物の乾燥後の文字に水滴を滴下し、自然乾燥させた後のサンプルの状態を目視観察し、以下の基準で評価した。

評価A：初期状態と変化無し。

評価B：わずかに染料が溶け出しているが、文字がはっきりと読みとれる。

評価C：にじみはあるが、文字は読みとれる。

評価D：文字がにじみ、読みとれない。

評価試験結果

評価結果は次の(1)～(3)に示される通りである。

なお、評価結果の表中において、印字順序の項目に例えば「B 1→I 3→B 3」とあるときは、記録媒体上の印字箇所、反応液B 1、次いでインク 3、最後に反応液B 3の順序で、処理剤およびインクが付着させられることを意味する。

(1) インクの着色剤として顔料を用い、通常のインクジェット装置（加熱手段なし）を用いて印字を行った場合の結果である。

表 2

	印字順序	印字品質	耐擦性	耐光性		光沢性
				色差	OD値差	
実施例B 1	I 3→B 1	A	A	A	A	A
実施例B 2	I 3→B 3	B	A	A	A	A
実施例B 3	B 1→I 3→B 1	A	A	A	A	A
実施例B 4	B 1→I 3→B 3	A	A	A	A	A
実施例B 5	B 2→I 3→B 1	A	A	A	A	A
実施例B 6	B 2→I 3→B 3	A	A	A	A	A
比較例B 1	I 3→B 2	A	B	C	C	C
比較例B 2	B 1→I 3→B 2	A	B	A	A	B
比較例B 3	B 2→I 3→B 2	A	B	C	C	C
比較例B 4	B 3→I 3→B 2	A	B	A	A	B

(2) インクの着色剤として染料を用い、通常のインクジェット装置（加熱手段を有さない）を用いて印字を行った場合の結果である。

表 3

	印字順序	印字品質	耐水性	光沢性
実施例B7	I 4 → B 1	A	B	A
実施例B8	I 4 → B 3	B	B	A
実施例B9	B 1 → I 4 → B 1	A	B	A
実施例B10	B 1 → I 4 → B 3	A	B	A
実施例B11	B 2 → I 4 → B 1	A	B	A
実施例B12	B 2 → I 4 → B 3	A	B	A
比較例B5	I 4 → B 2	A	C	C
比較例B6	B 1 → I 4 → B 2	A	C	B
比較例B7	B 2 → I 4 → B 2	A	C	C
比較例B8	B 3 → I 4 → B 2	A	C	B

(3) インクの着色剤として顔料を用い、加熱手段を有するインクジェット装置を用いて（すなわち樹脂エマルジョン3を用いて）印字を行った場合の結果である。

表 4

	印字順序	ヒ-タ-	印字品質	耐擦性	耐光性		光沢性
					色差	OD値差	
実施例B13	I 3 → B 4	ON	A	A	A	A	A
実施例B14	B 4 → I 3 → B 4	ON	A	A	A	A	A
実施例B15	B 2 → I 3 → B 4	ON	A	A	A	A	A
比較例B9	I 3 → B 4	OFF	A	B	A	A	B
比較例B10	B 4 → I 3 → B 4	OFF	A	B	A	A	B
比較例B11	B 2 → I 3 → B 4	OFF	A	B	A	A	B

請 求 の 範 囲

1. インク組成物と、ポリマー微粒子を少なくとも含んでなる第一の液とを記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、

インク組成物を記録媒体に付着させ、その後該記録媒体上のインク組成物が付着している位置に前記第一の液を付着させることを含んでなる、インクジェット記録方法。

2. インク組成物および第一の液の記録媒体への付着を、記録媒体上を往復移動するインクジェット記録ヘッドにより行い、かつ該インクジェット記録ヘッドが往方向または復方向のいずれかの方向に移動する場合にのみ、インク組成物および第一の液を付着させる、請求項1に記載のインクジェット記録方法。

3. インク組成物および第一の液の記録媒体への付着を、記録媒体上を往復移動するインクジェット記録ヘッドにより行い、かつ該インクジェット記録ヘッドが往方向および復方向のいずれに移動する場合においても、インク組成物および第一の液を付着させる、請求項1に記載のインクジェット記録方法。

4. 前記第一の液が、インク組成物と接触したとき凝集物を生じさせる反応剤をさらに含んでなるものである、請求項1～3のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

5. インク組成物を記録媒体に付着させる前に、ポリマー微粒子を少なくとも含んでなる第一の液を記録媒体に付着させる工程を更に含んでなる、請求項1～4のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

6. インク組成物を記録媒体に付着させる前に、インク組成物と接触したとき凝集物を生じさせる反応剤を含んでなる第二の液を記録媒体に付着させる工程を更に含んでなる、請求項1～4のいずれか一項に記載のインクジェット記録方

法。

7. インク組成物を記録媒体に付着させる前に、ポリマー微粒子を少なくとも含んでなり、さらにインク組成物と接触したとき凝集物を生じさせる反応剤を含んでなる第一の液を記録媒体に付着させる工程を更に含んでなる、請求項1～4のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

8. 前記ポリマー微粒子が成膜性を有するものである、請求項1～7のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

9. 前記ポリマー微粒子の最低成膜温度が150℃以下である、請求項8に記載のインクジェット記録方法。

10. 前記ポリマー微粒子の最低成膜温度が30℃以下である、請求項8に記載のインクジェット記録方法。

11. 記録媒体に第一の液を付着させた後に該記録媒体を最低成膜温度以上に加熱する工程をさらに含んでなる、請求項9または10に記載のインクジェット記録方法。

12. 前記ポリマー微粒子が紫外線吸収能および/または光安定化能を有する部位を含むものである、請求項1～11のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

13. 前記紫外線吸収能および/または光安定化能を有する部位が、芳香族単環炭化水素基、縮合多環芳香族炭化水素基、複素単環基、縮合複素環基からなる群から選択されるものである、請求項12に記載のインクジェット記録方法。

14. 前記紫外線吸収能および/または光安定化能を有する部位が、ベンゾ

フェノン骨格、ベンゾトリアゾール骨格、ヒンダードフェノール骨格、サリチレート骨格、シアノアクリレート骨格、ヒンダードアミン骨格からなる群から選択されるものである、請求項 1 2 または 1 3 に記載のインクジェット記録方法。

1 5. 前記ポリマー微粒子がカチオン性基を有するものである、請求項 1 2 ～ 1 4 のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

1 6. 前記ポリマー微粒子を水を連続相とする樹脂エマルジョンの形態で用いる、請求項 1 ～ 1 5 のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

1 7. 前記第一の液が水と水溶性有機溶媒とを含んでなるものである、請求項 1 ～ 1 6 のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

1 8. 前記水溶性有機溶媒が沸点 1 8 0℃以上のものである、請求項 1 7 に記載の方法。

1 9. 前記インク組成物が、着色剤と、水と、水溶性有機溶媒とを少なくとも含んでなるものである、請求項 1 ～ 1 8 のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

2 0. 前記インク組成物の着色剤が顔料または染料である請求項 1 9 に記載のインク組成物。

2 1. 前記インク組成物がポリマー微粒子および／または無機酸化物コロイドとを含んでなるものである、請求項 1 ～ 2 0 のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

2 2. 請求項 1 ～ 2 1 のいずれか一項に記載の方法によって印字された、インクジェット記録物。

23. インク組成物を吐出させるノズルと、第一の液を吐出させるノズルとを備えてなる、請求項1～21いずれか一項に記載の記録方法を実施するためのインクジェット記録ヘッド。

24. インク組成物と接触したとき凝集物を生じさせる反応剤を含んでなる第二の液を吐出させるノズルを更に備えてなる、請求項23に記載のインクジェット記録ヘッド。

25. ポリマー微粒子を含んでなり、インク組成物と接触したとき凝集物を生じさせる反応剤をさらに含んでなる第一の液を吐出させるノズルを更に備えてなる、請求項24に記載のインクジェット記録ヘッド。

26. 記録ヘッドの移動方向に対して、前記インク組成物を吐出させるノズル、前記第一の液を吐出させるノズルの順に配置されてなる、請求項23～25のいずれか一項に記載のインクジェット記録ヘッド。

27. ノズル列が記録ヘッドの移動方向に対して直角に並んでなり、かつ両末端のノズル列が第一の液を吐出させるノズルである、請求項23～26のいずれか一項に記載のインクジェット記録ヘッド。

28. 記録媒体に、インク組成物と、ポリマー微粒子を少なくとも含んでなる第一の液とを付着させて、印字を行うインクジェット記録装置であって、

請求項23～27のいずれか一項に記載のインクジェット記録ヘッドを備えてなる、インクジェット記録装置。

29. 記録媒体に第一の液を付着させた後に該記録媒体を加熱する手段を更に備えてなる、請求項28に記載のインクジェット記録装置。

30. 記録媒体に、インク組成物と接触したとき凝集物を生じさせる反応剤を含んでなる反応液と、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に用いられる反応液であって、

前記反応液が、紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位を含むポリマー微粒子を含んでなるものである、反応液。

31. 前記紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位が、芳香族単環炭化水素基、縮合多環芳香族炭化水素基、複素単環基、縮合複素環基からなる群から選択されるものである、請求項30記載の反応液。

32. 前記紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位が、ベンゾフェノン骨格、ベンゾトリアゾール骨格、ヒンダードフェノール骨格、サリチレート骨格、シアノアクリレート骨格、ヒンダードアミン骨格からなる群から選択されるものである、請求項30または31記載の反応液。

33. 前記ポリマー微粒子がカチオン性基を有する、請求項30～32のいずれか一項に記載の反応液。

34. 前記ポリマー微粒子が、水を連続相とする樹脂エマルジョンの形態で添加されてなる、請求項30～33のいずれか一項に記載の反応液。

35. 前記第二の液中の反応剤が多価金属塩またはポリアリルアミンもしくははその誘導体である、請求項32～34のいずれか一項に記載の反応液。

36. 記録媒体に、インク組成物と接触したとき凝集物を生じさせる反応剤を含んだ反応液とインク組成物を付着させて、印字を行うインクジェット記録方法において、請求項32～35のいずれか一項に記載の反応液とともに用いられるインク組成物であって、着色剤と、水と、水溶性有機溶媒とを少なくとも含んでなるインク組成物。

37. 前記インク組成物の着色剤が顔料または染料である請求項36記載のインク組成物。

38. 前記インク組成物がポリマー微粒子および／または無機酸化物コロイドとを含んでなるものである、請求項36または37のインク組成物。

39. 前記ポリマー微粒子は、水を連続相とする樹脂エマルジョンの形態で用いることを特徴とする請求項36～38のいずれか一項に記載のインク組成物。

40. 請求項32～35のいずれか一項に記載の反応液と、請求項36～49のいずれか一項に記載のインク組成物とを用いて記録されたインクジェット記録物。

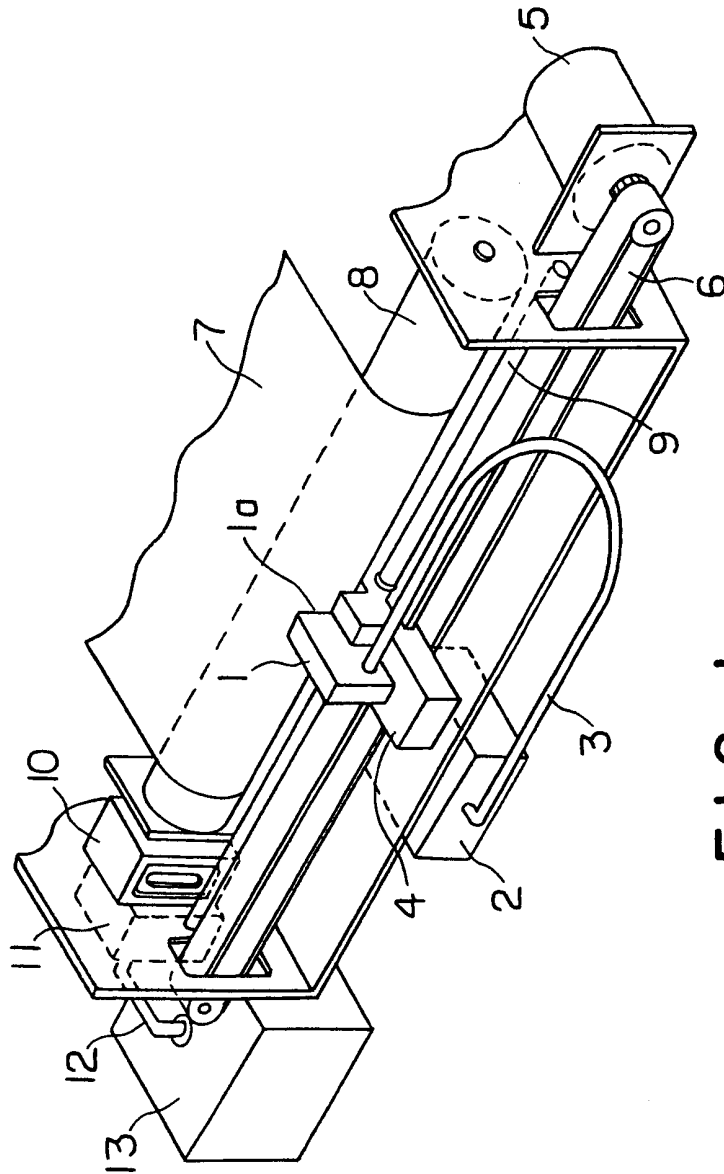


FIG. 1

2 / 5

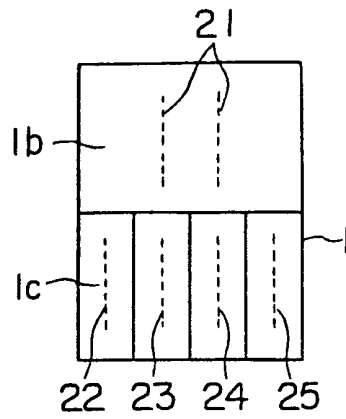


FIG. 2

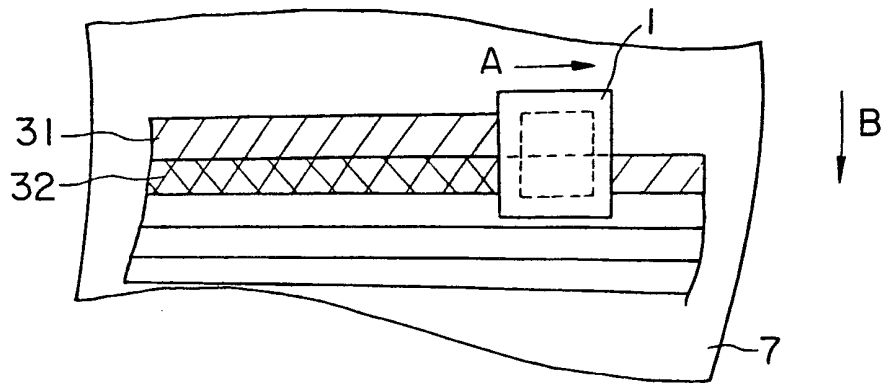


FIG. 3

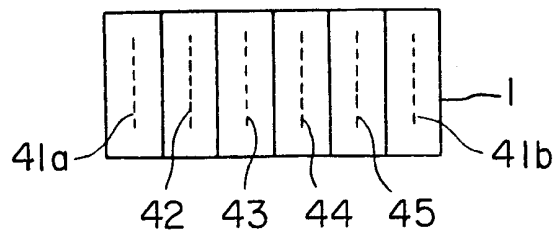


FIG. 4

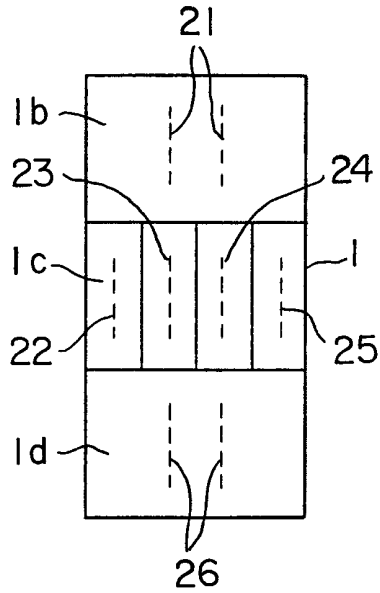


FIG. 5

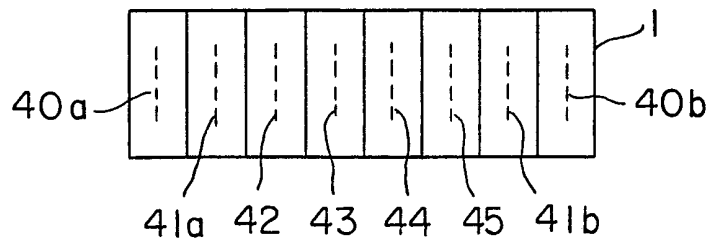


FIG. 6

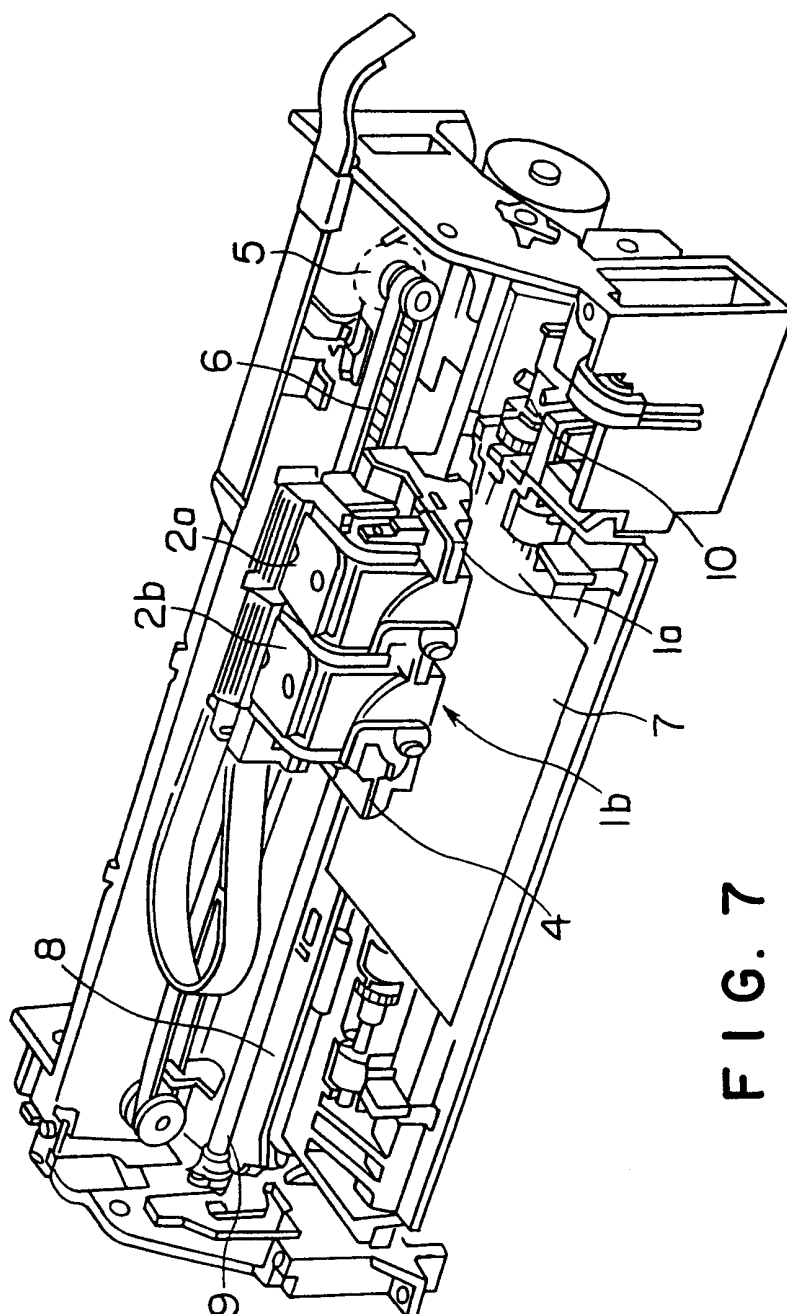


FIG. 7

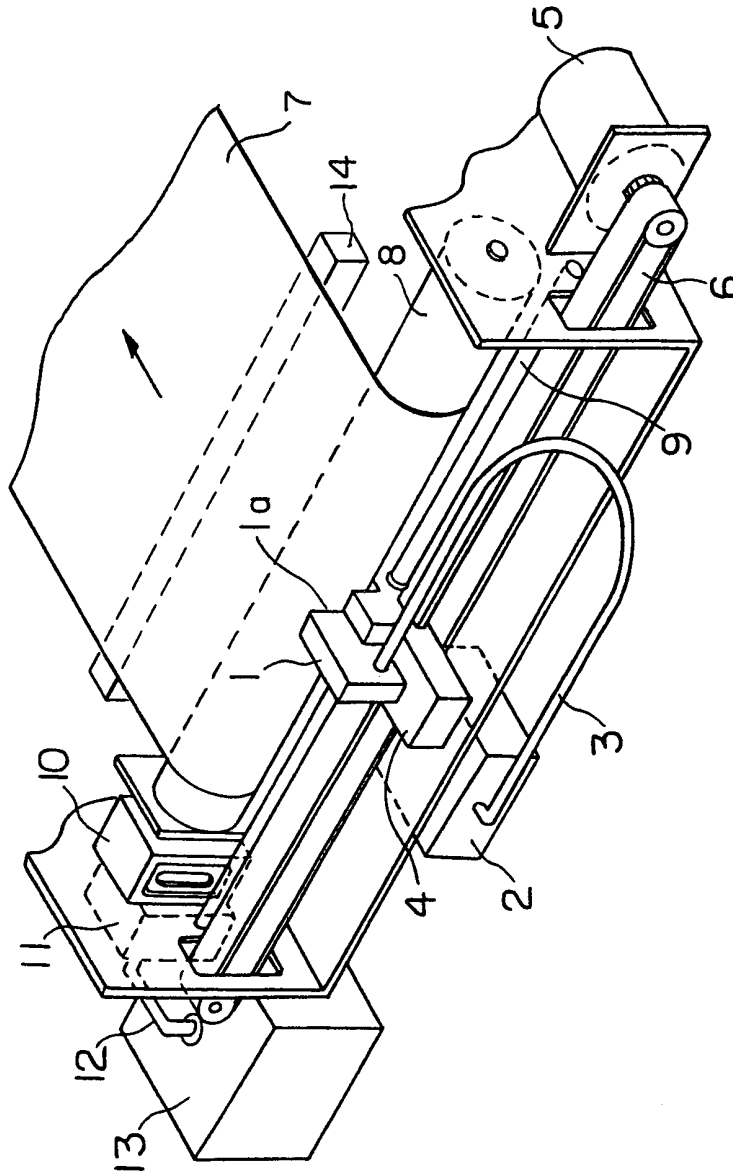


FIG. 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04023

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁶ B41M5/00, B41J2/01, C09D11/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁶ B41M5/00, B41J2/01, C09D11/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1999 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999.		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 4-21446, A (Canon Inc.), 24 January, 1992 (24. 01. 92), Full text ; all drawings (Family: none)	1, 8-11, 22, 29 2-7, 12-21, 30-40
Y	WO, 95/27620, A1 (Seiko Epson Corp.), 19 October, 1995 (19. 10. 95), Full text ; all drawings & EP, 704303, A1	1-40
Y	WO, 98/30398, A1 (Seiko Epson Corp.), 16 July, 1998 (16. 07. 98), Full text ; all drawings & EP, 885744, A1	1-40
Y	JP, 9-207424, A (Seiko Epson Corp.), 12 August, 1997 (12. 08. 97), Full text ; all drawings & EP, 739743, A1	1-40
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 6 October, 1999 (06. 10. 99)		Date of mailing of the international search report 19 October, 1999 (19. 10. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04023

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-176533, A (Seiko Epson Corp.), 8 July, 1997 (08. 07. 97), Full text ; all drawings & EP, 767225, A2	1-40
Y	JP, 63-109083, A (Seiko Epson Corp.), 13 May, 1988 (13. 05. 88), Full text ; all drawings (Family: none)	1-40
Y	JP, 2-81633, A (Brother Industries, Ltd.), 22 March, 1990 (22. 03. 90), Full text ; all drawings (Family: none)	1-11
Y	JP, 59-196285, A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 7 November, 1984 (07. 11. 84), Full text ; all drawings (Family: none)	1-11
Y	JP, 7-276785, A (Nitto Denko Corp.), 24 October, 1995 (24. 10. 95), Full text ; all drawings (Family: none)	1-11
P, X	JP, 11-28858, A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 2 February, 1999 (02. 02. 99), Full text ; all drawings (Family: none)	1, 23

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁶ B41M5/00, B41J2/01, C09D11/00

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁶ B41M5/00, B41J2/01, C09D11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1999年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 4-21446, A (キャノン株式会社) 24. 1月. 1992 (24. 01. 92) 全文、全図 (ファミリーなし)	1, 8-11, 22, 29 2-7, 12-21, 30-40
Y	WO, 95/27620, A1 (セイコーエプソン株式会社) 19. 10月. 1995 (19. 10. 95) 全文、全図	1-40
Y	&EP, 704303, A1 WO, 98/30398, A1 (セイコーエプソン株式会社) 16. 7月. 1998 (16. 07. 98) 全文、全図 &EP, 885744, A1	1-40


C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 06. 10. 99

国際調査報告の発送日 19. 10. 99

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員) 松島 裕美 
 2H 9515
 電話番号 03-3581-1101 内線 3232

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 9-207424, A (セイコーエプソン株式会社) 12. 8月. 1997 (12. 08. 97) 全文、全図 &EP, 739743, A1	1-40
Y	JP, 9-176533, A (セイコーエプソン株式会社) 8. 7月. 1997 (08. 07. 97) 全文、全図 &EP, 767225, A2	1-40
Y	JP, 63-109083, A (セイコーエプソン株式会社) 13. 5月. 1988 (13. 05. 88) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-40
Y	JP, 2-81633, A (ブラザー工業株式会社) 22. 3月. 1990 (22. 03. 90) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP, 59-196285, A (三菱製紙株式会社) 7. 11月. 1984 (07. 11. 84) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP, 7-276785, A (日東電工株式会社) 24. 10月. 1995 (24. 10. 95) 全文、全図 (ファミリーなし)	1-11
P, X	JP, 11-28858, A (富士ゼロックス株式会社) 2. 2月. 1999 (02. 02. 99) 全文、全図 (ファミリーなし)	1, 23