

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7371265号  
(P7371265)

(45)発行日 令和5年10月30日(2023.10.30)

(24)登録日 令和5年10月20日(2023.10.20)

|                        |                             |          |                    |       |        |
|------------------------|-----------------------------|----------|--------------------|-------|--------|
| (51)国際特許分類             |                             | F I      |                    |       |        |
| B 4 1 M                | 5/00 (2006.01)              | B 4 1 M  | 5/00               | 1 3 2 |        |
| B 4 1 J                | 2/01 (2006.01)              | B 4 1 M  | 5/00               | 1 0 0 |        |
| C 0 9 D                | 11/54 (2014.01)             | B 4 1 M  | 5/00               | 1 1 2 |        |
|                        |                             | B 4 1 J  | 2/01               | 5 0 1 |        |
|                        |                             | B 4 1 J  | 2/01               | 1 2 3 |        |
| 請求項の数 13 (全35頁) 最終頁に続く |                             |          |                    |       |        |
| (21)出願番号               | 特願2022-544536(P2022-544536) | (73)特許権者 | 306037311          |       |        |
| (86)(22)出願日            | 令和3年8月20日(2021.8.20)        |          | 富士フイルム株式会社         |       |        |
| (86)国際出願番号             | PCT/JP2021/030522           |          | 東京都港区西麻布2丁目26番30号  |       |        |
| (87)国際公開番号             | WO2022/044985               | (74)代理人  | 110001519          |       |        |
| (87)国際公開日              | 令和4年3月3日(2022.3.3)          |          | 弁理士法人太陽国際特許事務所     |       |        |
| 審査請求日                  | 令和4年10月27日(2022.10.27)      | (72)発明者  | 仮屋 俊博              |       |        |
| (31)優先権主張番号            | 特願2020-143491(P2020-143491) |          | 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 |       |        |
| (32)優先日                | 令和2年8月27日(2020.8.27)        |          | 富士フイルム株式会社内        |       |        |
| (33)優先権主張国・地域又は機関      | 日本国(JP)                     | (72)発明者  | 宮戸 健志              |       |        |
|                        |                             |          | 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 |       |        |
|                        |                             |          | 富士フイルム株式会社内        |       |        |
|                        |                             | 審査官      | 中澤 俊彦              |       |        |
|                        |                             |          |                    |       | 最終頁に続く |

(54)【発明の名称】 非浸透性基材用前処理液及びインクセット

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

水と、3種以上のカルボン酸と、を含有する非浸透性基材用前処理液であって、  
C l o g Pが−1.00未満であるカルボン酸の含有量が、前記非浸透性基材用前処理液の全量に対し、2.0質量%以下であり、  
前記3種以上のカルボン酸の総含有量が、前記非浸透性基材用前処理液の全量に対し、5.0質量%〜13.0質量%である非浸透性基材用前処理液。

【請求項2】

前記3種以上のカルボン酸の重量平均C l o g Pが、0.50以下である請求項1に記載の非浸透性基材用前処理液。

【請求項3】

前記3種以上のカルボン酸の重量平均C l o g Pが、−1.00以上である請求項1又は請求項2に記載の非浸透性基材用前処理液。

【請求項4】

前記3種以上のカルボン酸が、2種以上の多価カルボン酸を含む請求項1〜請求項3のいずれか1項に記載の非浸透性基材用前処理液。

【請求項5】

前記3種以上のカルボン酸が、  
C l o g Pが−1.00以上−0.50未満である多価カルボン酸である多価カルボン酸A1と、

C l o g P が  $-0.50$  以上  $-0.10$  以下である多価カルボン酸である多価カルボン酸 A 2 と、

C l o g P が  $-0.10$  超  $0.50$  以下である多価カルボン酸である多価カルボン酸 A 3 と、

を含む請求項 1 ～請求項 4 のいずれか 1 項に記載の非浸透性基材用前処理液。

【請求項 6】

C l o g P が  $-1.00$  以上  $-0.50$  未満である多価カルボン酸である多価カルボン酸 A 1 の含有質量を [A 1] とし、

C l o g P が  $-0.50$  以上  $-0.10$  以下である多価カルボン酸である多価カルボン酸 A 2 の含有質量を [A 2] とし、

C l o g P が  $-0.10$  超  $0.50$  以下である多価カルボン酸である多価カルボン酸 A 3 の含有質量を [A 3] とした場合に、

[A 2] / ([A 1] + [A 3]) 比が、 $0.5 \sim 5.0$  である請求項 1 ～請求項 5 のいずれか 1 項に記載の非浸透性基材用前処理液。

【請求項 7】

更に、樹脂を含有する請求項 1 ～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の非浸透性基材用前処理液。

【請求項 8】

前記樹脂が、樹脂粒子を含む請求項 7 に記載の非浸透性基材用前処理液。

【請求項 9】

請求項 1 ～請求項 8 のいずれか 1 項に記載の非浸透性基材用前処理液と、水及び着色剤を含有するインクと、を備えるインクセット。

【請求項 10】

非浸透性基材上に、請求項 1 ～請求項 8 のいずれか 1 項に記載の非浸透性基材用前処理液を付与して層を形成する工程と、

前記層上の一部に、着色剤及び水を含むインクを付与して画像を記録する工程と、を有する画像記録方法。

【請求項 11】

非浸透性基材と、

前記非浸透性基材上に配置され、請求項 1 ～請求項 8 のいずれか 1 項に記載の非浸透性基材用前処理液により形成された層と、

前記層上の一部に配置された、着色剤を含有する画像と、を備える画像記録物。

【請求項 12】

非浸透性基材上に、請求項 1 ～請求項 8 のいずれか 1 項に記載の非浸透性基材用前処理液を付与して層を形成する工程を有する被記録媒体の製造方法。

【請求項 13】

非浸透性基材と、

前記非浸透性基材上に配置され、請求項 1 ～請求項 8 のいずれか 1 項に記載の非浸透性基材用前処理液により形成された層と、

を備える被記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、非浸透性基材用前処理液、インクセット、画像記録方法、画像記録物、並びに、被記録媒体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、プラスチックフィルム等の非浸透性基材に対する画像記録に関し、インク及

10

20

30

40

50

び前処理液を用いて画像を記録する技術が知られている。前処理液は、プレコート液とも称されている。

例えば、特許文献1には、インクジェット方式により画像を形成するインクを受容するプレコート層を形成するために用いられるプレコート剤であって、水、ポリウレタン構造を有するカチオン性樹脂、2以上の同一の官能基を有する有機酸、および該官能基と反応しうる架橋剤を含む、プレコート剤が開示されている。特許文献1記載の前記プレコート剤は、ナイロン(Ny)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリプロピレン(PP、特にOPP)などの非吸収性記録媒体に対して、記録媒体の材質に関わらず、形成された塗膜およびその後形成される画像の耐久性が高く、さらに、形成された画像の画質を良好とすることを目的としている。

10

また、特許文献2には、画像記録面からの前処理液に含まれる成分の非接触体への転写が抑制され、かつ、精細な画像が得られる非浸透性基材用前処理液として、水と、樹脂と、有機酸と、を含み、有機酸の含有量に対する樹脂の含有量の比が、質量基準で0超4未満であり、有機酸が、特定の構造を有する多価カルボン酸である、非浸透性基材用前処理液が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】国際公開第2017/013984号

国際公開第2019/235141号

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、水及びカルボン酸を含有する前処理液を用いて画像記録物又は被記録媒体を製造する場合、得られる画像記録物又は被記録媒体において、析出物が発生する場合がある。析出物は、カルボン酸の析出物であると考えられる。

析出物の発生を抑制する方法として、前処理液中のカルボン酸として、親水性が高い(即ち、 $\text{ClogP}$ が低い)カルボン酸を用いる方法が考えられる。しかし、本発明者等の検討により、この方法の場合、得られる画像記録物又は被記録媒体において、ブロッキングが発生する場合があることが判明した。

30

【0005】

本開示の一態様の課題は、析出物の発生及びブロッキングの発生が抑制された画像記録物又は被記録媒体を製造することができる、非浸透性基材用前処理液、インクセット、及び画像記録方法、並びに、析出物の発生及びブロッキングが抑制された画像記録物及び被記録媒体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

課題を解決するための具体的手段には、以下の態様が含まれる。

<1> 水と、3種以上のカルボン酸と、を含有する非浸透性基材用前処理液であって、 $\text{ClogP}$ が $-1.00$ 未満であるカルボン酸の含有量が、非浸透性基材用前処理液の全量に対し、 $2.0$ 質量%以下である非浸透性基材用前処理液。

40

<2> 3種以上のカルボン酸の総含有量が、非浸透性基材用前処理液の全量に対し、 $5.0$ 質量%~ $13.0$ 質量%である<1>に記載の非浸透性基材用前処理液。

<3> 3種以上のカルボン酸の重量平均 $\text{ClogP}$ が、 $0.50$ 以下である<1>又は<2>に記載の非浸透性基材用前処理液。

<4> 3種以上のカルボン酸の重量平均 $\text{ClogP}$ が、 $-1.00$ 以上である<1>~<3>のいずれか1つに記載の非浸透性基材用前処理液。

<5> 3種以上のカルボン酸が、2種以上の多価カルボン酸を含む<1>~<4>のいずれか1つに記載の非浸透性基材用前処理液。

<6> 3種以上のカルボン酸が、

50

C l o g P が  $-1.00$  以上  $-0.50$  未満である多価カルボン酸である多価カルボン酸 A 1 と、

C l o g P が  $-0.50$  以上  $-0.10$  以下である多価カルボン酸である多価カルボン酸 A 2 と、

C l o g P が  $-0.10$  超  $0.50$  以下である多価カルボン酸である多価カルボン酸 A 3 と、

を含む  $<1>\sim<5>$  のいずれか 1 つに記載の非浸透性基材用前処理液。

$<7>$  C l o g P が  $-1.00$  以上  $-0.50$  未満である多価カルボン酸である多価カルボン酸 A 1 の含有質量を  $[A 1]$  とし、

C l o g P が  $-0.50$  以上  $-0.10$  以下である多価カルボン酸である多価カルボン酸 A 2 の含有質量を  $[A 2]$  とし、

C l o g P が  $-0.10$  超  $0.50$  以下である多価カルボン酸である多価カルボン酸 A 3 の含有質量を  $[A 3]$  とした場合に、

$[A 2] / ([A 1] + [A 3])$  比が、 $0.5 \sim 5.0$  である  $<1>\sim<6>$  のいずれか 1 つに記載の非浸透性基材用前処理液。

$<8>$  更に、樹脂を含有する  $<1>\sim<7>$  のいずれか 1 つに記載の非浸透性基材用前処理液。

$<9>$  樹脂が、樹脂粒子を含む  $<8>$  に記載の非浸透性基材用前処理液。

$<10>$   $<1>\sim<9>$  のいずれか 1 つに記載の非浸透性基材用前処理液と、

水及び着色剤を含有するインクと、

を備えるインクセット。

$<11>$  非浸透性基材上に、 $<1>\sim<9>$  のいずれか 1 つに記載の非浸透性基材用前処理液を付与して層を形成する工程と、

層上の一部に、着色剤及び水を含むインクを付与して画像を記録する工程と、

を有する画像記録方法。

$<12>$  非浸透性基材と、

非浸透性基材上に配置され、 $<1>\sim<9>$  のいずれか 1 つに記載の非浸透性基材用前処理液により形成された層と、

層上の一部に配置された、着色剤を含有する画像と、

を備える画像記録物。

$<13>$  非浸透性基材上に、 $<1>\sim<9>$  のいずれか 1 つに記載の非浸透性基材用前処理液を付与して層を形成する工程を有する被記録媒体の製造方法。

$<14>$  非浸透性基材と、

非浸透性基材上に配置され、 $<1>\sim<9>$  のいずれか 1 つに記載の非浸透性基材用前処理液により形成された層と、

を備える被記録媒体。

【発明の効果】

【0007】

本開示の一態様によれば、析出物の発生及びブロッキングの発生が抑制された画像記録物又は被記録媒体を製造することができる、非浸透性基材用前処理液、インクセット、及び画像記録方法、並びに、析出物の発生及びブロッキングが抑制された画像記録物及び被記録媒体が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図 1】本開示の一例に係る画像記録方法の実施に好適な、画像記録装置の一例を示す概略構成図である。

【図 2】実施例における、画質の評価に用いた文字画像を概念的に示す図である。

【図 3】実施例における、画質の評価基準の詳細を説明するための図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

10

20

30

40

50

本開示において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

本開示において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する上記複数の物質の合計量を意味する。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよく、また、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、「工程」との語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

本開示において、好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

10

#### 【0010】

本開示において、非浸透性基材用前処理液とは、非浸透性基材に対して付与される前処理液を意味する。

非浸透性基材用前処理液は、例えば、非浸透性基材に対してインクを用いて画像を記録する際に、インクに先立って非浸透性基材に付与され得る。

また、非浸透性基材用前処理液は、非浸透性基材上に、非浸透性基材用前処理液に由来する層を備える被記録媒体の製造にも用いられ得る。得られた被記録媒体は、この被記録媒体の上記層上に、インクを付与して画像を記録することに用いられる。

#### 【0011】

本開示において、非浸透性基材用前処理液に由来する層とは、非浸透性基材上に、非浸透性基材用前処理液を付与して形成された層を意味する。

20

以下では、非浸透性基材用前処理液を、単に、「前処理液」と称することがある。非浸透性基材用前処理液に由来する層を、単に、「前処理液に由来する層」と称することがある。

#### 【0012】

##### 〔非浸透性基材用前処理液〕

本開示の前処理液（即ち、非浸透性基材用前処理液）は、水と、3種以上のカルボン酸と、を含有し、 $\text{ClogP}$ が $-1.00$ 未満であるカルボン酸の含有量が、非浸透性基材用前処理液の全量に対し、 $2.0$ 質量%以下である。

#### 【0013】

本開示の前処理液によれば、析出物の発生及びブロッキングが抑制された画像記録物又は被記録媒体を製造することができる。

30

詳細には、非浸透性基材上に本開示の前処理液を付与して層を形成し、形成された層上の一部に、着色剤及び水を含むインクを付与して画像を記録することにより、析出物の発生及びブロッキングが抑制された画像記録物を製造することができる。

また、非浸透性基材上に本開示の前処理液を付与して層を形成することにより、析出物の発生及びブロッキングが抑制された被記録媒体を製造することができる。

上記効果が奏される理由は、以下のように推測される。

#### 【0014】

水及びカルボン酸を含有する前処理液を用いて画像記録物又は被記録媒体を製造する場合、得られる画像記録物又は被記録媒体において、析出物が発生する場合がある。析出物は、主に、カルボン酸の析出物であると考えられる。

40

析出物の発生を抑制する方法として、前処理液中のカルボン酸として、親水性が高い（即ち、 $\text{ClogP}$ が低い）カルボン酸を用いる方法が考えられる。

しかし、本発明者等の検討により、この方法の場合、得られる画像記録物又は被記録媒体において、ブロッキングが発生する場合があることが判明した。ここで、ブロッキングとは、画像記録物又は被記録媒体における前処理液付与面に、被接触物（例えば、非浸透性基材、画像記録物、被記録媒体、等）を重ねた場合に、前処理液付与面に被接触物が貼り付く現象を意味する。

本開示の前処理液では、3種以上のカルボン酸を含有することにより、析出物の発生を

50

抑制できる。この理由は、3種以上のカルボン酸が含有されることにより、カルボン酸が析出しにくくなるためと考えられる。

更に、本開示の前処理液では、 $\text{ClogP}$ が $-1.00$ 未満であるカルボン酸を含有させないか、又は、含有させる場合でも、前処理液の全量に対する含有量を $2.0$ 質量%以下に制限することにより、ブロッキングの発生を抑制できる。

本開示の前処理液によれば、以上のようにして、析出物の発生及びブロッキングの発生を抑制できると考えられる。

【0015】

<非浸透性基材>

本開示の非浸透性基材用前処理液は、前述のとおり、非浸透性基材に対して付与される前処理液である。

【0016】

本開示において、非浸透性基材とは、ASTM試験法のASTM D570 (1988)で吸水率(単位:質量%、測定時間:24時間)が $0.2$ 未満である基材を指す。

【0017】

非浸透性基材としては特に制限はないが、樹脂基材が好ましい。

樹脂基材としては、特に制限はなく、例えば熱可塑性樹脂の基材が挙げられる。

樹脂基材としては、例えば、熱可塑性樹脂を、シート状又はフィルム状に成形した基材が挙げられる。

樹脂基材としては、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリエチレン、又はポリイミドを含む基材が好ましい。

【0018】

樹脂基材は、透明な樹脂基材であっても、着色された樹脂基材であってもよい。

ここで、透明とは、波長 $400\text{ nm}$ ~ $700\text{ nm}$ の可視光の透過率が、 $80\%$ 以上(好ましくは $90\%$ 以上)であることを意味する。

【0019】

樹脂基材の形状は、特に限定されないが、シート状の樹脂基材であることが好ましく、巻き取りによってロールを形成可能なシート状の樹脂基材であることがより好ましい。

樹脂基材の厚さとしては、 $10\text{ }\mu\text{m}$ ~ $200\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ ~ $100\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0020】

樹脂基材は、表面エネルギーを向上させる観点から、表面処理がなされていてもよい。

表面処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、フレイム処理、熱処理、摩耗処理、光照射処理(UV処理)、火炎処理等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0021】

<水>

本開示の前処理液は、水を含有する。

水の含有量は、前処理液の全量に対し、好ましくは $50$ 質量%以上であり、より好ましくは $60$ 質量%以上である。

水の含有量の上限は、他の成分の量にもよるが、前処理液の全量に対し、好ましくは $90$ 質量%以下であり、より好ましくは $80$ 質量%以下である。

【0022】

<カルボン酸>

本開示の前処理液は、3種以上のカルボン酸を含有する。

カルボン酸は、非浸透性基材上で、インク中の成分(例えば、着色剤、樹脂粒子等)を凝集させる凝集剤としての機能を有する。カルボン酸のかかる機能が発揮されることにより、前処理液上にインクを付与して記録される画像の滲みが抑制される。

本開示の前処理液では、カルボン酸が3種以上含有されることにより、非浸透性基材上における析出物の発生が抑制される。

【0023】

10

20

30

40

50

また、本開示の前処理液では、 $\text{C log P}$ が $-1.00$ 未満であるカルボン酸の含有量が、前処理液の全量に対し、 $2.0$ 質量%以下である。これにより、前述したとおり、ブロッキングが抑制される。

ブロッキングをより抑制する観点から、前処理液の全量に対する $\text{C log P}$ が $-1.00$ 未満であるカルボン酸の含有量は、好ましくは $1.5$ 質量%以下であり、より好ましくは $1.0$ 質量%以下であり、更に好ましくは $0.5$ 質量%以下である。なお、前処理液の全量に対する $\text{C log P}$ が $-1.00$ 未満であるカルボン酸の含有量に関する下限値は特に設定されないが、例えば $0$ 質量%である。

#### 【0024】

本開示において、カルボン酸の $\text{C log P}$ は、ChemDraw（登録商標） Professional (ver.16.0.1.4)（パーキンエルマー社製）を用いて計算される値を適用する。

$\text{C log P}$ は、親水性の程度と相関があり、 $\text{C log P}$ が小さい程、親水性が高い。

#### 【0025】

本開示の前処理液に含有される3種以上のカルボン酸の各々は、モノカルボン酸（即ち、1価のカルボン酸）であってもよいし、多価カルボン酸（即ち、2価以上のカルボン酸）であってもよい。

モノカルボン酸及び多価カルボン酸の具体例については後述する。

#### 【0026】

本開示の前処理液に含有される3種以上のカルボン酸は、画像の滲みをより抑制する観点から、多価カルボン酸を1種以上含むことが好ましく、多価カルボン酸を2種以上含むことがより好ましく、多価カルボン酸を3種以上含むことが更に好ましい。

また、一般に、析出物の問題は、カルボン酸の中でも、特に多価カルボン酸において起こりやすい。しかし、本開示の前処理液では、カルボン酸が3種以上含有されることにより、多価カルボン酸が含有される場合であっても、析出物が抑制される。即ち、3種以上のカルボン酸が多価カルボン酸を1種以上含む場合には、カルボン酸が3種以上含有されることによる析出物抑制の効果がより効果的に発揮される。

本開示の前処理液に含有される3種以上のカルボン酸の全量中に占める多価カルボン酸の全量（即ち、好ましくは1種以上、より好ましくは2種以上、更に好ましくは3種以上含まれる多価カルボン酸の全量）の割合は、好ましくは $50$ 質量%～ $100$ 質量%であり、より好ましくは $60$ 質量%～ $100$ 質量%であり、更に好ましくは $80$ 質量%～ $100$ 質量%である。

#### 【0027】

前処理液に含有されるカルボン酸の総含有量は、前処理液の全量に対し、好ましくは $4.0$ 質量%～ $15.0$ 質量%であり、より好ましくは $5.0$ 質量%～ $13.0$ 質量%であり、更に好ましくは $5.0$ 質量%～ $12.0$ 質量%であり、更に好ましくは $6.0$ 質量%～ $10$ 質量%である。

カルボン酸の総含有量が $4.0$ 質量%以上である場合、画像の滲みがより抑制される。

カルボン酸の総含有量が $15.0$ 質量%以下である場合、析出物の発生及び／又はブロッキングの発生がより抑制される。

#### 【0028】

前処理液に含有されるカルボン酸の重量平均 $\text{C log P}$ は、析出物の発生をより抑制する観点から、好ましくは $0.50$ 以下であり、より好ましくは $0.30$ 以下であり、更に好ましくは $0.10$ 以下であり、更に好ましくは $0$ 以下である。

#### 【0029】

前処理液に含有されるカルボン酸の重量平均 $\text{C log P}$ は、ブロッキングをより抑制する観点から、好ましくは $-1.00$ 以上であり、より好ましくは $-0.80$ 以上であり、更に好ましくは $-0.60$ 以上であり、更に好ましくは $-0.50$ 以上である。

#### 【0030】

本開示において、重量平均 $\text{C log P}$ とは、個々のカルボン酸の $\text{C log P}$ の加重平均値を意味する。

10

20

30

40

50

本開示において、加重平均値は、下記数式 1 によって求められる X である。

【0031】

$$X = \sum S_i W_i / \sum W_i \quad \cdots \quad (\text{数式 1})$$

【0032】

3 種以上のカルボン酸の重量平均  $\text{C log P}$ （即ち、個々のカルボン酸の  $\text{C log P}$ ）は、数式 1 において、 $S_i$  に、前処理液に含有される  $i$  種目（ $i$  は 1 以上の整数を表す）のカルボン酸の  $\text{C log P}$  を代入し、 $W_i$  に、前処理液に含有されるカルボン酸全体に占める  $i$  種目のカルボン酸の質量分率を代入することにより、数式 1 における X として求められる。

例えば、アジピン酸（ $\text{C log P}$  が  $-0.02$  であるカルボン酸）1 質量%、グルタル酸（ $\text{C log P}$  が  $-0.13$  であるカルボン酸）5 質量%、及びコハク酸（ $\text{C log P}$  が  $-0.53$  であるカルボン酸）2 質量%を含有する前処理液において、これら 3 種のカルボン酸の重量平均  $\text{C log P}$  は、以下の式により、 $-0.22$  と求められる。

$$\begin{aligned} X &= \sum S_i W_i / \sum W_i \\ &= [-0.02 \times (1 / (1 + 5 + 2)) + (-0.13) \times (5 / (1 + 5 + 2)) + (-0.53) \times (2 / (1 + 5 + 2))] \\ &= -0.22 \end{aligned}$$

【0033】

析出物の発生をより抑制する観点から、前処理液に含有される 3 種以上のカルボン酸の全量中に占める、 $\text{C log P}$  が  $0.50$  以下であるカルボン酸の総含有量の割合は、好ましくは 50 質量%～100 質量%であり、より好ましくは 60 質量%～100 質量%であり、更に好ましくは 80 質量%～100 質量%である。

析出物の発生を更に抑制する観点から、前処理液に含有される 3 種以上のカルボン酸の全てが、 $\text{C log P}$  が  $0.50$  以下であるカルボン酸であることが好ましい。

【0034】

ブロッキングの発生をより抑制する観点から、前処理液に含有される 3 種以上のカルボン酸の全量中に占める、 $\text{C log P}$  が  $-1.00$  以上であるカルボン酸の総含有量の割合は、好ましくは 50 質量%～100 質量%であり、より好ましくは 60 質量%～100 質量%であり、更に好ましくは 80 質量%～100 質量%である。

析出物の発生を更に抑制する観点から、前処理液に含有される 3 種以上のカルボン酸の全てが、 $\text{C log P}$  が  $-1.00$  以上のカルボン酸であることが好ましい。

【0035】

析出物及びブロッキングの発生をより抑制する観点から、前処理液に含有される 3 種以上のカルボン酸の全量中に占める、 $\text{C log P}$  が  $-1.00$  以上  $0.50$  以下であるカルボン酸の総含有量の割合は、好ましくは 50 質量%～100 質量%であり、より好ましくは 60 質量%～100 質量%であり、更に好ましくは 80 質量%～100 質量%である。

析出物の発生を更に抑制する観点から、前処理液に含有される 3 種以上のカルボン酸の全てが、 $\text{C log P}$  が  $-1.00$  以上  $0.50$  以下のカルボン酸であることが好ましい。

【0036】

（多価カルボン酸）

前述のとおり、本開示の前処理液に含有される 3 種以上のカルボン酸は、多価カルボン酸を含むことが好ましい。

【0037】

多価カルボン酸の分子量は、1000 以下が好ましく、500 以下がより好ましく、300 以下が更に好ましい。

多価カルボン酸の分子量の下限は、例えば 60 であり、好ましくは 90 以上であり、更に好ましくは 100 以上である。

【0038】

多価カルボン酸としては、下記一般式 1 で表される化合物が挙げられる。

10

20

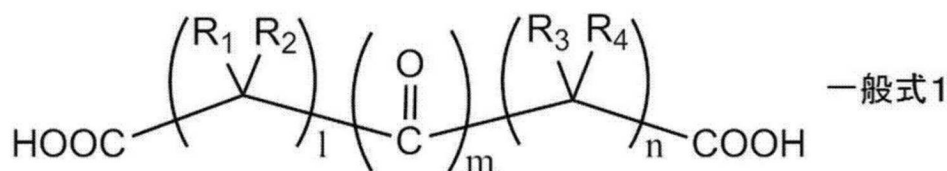
30

40

50

【0039】

【化1】



【0040】

一般式1中、 $l$ は1以上であり、 $m$ は0又は1であり、 $n$ は1以上であり、 $l+m+n$ は2以上である。 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基(OH)、カルボキシ基(COOH)、アミノ基(NH<sub>2</sub>)又は炭素数1～4のアルキル基を表す。

$R_1 \sim R_4$ における炭素数1～4のアルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基等が挙げられる。

【0041】

上記 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立に、インクの凝集性の観点から、水素原子又はカルボキシ基が好ましく、水素原子がより好ましい。

【0042】

$l$ 及び $n$ は、1～3が好ましく、 $m$ は、0が好ましい。

【0043】

一般式1中、 $l+m+n$ は3～8であることが好ましい。 $l+m+n$ が3以上であることで、多価カルボン酸をより疎水的にすることができ、ブロッキングがより抑制される。 $l+m+n$ が8以下であることで、多価カルボン酸が疎水的になりすぎることが抑制され、その結果、析出物の発生がより抑制される。

上記同様の観点から $l+m+n$ は、3～5であることがより好ましい。

また一般式1中、 $m$ は0であることが好ましく、 $m$ が0である場合に $l+n$ は3～5であることが好ましい。

【0044】

一般式1としては、 $m$ が0であり、かつ、 $R_1 \sim R_4$ が水素原子であることが好ましい。

なお、上記一般式1中のカルボキシ基は、前処理液中において、少なくとも一部が解離していることが好ましい。

【0045】

本開示の前処理液に含有され得る多価カルボン酸の重量平均ClogPは、析出物の発生をより抑制する観点から、好ましくは0.50以下であり、より好ましくは0.30以下であり、更に好ましくは0.10以下であり、更に好ましくは0以下である。

【0046】

本開示の前処理液に含有され得る多価カルボン酸の重量平均ClogPは、ブロッキングをより抑制する観点から、好ましくは-1.00以上であり、より好ましくは-0.80以上であり、更に好ましくは-0.60以上であり、更に好ましくは-0.50以上である。

【0047】

析出物の発生をより抑制する観点から、前処理液に含有され得る多価カルボン酸の全量中に占める、ClogPが0.50以下である多価カルボン酸の総含有量の割合は、好ましくは50質量%～100質量%であり、より好ましくは60質量%～100質量%であり、更に好ましくは80質量%～100質量%である。

析出物の発生を更に抑制する観点から、前処理液に含有され得る多価カルボン酸の全てが、ClogPが0.50以下である多価カルボン酸であることが好ましい。

【0048】

ブロッキングの発生をより抑制する観点から、前処理液に含有され得る多価カルボン酸

10

20

30

40

50

の全量中に占める、 $\text{ClogP}$ が $-1.00$ 以上である多価カルボン酸の総含有量の割合は、好ましくは $50$ 質量%～ $100$ 質量%であり、より好ましくは $60$ 質量%～ $100$ 質量%であり、更に好ましくは $80$ 質量%～ $100$ 質量%である。

析出物の発生を更に抑制する観点から、前処理液に含有され得る多価カルボン酸の全てが、 $\text{ClogP}$ が $-1.00$ 以上の多価カルボン酸であることが好ましい。

【0049】

析出物及びブロッキングの発生をより抑制する観点から、前処理液に含有され得る多価カルボン酸の全量中に占める、 $\text{ClogP}$ が $-1.00$ 以上 $0.50$ 以下である多価カルボン酸の総含有量の割合は、好ましくは $50$ 質量%～ $100$ 質量%であり、より好ましくは $60$ 質量%～ $100$ 質量%であり、更に好ましくは $80$ 質量%～ $100$ 質量%である。

10

析出物の発生を更に抑制する観点から、前処理液に含有され得る多価カルボン酸の全てが、 $\text{ClogP}$ が $-1.00$ 以上 $0.50$ 以下の多価カルボン酸であることが好ましい。

【0050】

前処理液に含有され得る多価カルボン酸の総含有量は、前処理液の全量に対し、好ましくは $4.0$ 質量%～ $15.0$ 質量%であり、より好ましくは $5.0$ 質量%～ $13.0$ 質量%であり、更に好ましくは $5.0$ 質量%～ $12.0$ 質量%であり、更に好ましくは $6.0$ 質量%～ $10$ 質量%である。

前処理液に含有され得る多価カルボン酸の総含有量が $4.0$ 質量%以上である場合、画像の滲みがより抑制される。

前処理液に含有され得る多価カルボン酸の総含有量が $15.0$ 質量%以下である場合、析出物の発生及び／又はブロッキングの発生がより抑制される。

20

【0051】

本開示の前処理液に含有される3種以上のカルボン酸は、析出物の発生をより抑制する観点から、

$\text{ClogP}$ が $-1.00$ 以上 $-0.50$ 未満である多価カルボン酸である多価カルボン酸A1と、

$\text{ClogP}$ が $-0.50$ 以上 $-0.10$ 以下である多価カルボン酸である多価カルボン酸A2と、

$\text{ClogP}$ が $-0.10$ 超 $0.50$ 以下である多価カルボン酸である多価カルボン酸A3と、

30

を含むことが好ましい。

かかる好ましい態様において、多価カルボン酸A1、多価カルボン酸A2、及び多価カルボン酸A3は、それぞれ、1種のみであってもよいし2種以上であってもよい。

【0052】

以下、多価カルボン酸A1、多価カルボン酸A2、及び多価カルボン酸A3の各々の具体例を示すが、多価カルボン酸A1、多価カルボン酸A2、及び多価カルボン酸A3の各々は、以下の具体例には限定されない。

【0053】

多価カルボン酸A1としては、例えば、コハク酸( $\text{ClogP} = -0.53$ )、マロン酸( $\text{ClogP} = -0.71$ )等が挙げられる。

40

【0054】

多価カルボン酸A2としては、例えば、グルタル酸( $\text{ClogP} = -0.13$ )、マレイン酸( $\text{ClogP} = -0.17$ )、イタコン酸( $\text{ClogP} = -0.33$ )、フマル酸( $\text{ClogP} = -0.17$ )等が挙げられる。

【0055】

多価カルボン酸A3としては、例えば、アジピン酸( $\text{ClogP} = -0.02$ )、メサコン酸( $\text{ClogP} = 0.14$ )等が挙げられる。

前処理液に含まれる3種以上のカルボン酸として、アジピン酸、グルタル酸、マレイン酸、コハク酸またはマロン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、2種以上を含むことがより好ましく、前記3種以上のカルボン酸がこれらの群から選ば

50

れるカルボン酸のみを含むことがさらに好ましい。

【0056】

多価カルボン酸A1の総含有質量を[A1]とし、  
多価カルボン酸A2の総含有質量を[A2]とし、  
多価カルボン酸A3の総含有質量を[A3]とした場合に、

$[A2] / ([A1] + [A3])$  比は、好ましくは0.5～5.0であり、より好ましくは0.5～4.0であり、更に好ましくは0.5～3.0である。

$[A2] / ([A1] + [A3])$  比が0.5～5.0である場合には、析出物の発生がより抑制される。

これらの好ましい態様では、必ずしも多価カルボン酸A1～A3を全部含む必要はない。多価カルボン酸A1～A3のうちの1つまたは2つを含む場合でも、 $[A2] / ([A1] + [A3])$  比が上記好ましい範囲に含まれる場合には、上記の好ましい態様に包含される。

【0057】

多価カルボン酸A1、多価カルボン酸A2、及び多価カルボン酸A3の総含有量（以下、「多価カルボン酸A1～A3の総含有量」ともいう）は、前処理液の全量に対し、好ましくは4.0質量%～15.0質量%であり、より好ましくは5.0質量%～13.0質量%であり、更に好ましくは5.0質量%～12.0質量%であり、更に好ましくは6.0質量%～10質量%である。

多価カルボン酸A1～A3の総含有量が4.0質量%以上である場合、画像の滲みがより抑制される。

多価カルボン酸A1～A3の総含有量が15.0質量%以下である場合、析出物の発生がより抑制される。

【0058】

前処理液に含有される3種以上のカルボン酸は、多価カルボン酸A1～A3以外のその他の多価カルボン酸（即ち、 $\text{ClogP}$ が-1.00未満又は0.50超である多価カルボン酸）を含んでいてもよい。

【0059】

その他の多価カルボン酸としては、ピメリン酸（ $\text{ClogP}=0.51$ ）、プロパントリカルボン酸（ $\text{ClogP}=-1.08$ ）、リンゴ酸（ $\text{ClogP}=-1.52$ ）、シュウ酸（ $\text{ClogP}=-1.75$ ）、クエン酸（ $\text{ClogP}=-2.00$ ）、酒石酸（ $\text{ClogP}=-3.22$ ）、ポリアクリル酸、ケリダム酸（ $\text{ClogP}=1.44$ ）等が挙げられる。

【0060】

前処理液に含有されるカルボン酸の全量中に占める、多価カルボン酸A1～A3の総含有量の割合は、好ましくは50質量%～100質量%であり、より好ましくは60質量%～100質量%であり、更に好ましくは80質量%～100質量%である。

【0061】

（モノカルボン酸）

本開示の前処理液に含有される3種以上のカルボン酸は、モノカルボン酸を1種以上含んでいてもよい。

モノカルボン酸も、インク中の成分（例えば、着色剤、樹脂粒子等）を凝集させる凝集剤として機能し得る。

モノカルボン酸としては、酪酸（ $\text{ClogP}=0.86$ ）、酢酸（ $\text{ClogP}=-0.19$ ）、乳酸（ $\text{ClogP}=-0.73$ ）、グリコール酸（ $\text{ClogP}=-1.04$ ）、ピロリドンカルボン酸（ $\text{ClogP}=-1.15$ ）、コマン酸（ $\text{ClogP}=-0.29$ ）、2-フランカルボン酸（ $\text{ClogP}=1.06$ ）、4-ピリジンカルボン酸（ $\text{ClogP}=0.78$ ）等が挙げられる。

【0062】

<カルボン酸以外の酸>

10

20

30

40

50

前処理液は、カルボン酸以外の酸を少なくとも1種含有していてもよい。

カルボン酸以外の酸も、インク中の成分（例えば、着色剤、樹脂粒子等）を凝集させる凝集剤として機能し得る。

カルボン酸以外の酸としては、スルホン酸（例えばベンゼンスルホン酸）、リン酸、等が挙げられる。

【0063】

前処理液に含有される酸の全量中に占めるカルボン酸の割合は、好ましくは50質量%～100質量%であり、より好ましくは60質量%～100質量%であり、更に好ましくは80質量%～100質量%である。

【0064】

<酸以外の凝集剤>

本開示の前処理液は、インク中の成分（例えば、着色剤、樹脂粒子等）を凝集させる凝集剤として、酸以外の凝集剤を少なくとも1種含有していてもよい。

酸以外の凝集剤としては、多価金属塩、金属錯体、水溶性カチオン性ポリマー等が挙げられる。

酸以外の凝集剤については、国際公開第2019/004485号、国際公開第2019/150878号、国際公開第2019/163581号等の公知文献を適宜参照できる。

【0065】

本開示の前処理液が、カルボン酸以外の凝集剤を含有する場合、凝集剤全体に占めるカルボン酸の含有量は、好ましくは50質量%～100質量%であり、より好ましくは60質量%～100質量%であり、更に好ましくは80質量%～100質量%である。

【0066】

<樹脂>

本開示の前処理液は、樹脂を少なくとも1種含有することが好ましい。

前処理液が樹脂を含有することにより、非浸透性基材に対する画像の密着性が確保される。

前処理液に含有され得る樹脂としては特に制限はなく、公知の樹脂が挙げられる。

【0067】

前処理液に含有され得る樹脂のガラス転移温度（ $T_g$ ）としては、 $0^{\circ}\text{C}$ ～ $120^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $10^{\circ}\text{C}$ ～ $80^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $15^{\circ}\text{C}$ ～ $60^{\circ}\text{C}$ が更に好ましく、 $20^{\circ}\text{C}$ ～ $60^{\circ}\text{C}$ が更に好ましい。

【0068】

本開示において、樹脂のガラス転移温度は、示差走査熱量測定（DSC）を用いて測定された値を意味する。

ガラス転移温度の具体的な測定は、JIS K 7121（1987年）又はJIS K 6240（2011年）に記載の方法に順じて行う。

本開示におけるガラス転移温度は、補外ガラス転移開始温度（以下、 $T_{ig}$ と称することがある）である。

ガラス転移温度の測定方法をより具体的に説明する。

ガラス転移温度を求める場合、予想される樹脂粒子のガラス転移温度より約 $50^{\circ}\text{C}$ 低い温度にて装置が安定するまで保持した後、加熱速度： $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で、ガラス転移が終了した温度よりも約 $30^{\circ}\text{C}$ 高い温度まで加熱し、示差熱分析（DTA）曲線又はDSC曲線を作成する。

補外ガラス転移開始温度（ $T_{ig}$ ）、すなわち、本開示におけるガラス転移温度は、DTA曲線又はDSC曲線における低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線の勾配が最大になる点で引いた接線との交点の温度として求める。

【0069】

また、本開示において、前処理液が樹脂を2種以上含有する場合には、前処理液に含有

10

20

30

40

50

される樹脂のガラス転移温度は、前処理液に含有される樹脂のガラス転移温度の加重平均値を意味する。詳細には、前述の数式1において、 $S_i$ に、前処理液に含有される*i*種目（*i*は1以上の整数を表す）の樹脂のガラス転移温度を代入し、 $W_i$ に、前処理液に含有される樹脂全体に占める*i*種目の樹脂粒子（C）の質量分率を代入することにより、数式1におけるXとして、前処理液に含有される樹脂のガラス転移温度の加重平均値を算出することができる。

#### 【0070】

前処理液に含有され得る樹脂としては、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、アミド樹脂、ウレア樹脂、ポリカーボネート樹脂、オレフィン樹脂、スチレン樹脂、ポリアルキレングリコール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、等が挙げられる。

前処理液は、樹脂を1種のみ含んでもよいし、2種以上含んでもよい。

#### 【0071】

ここで、アクリル樹脂とは、アクリル酸、アクリル酸の誘導体（例えば、アクリル酸エステル等）、メタクリル酸、及びメタクリル酸の誘導体（例えば、メタクリル酸エステル等）からなる群から選択される少なくとも1種を含む原料モノマーの重合体（単独重合体又は共重合体）を意味する。

即ち、本開示におけるアクリル樹脂の概念には、アクリル酸又はその誘導体由来する構造単位を含む樹脂だけでなく、メタクリル酸又はその誘導体由来する構造単位を含む樹脂も包含される。

#### 【0072】

前処理液に含有され得る樹脂の重量平均分子量（ $M_w$ ）は、1000～300000であることが好ましく、2000～200000であることがより好ましく、5000～100000であることが更に好ましい。

#### 【0073】

本開示において、重量平均分子量（ $M_w$ ）は、特別な記載がない限り、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定された値を意味する。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による測定は、測定装置として、HLC（登録商標）-8020GPC（東ソー（株））を用い、カラムとして、TSK gel（登録商標）Super Multipore HZ-H（4.6mm ID×15cm、東ソー（株））を3本用い、溶離液として、THF（テトラヒドロフラン）を用いる。また、測定条件としては、試料濃度を0.45質量%、流速を0.35ml/min、サンプル注入量を10μl、及び測定温度を40℃とし、RI検出器を用いて行う。

検量線は、東ソー（株）の「標準試料 TSK standard, polystyrene」：「F-40」、「F-20」、「F-4」、「F-1」、「A-5000」、「A-2500」、「A-1000」、及び「*n*-プロピルベンゼン」の8サンプルから作製する。

#### 【0074】

前処理液に含有され得る樹脂は、水溶性樹脂であってもよいし、樹脂粒子（即ち、水不溶性樹脂）であってもよい。

本開示において、

水不溶性の樹脂における「水不溶性」とは、25℃の水100gに対する溶解量が1.0g未満（より好ましくは0.5g未満）である性質を意味し、

水溶性樹脂における「水溶性」とは、25℃の水100gに対する溶解量が1.0g以上である性質を意味する。

#### 【0075】

水溶性樹脂の具体例としては、ポリアルキレングリコール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、等が挙げられる。

水不溶性樹脂の具体例としては、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、アミド樹脂、ウレア樹脂、ポリカーボネート樹脂、オレフィン樹脂、スチレン樹脂、等が挙げられる。

## 【0076】

前処理液に含有され得る樹脂は、ブロッキング及び画像の滲みをより抑制する観点から、樹脂粒子を含むことが好ましい。

この場合、前処理液中の樹脂全体に占める樹脂粒子は、好ましくは50質量%～100質量%であり、より好ましくは60質量%～100質量%であり、更に好ましくは80質量%～100質量%である。

## 【0077】

樹脂粒子の体積平均粒径は、1nm～300nmであることが好ましく、3nm～200nmであることがより好ましく、5nm～150nmであることが更に好ましい。

## 【0078】

本開示において、体積平均粒径は、レーザー回折・散乱式粒度分布計により測定された値を意味する。

測定装置としては、例えば、粒度分布測定装置「マイクロトラックMT-3300II」（日機装（株）製）が挙げられる。

## 【0079】

前処理液に含有され得る好ましい樹脂粒子は、アクリル樹脂粒子、ウレタン樹脂粒子、ポリエステル樹脂粒子、及び、アクリル樹脂とポリエステル樹脂とを含む複合粒子からなる群から選択される少なくとも1種である。

これらの好ましい樹脂粒子については、国際公開第2019/150878号、国際公開第2019/163581号等の公知文献を適宜参照できる。

## 【0080】

樹脂粒子を含有する前処理液を調製する際、樹脂粒子の水分散液の市販品を用いてもよい。

アクリル樹脂粒子の水分散液の市販品としては、例えば、EM57DOC（ダイセルファインケム社製）等が挙げられる。

アクリル樹脂粒子の水分散液としては、国際公開第2017/163738号に記載の水不溶性樹脂の粒子の水分散液の中から、アクリル樹脂粒子の水分散液を選択して用いてもよい。

ポリエステル樹脂粒子の水分散液の市販品としては、例えば、Eastek1100、Eastek1200（以上、Eastman Chemical社製）、プラスコートRZ570、プラスコートZ687、プラスコートZ565、プラスコートRZ570、プラスコートZ690（以上、互応化学工業社製）、バイロナールMD1200（東洋紡社製）、等が挙げられる。

アクリル樹脂とポリエステル樹脂とを含む複合粒子の水分散液の市販品としては、例えば、ペスレジンA615GE、ペスレジンA613GE（以上、高松油脂社製）等が挙げられる。

ウレタン樹脂粒子の市販品としては、「スーパーフレックス」シリーズ（第一工業製薬社製）等が挙げられる。

## 【0081】

前処理液に含有され得る樹脂は、ブロッキング及び画像の滲みをより抑制する観点から、アニオン性樹脂であることが好ましい。

アニオン性樹脂とは、アニオン性基を含む樹脂を意味する。

アニオン性基としては、特に限定されないが、カルボキシ基、又は、スルホ基であることが好ましく、スルホ基であることがより好ましい。

アニオン性基の量としては、特に限定されず、樹脂100gあたり0.001mol～1.0molであることが好ましく、0.01mol～0.5molであることがより好ましい。

## 【0082】

前処理液が樹脂を含有する場合、3種以上のカルボン酸の総含有質量に対する樹脂の含有質量の比（以下、「含有質量比〔樹脂／カルボン酸〕」ともいう）は、好ましくは0.

10

20

30

40

50

3～3.5であり、より好ましくは0.6～3.5であり、更に好ましくは0.8～3.3であり、更に好ましくは1.0～3.0である。

含有質量比〔樹脂／カルボン酸〕が0.3以上である場合、非浸透性基材に対する前処理液由来の層の密着性がより向上する。

また、一般的には、含有質量比〔樹脂／カルボン酸〕が0.3以上である場合には、カルボン酸の析出物が生じやすい傾向となるが、本開示の前処理液によれば、カルボン酸を3種以上含むことにより、含有質量比〔樹脂／カルボン酸〕が0.3以上である場合であってもカルボン酸の析出物の発生が抑制される。

また、含有質量比〔樹脂／カルボン酸〕が3.5以下である場合、画像の滲みがより抑制される。

#### 【0083】

前処理液が樹脂を含有する場合、前処理液の全量に対する樹脂の含有量は、好ましくは1.0質量％～30.0質量％であり、より好ましくは2.0質量％～20.0質量％であり、更に好ましくは3.0質量％～15.0質量％であり、更に好ましくは5.0質量％～15.0質量％である。

#### 【0084】

##### <水溶性溶剤>

本開示の前処理液は、水溶性溶剤を少なくとも1種含有してもよい。

#### 【0085】

本開示において、水溶性溶剤における「水溶性」とは、25℃の水100gに対して1g以上溶解する性質を意味する。

水溶性溶剤における「水溶性」として、好ましくは、25℃の水100gに対して3g以上（より好ましくは10g以上）溶解する性質である。

#### 【0086】

水溶性溶剤としては、公知のものを特に制限なく用いることができる。

水溶性溶剤としては、例えば、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、アルカンジオール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール（1, 2-プロパンジオール）、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 2-オクタンジオール、1, 2-ヘキサジオール、1, 2-ペンタンジオール、4-メチル-1, 2-ペンタンジオール等）、ポリアルキレングリコール（例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール等）などの多価アルコール；

ポリアルキレングリコールエーテル（例えば、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル、トリプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル等）などの多価アルコールエーテル；

特開2011-42150号公報の段落0116に記載の、炭素原子数1～4のアルキルアルコール類、グリコールエーテル類、2-ピロリドン、及びN-メチル-2-ピロリドン；

等が挙げられる。

中でも、成分の転写の抑制の観点から、多価アルコール、又は、多価アルコールエーテルが好ましく、アルカンジオール、ポリアルキレングリコール、又は、ポリアルキレングリコールエーテルがより好ましい。

#### 【0087】

##### （界面活性剤）

本開示の前処理液は、界面活性剤の少なくとも1種を含んでもよい。

界面活性剤は、表面張力調整剤又は消泡剤として用いることができる。表面張力調整剤

10

20

30

40

50

又は消泡剤としては、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ベタイン界面活性剤等が挙げられる。中でも、インクの凝集速度の観点から、ノニオン性界面活性剤又はアニオン性界面活性剤が好ましい。

#### 【0088】

好ましい界面活性剤として、ノニオン性界面活性剤の一種である、アセチレングリコール系界面活性剤が挙げられる。

アセチレングリコール系界面活性剤としては、例えば、国際公開第2017/149917号の段落0070～0080に記載されているアセチレングリコール系界面活性剤を用いることができる。

アセチレングリコール系界面活性剤の例としては、

2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのポリアルキレンオキシド付加物（好ましくはポリエチレンオキシド付加物）、  
3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオールのポリアルキレンオキシド付加物（好ましくはポリエチレンオキシド付加物）、  
2, 5, 8, 11-テトラメチル-6-ドデシン-5, 8-ジオールのポリアルキレンオキシド付加物（好ましくはポリエチレンオキシド付加物）、  
2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオールのポリアルキレンオキシド付加物（好ましくはポリエチレンオキシド付加物）  
等が挙げられる。

アセチレングリコール系界面活性剤の市販品としては、エアープロダクツ社製又は日信化学工業（株）製のサーフィノールシリーズ（例えば、サーフィノール420、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485）、オルフィンシリーズ（例えば、オルフィンE1010、オルフィンE1020）、ダイノールシリーズ（例えばダイノール604）等；川研ファインケミカル（株）製のアセチレノール等；などが挙げられる。

アセチレングリコール系界面活性剤の市販品は、ダウケミカル社、ゼネラルアニリン社などからも提供されている。

#### 【0089】

界面活性剤としては、特開昭59-157636号公報の第37～38頁及びリサーチディスクロージャーNo. 308119（1989年）に界面活性剤として挙げた化合物も挙げられる。また、特開2003-322926号、特開2004-325707号、特開2004-309806号の各公報に記載の、フッ素（フッ化アルキル系）系界面活性剤、シリコン系界面活性剤等も挙げられる。

#### 【0090】

本開示の前処理液が界面活性剤を含む場合、前処理液における界面活性剤の含有量としては特に制限はないが、前処理液の表面張力が50mN/m以下となるような含有量であることが好ましく、20mN/m～50mN/mとなるような含有量であることがより好ましく、30mN/m～45mN/mとなるような含有量であることが更に好ましい。

例えば、前処理液が消泡剤としての界面活性剤を含む場合、消泡剤としての界面活性剤の含有量は、前処理液の全量に対し、0.0001質量%～1質量%が好ましく、0.001質量%～0.1質量%がより好ましい。

#### 【0091】

（その他の成分）

本開示の前処理液は、必要に応じ、上記以外のその他の成分を含んでいてもよい。

前処理液に含有され得るその他の成分としては、固体湿潤剤、コロイダルシリカ、無機塩、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、粘度調整剤、防錆剤、キレート剤、水溶性カチオン性ポリマー以外の水溶性高分子化合物（例えば、特開2013-001854号公報の段落0026～0080に記載された水溶性高分子化合物）、等の公知の添加剤が挙げられる。

#### 【0092】

(前処理液の物性)

本開示の前処理液の25℃におけるpHは、0.5～6.0であることが好ましい。

前処理液の25℃におけるpHが、0.5以上であると、非浸透性基材のザラツキがより低減され、画像部の密着性がより向上する。

前処理液の25℃におけるpHが、6.0以下であると、凝集速度がより向上し、非浸透性基材上におけるインクによるドット（インクドット）の合一がより抑制され、画像のザラツキがより低減される。

前処理液の25℃におけるpHは、0.5～5.0がより好ましい。

本開示におけるpHは、pHメーターを用いて測定された値を意味する。

【0093】

本開示の前処理液の粘度としては、インクの凝集速度の観点から、0.5mPa・s～10mPa・sの範囲が好ましく、1mPa・s～5mPa・sの範囲がより好ましい。

【0094】

本開示における粘度は、粘度計を用い、25℃で測定される値である。

粘度計としては、例えば、VISCOMETER TV-22型粘度計（東機産業（株）製）を用いることができる。

【0095】

本開示の前処理液の表面張力としては、60mN/m以下であることが好ましく、20mN/m～50mN/mであることがより好ましく、30mN/m～45mN/mであることが更に好ましい。

前処理液の表面張力が上記範囲内であると、非浸透性基材と前処理液との密着性が向上する。

【0096】

本開示における表面張力は、25℃の温度下で測定される値である。

表面張力の測定は、例えば、Automatic Surface Tensionmeter CBVP-Z（共和界面科学（株）製）を用いて行うことができる。

【0097】

〔インクセット〕

本開示のインクセットは、上述した本開示の前処理液と、着色剤及び水を含むインクとを備える。

本開示のインクセットは、非浸透性基材上に、本開示の前処理液を付与し、非浸透性基材上の前処理液が付与された領域の一部に、インクを付与して画像を記録する態様の画像記録（例えば、後述の本開示の画像記録方法）に好適に用いられる。

本開示のインクセットは、上述した本開示の前処理液を備えるので、本開示のインクセットによれば、上述した本開示の前処理液によって奏される効果と同様の効果が奏される。即ち、本開示のインクセットによれば、析出物の発生及びブロッキングが抑制された画像記録物を製造することができる。

【0098】

<前処理液>

本開示のインクセットは、上述した本開示の前処理液を備える。

本開示のインクセットは、上述した本開示の前処理液を、1種のみ備えていてもよいし、2種以上備えていてもよい。

【0099】

<インク>

本開示のインクセットは、着色剤及び水を含むインクを備える。

本開示のインクセットは、上記インクを、1種のみ備えていてもよいし、2種以上備えていてもよい。

本開示のインクセットにおいて、上記インクを2種以上備える態様によれば、多色の画像を記録することができる。

2種以上のインクとしては、

10

20

30

40

50

シアンインク、マゼンタインク、及びイエローインクからなる3種のインク；

シアンインク、マゼンタインク、イエローインク、及びブラックインクからなる4種のインク；

上記3種の着色インクと、ホワイトインク、グリーンインク、オレンジインク、バイオレットインク、ライトシアンインク、ライトマゼンタインク及びライトイエローインクから選択される少なくとも1つと、からなる4種以上のインク；

上記4種の着色インクと、ホワイトインク、グリーンインク、オレンジインク、バイオレットインク、ライトシアンインク、ライトマゼンタインク及びライトイエローインクから選択される少なくとも1つと、からなる5種以上のインク；

等が挙げられる。

10

但し、2種以上のインクは、これらの具体例には限定されない。

【0100】

インクとしては、記録される画像の画質等の観点から、インクジェットインクが好ましい。

【0101】

以下、インクに含有され得る各成分について説明する。

【0102】

(着色剤)

インクは、着色剤を少なくとも1種含有する。

着色剤としては、特に限定されず、公知の着色剤が使用可能であるが、有機顔料又は無機顔料が好ましい。

20

【0103】

有機顔料としては、例えば、アゾ顔料、多環式顔料、染料キレート、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、などが挙げられる。これらの中でも、アゾ顔料、多環式顔料などがより好ましい。

無機顔料としては、例えば、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、クロムイエロー、カーボンブラック、などが挙げられる。これらの中でも、カーボンブラックが特に好ましい。

着色剤としては、特開2009-241586号公報の段落0096～0100に記載の着色剤が好ましく挙げられる。

30

【0104】

着色剤の含有量としては、インクの全量に対して、1質量%～25質量%が好ましく、2質量%～20質量%がより好ましく、2質量%～15質量%が特に好ましい。

【0105】

(分散剤)

インクは、着色剤を分散するための分散剤を含有してもよい。分散剤としては、ポリマー分散剤、又は低分子の界面活性剤型分散剤のいずれでもよい。また、ポリマー分散剤は、水溶性の分散剤、又は非水溶性の分散剤のいずれでもよい。

分散剤としては、例えば、特開2016-145312号公報の段落0080～0096に記載の分散剤が好ましく挙げられる。

40

【0106】

着色剤(p)と分散剤(s)との混合質量比(p:s)としては、1:0.06～1:3の範囲が好ましく、1:0.125～1:2の範囲がより好ましく、更に好ましくは1:0.125～1:1.5である。

【0107】

(水)

インクは、水を含有する。

水の含有量は、インクの全量に対し、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは60質量%以上である。

水の含有量の上限は、他の成分の量にもよるが、インクの全量に対し、好ましくは90

50

質量%以下であり、より好ましくは80質量%以下である。

【0108】

(樹脂粒子)

インクは、好ましくは樹脂粒子を含有する。

これにより、画像の密着性及び画質がより向上する。

【0109】

樹脂粒子としては、画像の密着性及び画質をより向上させる観点から、アクリル樹脂粒子及びウレタン樹脂粒子の少なくとも一方が好ましい。

インクに含有され得るアクリル樹脂粒子及びウレタン樹脂粒子の意味は、前述した、前処理液に含有され得るアクリル樹脂粒子及びウレタン樹脂粒子の意味と同様である。

【0110】

インクに含有され得る樹脂粒子は、画像の密着性をより向上させる観点から、アクリル樹脂粒子を含むことが好ましい。

【0111】

アクリル樹脂粒子としては、自己分散性樹脂粒子であるアクリル樹脂粒子も好ましい。

自己分散性樹脂粒子としては、例えば、特開2016-188345号公報の段落0062～0076に記載の自己分散性ポリマー粒子が挙げられる。

【0112】

インクに含有され得る樹脂粒子がアクリル樹脂粒子を含む場合、インクに含有され得る樹脂粒子に占めるアクリル樹脂粒子の比率は、好ましくは60質量%以上であり、より好ましくは80質量%以上であり、更に好ましくは90質量%以上である。

インクに含有され得る樹脂粒子に占めるアクリル樹脂粒子の比率が60質量%以上である場合には、画像の密着性が更に向上する。

【0113】

インクに含有され得る樹脂粒子のガラス転移温度には特に制限はないが、樹脂粒子の製造適性の観点から、好ましくは150℃以下であり、より好ましくは130℃以下である。

インクに含有され得る樹脂粒子のガラス転移温度の下限には特に制限はないが、例えば50℃であり、好ましくは80℃である。

ガラス転移温度の測定方法については前述したとおりである。

【0114】

また、インクに含有され得る樹脂粒子における樹脂は、水不溶性樹脂であることが好ましい。

【0115】

また、インクに含有され得る樹脂粒子の体積平均粒径( $P_i$ )は、1nm～200nmであることが好ましく、3nm～200nmであることがより好ましく、5nm～50nmであることが更に好ましい。

樹脂粒子の体積平均粒径の測定方法については前述したとおりである。

【0116】

インクに含有され得る樹脂粒子中の各樹脂の重量平均分子量( $M_w$ )は、それぞれ、1000～30000であることが好ましく、2000～20000であることがより好ましく、5000～10000であることが更に好ましい。

$M_w$ の測定方法については前述したとおりである。

【0117】

インクに含有され得る樹脂粒子中の樹脂は、脂環式構造又は芳香環式構造を有することが好ましく、芳香環式構造を有することがより好ましい。

脂環式構造としては、炭素数5～10の脂環式炭化水素構造が好ましく、シクロヘキサン環構造、ジシクロペンタニル環構造、ジシクロペンテニル環構造、又は、アダマンタン環構造が好ましい。

芳香環式構造としては、ナフタレン環又はベンゼン環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

10

20

30

40

50

脂環式構造又は芳香環式構造の量としては、特に限定されず、例えば、樹脂 100 g あたり 0.01 mol ~ 1.5 mol であることが好ましく、0.1 mol ~ 1 mol であることがより好ましい。

#### 【0118】

インクに含有され得る樹脂粒子中の樹脂は、アニオン性樹脂（即ち、アニオン性基を含む樹脂）であることが好ましい。

アニオン性基としては、特に限定されないが、カルボキシ基又はスルホ基であることが好ましく、カルボキシ基であることがより好ましい。

アニオン性基の量としては、特に限定されず、樹脂 100 g あたり 0.001 mol ~ 1.0 mol であることが好ましく、0.01 mol ~ 0.5 mol であることがより好ましい。

10

#### 【0119】

インクの全量に対する樹脂粒子の含有量は、1 質量% ~ 25 質量% であることが好ましく、2 質量% ~ 20 質量% であることがより好ましく、3 質量% ~ 15 質量% であることが更に好ましい。

#### 【0120】

##### （水溶性溶剤）

インクは、水溶性溶剤の少なくとも 1 種を含有することが好ましい。

これにより、インクの乾燥抑制又はインクの湿潤の効果を得ることができる。

インクに含有され得る水溶性溶剤は、例えば、噴射ノズルのインク吐出口においてインクが付着乾燥して凝集体ができ、目詰まりするのを防止する乾燥防止剤として用いられ得る。

20

乾燥抑制及び湿潤の観点から、インクに含有される水溶性溶剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性溶剤が好ましい。

また、水溶性溶剤の 1 気圧（1013.25 hPa）における沸点は、80℃ ~ 300℃ が好ましく、120℃ ~ 250℃ がより好ましい。

#### 【0121】

乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性溶剤であることが好ましい。

このような水溶性溶剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類が挙げられる。

30

このうち、乾燥防止剤としては、グリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールが好ましい。

乾燥防止剤は、1 種単独で用いても 2 種以上併用してもよい。乾燥防止剤の含有量は、インク全量に対し、10 質量% ~ 50 質量% の範囲とするのが好ましい。

#### 【0122】

水溶性溶剤は、上記以外にもインクの粘度の調整のために用いられてもよい。

粘度の調整に用いることができる水溶性溶剤の具体例としては、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例えば、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、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール）、グリコール誘導体（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレング

40

50

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メチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン)、及びその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が含まれる。

10

この場合、水溶性溶剤は1種単独で用いるほか、2種以上を併用してもよい。

#### 【0123】

(その他の添加剤)

インクは、上記成分以外のその他の成分を含有していてもよい。

その他の成分としては、例えば、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。

#### 【0124】

(インクの好ましい物性)

インクの粘度は、 $1.2\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $15.0\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $2\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $13\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満であることがより好ましく、 $2.5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満であることが好ましい。

20

粘度の測定方法は前述したとおりである。

#### 【0125】

インクの表面張力は、 $25\text{ mN/m}$ 以上 $40\text{ mN/m}$ 以下が好ましく、 $27\text{ mN/m}$ 以上 $37\text{ mN/m}$ 以下がより好ましい。

表面張力の測定方法は前述したとおりである。

#### 【0126】

本開示のインクの $25^\circ\text{C}$ におけるpHは、分散安定性の観点から、pH6~11が好ましく、pH7~10がより好ましく、pH7~9が更に好ましい。

30

pHの測定方法は前述したとおりである。

#### 【0127】

(画像記録方法)

本開示の画像記録方法は、

非浸透性基材上に、本開示の前処理液を付与して層(即ち、前処理液に由来する層)を形成する工程と、

上記層(即ち、前処理液に由来する層)上の一部に、着色剤及び水を含むインクを付与して画像を記録する工程と、

を有する。

40

本開示の画像記録方法は、必要に応じ、その他の工程を有していてもよい。

#### 【0128】

本開示の画像記録方法では、本開示の前処理液を用いる。

従って、本開示の画像記録方法によれば、本開示の前処理液と同様の効果が奏される(即ち、析出物の発生及びブロッキングの発生が抑制される)。

#### 【0129】

<前処理液を付与する工程>

前処理液を付与する工程は、上記非浸透性基材の上記表面上に上記前処理液を付与して層を形成する工程である。

#### 【0130】

50

非浸透性基材への前処理液の付与は、塗布法、インクジェット法、浸漬法などの公知の方法を適用して行なうことができる。

塗布法としては、バーコーター（例えばワイヤーバーコーター）、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、グラビアコーター、フレキシコーター等を用いた公知の塗布法が挙げられる。

インクジェット法の詳細については、後述するインクを付与する工程に適用され得るインクジェット法と同様である。

#### 【0131】

単位面積当たりの前処理液の付与質量（ $\text{g}/\text{m}^2$ ）としては、インク中の成分を凝集可能であれば特に制限はないが、好ましくは $0.1 \text{ g}/\text{m}^2 \sim 10 \text{ g}/\text{m}^2$ 、より好ましくは $0.5 \text{ g}/\text{m}^2 \sim 6.0 \text{ g}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $1.0 \text{ g}/\text{m}^2 \sim 4.0 \text{ g}/\text{m}^2$ である。

#### 【0132】

また、前処理液を付与する工程において、前処理液の付与前に非浸透性基材を加熱してもよい。

加熱温度としては、非浸透性基材の種類又は前処理液の組成に応じて適宜設定すればよいが、非浸透性基材の温度を $20^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ とすることが好ましく、 $25^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ とすることがより好ましい。

#### 【0133】

前処理液を付与する工程では、前処理液の付与後であって、後述のインクを付与する工程の前に、前処理液を加熱乾燥させて層を形成してもよい。

前処理液の加熱乾燥を行うための手段としては、ヒータ等の公知の加熱手段、ドライヤ等の公知の送風手段、及び、これらを組み合わせた手段が挙げられる。

前処理液の加熱乾燥を行うための方法としては、例えば、非浸透性基材の前処理液が付与された面とは反対側からヒータ等で熱を与える方法、非浸透性基材の前処理液が付与された面に温風又は熱風をあてる方法、非浸透性基材の前処理液が付与された面又は前処理液が付与された面とは反対側から、赤外線ヒータで熱を与える方法、これらの複数を組み合わせた方法、等が挙げられる。

#### 【0134】

加熱乾燥時の加熱温度は、 $35^\circ\text{C}$ 以上が好ましく、 $40^\circ\text{C}$ 以上がより好ましい。

加熱温度の上限には特に制限はないが、上限としては、例えば $100^\circ\text{C}$ が挙げられ、 $90^\circ\text{C}$ が好ましく、 $70^\circ\text{C}$ がより好ましい。

加熱乾燥の時間には特に制限はないが、 $0.5 \text{ 秒} \sim 60 \text{ 秒}$ が好ましく、 $0.5 \text{ 秒} \sim 20 \text{ 秒}$ がより好ましく、 $0.5 \text{ 秒} \sim 10 \text{ 秒}$ が特に好ましい。

#### 【0135】

＜画像を記録する工程＞

画像を記録する工程は、上記層（即ち、前処理液に由来する層）上の一部に、着色剤及び水を含むインクを付与して画像を記録する工程である。

本工程により、非浸透性基材上に選択的にインクを付与でき、これにより、所望とするの画像（詳細には、可視画像）を記録できる。

#### 【0136】

インクを付与する工程では、前処理液に由来する層上の一部に、インクを1種のみ付与してもよいし、インクを2種以上付与してもよい。インクを付与する工程において、2色以上のインクを付与した場合には、2色以上の画像を記録することができる。

#### 【0137】

インクを付与する工程におけるインクの付与方法としては、塗布法、インクジェット法、浸漬法などの公知の方法を適用できる。

中でも、インクジェット法が好ましい。

インクジェット法におけるインクの吐出方式には特に制限はなく、公知の方式、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット（登録商標））方式等のいずれであってもよい。

インクジェット法としては、特に、特開昭54-59936号公報に記載の方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット法を有効に利用することができる。

インクジェット法として、特開2003-306623号公報の段落番号0093～0105に記載の方法も適用できる。

【0138】

非浸透性基材の前処理液が付与された領域に対するインクジェット法によるインクの付与は、インクジェットヘッドのノズルからインクを吐出することにより行う。

インクジェットヘッドの方式としては、短尺のシリアルヘッドを、非浸透性基材の幅方向に走査させながら記録を行なうシャトル方式と、非浸透性基材の1辺の全域に対応して記録素子が配列されているラインヘッドを用いたライン方式と、がある。

ライン方式では、記録素子の配列方向と交差する方向に非浸透性基材を走査させることで非浸透性基材の全面に画像記録を行なうことができる。ライン方式では、シャトル方式における、短尺ヘッドを走査するキャリッジ等の搬送系が不要となる。また、ライン方式では、シャトル方式と比較して、キャリッジの移動と非浸透性基材との複雑な走査制御が不要になり、非浸透性基材だけが移動する。このため、ライン方式によれば、シャトル方式と比較して、画像記録の高速化が実現される。

【0139】

インクジェットヘッドのノズルから吐出されるインクの液滴量としては、高精細な画像を得る観点で、1 p L（ピコリットル）～10 p Lが好ましく、1.5 p L～6 p Lがより好ましい。

また、画像のムラ、連続階調のつながりを改良する観点で、異なる液滴量を組み合わせて吐出することも有効である。

【0140】

インクを付与する工程では、付与されたインクを加熱乾燥させてもよい。

加熱乾燥を行うための手段としては、ヒータ等の公知の加熱手段、ドライヤ等の公知の送風手段、及び、これらを組み合わせた手段が挙げられる。

インクの加熱乾燥を行うための方法としては、例えば、非浸透性基材のインクが付与された面とは反対側からヒータ等で熱を与える方法、非浸透性基材のインクが付与された面に温風又は熱風をあてる方法、非浸透性基材のインクが付与された面又は前処理液が付与された面とは反対側から、赤外線ヒータで熱を与える方法、これらの複数を組み合わせた方法、等が挙げられる。

【0141】

加熱乾燥時の加熱温度は、55℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましく、65℃以上が特に好ましい。

加熱温度の上限には特に制限はないが、上限としては、例えば100℃が挙げられ、90℃が好ましい。

インクの加熱乾燥の時間には特に制限はないが、3秒～60秒が好ましく、5秒～60秒がより好ましく、10秒～45秒が特に好ましい。

【0142】

また、インクを付与する工程では、インクの付与前に、非浸透性基材（詳細には、前処

理液を付与する工程において、前処理液が付与された非浸透性基材）を加熱してもよい。

加熱温度としては、非浸透性基材の種類及び／又はインクの組成に応じて適宜設定すればよいが、非浸透性基材の温度を20℃～50℃とすることが好ましく、25℃～40℃とすることがより好ましい。

なお、前処理液を付与する工程において、前処理液を加熱乾燥させる場合には、前処理液の加熱乾燥のための加熱が、インク付与前の非浸透性基材の加熱を兼ねていてもよい。

#### 【0143】

本開示の画像記録方法は、必要に応じ、その他の工程を有していてもよい。

その他の工程としては、前処理液が付与された領域及びこの領域上の一部に記録された画像を覆うオーバーコート層を形成する工程、画像が記録された非浸透性基材の画像が設けられた側に、ラミネート基材をラミネートする工程、等が挙げられる。

#### 【0144】

〔画像記録装置の一例〕

以下、本開示の画像記録方法に好適に用いることができる、画像記録装置の一例について、図1を参照しながら説明する。

#### 【0145】

図1は、画像記録装置の一例を概念的に示す図である。

図1に示されるように、本一例に係る画像記録装置は、ロール状に巻き取られている長尺形状の非浸透性基材S1を、巻き出し装置W1によって巻き出し、巻き出された非浸透性基材S1をブロック矢印の方向に搬送させ、前処理液付与装置A1、前処理液乾燥ゾーンDry1、インクジェットインク付与装置IJ1、及びインク乾燥ゾーンDry2をこの順に通過させ、最後に巻取り装置W2にて巻き取る装置である。

なお、図1は、概念図であるため、非浸透性基材S1の搬送経路を簡略化し、非浸透性基材S1が一方向に搬送されるかのように図示している。実際には、非浸透性基材S1の搬送経路は蛇行していてもよいことは言うまでもない。非浸透性基材S1の搬送方式としては、胴、ローラー等の各種ウェブ搬送方式を適宜選択することができる。

#### 【0146】

前処理液付与装置A1及び前処理液乾燥ゾーンDry1において、上述した一例に係る画像記録方法における、前処理液を付与する工程が実施される。前処理液乾燥ゾーンDry1は省略されていてもよい。

前処理液付与装置A1における前処理液の付与の方法及び条件については、「画像記録方法」の項で例示した方法及び条件を適用できる。

前処理液乾燥ゾーンDry1における乾燥の方法及び条件についても、「画像記録方法」の項の説明で例示した方法及び条件を適用できる。

また、前処理液付与装置A1に対して非浸透性基材S1の搬送方向上流側には、非浸透性基材S1に表面処理（好ましくはコロナ処理）を施すための表面処理部（不図示）が設けられていてもよい。

#### 【0147】

インク付与装置IJ1及びインク乾燥ゾーンDry2により、上述したインクを付与する工程が実施される。インク乾燥ゾーンDry2は省略されていてもよい。

インク付与装置IJ1におけるインクの付与の方法及び条件については、インクを付与する工程の項で例示した方法及び条件を適用できる。

インク乾燥ゾーンDry2における乾燥の方法及び条件についても、インクを付与する工程の項で例示した方法及び条件を適用できる。

#### 【0148】

図示は省略したが、インク付与装置IJ1の構造は、少なくとも1つのインクジェットヘッドを備える構造とすることができる。

インクジェットヘッドは、シャトルヘッドでも構わないが、画像記録の高速化の観点から、長尺形状の非浸透性基材の幅方向にわたって多数の吐出口（ノズル）が配列されたラインヘッドが好ましい。

画像記録の高速化の観点から、インク付与装置 I J 1 の構造として、好ましくは、ブラック (K) インク用のラインヘッド、シアン (C) インク用のラインヘッド、マゼンタ (M) インク用のラインヘッド、及びイエロー (Y) インク用のラインヘッドのうちの少なくとも 1 つを備える構造である。

インク付与装置 I J 1 の構造として、より好ましくは、上記 4 つのラインヘッドのうちの少なくとも 2 つを備え、これら 2 つ以上のラインヘッドが、非浸透性基材の搬送方向 (ブロック矢印の方向) に配列されている構造である。

インク付与装置 I J 1 は、更に、ホワイトインク用のラインヘッド、オレンジインク用のラインヘッド、グリーンインク用のラインヘッド、パープルインク用のラインヘッド、ライトシアンインク用のラインヘッド、及びライトマゼンタインク用のラインヘッドのうちの少なくとも 1 つのラインヘッドを備えていてもよい。

10

#### 【0149】

上述したとおり、本一例に係る画像記録装置では、ロール状に巻き取られている長尺形状の非浸透性基材 S 1 を、巻き出し装置 W 1 によって巻き出し、巻き出された非浸透性基材 S 1 をブロック矢印の方向に搬送させ、前処理液付与装置 A 1 及び前処理液乾燥ゾーン Dry 1 によって前処理液の付与及び乾燥を行い、次いで、インクジェットインク付与装置 I J 1 及びインク乾燥ゾーン Dry 2 によってインクの付与及び乾燥を行うことにより、画像を記録することができる。画像が記録された非浸透性基材 S 1 (即ち、画像記録物) は、巻き出し装置 W 2 によって巻き取られる。

#### 【0150】

20

##### 〔画像記録物〕

本開示の画像記録物は、

非浸透性基材と、

非浸透性基材上に配置され、本開示の前処理液により形成された層 (前処理液の乾燥物である層) と、

この層上の一部に配置された、着色剤を含有する画像と、  
を備える。

#### 【0151】

本開示の画像記録物は、本開示の前処理液により形成された層 (前処理液の乾燥物である層) を備えるので、本開示の前処理液と同様の効果が奏される (即ち、析出物の発生及びブロッキングの発生が抑制される)。

30

#### 【0152】

本開示の画像記録物は、前述の本開示の画像記録方法によって好適に製造される。

具体的には、非浸透性基材上に配置された層は、非浸透性基材上に、本開示の前処理液を付与して形成される。

画像記録物において、上記画像 (即ち、インクに由来する画像) と上記層 (即ち、前処理液に由来する層) との界面は、必ずしも明確である必要はない。例えば、画像と層との間に、インクの成分と前処理液の成分とインクの成分とが混ざりあった領域が存在していてもよい。

#### 【0153】

40

画像記録物は、必要に応じ、層及び画像以外のその他の要素を備えていてもよい。

その他の要素としては、層及び画像を覆うようにして配置されたオーバーコート層、層及び画像を覆うようにしてラミネートされたラミネート基材、等が挙げられる。

#### 【0154】

##### 〔被記録媒体の製造方法〕

本開示の被記録媒体の製造方法は、非浸透性基材上に、本開示の前処理液を付与して層を形成する工程を有する。

本開示の被記録媒体の製造方法は、必要に応じ、その他の工程を有していてもよい。

#### 【0155】

本開示の被記録媒体の製造方法では、本開示の前処理液を用いる。

50

従って、本開示の被記録媒体の製造方法によれば、本開示の前処理液と同様の効果が奏される（即ち、析出物の発生及びブロッキングの発生が抑制される）。

【0156】

本開示の被記録媒体の製造方法における前処理液を付与する工程の好ましい態様は、本開示の画像記録方法における前処理液を付与する工程の好ましい態様と同様である。

本開示の被記録媒体の製造方法の好ましい態様は、本開示の画像記録方法から、画像を記録する工程を省略した態様（例えば、本開示の画像記録方法において、画像を記録する工程の前までの態様）である。

【0157】

本開示の被記録媒体の製造方法は、例えば、前述した一例に係る画像記録装置（図1参照）を用いて実施できる。

10

この場合、例えば、ロール状に巻き取られている長尺形状の非浸透性基材S1を、巻き出し装置W1によって巻き出し、巻き出された非浸透性基材S1をブロック矢印の方向に搬送させ、前処理液付与装置A1及び前処理液乾燥ゾーンDry1によって前処理液の付与及び乾燥を行い、次いで、インクジェットインク付与装置IJ1及びインク乾燥ゾーンDry2によるインクの付与及び乾燥を行わず、前処理液の付与及び乾燥が施された非浸透性基材S1（即ち、被記録媒体）を、巻き出し装置W2によって巻き取る。

【0158】

また、本開示の被記録媒体の製造方法は、前述した一例に係る画像記録装置（図1参照）の構造中のインクジェットインク付与装置IJ1及びインク乾燥ゾーンDry2を省略した構造を有する被記録媒体製造装置を用いて実施することもできる。

20

【0159】

〔被記録媒体〕

本開示の被記録媒体は、

非浸透性基材と、

非浸透性基材上に配置され、本開示の前処理液により形成された層（前処理液の乾燥物である層）と、  
を備える。

【0160】

本開示の画像記録物は、本開示の前処理液により形成された層（前処理液の乾燥物である層）を備えるので、本開示の前処理液と同様の効果が奏される（即ち、析出物の発生及びブロッキングの発生が抑制される）。

30

本開示の被記録媒体は、前述の本開示の被記録媒体の製造方法によって好適に製造される。

【0161】

本開示の被記録媒体における層の好ましい態様は、本開示の画像記録物における層の好ましい態様と同様である。

本開示の被記録媒体の好ましい態様は、本開示の画像記録物から、画像を省略した態様である。

本開示の被記録媒体の上記層上の一部に、上述したインクを付与して画像を記録することにより、本開示の画像記録物を製造することができる。

40

【実施例】

【0162】

以下、本開示の実施例を示すが、本開示は以下の実施例には限定されない。

以下において、特に断りがない限り、「部」および「%」は質量基準である。

また、以下において、「水」は、特に断りがない限り、イオン交換水を意味する。

【0163】

〔実施例1〕

<前処理液の調製>

下記組成の前処理液を調製した。

50

## 【0164】

## ー前処理液の組成ー

- ・アジピン酸（多価カルボン酸）  
… 1.0質量%
- ・グルタル酸（多価カルボン酸）  
… 5.0質量%
- ・コハク酸（多価カルボン酸）  
… 2.0質量%
- ・オルフィンE1010（界面活性剤）（日信化学工業（株）製のアセチレングリコール系界面活性剤）  
… 0.5質量%
- ・ペスレジンA615GE（樹脂）（高松油脂（株）製のポリエステル樹脂とアクリル樹脂の複合粒子（体積平均粒径40nm）の水分散液）  
… 樹脂粒子の量として10.0質量%
- ・水  
… 全体で100質量%となる残量

10

## 【0165】

## ＜シアンインクの調製＞

下記組成のシアンインクを調製した。

## 【0166】

## ーシアンインクの組成ー

- ・Project Cyan APD1000（FUJIFILM Imaging Colorants社製、シアン顔料分散液、顔料濃度：12質量%）  
… 固形分量として2.4質量%
- ・1,2-プロパンジオール（富士フイルム和光純薬（株）製）（水溶性溶剤）  
… 20質量%
- ・オルフィンE1010（日信化学工業（株）製）（界面活性剤）  
… 1質量%
- ・下記のアクリル樹脂粒子IA-1（樹脂粒子）  
… 樹脂粒子の量として8質量%
- ・スノーテックス（登録商標）XS（日産化学社製、コロイダルシリカ）  
… シリカの固形分量として0.06質量%
- ・水  
… 全体で100質量%となる残量

20

30

## 【0167】

## （アクリル樹脂粒子IA-1の水分散液の調製）

上記シアンインクの組成中のアクリル樹脂粒子IA-1は、以下のようにして作製した。  
攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた2リットル三口フラスコに、メチルエチルケトン560.0gを仕込んで87℃まで昇温した。次いで反応容器内の還流状態を保ちながら（以下、反応終了まで還流状態を保った）、反応容器内のメチルエチルケトンに対し、メチルメタクリレート220.4g、イソボルニルメタクリレート301.6g、メタクリル酸58.0g、メチルエチルケトン108g、及び「V-601」（重合開始剤；ジメチル2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）、富士フイルム和光純薬株式会社製）2.32gからなる混合溶液を、2時間で滴下が完了するように等速で滴下した。滴下完了後、1時間攪拌した後に、この1時間攪拌後の溶液に対し、下記工程（1）の操作を行った。

40

工程（1） … 「V-601」1.16g及びメチルエチルケトン6.4gからなる溶液を加え、2時間攪拌を行った。

## 【0168】

続いて、上記工程（1）の操作を4回繰り返し、次いで、さらに「V-601」1.1

50

6 g 及びメチルエチルケトン 6.4 g からなる溶液を加えて 3 時間攪拌を続けた（ここまでの操作を、「反応」とする）。

反応終了後、溶液の温度を 65℃ に降温し、イソプロパノール 163.0 g を加えて放冷することにより、メチルメタクリレート／イソボルニルメタクリレート／メタクリル酸（＝38／52／10 [質量比]）共重合体を含む重合溶液（固形分濃度 41.0%）を得た。

上記共重合体は、重量平均分子量（Mw）が 63000 であり、酸価が 65.1（mg KOH/g）であった。

【0169】

次に、得られた重合溶液 317.3 g（固形分濃度 41.0 質量%）を秤量し、ここに、イソプロパノール 46.4 g、20% 無水マレイン酸水溶液 1.65 g（水溶性酸性化合物、共重合体に対してマレイン酸として 0.3 質量% 相当）、及び 2 モル/L の NaOH 水溶液 40.77 g を加え、反応容器内の液体の温度を 70℃ に昇温した。

次に、70℃ に昇温された溶液に対し、蒸留水 380 g を 10 ml/分の速度で滴下し、水分散化を行った（分散工程）。

その後、減圧下、反応容器内の液体の温度を 70℃ で 1.5 時間保つことにより、イソプロパノール、メチルエチルケトン、及び蒸留水を合計で 287.0 g 留去した（溶剤除去工程）。得られた液体に対し、プロキセル GXL（S）（アーチ・ケミカルズ・ジャパン社製）を 0.278 g（ポリマー固形分に対してベンゾイソチアゾリン-3-オンとして 440 ppm）添加した。

得られた液体を、1 μm のフィルターでろ過し、ろ液を回収することにより、固形分濃度 26.5 質量% のアクリル樹脂粒子 IA-1 の水分散液を得た。

アクリル樹脂粒子 IA-1 のガラス転移温度（Tg）は 120℃ であり、体積平均粒径は 10 nm であった。

本実施例では、このアクリル樹脂粒子 IA-1 の水分散液を用い、シアンインク中に、樹脂粒子の量として 8 質量% のアクリル樹脂粒子 IA-1 を含有させた。

【0170】

<評価>

上述した前処理液及びインクを用い、以下の評価を行った。

結果を表 1 に示す。

【0171】

（析出物）

非浸透性基材としての FE2001（ポリエチレンテレフタレート（PET）基材、フタムラ化学（株）製、厚さ 25 μm、幅 500 mm、長さ 2000 m）を 500 mm/秒で搬送し、前処理液をワイヤーバーコーターにより 1.7 g/m<sup>2</sup>（液体塗布量）となるように塗布した。前処理液が塗布された非浸透性基材を、80℃ のホットプレート上に載せ、前処理液を 30 秒間乾燥させ、前処理液由来の層を形成させた。前処理液由来の層付きの非浸透性基材を、面圧が 50 kPa になるようにロール状に巻取り、ロール 1 を得た。得られたロール 1 を、室温（25℃）で 1 日間放置した。

ロール 1 の巻取りをほどこし、前処理液由来の層付きの非浸透性基材の長さ約 1000 m 地点から、非浸透性基材の長さ方向の長さが 29.7 cm であり、非浸透性基材の幅方向の長さが 21 cm である A4 サイズのサンプルを 10 枚切り出した。

切り出した 10 枚における前処理液由来の層を目視で観察し、析出物の有無を確認した。確認した結果に基づき、下記評価基準により、析出物の評価を行った。

なお、析出物は、下記 1 または 2 を満たす際に析出物が発生していると判断した。

1. 前処理液由来の層中に直径 1 mm 以上の夾雑物が存在する場合
2. 前処理液由来の層中に他の部分と比べてヘイズ値が高い部分が存在する場合

下記評価基準において、析出物の発生が最も抑制されているランクは、A である。

【0172】

－析出物の評価基準－

10

20

30

40

50

A：全サンプル（10枚）において、析出物が視認されなかった。

B：10枚のサンプル中の1枚において析出物が視認されたが、残りのサンプルにおいては析出物が視認されなかった。

C：10枚のサンプル中の2～4枚において析出物が視認されたが、残りのサンプルにおいては析出物が視認されなかった。

D：10枚のサンプル中の5～10枚において析出物が視認された。

【0173】

（ブロッッキング）

析出物の評価における、ロール1を室温で1日間放置するまでの操作と同様の操作を実施した。

ロール1の巻取りをほどこき、前処理液由来の層付きの非浸透性基材の長さ約1000m地点から、非浸透性基材の長さ方向の長さが29.7cmであり、非浸透性基材の幅方向の長さが21cmであるA4サイズのサンプルを10枚切り出した。

切り出した10枚における前処理液由来の層を目視で観察し、転写跡（即ち、前処理液由来の層表面に対するPET基材裏面の転写跡）の有無を確認した。確認した結果に基づき、下記評価基準により、ブロッッキングの評価を行った。

下記評価基準において、ブロッッキングの発生が最も抑制されているランクは、Aである。

【0174】

－ブロッッキングの評価基準－

A：全サンプル（10枚）において、転写跡が視認されなかった。

B：10枚のサンプル中の1～2枚において転写跡が視認されたが、残りのサンプルにおいては転写後が視認されなかった。

C：10枚のサンプル中の3～10枚において転写跡が視認された。

【0175】

（滲み）

非浸透性基材としてのFE2001（PET基材、フタムラ化学（株）製、厚さ25μm、幅500mm、長さ2000m）を500mm／秒で搬送し、前処理液をワイヤーバーコーターにより1.7g／m<sup>2</sup>（液体塗布量）となるように塗布し、塗布直後、50℃で2秒間乾燥させ、前処理液由来の層を得た。得られた前処理液由来の層上に、上述したシアンインクを用い、インクジェット法により、下記画像記録条件にて文字画像を記録した。文字画像としては、図2に示す文字（unicode：U+9DF9）を、2pt、3pt、4pt、及び5ptにてそれぞれ記録した。ここで、ptはフォントサイズを表すDTPポイントを意味し、1ptは1／72inchである。

得られた文字画像を観察し、下記評価基準に従い、画像の滲みを評価した。

下記評価基準において、画像の滲みが最も抑制されているランクは、Aである。

【0176】

－画像記録条件－

・インクジェットヘッド：1,200dpi（dot per inch、1inchは2.54cm）／20inch幅ピエゾフルラインヘッドを用いた。

・吐出液滴量：各2.4pLとした。

・駆動周波数：30kHz（基材搬送速度635mm／秒）とした。

【0177】

－画像の滲みの評価基準－

A：2pt文字が再現可能であった。

B：3pt文字が再現可能であったが、2ptの文字は再現できなかった。

C：4pt文字が再現可能であったが、3pt以下の文字は再現できなかった。

D：4pt文字が再現できなかった。

ここで、「再現可能」とは、0.5m離れた場所から確認した場合に、図2に記載の文字画像において、図3に記載の1で表された横線と、図3に記載の2で表された横線とが

10

20

30

40

50

、分離されていることを意味する。

【0178】

〔実施例2～23、比較例1～9〕

前処理液の組成を、表1及び表2に示すように変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行った。

結果を表1及び表2に示す。

【0179】

表1及び表2中、各成分の欄中の数値は、前処理液の全量に対する質量%を意味し、空欄は、その成分を含有しないことを意味する。

「樹脂」欄の数値は、樹脂の水分散液の量ではなく、樹脂（固形分）の量を意味する。

【0180】

表1及び表2中の樹脂の詳細は以下のとおりである。

・SF300

… スーパーフレックス300（第一工業製薬（株）製、ポリウレタン樹脂粒子（体積平均粒径15nm）の水分散液）。

・アクリルLxA-1

… 以下のようにして調製したアクリル樹脂粒子の水分散液。

・PEG6000

… ポリエチレングリコール6000（ノニオン性樹脂である水溶性樹脂）（富士フイルム和光純薬（株）製）。

【0181】

<アクリルLxA-1（アクリル樹脂粒子の水分散液）の調製>

実施例5における前処理液の調製では、アクリルLxA-1（アクリル樹脂粒子の水分散液）を用いることにより、前処理液中に樹脂粒子の量として10.0質量%のアクリル樹脂粒子を含有させた。

アクリルLxA-1（アクリル樹脂粒子の水分散液）は、以下のようにして調製した。

攪拌機及び冷却管を備えた1000mlの三口フラスコに、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（62質量%水溶液、東京化成工業社製）3.0g及び水376gを加え、窒素雰囲気下で90℃に加熱した。加熱された三口フラスコ中の混合溶液に、水20gに2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムの50質量%水溶液（Aldrich社製）11.0gを溶解した溶液Aと、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル（富士フイルム和光純薬社製）12.5g、アクリル酸2-（2-エトキシエトキシ）エチル（東京化成工業社製）5.0g、アクリル酸ベンジル（東京化成工業社製）17.0g、及びスチレン（St；富士フイルム和光純薬社製）10.0gを混合した溶液Bと、水40gに過硫酸ナトリウム（富士フイルム和光純薬社製）6.0gを溶解した溶液Cと、を3時間かけて同時に滴下した。滴下終了後、さらに3時間反応させることにより、アクリルLxA-1（アクリル樹脂粒子の水分散液）（固形分量（即ち、アクリル樹脂粒子の量）：10.1質量%）500gを得た。

アクリルLxA-1中のアクリル樹脂粒子のガラス転移温度は26℃であり、上記アクリル樹脂粒子の重量平均分子量は69000であった。

【0182】

表1及び表2中の水溶性溶剤欄の「PG」は、プロピレングリコールである。

【0183】

10

20

30

40

50

【表 1】

| 成分      | 種類              | ClogP | 分類 | 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 | 実施例 14 | 実施例 15 | 実施例 16 |
|---------|-----------------|-------|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 多価カルボン酸 | ピロリン酸           | 0.51  | -  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |        |        |        |        |        |        |        |
|         | アズレン酸           | -0.02 | A3 | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0    | 2.0    | 1.0    | 1.0    | 1.0    | 1.0    | 1.0    |
|         | グルタリ酸           | -0.13 | A2 | 5.0   | 5.0   | 5.0   |       |       |       |       | 5.0   | 5.0   | 5.0    |        | 5.0    | 4.0    | 5.0    | 5.0    | 5.0    |
|         | マレイン酸           | -0.17 |    |       |       |       | 5.0   | 5.0   | 5.0   | 5.0   |       |       |        | 2.0    |        |        |        |        |        |
|         | コリン酸            | -0.53 | A1 | 2.0   | 2.0   |       | 2.0   | 2.0   | 2.0   | 2.0   |       |       |        | 2.0    | 2.0    | 1.0    |        |        |        |
|         | マロン酸            | -0.71 |    |       |       | 2.0   |       |       |       |       |       |       |        |        |        |        |        |        |        |
|         | プロパン            |       |    |       |       |       |       |       |       |       |       |       |        |        |        |        |        |        |        |
|         | トリカルボン酸         | -1.08 | -  |       |       |       |       |       |       |       | 2.0   | 1.0   |        |        |        |        |        |        |        |
|         | リンゴ酸            | -1.52 | -  |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 2.0    |        |        |        |        |        |        |
|         | シコウ酸            | -1.75 | -  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |        |        |        |        |        |        | 2.0    |
| モノカルボン酸 | クエン酸            | -2.00 | -  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |        |        |        |        |        |        |        |
|         | 酒石酸             | -3.22 | -  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |        |        |        |        | 2.0    |        |        |
|         | 酪酸              | 0.86  | -  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |        |        |        |        |        |        |        |
|         | ベンゼン            |       | -  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |        |        |        |        |        |        |        |
|         | スリボン酸           |       | -  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |        |        |        |        |        |        |        |
| 界面活性剤   | リン酸             |       | -  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |        |        |        |        |        |        |        |
|         | オルフィンE1010      |       | -  | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    |
|         | ベスルジンA615GE     |       | -  | 10.0  | 10.0  | 10.0  | 10.0  |       |       |       |       |       |        |        |        |        |        |        | 10.0   |
|         | SF300           |       | -  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |        |        | 2.0    | 20.0   |        |        |        |
| 樹脂      | アクリルxA-1        |       | -  |       |       |       |       | 10.0  |       |       |       |       |        |        |        |        |        |        |        |
|         | PEG6000         |       | -  |       |       |       |       |       | 10.0  |       |       |       |        |        |        |        |        |        |        |
| 水溶性溶剤   | PG              |       | -  |       |       |       |       |       |       | 5.0   |       |       |        |        |        |        |        |        |        |
|         | イオン交換水          |       | -  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |        |        |        |        |        |        |        |
| 水       | カルボン酸の総含有量(質量%) |       | -  | 残量    | 残量    | 残量    | 残量    | 残量    | 残量    | 残量    | 残量    | 残量    | 残量     | 残量     | 残量     | 残量     | 残量     | 残量     | 残量     |
|         |                 |       |    | 8.0   | 8.0   | 8.0   | 8.0   | 8.0   | 8.0   | 8.0   | 8.0   | 7.0   | 8.0    | 6.0    | 8.0    | 6.0    | 8.0    | 8.0    | 8.0    |
|         | カルボン酸の重量平均ClogP |       | -  | -0.22 | -0.22 | -0.26 | -0.24 | -0.24 | -0.24 | -0.24 | -0.35 | -0.25 | -0.46  | -0.24  | -0.22  | -0.18  | -0.89  | -0.58  | -0.52  |
|         |                 |       |    | 1.7   | 1.7   | 1.7   | 1.7   | 1.7   | 1.7   | 1.7   | 5.0   | 5.0   | 5.0    | 0.5    | 1.7    | 2.0    | 5.0    | 5.0    | 5.0    |
| 評価      | 析出物             |       |    | A     | A     | A     | A     | A     | A     | A     | B     | B     | B      | A      | A      | A      | C      | C      | C      |
|         | フロッキング          |       |    | A     | A     | A     | A     | A     | B     | A     | B     | A     | B      | A      | B      | B      | B      | B      | B      |
|         | 滲み              |       |    | A     | A     | A     | A     | A     | A     | A     | A     | A     | A      | A      | A      | B      | A      | A      | A      |

【 0 1 8 4 】

10

20

30

40

50

【表 2】

| 成分          | 種類                     | ClogP | 分類 | 実施例 17 | 実施例 18 | 実施例 19 | 実施例 20 | 実施例 21 | 実施例 22 | 実施例 23 | 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 | 比較例 8 | 比較例 9 |
|-------------|------------------------|-------|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 多価<br>カルボン酸 | ピメリン酸                  | 0.51  | -  | 5.0    | 1.0    |        |        |        |        |        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|             | アズレイン酸                 | -0.02 | A3 | 1.0    |        | 1.0    | 3.0    | 0.5    | 3.0    | 1.0    | 2.0   |       |       | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   | 1.0   |       |
|             | カルタル酸                  | -0.13 | A2 |        | 5.0    | 3.0    | 7.0    | 3.0    | 7.0    | 5.0    | 5.0   |       |       |       |       |       | 4.0   |       | 2.0   |
|             | マレイン酸                  | -0.17 |    |        |        | 2.0    |        |        |        |        |       |       |       | 5.0   | 5.0   | 4.0   |       | 2.0   |       |
|             | コハク酸                   | -0.53 | A1 | 2.0    | 2.0    | 2.0    | 2.0    | 1.0    | 3.5    |        |       | 2.0   |       |       |       |       |       |       |       |
|             | マロン酸                   | -0.71 |    |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|             | フロバシ                   |       |    |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|             | トリカルボン酸                | -1.08 | -  |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |       |       | 3.0   |       | 3.0   | 2.0   |
|             | リンゴ酸                   | -1.52 | -  |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |       |       |       | 3.0   |       | 2.0   |
|             | シユワ酸                   | -1.75 | -  |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| モノカルボン酸     | クエン酸                   | -2.00 | -  |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|             | 酒石酸                    | -3.22 | -  |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|             | 酪酸                     | 0.86  |    |        |        |        |        |        |        | 1.0    |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|             | ベンゼン<br>スルホン酸          | -     | -  |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       | 1.0   |       |       |       |       |       |
| 界面活性剤       | リン酸                    | -     | -  |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|             | オルフィンE1010             | -     | -  | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   |
| 樹脂          | バスレジンA615GE            | -     | -  | 10.0   | 10.0   | 10.0   | 10.0   | 10.0   | 10.0   | 10.0   | 10.0  | 10.0  | 10.0  | 10.0  | 10.0  | 10.0  | 10.0  | 10.0  | 10.0  |
|             | SF300                  | -     | -  |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|             | アクリルXA-1               | -     | -  |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|             | PEG6000                | -     | -  |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 水溶性溶剤       | PG                     | -     | -  |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|             | イオン交換水                 | -     | -  | 残量     | 残量     | 残量     | 残量     | 残量     | 残量     | 残量     | 残量    | 残量    | 残量    | 残量    | 残量    | 残量    | 残量    | 残量    | 残量    |
| 評価          | カルボン酸の総含有量(質量%)        | -     | -  | 8.0    | 8.0    | 8.0    | 12.0   | 4.5    | 13.5   | 7.0    | 7.0   | 7.0   | 5.0   | 6.0   | 6.0   | 8.0   | 8.0   | 6.0   | 6.0   |
|             | カルボン酸の重量平均ClogP        | -     | -  | 0.18   | -0.15  | -0.23  | -0.17  | -0.21  | -0.21  | 0.03   | -0.10 | -0.24 | -0.13 | -0.15 | -0.15 | -0.49 | -0.64 | -0.60 | -0.91 |
|             | [A2] / ([A1] + [A3]) 比 | -     | -  | 0.0    | 2.5    | 1.7    | 1.4    | 2.0    | 1.1    | 5.0    | 2.5   | 2.5   | -     | 5.0   | 5.0   | 4.0   | 4.0   | 2.0   | -     |
|             | 析出物                    | -     | -  | C      | C      | A      | B      | A      | B      | C      | D     | D     | D     | D     | D     | C     | C     | C     | C     |
| 評価          | ブロッキング                 | -     | -  | B      | B      | A      | A      | A      | B      | B      | A     | A     | A     | B     | B     | C     | C     | C     | C     |
|             | 滲み                     | -     | -  | A      | A      | A      | A      | B      | A      | A      | B     | B     | B     | B     | B     | B     | B     | B     | B     |

## 【0185】

表 1 及び表 2 に示すように、水と、3 種以上のカルボン酸と、を含有し、ClogP が -1.00 未満であるカルボン酸の含有量が、非浸透性基材用前処理液の全量に対し、2.0 質量%以下である前処理液を用いた実施例 1～23 では、析出物の発生及びブロッキングの発生が抑制されていた。

## 【0186】

実施例に対し、比較例の結果は以下のとおりであった。

含有されるカルボン酸の種類が 2 種以下である比較例 1～5 では、析出物の発生を抑制できなかった。

また、ClogP が -1.00 未満であるカルボン酸の含有量が、前処理液の全量に対し 2.0 質量%超である比較例 6～9 では、ブロッキングの発生を抑制できなかった。

## 【0187】

実施例 11 及び 22 の結果から、3 種以上のカルボン酸の総含有量が、前処理液の全量に対し、5.0 質量%以上である場合（実施例 11）、画像の滲みがより抑制されること

がわかる。

実施例 20 及び 22 の結果から、3 種以上のカルボン酸の総含有量が、前処理液の全量に対し、13.0 質量% 以下である場合（実施例 20）、画像のブロッキングがより抑制されることがわかる。

【0188】

実施例 1～19 の結果から、3 種以上のカルボン酸が、  
C l o g P が  $-1.00$  以上  $-0.50$  未満である多価カルボン酸である多価カルボン酸 A1 と、  
C l o g P が  $-0.50$  以上  $-0.10$  以下である多価カルボン酸である多価カルボン酸 A2 と、  
C l o g P が  $-0.10$  超  $0.50$  以下である多価カルボン酸である多価カルボン酸 A3 と、

を含む場合（実施例 1～7、11、12、13、及び 19）、析出物の発生がより抑制されることがわかる。

【0189】

実施例 1～6 の結果から、前処理液が樹脂を含み、かつ、樹脂が樹脂粒子を含む実施例 1～5 では、前処理液が樹脂を含み、かつ、樹脂が樹脂粒子を含まずに水溶性樹脂（PEG6000）を含む実施例 6 と比較して、ブロッキング及び滲みがより抑制されることがわかる。

【符号の説明】

【0190】

S1 非浸透性基材  
W1 巻き出し装置  
A1 前処理液付与装置  
Dry1 前処理液乾燥ゾーン  
IJ1 インク付与装置  
Dry2 インク乾燥ゾーン  
W2 巻取り装置  
11、12 横線

10

20

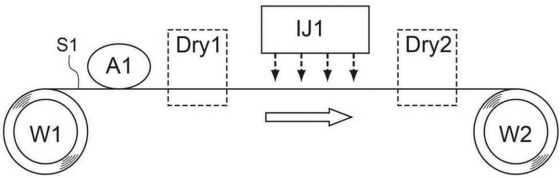
30

40

50

【図面】

【図 1】



【図 2】

2pt



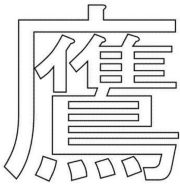
3pt



4pt

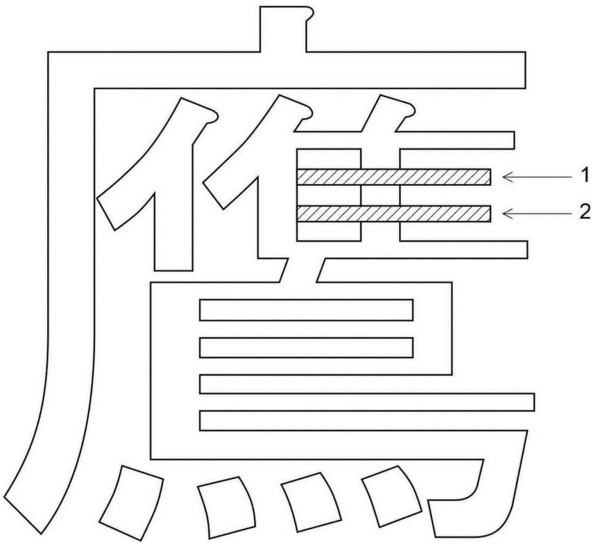


5pt



2mm

【図 3】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I  
C 0 9 D 11/54

(56)参考文献

国際公開第 2 0 1 7 / 0 1 3 9 8 4 (WO, A 1)

国際公開第 2 0 1 9 / 2 3 5 1 5 7 (WO, A 1)

国際公開第 2 0 2 0 / 0 6 6 5 1 6 (WO, A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

B 4 1 M 5 / 0 0

B 4 1 J 2 / 0 1

C 0 9 D 1 1 / 5 4