

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2023年9月28日(28.09.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/181583 A1

- (51) 国際特許分類:  
*B41M 5/00* (2006.01) *B41J 2/01* (2006.01)  
*B41M 5/52* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/000102
- (22) 国際出願日: 2023年1月5日(05.01.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2022-048836 2022年3月24日(24.03.2022) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大島 康仁 (OSHIMA, Yasuhito); 〒2588577 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 Kanagawa (JP). 村井 大午 (MURAI, Daigo); 〒2588577 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 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: INKJET RECORDING METHOD

(54) 発明の名称: インクジェット記録方法

(57) Abstract: Provided is an inkjet recording method which includes a step in which an ink containing a colorant and water is applied to surface A, that is, one surface of a paper substrate, by means of an inkjet recording method, a step in which infrared light having a maximum wavelength in the 800 nm to 3,000 nm range is emitted to surface A to which the ink has been applied, and a step in which a post-treatment liquid containing water and a surfactant is applied to surface B, that is, the other surface of the paper substrate, in said order. The paper substrate includes a pulp layer and a coating layer, with the coating layer disposed on the surface A side, wherein: the coating layer disposed on the surface A side has a dry coat weight of 15 g/m<sup>2</sup> to 50 g/m<sup>2</sup>; and either no coating layer is disposed on the surface B side, or, if disposed, the coating layer disposed on the surface B side has a dry coat weight of 10 g/m<sup>2</sup> or less.

(57) 要約: 紙基材の一方の面であるA面上に、インクジェット記録方式にて、着色剤及び水を含むインクを付与する工程と、インクが付与されたA面に対して、800nm~3,000nmの範囲に極大波長を有する赤外線を照射する工程と、紙基材の他方の面であるB面上に、水及び界面活性剤を含む後処理液を付与する工程と、をこの順に含み、紙基材は、パルプ層と、コート層と、を含み、A面側にコート層が配置され、A面側に配置されているコート層の乾燥塗工量が、15g/m<sup>2</sup>~50g/m<sup>2</sup>であり、B面側にはコート層が配置されないか、又は、配置される場合には、B面側に配置されているコート層の乾燥塗工量が、10g/m<sup>2</sup>以下である、インクジェット記録方法。



WO 2023/181583 A1

## 明 細 書

発明の名称： インクジェット記録方法

### 技術分野

[0001] 本開示は、インクジェット記録方法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、水を含む水性インクを用いて画像を記録する方法において、得られる画像記録物の各種性能の向上が検討されている。

[0003] 例えば、特開2017-124561号公報には、液滴を記録媒体上に吐出して画像を形成する画像形成方法であって、少なくとも画像が形成された記録媒体の画像の上に後処理液を吐出し、記録媒体の画像が形成される領域と重なる領域を特定し、特定された領域に後処理液を吐出することを特徴とする画像形成方法が記載されている。特開2020-164333号公報には、水系インクによって記録された記録媒体の後処理を行う後処理部と、後処理部で後処理される記録媒体が載置される載置部と、記録媒体に対する記録処理に係る所定のパラメーターに起因した前記載置部における記録媒体の変形を抑制する変形抑制手段と、所定のパラメーターに基づいて変形抑制手段を制御する制御部と、を備え、制御部は、記録を制御するプリンター制御部から所定のパラメーターを受信し、当該所定のパラメーターに基づいて記録媒体に対する変形抑制手段の抑制強度を変更し、所定のパラメーターには記録媒体に記録が行われた際の条件に基づく情報が含まれることを特徴とする後処理装置が記載されている。

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、画像記録物を折り曲げた際に、割れの発生を抑制することが求められる場合がある。

[0005] 本開示はこのような事情に鑑みてなされたものであり、本発明の一実施形態によれば、画像記録物を折り曲げた際に割れの発生を抑制することができ

るインクジェット記録方法が提供される。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本開示は、以下の態様を含む。

[0007] <1>

紙基材の一方の面であるA面上に、インクジェット記録方式にて、着色剤及び水を含むインクを付与する工程と、

インクが付与されたA面に対して、800nm～3,000nmの範囲に極大波長を有する赤外線を照射する工程と、

紙基材の他方の面であるB面上に、水及び界面活性剤を含む後処理液を付与する工程と、をこの順に含み、

紙基材は、パルプ層と、パルプ層の少なくとも一方の面上に配置されたコート層と、を含み、

コート層は、炭酸カルシウム及びカオリンからなる群より選択される少なくとも1種の白色顔料と、バインダーと、を含み、

A面側にコート層が配置され、A面側に配置されているコート層の乾燥塗工量が、 $15\text{ g/m}^2\sim 50\text{ g/m}^2$ であり、

B面側にはコート層が配置されないか、又は、配置される場合には、B面側に配置されているコート層の乾燥塗工量が、 $10\text{ g/m}^2$ 以下である、インクジェット記録方法。

<2>

赤外線は、800nm～1,400nmの範囲に極大波長を有する近赤外線である、<1>に記載のインクジェット記録方法。

<3>

後処理液は、表面張力が $22.5\text{ mN/m}\sim 40.0\text{ mN/m}$ である、<1>又は<2>に記載のインクジェット記録方法。

<4>

後処理液を付与する工程では、後処理液を、単位面積当たりの付与量を $10\text{ g/m}^2\sim 55\text{ g/m}^2$ の範囲として付与する、<1>～<3>のいずれか

1つに記載のインクジェット記録方法。

<5>

界面活性剤は、ノニオン系界面活性剤を含む、<1>~<4>のいずれか1つに記載のインクジェット記録方法。

<6>

界面活性剤は、HLB値が8.0~14.0である、<1>~<5>のいずれか1つに記載のインクジェット記録方法。

<7>

紙基材は、坪量が180g/m<sup>2</sup>~600g/m<sup>2</sup>である、<1>~<6>のいずれか1つに記載のインクジェット記録方法。

<8>

インクを付与する工程の前に、A面上に、前処理液を付与する工程を含み、

インクを付与する工程では、前処理液が付与されたA面上に、インクを付与する、<1>~<7>のいずれか1つに記載のインクジェット記録方法。

<9>

前処理液は、有機酸を含む、<8>に記載のインクジェット記録方法。

## 発明の効果

[0008] 本発明の一実施形態によれば、画像記録物を折り曲げた際に割れの発生を抑制することができるインクジェット記録方法が提供される。

## 発明を実施するための形態

[0009] 以下、本開示のインクジェット記録方法について詳細に説明する。

[0010] 本明細書において「~」を用いて示された数値範囲は、「~」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を意味する。

本明細書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い。また、本明細書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、実施例に示されている

値に置き換えてもよい。

[0011] 本明細書において、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には、特に断らない限り、組成物中に存在する複数の物質の合計量を意味する。

本明細書において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

本明細書において、「工程」という語は、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、その工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

[0012] 本明細書において、「画像」とは、膜全般を意味し、「画像記録」とは、画像（すなわち、膜）の形成を意味する。また、本明細書における「画像」の概念には、ベタ画像（solid image）も包含される。

[0013] 本明細書において、「（メタ）アクリレート」は、アクリレート及びメタアクリレートの両方を包含する概念であり、「（メタ）アクリロイル基」はアクリロイル基及びメタアクリロイル基の両方を包含する概念であり、「（メタ）アクリル酸」はアクリル酸及びメタアクリル酸の両方を包含する概念である。

[0014] [インクジェット記録方法]

本開示に係るインクジェット記録方法は、紙基材の一方の面であるA面上に、インクジェット記録方式にて、着色剤及び水を含むインクを付与する工程と、インクが付与されたA面に対して、800nm～3,000nmの範囲に極大波長を有する赤外線を照射する工程と、紙基材の他方の面であるB面上に、水及び界面活性剤を含む後処理液を付与する工程と、をこの順に含み、紙基材は、パルプ層と、パルプ層の少なくとも一方の面上に配置されたコート層と、を含み、コート層は、炭酸カルシウム及びカオリンからなる群より選択される少なくとも1種の白色顔料と、バインダーと、を含み、A面側にコート層が配置され、A面側に配置されているコート層の乾燥塗工量が、 $15\text{ g/m}^2\sim 50\text{ g/m}^2$ であり、B面側にはコート層が配置されないか

、又は、配置される場合には、B面側に配置されているコート層の乾燥塗工量が、 $10\text{ g/m}^2$ 以下である。

[0015] 本発明者らが鋭意検討した結果、本開示に係るインクジェット記録方法によれば、画像記録物を折り曲げた際に割れの発生が抑制できることを見出した。このような効果が得られる理由は、以下のように推測される。

[0016] 赤外線は、エネルギー密度が大きく、乾燥効率が高い。しかし、紙基材にインクを付与した後に、インクが付与された面（A面）に対して赤外線を照射すると、紙基材に含まれる水までも揮発し、画像記録物自体が脆くなり、画像記録物を折り曲げた際にコート層及び下層のパルプ層の割れが生じやすい傾向にあった。特に、紙基材上のインクが付与されていない領域では、水の揮発が進行しやすい。また、色相の異なる複数のインクを付与する場合、インクの吸収スペクトルの差に起因して、インクごとに乾燥度合いに差が生じる。例えば、イエロー、マゼンタ、シアン等の色相のインクと比べて、ブラックインクは赤外線吸収量が多いため、ブラックインクが付与された領域では、水の揮発が進行しやすい。インクが付与されていない領域及びブラックインクが付与された領域では、画像記録物を折り曲げた際に割れがより生じやすい傾向にあった。

[0017] これに対して、本開示に係るインクジェット記録方法では、紙基材のインクが付与された面（A面）とは反対側の面（B面）上に、水及び界面活性剤を含む後処理液を付与する。後処理液が、紙基材のB面に浸透することにより、画像記録物を折り曲げた際に、割れの発生を抑制することができる。

[0018] 特開2017-124561号公報に記載の画像形成方法では、後処理液は、画像が形成された記録媒体の画像の上に吐出されている。特開2020-164333号公報には、水及び界面活性剤を含む後処理液に関する記載はない。特開2017-124561号公報及び特開2020-164333号公報はいずれも、画像記録物の折り曲げは想定されていない。

[0019] 以下、本開示に係るインクジェット記録方法で用いられる紙基材及び各工程の詳細について説明する。

## [0020] &lt;紙基材&gt;

本開示に係るインクジェット記録方法は、紙基材の一方の面であるA面上に、インクジェット記録方法にて、顔料及び水を含むインクを付与する工程と、紙基材の他方の面であるB面上に、水及び界面活性剤を含む後処理液を付与する工程と、を含む。すなわち、紙基材のA面は、インクが付与される面である。紙基材のB面は、後処理液が付与される面である。

[0021] 本開示に係るインクジェット記録方法で用いられる紙基材は、パルプ層と、パルプ層の少なくとも一方の面上に配置されたコート層と、を含む。

[0022] パルプ層は1層のみであってもよく、2層以上重なっていてもよい。

[0023] パルプ層は、パルプを主成分とする層である。ここで、主成分とは、パルプ層を構成する成分のうち50質量%以上を占める成分をいう。

[0024] パルプの種類は特に限定されないが、強度の観点から、パルプ層は、化学パルプを含むことが好ましい。化学パルプとしては、例えば、広葉樹クラフトパルプ(LKP)及び針葉樹クラフトパルプ(NKP)が挙げられる。

パルプは晒パルプであってもよく、未晒パルプであってもよい。LKP及びNKPはそれぞれ、晒パルプであってもよく、未晒パルプであってもよい。

[0025] 上記NKPおよびLKP以外の他のパルプとしては、例えば、ストーングラウンドパルプ(SGP)、加圧ストーングラウンドパルプ(PGW)、リファイナーグラウンドパルプ(RGP)、サーモグラウンドパルプ(TGP)、ケミグラウンドパルプ(CGP)、碎木パルプ(GP)、サーモメカニカルパルプ(TMP)等の機械パルプ；茶古紙、クラフト封筒古紙、雑誌古紙、新聞古紙、チラシ古紙、オフィス古紙、段ボール古紙、上白古紙、ケント古紙、模造古紙、地券古紙等から製造される離解古紙パルプ(DIP)；及び、ケナフ、麻、葦等の非木材繊維から化学的又は機械的に製造されたパルプが挙げられる。

[0026] コート層は、パルプ層の両方の面上に配置されていてもよく、パルプ層の一方の面上にのみ配置されていてもよい。

- [0027] 紙基材において、A面側にコート層が配置され、A面側に配置されているコート層の乾燥塗工量は、 $15\text{ g/m}^2 \sim 50\text{ g/m}^2$ である。B面側にはコート層が配置されないか、又は、配置される場合には、B面側に配置されているコート層の乾燥塗工量は、 $10\text{ g/m}^2$ 以下である。したがって、パルプ層の両方の面上にコート層が配置されている場合、乾燥塗工量が多いコート層が配置されている側の面がA面（すなわち、インクが付与される面）であり、乾燥塗工量が少ないコート層が配置されている側の面がB面（すなわち、後処理液が付与される面）である。また、パルプ層の一方の面上にのみコート層が配置されている場合、コート層が配置されている側の面がA面（すなわち、インクが付与される面）であり、コート層が配置されていない側の面がB面（すなわち、後処理液が付与される面）である。
- [0028] 本開示に係るインクジェット記録方法では、B面側に配置されているコート層の乾燥塗工量が $10\text{ g/m}^2$ 以下であるため、後処理液が浸透しやすく、画像記録物を折り曲げた際に割れの発生が抑制される。
- [0029] A面側に配置されているコート層の乾燥塗工量は、画像記録物の仕上がりの鮮やかさの観点から、 $15\text{ g/m}^2 \sim 40\text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $15\text{ g/m}^2 \sim 30\text{ g/m}^2$ であることがより好ましい。
- [0030] B面側に配置されているコート層の乾燥塗工量は、折り曲げた際の割れ抑制の観点から、 $7\text{ g/m}^2$ 以下であることが好ましく、 $4\text{ g/m}^2$ 以下であることがより好ましい。B面側に配置されているコート層の乾燥塗工量は、 $0\text{ g/m}^2$ であってもよい。B面側に配置されているコート層の乾燥塗工量が $0\text{ g/m}^2$ であるとは、パルプ層の一方の面上にのみコート層が配置されていることを意味する。
- [0031] コート層は、炭酸カルシウム及びカオリンからなる群より選択される少なくとも1種の白色顔料と、バインダーと、を含む。
- [0032] コート層に含まれるバインダーの種類は特に限定されず、例えば、デンブロン、スチレン・ブタジエン共重合体、アクリル樹脂、ポリビニルアセテート

、及びポリビニルアルコールが挙げられる。

[0033] 白色顔料の含有量は特に限定されず、コート層の全量に対して、例えば、50質量%~95質量%である。

[0034] バインダーの含有量は特に限定されず、コート層の全量に対して、例えば、5質量%~50質量%である。

[0035] 紙基材の坪量は特に限定されないが、 $180\text{ g/m}^2\sim 600\text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $250\text{ g/m}^2\sim 400\text{ g/m}^2$ であることがより好ましい。

[0036] 通常、紙基材は、坪量が多いほど、厚さが厚い。紙基材の厚さは特に限定されないが、 $150\text{ }\mu\text{m}\sim 750\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $200\text{ }\mu\text{m}\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。紙基材の厚さが厚い方が、画像記録物を折り曲げた際に、割れが生じやすい傾向にある。本開示に係るインクジェット記録方法によれば、紙基材の坪量が上記範囲であっても、すなわち、紙基材の厚さが厚い場合であっても、画像記録物を折り曲げた際に、割れの発生が抑制される。

[0037] 坪量とは、紙基材 $1\text{ m}^2$ 当たりの質量を意味する。坪量は、JIS P8124:2011に記載の方法で測定される。

[0038] 紙基材としては、市販品を使用することができる。市販品としては、例えば、王子マテリア(株)製の「OKボール」、「UFコート」、「NEWピジョン」；日本製紙(株)製の「NEWウルトラH」、「ビライトカード」、「NEWリファイン」、「JETエース」、「JET STAR F」、「フロッシュホワイトカードSF」；北越コーポレーション(株)製の「NEWタフアイボリー」、「ハイクリーンコート」、「NEWクリーンコートV」、「NEW-DV-F」、「マリコート-F」；WestRock社製の「Crescendo」、「TANGO」、「Reliant Coated Cover」、「Carolina Coated Cover」；UPM Specialty Papers社製の「UPM UniquePack」、「UPM FlexPack」；及び、BillerudKorsnas社製の

「Crown Board」、「Liquid FC」が挙げられる。

[0039] <インク付与工程>

本開示に係るインクジェット記録方法は、紙基材の一方の面であるA面上に、インクジェット記録方式にて、着色剤及び水を含むインクを付与する工程（以下、「インク付与工程」ともいう）を含む。

[0040] (インク)

インク付与工程で付与されるインクは、水を含む。

[0041] 水の含有量は、インクの全量に対して、40質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、60質量%以上であることがさらに好ましい。また、水の含有量の上限値は特に限定されないが、95質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましく、80質量%以下であることがさらに好ましい。

[0042] インク付与工程で付与されるインクは、少なくとも1種の着色剤を含む。

[0043] 着色剤としては、染料及び顔料が挙げられる。中でも、耐熱性、耐光性、耐水性等の耐久性の観点から、着色剤は、顔料であることが好ましい。

[0044] 着色剤として顔料を用いる場合、顔料は顔料分散液としてインクに含有させることができる。顔料分散液は、顔料を顔料分散剤を用いて液状媒体中に分散させることにより得られる液体であり、顔料、分散剤及び液状媒体を少なくとも含む。分散剤の詳細については後述する。また、液状媒体は、水であってもよく、有機溶剤であってもよい。

[0045] 顔料は、有機顔料であってもよく、無機顔料であってもよい。

[0046] 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、及びアニリンブラックが挙げられる。中でも、有機顔料は、アゾ顔料、又は多環式顔料が好ましい。

アゾ顔料としては、例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、及びキレートアゾ顔料が挙げられる。

多環式顔料としては、例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、イ

ンジゴ顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、及びキノフタロン顔料が挙げられる。

染料キレートとしては、例えば、塩基性染料型キレート、及び酸性染料型キレートが挙げられる。

[0047] 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、及びカーボンブラックが挙げられる。

[0048] 顔料としては、例えば、伊藤征司郎編「顔料の事典」（2000年刊）、W. Herbst, K. Hunger「Industrial Organic Pigments」、特開2002-12607号公報、特開2002-188025号公報、特開2003-26978号公報、及び特開2003-342503号公報に記載の顔料が挙げられる。

[0049] インク中、顔料の体積平均粒子径は、10nm~200nmが好ましく、20nm~180nmがより好ましく、30nm~150nmがさらに好ましい。体積平均粒子径が200nm以下であると、色再現性が良好になり、インクジェット記録方式で画像を記録する場合に吐出性が向上する。また、体積平均粒子径が10nm以上であると、耐光性が良好になる。

[0050] また、顔料の粒径分布は特に限定されず、広い粒径分布又は単分散性の粒径分布のいずれであってもよい。また、単分散性の粒径分布を持つ顔料を2種以上混合して用いてもよい。

[0051] 顔料の体積平均粒子径及び粒径分布は、粒度分布測定装置（例えば、日機装社製のマイクロトラックUPA（登録商標）EX150）によって測定される値である。

[0052] 着色剤の含有量は、インクの全量に対して、1質量%~20質量%であることが好ましく、1質量%~10質量%であることがより好ましい。

[0053] インク付与工程で付与されるインクが顔料を含む場合、顔料を水中で分散させるため、インクは顔料分散剤を含むことが好ましい。本開示において、顔料分散剤とは、顔料を分散させる機能を有する化合物である。顔料の表面

に顔料分散剤が吸着し、顔料の表面の少なくとも一部が被覆されることにより、顔料が水中で分散することができる。なお、顔料として、顔料分散剤が存在しなくても水中で分散することが可能な自己分散性顔料を用いる場合には、インクは、顔料分散剤を含まなくてもよい。

[0054] インクに含まれる顔料分散剤の形態は特に限定されず、ランダムポリマー、ブロックポリマー、及びグラフトポリマーのいずれであってもよい。また、顔料分散剤は、架橋構造を有するポリマーであってもよい。中でも、顔料分散剤は、架橋構造を有するポリマーであることが好ましい。顔料分散剤が架橋構造を有するポリマーであると、顔料分散剤が顔料の表面から脱離しにくく考えられ、顔料の分散安定性が高い。

[0055] 本開示において、ポリマーとは、重量平均分子量が1000以上の化合物のことという。

[0056] 本開示において、重量平均分子量は、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（東ソー社製）を用い、カラムとして、TSK gel（登録商標）Super Multipore HZ-H（4.6mm ID×15cm、東ソー社製）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、測定は、試料濃度を0.45質量%、流速を0.35ml/min、サンプル注入量を10 $\mu$ l、及び測定温度を40 $^{\circ}$ Cとし、RI検出器を用いて行う。検量線は、東ソー社製の「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。

[0057] インク中、顔料の含有量に対する分散剤の含有量は、分散安定性の観点から、質量基準で0.5~3.0であることが好ましく、1.0~2.0であることがより好ましい。

- [0058] インク付与工程で付与されるインクは、吐出性を向上させる観点から、少なくとも1種の有機溶剤を含むことが好ましい。
- [0059] 有機溶剤としては、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、1, 2-プロパングジオール）、1, 3-プロパングジオール、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-ヘキサングジオール、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-ヘキサングジオール、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）；  
炭素原子数1～4のアルキルアルコール、2-ピロリドン、及びN-メチル-2-ピロリドンが挙げられる。
- [0060] 有機溶剤の含有量は、インクの全量に対して0.5質量%～30質量%であることが好ましく、1質量%～20質量%であることがより好ましく、1質量%～15質量%であることが特に好ましい。
- [0061] インク付与工程で付与されるインクは、吐出性を向上させる観点から、少なくとも1種の水溶性樹脂を含むことが好ましい。
- [0062] 本開示において、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1g以上である性質を意味する。
- [0063] 水溶性樹脂は、炭素数1～3のアルキル基、アニオン性基、及び環状構造を含む水溶性樹脂X1を含むことが好ましい。

[0064] 水溶性樹脂が水溶性樹脂X1を含む場合、水溶性樹脂の全量に占める水溶性樹脂X1の割合は、50質量%~100質量%であることが好ましく、60質量%~100質量%であることがより好ましく、80質量%~100質量%であることがさらに好ましい。

[0065] 水溶性樹脂X1における炭素数1~3のアルキル基は、メチル基、エチル基、又はプロピル基（即ち、n-プロピル基、i-プロピル基）であり、好ましくはメチル基又はエチル基であり、より好ましくはメチル基である。

水溶性樹脂X1は、炭素数1~3のアルキル基を1種のみ含んでいてもよいし2種以上含んでいてもよい。

[0066] 水溶性樹脂X1における炭素数1~3のアルキル基は、炭素数1~3のアルキル基を含む重合性モノマーを重合させることにより水溶性樹脂X1の構造中に導入されてもよい。

即ち、水溶性樹脂X1は、炭素数1~3のアルキル基を含む重合性モノマー由来の構造単位を含んでもよい。

[0067] 炭素数1~3のアルキル基を含む重合性モノマーは、アルキルエステル構造中のアルキル基の炭素数が1~3である（メタ）アクリル酸アルキルエステル〔以下、「（メタ）アクリル酸C1-3アルキルエステル」ともいう〕が好ましい。

[0068] （メタ）アクリル酸C1-3アルキルエステルは、具体的には、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、又は（メタ）アクリル酸i-プロピルである。

（メタ）アクリル酸C1-3アルキルエステルとしては、（メタ）アクリル酸メチル又は（メタ）アクリル酸エチルが好ましく、（メタ）アクリル酸メチルがより好ましい。

また、（メタ）アクリル酸C1-3アルキルエステルとしては、メタアクリル酸C1-3アルキルエステルが好ましい。

[0069] 水溶性樹脂X1が（メタ）アクリル酸C1-3アルキルエステル単位を含む場合、水溶性樹脂X1における（メタ）アクリル酸C1-3アルキルエス

テル単位は、1種のみであってもよいし2種以上であってもよい。

水溶性樹脂X1における(メタ)アクリル酸C1-3アルキルエステル単位の含有量は、水溶性樹脂X1の全量に対し、3質量%~80質量%であることが好ましく、3質量%~50質量%であることがより好ましく、5質量%~50質量%であることが更に好ましい。

[0070] -アニオン性基-

水溶性樹脂X1におけるアニオン性基としては、酸基(例えば、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基等)、及び、酸基の塩(例えば、カルボキシ基の塩、スルホ基の塩、リン酸基の塩)が挙げられる。

水溶性樹脂X1に含まれるアニオン性基は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

水溶性樹脂X1は、アニオン性基として、酸基と酸基の塩とを両方含んでもよい。

[0071] 酸基の塩(例えば、カルボキシ基の塩、スルホ基の塩、及びリン酸基の塩)は、酸基(例えば、カルボキシ基、スルホ基、及びリン酸基)が中和剤によって中和されることにより形成され得る。

酸基の中和は、酸基を含む重合性モノマーを重合させる前に行ってもよいし、上記重合性モノマーを重合させた後に行ってもよい。

酸基を中和するための中和剤としては、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物等の無機塩基、及び、有機アミン等の有機塩基が挙げられる。

アルカリ金属としては、例えば、カリウム(K)、及びナトリウム(Na)が挙げられる。

アルカリ土類金属としては、例えば、カルシウム(Ca)及びマグネシウム(Mg)が挙げられる。

アルカリ金属の水酸化物としては、例えば、水酸化カリウム及び水酸化ナトリウムが挙げられる。

アルカリ土類金属の水酸化物としては、水酸化カルシウム及び水酸化マグ

ネシウムが挙げられる。

有機アミンとしては、例えば、アンモニア、1級アミン（例えば、エチルアミン、モノエタノールアミン等）、2級アミン（例えば、ジエチルアミン、エチレンジアミン等）、3級アミン（例えば、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、イソプロピルエチルアミン、ピロリジン、ピペリジン等）、4級アンモニウム塩が挙げられる。中でも、有機アミンとしては、保存安定性の観点から、沸点が80℃以上である有機アミンが好ましい。

保存安定性の観点から、中和剤としては、アルカリ金属の水酸化物又は有機アミンが好ましく、アルカリ金属の水酸化物又は沸点が80℃以上である有機アミンがより好ましい。

沸点が80℃以上である有機アミンとしては、例えば、エチレンジアミン（117℃）、トリエチルアミン（90℃）、モノエタノールアミン（170℃）、トリエタノールアミン（208℃）、イソプロピルエチルアミン（127℃）、ピロリジン（87℃）、及びピペリジン（106℃）が挙げられる。

[0072] 水溶性樹脂X1は、アニオン性基として、カルボキシ基及びカルボキシ基の塩の少なくとも一方を含むことが好ましい。

この場合、カルボキシ基及びカルボキシ基の塩の合計に対するカルボキシ基の塩の割合（モル%；以下、中和度ともいう）は、好ましくは40モル%以上であり、50モル%以上が好ましく、60モル%以上がより好ましく、80モル%以上が更に好ましい。

また、中和度の上限は、100モル%とすることができる。

[0073] 水溶性樹脂X1に含まれ得るアニオン性基は、アニオン性基を含む重合性モノマーを重合させること（及び、必要に応じ、中和剤によって中和すること）により水溶性樹脂X1の構造中に導入されてもよい。

即ち、水溶性樹脂X1は、アニオン性基を含む重合性モノマー由来の構造単位を含んでもよい。

アニオン性基を含む重合性モノマーとしては、（メタ）アクリル酸が特に

好ましい。

[0074] 水溶性樹脂X1がアニオン性基を含む重合性モノマー（例えば、（メタ）アクリル酸）由来の構造単位を含む場合、アニオン性基を含む重合性モノマー由来の構造単位の含有量は、水溶性樹脂X1の全量に対して、5質量%～40質量%が好ましく、8質量%～20質量%がより好ましい。

[0075] 水溶性樹脂X1における環状構造は、芳香環及び脂肪族環の少なくとも一方を含むことが好ましく、芳香環を含むことがより好ましい。

水溶性樹脂X1は、環状構造を1種のみ含んでいてもよいし2種以上含んでいてもよい。

[0076] 本開示において、芳香環とは、芳香族性をもつ環状不飽和環を意味する。

芳香環としては、例えば；

ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環等の芳香族炭化水素環；及び

ピリジン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾリル環、アクリドン環等の複素芳香族環が挙げられる。

中でも、芳香環は、芳香族炭化水素環であることが好ましい。

[0077] 水溶性樹脂X1における環状構造が芳香環を含む場合、芳香環は、芳香環を含む重合性モノマーの重合により、水溶性樹脂X1の構造中に導入され得る。

芳香環を含む重合性モノマーとしては、芳香環及びエチレン性不飽和二重結合を含む重合性モノマーが好ましく、芳香環を含むビニル重合性モノマーがより好ましい。

芳香環を含む重合性モノマーの例としては、スチレン、メチルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルピリジン、ジアリルフタレート、及び、芳香環を含む（メタ）アクリレート（例えば、ベンジルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート等）が挙げられる。

[0078] 芳香環を含む重合性モノマーは、無置換でもよいし、置換基で置換された置換重合性モノマーでもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキ

ル基、カルボン酸基、及び水酸基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

アルキル基としては、炭素数1～12（好ましくは炭素数1～8）のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びヘキシル基が挙げられる。アルキル基は、無置換でもよいし、上記と同様の置換基を有していてもよい。

[0079] 水溶性樹脂X1に含まれ得る、芳香環を含む重合性モノマー由来の構造単位的具体例は、前述した顔料分散樹脂に含まれ得る、芳香環を含む重合性モノマー由来の構造単位的具体例と同様である。

[0080] 水溶性樹脂X1における環状構造（例えば芳香環）を含む重合性モノマー由来の構造単位の含有量は、水溶性樹脂X1の全量に対し、50質量%～85質量%が好ましく、60質量%～80質量%がより好ましい。

[0081] 水溶性樹脂X1は、（メタ）アクリル酸C1～3アルキルエステル〔即ち、アルキルエステル構造中のアルキル基の炭素数が1～3である（メタ）アクリル酸アルキルエステル〕に由来する構造単位と、（メタ）アクリル酸に由来する構造単位と、環状構造を含む重合性モノマーに由来する構造単位と、を含むことが特に好ましい。

この態様における各構造単位の好ましい含有量は、それぞれ、前述したとおりである。

上記態様において、「（メタ）アクリル酸に由来する構造単位」の概念は、（メタ）アクリル酸の重合によって得られる構造単位（即ち、カルボキシ基を含む構造単位）と、（メタ）アクリル酸の重合及び中和によって得られる構造単位（即ち、カルボキシ基の塩を含む構造単位）（ここで、中和は、重合前に行っても重合後に行ってもよい）と、の両方を包含する。

[0082] 水溶性樹脂X1の重量平均分子量は、5,000～100,000であることが好ましい。水溶性樹脂X1の重量平均分子量が上記範囲であると、画像のにじみ及びブロッキングがより抑制される。また、インクの吐出性によ

り優れる。

水溶性樹脂X1の重量平均分子量としては、インクの吐出性の点で、10,000~80,000がより好ましく、10,000~30,000がさらに好ましい。

[0083] インク付与工程で付与されるインクは、界面活性剤を含有することが好ましい。界面活性剤の種類は特に限定されず、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、及びノニオン系界面活性剤のいずれであってもよい。

[0084] 界面活性剤の含有量は、インクの全量に対して、0.1質量%~5質量%であることが好ましく、0.5質量%~3質量%であることがより好ましい。

[0085] インク付与工程で付与されるインクは、必要に応じて、ワックス、コロイダルシリカ、消泡剤、共増感剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、褪色防止剤、導電性塩、塩基性化合物等の添加剤を含有してもよい。

[0086] インク付与工程で付与されるインクの表面張力は、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、25mN/m~45mN/mであることがさらに好ましい。

[0087] インクの表面張力は、表面張力計、例えば、協和界面科学社製の自動表面張力計（製品名「DY-300」）を用いて25℃の温度下で測定される。

[0088] インク付与工程で付与されるインクの粘度は、1.2mPa·s~15.0mPa·sであることが好ましく、2.0mPa·s~13.0mPa·s以下であることがより好ましく、2.5mPa·s~10.0mPa·s以下であることがさらに好ましい。

[0089] インクの粘度は、回転式粘度計、例えば、東機産業社製の製品名「VISCOMETER TV-22」を用いて30℃の温度下で測定される。

[0090] インク付与工程で付与されるインクのpHは、インクの保存安定性の観点から、6.0~11.0であることが好ましく、7.0~10.0であることがより好ましく、7.0~9.0であることがさらに好ましい。

[0091] インクのpHは、pHメータ、例えば、東亜DDK社製の製品名「WM-50EG」を用いて25℃の温度下で測定される。

[0092] (インクジェット記録方式)

インクジェット記録方式は、画像を記録し得る方式であれば特に限定されず、公知の方式を用いることができる。インクジェット記録方式としては、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、 piezo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））方式が挙げられる。

[0093] インクジェット記録方式に用いるインクジェットヘッドとしては、短尺のシリアルヘッドを用い、ヘッドを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、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挙げられる。

[0094] ライン方式では、記録素子の配列方向と交差する方向に基材を走査させることで基材の全面にパターン形成を行なうことができ、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、キャリッジの移動と基材との複雑な走査制御が不要になり、基材だけが移動するので、シャトル方式と比べて記録速度の高速化が実現できる。

[0095] インクジェットヘッドから吐出されるインクの打滴量は、1 pL（ピコリットル）～100 pLであることが好ましく、1 pL～10 pLであることがより好ましく、1 pL～5 pLであることがさらに好ましい。

[0096] <赤外線照射工程>

本開示に係るインクジェット記録方法は、インクが付与されたA面に対して、800 nm～3,000 nmの範囲に極大波長を有する赤外線を照射する工程（以下、「赤外線照射工程」ともいう）を含む。

[0097] 赤外線を照射することにより、インク付与工程で付与されたインクが乾燥

される。

- [0098] 赤外線における極大波長は、放射エネルギー密度が最大となる波長を意味する。極大波長は、放射体温度から「プランクの放射則」に従って算出される。例えば、放射体がフィラメントの場合、フィラメント温度が1, 200℃の極大波長は2, 415 nmであり、3, 500℃は828 nmである。
- [0099] 画像の耐擦過性を向上させる観点から、赤外線は、800 nm～1, 400 nmの範囲に極大波長を有する近赤外線であることが好ましい。
- [0100] 赤外線の照射エネルギーは特に限定されないが、乾燥性の観点から、50 kJ/m<sup>2</sup>～500 kJ/m<sup>2</sup>であることが好ましく、60 kJ/m<sup>2</sup>～400 kJ/m<sup>2</sup>であることがさらに好ましく、70 kJ/m<sup>2</sup>～300 kJ/m<sup>2</sup>であることが特に好ましい。
- [0101] 赤外線の照射方法は特に限定されず、例えば、通常の赤外線ランプ、キセノンフラッシュランプ、キセノンランプ、キセノンショートアークランプ、近赤外線ハロゲンヒーター、赤外LED、赤外線レーザ等の装置を用いて照射することができる。
- [0102] <後処理液付与工程>
- 本開示に係るインクジェット記録方法は、紙基材の他方の面であるB面上に、水及び界面活性剤を含む後処理液を付与する工程（以下、「後処理液付与工程」ともいう）を含む。
- [0103] 後処理液付与工程で付与される後処理液は、水を含む。
- [0104] 水の含有量は、後処理液の全量に対して、90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましく、98質量%以上であることがさらに好ましい。また、水の含有量の上限值は特に限定されず、例えば、99.95質量%である。
- [0105] 後処理液付与工程で付与される後処理液は、少なくとも1種の界面活性剤を含む。
- [0106] 界面活性剤の種類は特に限定されず、アニオン系界面活性剤、カチオン系

界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、及びノニオン系界面活性剤のいずれであってもよい。

[0107] アニオン系界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、及びポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩が挙げられる。

[0108] カチオン系界面活性剤としては、例えば、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、アルキル四級アンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、ジアルキルモリホニウム塩、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアミン塩、ポリアミン脂肪酸誘導体、アミルアルコール脂肪酸誘導体、塩化ベンザルコニウム、及び塩化ベンゼトニウムが挙げられる。

[0109] ベタイン系界面活性剤としては、例えば、ヤシアルキルジメチルアミノオキシド及び脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノオキシドが挙げられる。

[0110] ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル、アセチレングリコール系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、及びフッ素系界面活性剤が挙げられる。

[0111] 中でも、界面活性剤は、ノニオン系界面活性剤であることが好ましい。後処理液にノニオン系界面活性剤が含まれていると、後処理液が紙基材のB面に浸透しやすいため、画像記録物を折り曲げた際の割れの発生を抑制する効果が高い。

[0112] また、界面活性剤は、HLB (Hydrophile-Lipophile Balance) 値が8.0~14.0であることが好ましく、9.0~13.0であることがより好ましい。界面活性剤のHLB値が上記範囲であると、後処理液が紙基材のB

面に浸透しやすいため、画像記録物を折り曲げた際の割れの発生を抑制する効果が高い。

[0113] 後処理液が2種以上の界面活性剤を含む場合には、各界面活性剤のHLB値の加重平均値が上記範囲であることが好ましい。

[0114] HLB値は、下記の川上式によって算出される。

$$HLB = 7 + 11.7 \log (M_w / M_o)$$

ここで、 $M_w$ は親水基の分子量、 $M_o$ は疎水基の分子量である。

本開示において、HLB値は、カタログ値が確認できる場合には、カタログ値を優先して採用する。

[0115] 後処理液付与工程で付与される後処理液は、必要に応じて、共増感剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、褪色防止剤、導電性塩、塩基性化合物等の添加剤を含有してもよい。

[0116] 後処理液付与工程で付与される後処理液の表面張力は、 $20.0 \text{ mN/m}$ ～ $45.0 \text{ mN/m}$ であることが好ましく、 $22.5 \text{ mN/m}$ ～ $40.0 \text{ mN/m}$ であることがより好ましく、 $25.0 \text{ mN/m}$ ～ $35.0 \text{ mN/m}$ であることがさらに好ましい。後処理液の表面張力の測定方法は、インクの表面張力の測定方法と同様である。

[0117] 後処理液の表面張力が上記範囲であると、後処理液が紙基材のB面に浸透しやすいため、画像記録物を折り曲げた際の割れの発生を抑制する効果が高い。

[0118] 後処理液の付与方法は特に限定されず、塗布法、浸漬法、フレキソ印刷法、インクジェット記録方式等の公知の方法が挙げられる。

[0119] 後処理液の単位面積当たりの付与量は、 $3 \text{ g/m}^2$ ～ $70 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $10 \text{ g/m}^2$ ～ $55 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましい。付与量が $3 \text{ g/m}^2$ 以上であると、画像記録物を折り曲げた際の割れの発生がより抑制される。一方、付与量が $70 \text{ g/m}^2$ 以下であると、画像記録物の破断強度が高く、装置内で画像記録物が破れるのを抑制することができる。

[0120] 本開示に係るインクジェット記録方法では、後処理液を紙基材に浸透させ

ることによって、画像記録物を折り曲げた際の割れの発生を抑制するため、後処理液付与工程の後に、後処理液を加熱乾燥させる工程を設けないことが好ましい。

[0121] <前処理液付与工程>

本開示に係るインクジェット記録方法では、画像の耐擦過性を向上させる観点から、インク付与工程の前に、A面上に、前処理液を付与する工程（以下、「前処理液付与工程」ともいう）を含むことが好ましい。前処理液付与工程を含む場合、インク付与工程では、前処理液が付与されたA面上に、インクを付与する。

[0122] 前処理液付与工程で付与する前処理液は、凝集剤を含むことが好ましい。凝集剤は、インク中の成分を凝集させる成分であれば特に限定されない。凝集剤は、多価金属化合物、有機酸、金属錯体、及びカチオン性ポリマーからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、有機酸を含むことがより好ましい。

[0123] ー多価金属化合物ー

多価金属化合物としては、周期表の第2族のアルカリ土類金属（例えば、マグネシウム、カルシウム）、周期表の第3族の遷移金属（例えば、ランタン）、周期表の第13族の金属（例えば、アルミニウム）及びランタニド類（例えば、ネオジム）の塩が挙げられる。

[0124] これらの金属の塩は、後述する有機酸の塩、硝酸塩、塩化物、又はチオシアン酸塩であることが好ましい。

[0125] 中でも、多価金属化合物は、有機酸（例えば、ギ酸、酢酸、安息香酸等）のカルシウム塩若しくはマグネシウム塩；硝酸のカルシウム塩若しくはマグネシウム塩；塩化カルシウム、塩化マグネシウム、又は、チオシアン酸のカルシウム塩若しくはマグネシウム塩であることが好ましい。

[0126] 多価金属化合物は、前処理液中において、少なくとも一部が多価金属イオンと対イオンとに解離していることが好ましい。

[0127] ー有機酸ー

有機酸としては、酸性基を有する有機化合物が挙げられる。

- [0128] 酸性基としては、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、硫酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、及びカルボキシ基が挙げられる。
- [0129] 中でも、インクの凝集速度の観点から、酸性基は、リン酸基又はカルボキシ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。
- [0130] 酸性基は、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。
- [0131] カルボキシ基を有する有機化合物としては、(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸、酢酸、蟻酸、安息香酸、グリコール酸、マロン酸、リンゴ酸(好ましくは、DL-リンゴ酸)、マレイン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、アジピン酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、フタル酸、4-メチルフタル酸、乳酸、ピロリドンカルボン酸、ピロンカルボン酸、ピロールカルボン酸、フランカルボン酸、ピリジンカルボン酸、クマリン酸、チオフェンカルボン酸及びニコチン酸が挙げられる。
- [0132] 中でも、インクの凝集速度の観点から、カルボキシ基を有する有機化合物は、2価以上のカルボン酸(以下、多価カルボン酸ともいう。)であることが好ましく、ジカルボン酸であることがより好ましい。
- [0133] 具体的には、多価カルボン酸は、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、アジピン酸、フマル酸、酒石酸、4-メチルフタル酸、又はクエン酸であることが好ましく、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、アジピン酸又はクエン酸であることがより好ましい。
- [0134] 有機酸は、 $pK_a$ が低い(例えば、1.0~5.0)ことが好ましい。これにより、カルボキシ基等の弱酸性の官能基で分散安定化しているインク中の顔料、樹脂粒子等の粒子の表面電荷を、より $pK_a$ の低い有機酸と接触させることにより減じ、分散安定性を低下させることができる。
- [0135] 有機酸は、 $pK_a$ が低く、水に対する溶解度が高く、価数が2価以上であることが好ましい。また、有機酸は、インク中の粒子を分散安定化させてい

る官能基（例えば、カルボキシ基等）の  $pK_a$  よりも低い  $pH$  領域に高い緩衝能を有することがより好ましい。

[0136] – 金属錯体 –

金属錯体は、金属元素として、ジルコニウム、アルミニウム、及びチタンからなる群より選択される少なくとも 1 種を含むことが好ましい。

[0137] 金属錯体は、配位子として、アセテート、アセチルアセトネート、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、オクチレングリコレート、ブトキシアセチルアセトネート、ラクテート、ラクテートアンモニウム塩、及びトリエタノールアミネートからなる群より選択される少なくとも 1 種を含む金属錯体が好ましい。

[0138] 金属錯体は、市販品であってもよい。様々な有機配位子、特に金属キレート触媒を形成し得る様々な多座配位子が市販されている。そのため、金属錯体は、市販の有機配位子と金属とを組み合わせで調製した金属錯体であってもよい。

[0139] 金属錯体としては、例えば、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-150」）、ジルコニウムモノアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-540」）、ジルコニウムビスアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-550」）、ジルコニウムモノエチルアセトアセテート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-560」）、ジルコニウムアセテート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-115」）、チタンジイソプロポキシビス（アセチルアセトネート）（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-100」）、チタンテトラアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-401」）、チタンジオクチロキシビス（オクチレングリコレート）（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-200」）、チタンジイソプロポキ

シビス（エチルアセトアセテート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-750」）、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-700」）、ジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-540」）、ジルコニウムモノブトキシアセチルアセトネートシビス（エチルアセトアセテート）（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-570」）、ジルコニウムジブトキシシビス（エチルアセトアセテート）（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-580」）、アルミニウムトリスアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス AL-80」）、チタンラクテートアンモニウム塩（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-300」）、チタンラクテート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-310、315」）、チタントリエタノールアミネート（マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-400」）、及び塩化ジルコニル化合物（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-126」）が挙げられる。

[0140] 中でも、金属錯体は、チタンラクテートアンモニウム塩（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-300」）、チタンラクテート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-310、315」）、チタントリエタノールアミネート（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス TC-400」）、又は塩化ジルコニル化合物（例えば、マツモトファインケミカル社製「オルガチックス ZC-126」）であることが好ましい。

[0141] ーカチオン性ポリマーー

また、前処理液は、凝集成分として1種又は2種以上のカチオン性ポリマーを含む形態であってもよい。カチオン性ポリマーは、第一級～第三級アミノ基、又は第四級アンモニウム塩基を有するカチオン性モノマーの単独重合

体、カチオン性モノマーと非カチオン性モノマーとの共重合体又は縮重合体であることが好ましい。カチオン性ポリマーとしては、水溶性ポリマー又は水分散性ラテックス粒子のいずれの形態で用いてもよい。

カチオン性ポリマーとしては、例えば、ポリビニルピリジン塩、ポリアルキルアミノエチルアクリレート、ポリアルキルアミノエチルメタクリレート、ポリビニルイミダゾール、ポリエチレンイミン、ポリビグアニド、ポリグアニド、ポリアリルアミン及びこれらの誘導体が挙げられる。

[0142] カチオン性ポリマーの重量平均分子量は、前処理液の粘度の観点から、小さい方が好ましい。前処理液をインクジェット記録方式で記録媒体に付与する場合には、1,000~500,000が好ましく、1,500~200,000がより好ましく、さらに好ましくは2,000~100,000である。重量平均分子量が1000以上であると凝集速度の観点で有利である。重量平均分子量が500,000以下であると吐出信頼性の点で有利である。ただし、前処理液をインクジェット記録方式以外の方法で記録媒体に付与する場合には、この限りではない。

[0143] 前処理液に含有される凝集剤は、1種のみであってもよく、2種以上であってもよい。

[0144] 凝集剤の含有量は、前処理液の全量に対して0.1質量%~40質量%であることが好ましく、0.1質量%~30質量%であることがより好ましく、1質量%~20質量%であることがさらに好ましく、1質量%~10質量%であることが特に好ましい。

[0145] 前処理液付与工程で付与する前処理液は、水を含むことが好ましい。水の含有量は特に限定されず、例えば、40質量%~70質量%である。

[0146] 前処理液付与工程で付与する前処理液は、必要に応じて、凝集剤及び水以外のその他の成分を含んでもよい。前処理液に含有され得るその他の成分としては、有機溶剤、樹脂粒子、界面活性剤、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。

[0147] 前処理液のpHは、インクの凝集速度の観点から、0.1～4.5であることが好ましく、0.2～4.0であることがより好ましい。前処理液のpHの測定方法は、インクのpHの測定方法と同様である。

[0148] 前処理液の粘度は、インクの凝集速度の観点から、0.5 mPa·s～10 mPa·sであることが好ましく、1 mPa·s～5 mPa·sであることがより好ましい。粘度は、粘度計を用い、25℃で測定される値である。前処理液の粘度の測定方法は、インクの粘度の測定方法と同様である。

[0149] 前処理液の表面張力は、60 mN/m以下であることが好ましく、20 mN/m～50 mN/mであることがより好ましく、30 mN/m～45 mN/mであることがさらに好ましい。前処理液の表面張力の測定方法は、インクの表面張力の測定方法と同様である。

[0150] 前処理液の付与方法は特に限定されず、塗布法、浸漬法、インクジェット記録方式等の公知の方法が挙げられる。

[0151] 塗布法としては、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等を用いた公知の塗布方法が挙げられる。

[0152] 前処理液を付与した後、紙基材上に付与された前処理液を加熱乾燥させてもよい。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。

[0153] 前処理液の加熱乾燥を行うための方法としては、例えば、紙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、紙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、紙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、及び、これらの複数を組み合わせた方法が挙げられる。

[0154] 前処理液の加熱乾燥時の加熱温度は、35℃以上が好ましく、40℃以上がより好ましい。加熱温度の上限値は特に限定されず、例えば、120℃である。

[0155] 加熱乾燥の時間は特に限定されないが、0.5秒～60秒が好ましく、0.5秒～20秒がより好ましく、0.5秒～10秒がさらに好ましい。

### 実施例

[0156] 以下、実施例により本発明の実施形態を詳細に説明するが、本開示はこれらに限定されるものではない。

[0157] [インクの調製]

表1に記載の各成分を、表1に記載の含有量（質量％）となるよう混合した。その後、1μmフィルターを用いて粗大粒子を除去し、シアンインクC1、マゼンタインクM1、イエローインクY1、及びブラックインクK1を得た。各インクにおける顔料平均粒子径、pH、粘度、表面張力、及び電気伝導度を表1に示す。

[0158] 表1に記載の各成分の詳細は以下のとおりである。

[0159] ・シアン顔料分散液：製品名「Project Cyan APD1000」、FUJIFILM Imaging Colorants社製、顔料濃度14.0質量％

・マゼンタ顔料分散液：製品名「Project Magenta APD1000」、FUJIFILM Imaging Colorants社製、顔料濃度14.0質量％

・イエロー顔料分散液：製品名「Project Yellow TP APD1000」、FUJIFILM Imaging Colorants社製、顔料濃度15.4質量％

・ブラック顔料分散液：製品名「Project Black APD1000」、FUJIFILM Imaging Colorants社製、顔料濃度14.0質量％

[0160] ・水溶性樹脂PL-1の水溶液：下記の方法で調製した水溶性樹脂の水溶液

- ・ 1, 2-プロパンジオール
- ・ アセチレングリコール系界面活性剤：製品名「オルフィンE1020」、日信化学工業社製
- ・ PEG6000：製品名「ポリエチレングリコール6000」、富士フィルム和光純薬社製
- ・ エステルワックスの水分散液：製品名「セロゾール524」、中京油脂社製、固形分濃度30質量%
- ・ コロイダルシリカの水分散液：製品名「スノーテックスXS」、日産化学工業社製、固形分濃度20質量%
- ・ 消泡剤：製品名「BYK-024」、ビツケミー・ジャパン社製

[0161] <水溶性樹脂PL-1の水溶液の調製>

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた500ミリリットル三口フラスコに、1, 2-プロパンジオール(35g)を仕込んで、窒素気流下で90℃まで昇温した。ここに、重合開始剤であるジメチルー2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(製品名「V-601」、富士フィルム和光純薬株式会社製)5.55g、メタクリル酸(MAA)10.7g、メチルメタクリレート(MMA)69.3g、イソボルニルメタクリレート(IBOMA)20.0g、ドデシルメルカプタン1.63g、及び1, 2-プロパンジオール65.00gを混合した混合溶液を、等速で2時間かけて滴下した。混合溶液の滴下完了後、1時間攪拌した。続いて、得られた反応混合物に、V-601を1.85gと、1, 2-プロパンジオール24.62gとを混合した混合溶液を加え、さらに1.5時間攪拌した。得られた反応混合物に、1, 2-プロパンジオール120.21gを添加した後、50質量%水酸化ナトリウム水溶液8.56gを滴下ロートで滴下し、水溶性樹脂PL-1の水溶液(固形分濃度30質量%)を得た。

水溶性樹脂PL-1〔MAA/MMA/IBOMA〕は、酸価が60mg KOH/gであり、重量平均分子量(Mw)が15,000であった。

[0162]

[表1]

	C1	M1	Y1	K1
シアン顔料分散液	21.10	—	—	3.40
マゼンタ顔料分散液	—	51.00	—	5.00
イエロー顔料分散液	—	—	32.80	—
ブラック顔料分散液	—	—	—	18.30
水溶性樹脂PL-1の水溶液	14.00	12.00	14.00	14.00
1,2-プロパンジオール	3.80	6.00	4.20	3.20
アセチレングリコール系界面活性剤	0.90	0.90	0.90	0.90
PEG6000	0.90	0.70	0.90	0.90
エステルワックスの水分散液	6.80	6.80	6.80	6.80
コロイダルシリカの水分散液	0.27	0.27	0.27	0.27
消泡剤	0.01	0.01	0.01	0.01
水	52.22	22.32	40.12	47.22
顔料平均粒子径 (nm)	118	116	135	110
pH [25℃]	8.2	8.2	8.2	8.3
粘度 (mPa·s) [30℃]	4.8	5.0	4.8	4.9
表面張力 (mN/m) [25℃]	37.0	37.1	36.7	37.3
電気伝導度 (mS/m) [25℃]	188	192	218	183

## [0163] [前処理液1の調製]

以下に示す各成分を混合し、1 μmフィルターを用いてろ過することにより、pH 4.3の前処理液1を得た。

- ・マロン酸 … 10.90質量%
- ・クエン酸 … 13.40質量%
- ・ジエチレングリコールモノブチルエーテル … 2.00質量%
- ・水酸化カリウム … 7.30質量%
- ・消泡剤（製品名「BYK-038」、ビッケミー・ジャパン社製） … 0.05質量%
- ・重量平均分子量25,000のポリアクリル酸（製品名「ポリアクリル酸25,000」、富士フィルム和光純薬社製） … 0.95質量%
- ・イオン交換水 … 65.40質量%

## [0164] [後処理液の調製]

表 2 に記載の界面活性剤及び水を、表 2 に記載の含有量（質量％）となるよう混合した。その後、1  $\mu$ m フィルターを用いてろ過し、後処理液 P T - 1 ~ P T - 1 7 を得た。界面活性剤の種類、分類、及び H L B 値を表 2 に示す。

[0165] 表 2 に記載の界面活性剤の詳細は以下のとおりである。

- [0166] ・アセチレングリコール系界面活性剤 1 : 製品名「オルフィン E 1 0 1 0」、日信化学工業社製
- ・アセチレングリコール系界面活性剤 2 : 製品名「オルフィン E 1 0 2 0」、日信化学工業社製
- ・ポリオキシエチレンラウリルエーテル 1 : 製品名「エマルゲン 1 0 2 K G」、花王社製
- ・ポリオキシエチレンラウリルエーテル 2 : 製品名「エマルゲン 1 0 3」、花王社製
- ・ポリオキシエチレンラウリルエーテル 3 : 製品名「エマルゲン 1 0 5」、花王社製
- ・ポリオキシエチレンラウリルエーテル 4 : 製品名「エマルゲン 1 0 8」、花王社製
- ・ポリオキシエチレンラウリルエーテル 5 : 製品名「エマルゲン 1 0 9 P」、花王社製
- ・ポリオキシエチレンラウリルエーテル 6 : 製品名「エマルゲン 1 2 0」、花王社製
- ・ポリオキシエチレンラウリルエーテル 7 : 製品名「エマルゲン 1 5 0」、花王社製
- ・シリコーン系界面活性剤 : 製品名「BYK-347」、ビッケミー・ジャパン社製
- ・アルキルベンゼンスルホン酸 : 製品名「パイオニン A-40」、竹本油脂社製

- ・ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド：製品名「パイオニンB-111」、竹本油脂社製
- ・脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノキシド：製品名「パイオニンC-151」、竹本油脂社製

[0167] [表2]

種類	分類	HLB値	PT-1	PT-2	PT-3	PT-4	PT-5	PT-6	PT-7	PT-8	PT-9	PT-10	PT-11	PT-12	PT-13	PT-14	PT-15	PT-16	PT-17
アセチングリコール系 界面活性剤1	ノニオン性	13~14	1.0	2.0	0.4	0.2	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
アセチングリコール系 界面活性剤2	ノニオン系	15~16	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ポリオキシエチレン ラウリルエーテル1	ノニオン系	6.3	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ポリオキシエチレン ラウリルエーテル2	ノニオン系	8.3	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ポリオキシエチレン ラウリルエーテル3	ノニオン系	9.7	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
ポリオキシエチレン ラウリルエーテル4	ノニオン系	12.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-
ポリオキシエチレン ラウリルエーテル5	ノニオン系	13.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-
ポリオキシエチレン ラウリルエーテル6	ノニオン系	15.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
ポリオキシエチレン ラウリルエーテル7	ノニオン系	18.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-
シリコン系 界面活性剤	ノニオン系	8.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-
アルキルベンゼン スルホン酸	アニオン系	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-	-
ラウリルトリメチル アンモニウムクロリド	カチオン系	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0	-
脂肪酸アミドプロピル ジメチルアミノキシド	ベタイン系	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0
※			99.0	98.0	99.6	99.8	99.9	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0
表面張力 (mN/m) [25℃]			29.8	28.6	35.8	39.6	44.6	38.9	22.9	25.5	26.5	28.0	32.3	36.8	50.5	21.1	39.1	38.9	38.3

[0168] [画像記録物の作製]

実施例1～実施例29、比較例1～2では、紙基材として、片面コート紙（製品名「UFコート」、王子マテリア社製）を用いた。各実施例で用いた紙基材の坪量は、表3に記載のとおりである。紙基材において、コート層が配置されている側の面を「A面」、コート層が配置されていない側の面を「B面」とした。A面側に配置されているコート層の乾燥塗工量は、約18g/m<sup>2</sup>であった。

比較例3では、紙基材として、両面コート紙（製品名「ボンアイボリー+」、王子マテリア社製、坪量：310g/m<sup>2</sup>）を用いた。両面に配置されているコート層の乾燥塗工量はいずれも、約18g/m<sup>2</sup>であった。

[0169] (1) 前処理液付与工程

紙基材のA面に、付与量が $1.5 \text{ g/m}^2$ となるように塗布バーを用いて前処理液1を付与した。塗工してから2秒後に、温度 $100^\circ\text{C}$ 、風速 $15 \text{ m/s}$ の温風を $10 \text{ cm}$ の高さから塗工面に5秒間当てて、乾燥させた。なお、実施例29では、前処理液付与工程を行わなかった。

[0170] (2) インク付与工程

前処理液を乾燥してから3秒後に、紙基材の前処理液1が塗工された面(A面)上に、ブラックインクK1、シアンインクC1、マゼンタインクM1、イエローインクY1を、この順に、下記の条件でシングルパス方式にて吐出し、画像を記録した。

[0171] <条件>

インクジェットヘッド: 1,  $200 \text{ dpi}$  ( $\text{dot per inch}$ ) /  $20 \text{ inch}$ 幅のピエゾフルラインヘッドが4色分配置されたヘッド

打滴量: 1ピクセル当たり各色 $1.5 \text{ pL}$  (ピコリットル)

駆動周波数:  $60 \text{ kHz}$  (基材搬送速度:  $1,270 \text{ mm/s}$ )

[0172] (3) 赤外線照射工程

A面上にインクが付与されてから2秒後に、極大波長が $830 \text{ nm}$ である近赤外線ランプを用い、A面に対して、 $250 \text{ kJ/m}^2$ の照射エネルギーで近赤外線を照射した。

なお、実施例24では、近赤外線ランプの代わりに、極大波長が $2,400 \text{ nm}$ である赤外線ランプを用いた。

[0173] (4) 後処理液付与工程

近赤外線又は赤外線を照射してから3秒後に、紙基材のB面に、付与量が表3に記載の量となるように、フレキソ印刷法にて、表3に記載の後処理液を付与し、画像記録物を得た。なお、比較例1では、後処理液付与工程を行わなかった。

[0174] [評価及び測定]

得られた画像記録物を用いて、耐擦過性、耐折性、及び強度の評価を行う

た。評価方法は、以下のとおりである。評価結果を表3に示す。

[0175] <耐擦過性>

学振形摩擦試験機（安田精機製作所製）を用いて、擦過試験を行った。

試験片台に、後処理液の付与が終了してから30秒後の画像記録物を固定した。

摩擦子に、未使用の紙基材（製品名：UFコート、米坪：310g/m<sup>2</sup>、王子マテリア社製）を、未使用の紙基材のコート層が、画像記録物の画像が記録されている面と対向するように、固定した。

摩擦子を、試験片の上に置き、摩擦子の上から、240g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけて、10回擦った。擦られた部分の画像を目視で観察し、擦られた部分の画像における傷及び剥がれの状態に基づいて、耐擦過性を評価した。評価基準は、以下のとおりである。3以上は、実用上問題ないレベルである。

[0176] 5：擦られた部分の画像には、全く傷が認められなかった。

4：擦られた部分の画像に、傷が僅かに認められた。

3：擦られた部分の画像が僅かに剥がれ、極細い傷が認められた。

2：擦られた部分の画像が剥がれ、傷が目立っていた。

1：擦られた部分の画像が剥がれ、紙基材の一部が露出していた。

[0177] <耐折性>

後処理液の付与が終了してから30秒後に、画像が記録されている面が外側となるように、画像記録物を180°折り曲げた。画像記録物を元の状態に戻した後、折り曲げられた部分を目視で観察し、割れの状態に基づいて、耐折性を評価した。評価基準は、以下のとおりである。3以上は、実用上問題ないレベルである。

5：折り曲げられた部分には、割れが認められなかった。

4：折り曲げられた部分に、割れが僅かに認められた。

3：折り曲げられた部分に、割れが少し認められた。

2：折り曲げられた部分において、割れが目立っていた。

1：折り曲げられた部分が、完全に割れていた。

## [0178] &lt;強度&gt;

後処理液の付与が終了してから10分後に、テンシロン万能材料試験機（製品名「FTF-1250」、オリエンテック社製）を用いて、22℃、相対湿度60%の環境下で、画像記録物の破断強度を測定した。

また、画像記録前の紙基材の破断強度を、同様の方法で、測定した。

下記式に基づいて、強度を算出した。

$$\text{強度 (\%)} = (\text{画像記録物の破断強度} / \text{紙基材の破断強度}) \times 100$$

なお、強度が50%未満であると、装置内で、画像記録物が破れる等の問題が生じる場合がある。

[0179] 表3中、紙基材について、種類及び坪量を記載した。前処理液付与工程について、実施した場合には「Y」、実施しなかった場合には「N」と記載した。赤外線照射工程について、照射光の種類を記載した。後処理液付与工程について、後処理液の種類、付与量、及び表面張力、並びに、後処理液に含まれる界面活性剤の分類、HLB値、及び含有量を記載した。なお、比較例1では、後処理液付与工程を行わなかったため、後処理液付与工程の欄に「-」を記載した。比較例2では、後処理液付与工程で、後処理液として水を用いたため、後処理液に含まれる界面活性剤に関する欄に「-」を記載した。

[0180]

[表3]

	紙基材		前処理液付与工程	赤外線照射工程	後処理液付与工程						評価		
	種類	坪量 (g/m <sup>2</sup> )			Y or N	照射光	後処理液			界面活性剤			
			種類	付与量 (g/m <sup>2</sup> )			表面張力 (mN/m)	分類	HLB値	含有量 (質量%)	耐感応性	耐折性	強度 (%)
実施例1	片面コート紙	310	Y	近赤外線	PT-1	30	29.8	たわ系	13~14	1.0	5	5	95.5
実施例2	片面コート紙	310	Y	近赤外線	PT-2	30	28.6	たわ系	13~14	2.0	5	5	93.2
実施例3	片面コート紙	310	Y	近赤外線	PT-3	30	34.6	たわ系	13~14	0.3	5	4	96.4
実施例4	片面コート紙	310	Y	近赤外線	PT-4	30	39.6	たわ系	13~14	0.2	5	4	96.8
実施例5	片面コート紙	310	Y	近赤外線	PT-5	30	44.6	たわ系	13~14	0.1	5	3	96.8
実施例6	片面コート紙	310	Y	近赤外線	PT-6	30	38.9	たわ系	15~16	1.0	5	4	96.4
実施例7	片面コート紙	310	Y	近赤外線	PT-7	30	22.9	たわ系	6.3	1.0	5	4	95.5
実施例8	片面コート紙	310	Y	近赤外線	PT-8	30	25.6	たわ系	8.1	1.0	5	5	95.0
実施例9	片面コート紙	310	Y	近赤外線	PT-9	30	26.5	たわ系	9.7	1.0	5	5	95.5
実施例10	片面コート紙	310	Y	近赤外線	PT-10	30	28.0	たわ系	12.1	1.0	5	5	94.5
実施例11	片面コート紙	310	Y	近赤外線	PT-11	30	32.3	たわ系	13.6	1.0	5	5	95.9
実施例12	片面コート紙	310	Y	近赤外線	PT-12	30	36.8	たわ系	15.3	1.0	5	4	96.4
実施例13	片面コート紙	310	Y	近赤外線	PT-13	30	50.5	たわ系	18.4	1.0	5	3	97.3
実施例14	片面コート紙	310	Y	近赤外線	PT-14	30	21.1	たわ系	8.6	1.0	5	3	97.7
実施例15	片面コート紙	310	Y	近赤外線	PT-1	5	29.8	たわ系	13~14	1.0	5	3	97.7
実施例16	片面コート紙	310	Y	近赤外線	PT-1	10	29.8	たわ系	13~14	1.0	5	4	97.3
実施例17	片面コート紙	310	Y	近赤外線	PT-1	15	29.8	たわ系	13~14	1.0	5	5	96.4
実施例18	片面コート紙	310	Y	近赤外線	PT-1	45	29.8	たわ系	13~14	1.0	5	5	86.4
実施例19	片面コート紙	310	Y	近赤外線	PT-1	55	29.8	たわ系	13~14	1.0	5	5	79.1
実施例20	片面コート紙	310	Y	近赤外線	PT-1	65	29.8	たわ系	13~14	1.0	5	5	67.3
実施例21	片面コート紙	310	Y	近赤外線	PT-15	30	39.1	たわ系	-	1.0	5	4	97.3
実施例22	片面コート紙	310	Y	近赤外線	PT-16	30	38.9	おむ系	-	1.0	5	4	97.3
実施例23	片面コート紙	310	Y	近赤外線	PT-17	30	38.3	おむ系	-	1.0	5	3	95.5
実施例24	片面コート紙	310	Y	赤外線	PT-1	30	29.8	たわ系	13~14	1.0	3	5	99.1
実施例25	片面コート紙	230	Y	近赤外線	PT-1	30	29.8	たわ系	13~14	1.0	5	5	84.6
実施例26	片面コート紙	270	Y	近赤外線	PT-1	30	29.8	たわ系	13~14	1.0	5	5	85.6
実施例27	片面コート紙	400	Y	近赤外線	PT-1	30	29.8	たわ系	13~14	1.0	5	5	96.8
実施例28	片面コート紙	450	Y	近赤外線	PT-1	30	29.8	たわ系	13~14	1.0	4	5	99.0
実施例29	片面コート紙	310	N	近赤外線	PT-1	30	29.8	たわ系	13~14	1.0	4	5	100
比較例1	片面コート紙	310	Y	近赤外線	-	-	-	-	-	-	5	1	100
比較例2	片面コート紙	310	Y	近赤外線	水	30	69.2	-	-	-	5	1	98.6
比較例3	片面コート紙	310	Y	近赤外線	PT-1	30	29.8	たわ系	13~14	1.0	5	1	97.9

[0181] 表3に示すように、実施例1～実施例29では、紙基材のA面上に、インクジェット記録方式にて、着色剤及び水を含むインクを付与する工程と、インクが付与されたA面に対して、800nm～3,000nmの範囲に極大波長を有する赤外線を照射する工程と、紙基材のB面上に、水及び界面活性剤を含む後処理液を付与する工程と、をこの順に含み、紙基材は、パルプ層と、パルプ層の少なくとも一方の面上に配置されたコート層と、を含み、コート層は、炭酸カルシウム及びカオリンからなる群より選択される少なくとも1種の白色顔料と、バインダーと、を含み、A面側にコート層が配置され、A面側に配置されているコート層の乾燥塗工量が、15g/m<sup>2</sup>～50g/m<sup>2</sup>であり、B面側にはコート層が配置されないため、画像記録物を折り曲げた際に割れの発生を抑制することができた。

[0182] 一方、比較例1では、後処理液付与工程を行わなかったため、画像記録物

を折り曲げた際に割れが生じることが分かった。

[0183] 比較例 2 では、後処理液として水を用いたため、画像記録物を折り曲げた際に割れが生じることが分かった。

[0184] 比較例 3 では、紙基材として、コート層の乾燥塗工量が  $10 \text{ g/m}^2$  超の両面コート紙を用いたため、画像記録物を折り曲げた際に割れが生じることが分かった。

[0185] 実施例 1 では、赤外線照射工程において、近赤外線を照射したため、実施例 2 4 と比較して、画像の耐擦過性に優れることが分かった。

[0186] 実施例 1 では、後処理液の表面張力が  $22.5 \text{ mN/m}$  以上であるため、実施例 1 4 と比較して、画像記録物を折り曲げた際の割れの発生を抑制する効果が高いことが分かった。

実施例 1 では、後処理液の表面張力が  $40.0 \text{ mN/m}$  以下であるため、実施例 5 と比較して、画像記録物を折り曲げた際の割れの発生を抑制する効果が高いことが分かった。

[0187] 実施例 1 では、後処理液の単位面積当たりの付与量を  $10 \text{ g/m}^2$  以上としたため、実施例 1 5 と比較して、画像記録物を折り曲げた際の割れの発生を抑制する効果が高いことが分かった。

実施例 1 では、後処理液の単位面積当たりの付与量を  $55 \text{ g/m}^2$  以下としたため、実施例 2 0 と比較して、画像記録物の強度に優れることが分かった。

[0188] 実施例 1 では、界面活性剤がノニオン系界面活性剤を含むため、実施例 2 1 ~ 実施例 2 3 と比較して、画像記録物を折り曲げた際の割れの発生を抑制する効果が高いことが分かった。

[0189] 実施例 8 ~ 実施例 1 1 では、界面活性剤の HLB 値が  $8.0$  以上であるため、実施例 7 と比較して、画像記録物を折り曲げた際の割れの発生を抑制する効果が高いことが分かった。

実施例 8 ~ 実施例 1 1 では、界面活性剤の HLB 値が  $14.0$  以上である

ため、実施例 1 2 と比較して、画像記録物を折り曲げた際の割れの発生を抑制する効果が高いことが分かった。

[0190] 実施例 1 では、前処理液付与工程を行ったため、実施例 2 9 と比較して、画像の耐擦過性に優れることが分かった。

[0191] [前処理液 2 の調製]

以下に示す各成分を混合し、1 μm フィルターを用いてろ過することにより、pH 7. 1 の前処理液 2 を得た。

- ・ギ酸カルシウム … 4. 9 0 質量%
- ・乳酸カルシウム五水和物 … 3. 8 0 質量%
- ・オルフィン E 1 0 1 0 … 0. 2 0 質量%
- ・BYK-0 2 4 … 0. 0 1 質量%
- ・イオン交換水 … 9 1. 0 9 質量%

[0192] [前処理液 3 の調製]

以下に示す各成分を混合し、1 μm フィルターを用いてろ過することにより、pH 7. 4 の前処理液 3 を得た。

- ・ギ酸カルシウム … 1 0. 1 0 質量%
- ・乳酸カルシウム五水和物 … 8. 1 0 質量%
- ・オルフィン E 1 0 1 0 … 0. 2 0 質量%
- ・BYK-0 2 4 … 0. 0 1 質量%
- ・イオン交換水 … 8 1. 5 9 質量%

[0193] <実施例 3 0、実施例 3 1>

前処理液 1 を、前処理液 2 及び前処理液 3 にそれぞれ変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で、画像記録物を得た。実施例 1 と同様の方法で、評価を行った。評価結果を表 4 に示す。

[0194] [表4]

	紙基材		前処理液付与工程	赤外線照射工程	後処理液付与工程					評価			
	種類	密度 (g/m <sup>2</sup> )			種類	照射光	後処理液			界面活性剤		耐擦過性	耐折性
			種類	付与量 (g/m <sup>2</sup> )			界面張力 (mN/m)	分類	HLB値	含有量 (質量%)			
実施例 30	片面コート紙	310	前処理液2	近赤外線	PT-1	30	29.8	たわ系	13~14	1.0	5	5	95.3
実施例 31	片面コート紙	310	前処理液3	近赤外線	PT-1	30	29.8	たわ系	13~14	1.0	4	5	94.9

[0195] 実施例30及び実施例31においても、実施例1と同様に、画像記録物を折り曲げた際に割れの発生を抑制することができた。

[0196] なお、2022年3月24日出願された日本国特許出願2022-048836号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。また、本明細書に記載された全ての文献、特許出願および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 紙基材の一方の面であるA面上に、インクジェット記録方式にて、着色剤及び水を含むインクを付与する工程と、  
前記インクが付与されたA面に対して、800nm～3,000nmの範囲に極大波長を有する赤外線を照射する工程と、  
前記紙基材の他方の面であるB面上に、水及び界面活性剤を含む後処理液を付与する工程と、をこの順に含み、  
前記紙基材は、パルプ層と、前記パルプ層の少なくとも一方の面上に配置されたコート層と、を含み、  
前記コート層は、炭酸カルシウム及びカオリンからなる群より選択される少なくとも1種の白色顔料と、バインダーと、を含み、  
前記A面側に前記コート層が配置され、前記A面側に配置されている前記コート層の乾燥塗工量が、 $15\text{ g/m}^2 \sim 50\text{ g/m}^2$ であり、  
前記B面側には前記コート層が配置されないか、又は、配置される場合には、前記B面側に配置されている前記コート層の乾燥塗工量が、 $10\text{ g/m}^2$ 以下である、インクジェット記録方法。
- [請求項2] 前記赤外線は、800nm～1,400nmの範囲に極大波長を有する近赤外線である、請求項1に記載のインクジェット記録方法。
- [請求項3] 前記後処理液は、表面張力が $22.5\text{ mN/m} \sim 40.0\text{ mN/m}$ である、請求項1又は請求項2に記載のインクジェット記録方法。
- [請求項4] 前記後処理液を付与する工程では、前記後処理液を、単位面積当たりの付与量を $10\text{ g/m}^2 \sim 55\text{ g/m}^2$ の範囲として付与する、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。
- [請求項5] 前記界面活性剤は、ノニオン系界面活性剤を含む、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。
- [請求項6] 前記界面活性剤は、HLB値が $8.0 \sim 14.0$ である、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

[請求項7] 前記紙基材は、坪量が $180\text{ g/m}^2 \sim 600\text{ g/m}^2$ である、請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

[請求項8] 前記インクを付与する工程の前に、前記A面上に、前処理液を付与する工程を含み、  
前記インクを付与する工程では、前記前処理液が付与されたA面上に、前記インクを付与する、請求項1～請求項7のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

[請求項9] 前記前処理液は、有機酸を含む、請求項8に記載のインクジェット記録方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2023/000102**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>B41M 5/00</i> (2006.01); <i>B41M 5/52</i> (2006.01); <i>B41J 2/01</i> (2006.01); FI: B41M5/00 100; B41M5/00 134; B41M5/52 110; B41M5/00 132; B41J2/01 127; B41J2/01 123; B41J2/01 501		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B41M5/00-B41M5/52; B41J2/01		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2016-141733 A (FUJI XEROX CO LTD) 08 August 2016 (2016-08-08) paragraphs [0028]-[0129]	1-9
Y	JP 2016-190900 A (FUJIFILM CORP) 10 November 2016 (2016-11-10) paragraphs [0030], [0124], [0142]-[0147], [0157]-[0158]	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 application or patent 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 <b>02 March 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>14 March 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/000102**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2016-141733 A	08 August 2016	US 2016/0222240 A1 paragraphs [0057]-[0255]	
JP 2016-190900 A	10 November 2016	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B41M 5/00(2006.01)i; B41M 5/52(2006.01)i; B41J 2/01(2006.01)i</p> <p>FI: B41M5/00 100; B41M5/00 134; B41M5/52 110; B41M5/00 132; B41J2/01 127; B41J2/01 123; B41J2/01 501</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B41M5/00-B41M5/52; B41J2/01</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年	
日本国実用新案公報	1922 - 1996年										
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年										
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年										
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年										
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2016-141733 A (富士ゼロックス株式会社) 08.08.2016 (2016 - 08 - 08) [0028]-[0129]</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2016-190900 A (富士フイルム株式会社) 10.11.2016 (2016 - 11 - 10) [0030], [0124], [0142]-[0147], [0157]-[0158]</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			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 請求項の番号	Y	JP 2016-141733 A (富士ゼロックス株式会社) 08.08.2016 (2016 - 08 - 08) [0028]-[0129]	1-9	Y	JP 2016-190900 A (富士フイルム株式会社) 10.11.2016 (2016 - 11 - 10) [0030], [0124], [0142]-[0147], [0157]-[0158]	1-9
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 請求項の番号									
Y	JP 2016-141733 A (富士ゼロックス株式会社) 08.08.2016 (2016 - 08 - 08) [0028]-[0129]	1-9									
Y	JP 2016-190900 A (富士フイルム株式会社) 10.11.2016 (2016 - 11 - 10) [0030], [0124], [0142]-[0147], [0157]-[0158]	1-9									
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>											
<p>国際調査を完了した日</p> <p>02.03.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>14.03.2023</p>										
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)</p> <p>〒100-8915</p> <p>日本国</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>中山 千尋 2C 7859</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3219</p>										

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/000102

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-141733 A	08.08.2016	US 2016/0222240 A1 [0057]-[0255]	
JP 2016-190900 A	10.11.2016	(ファミリーなし)	