

(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
2019年7月4日(04.07.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/130704 A1

- (51) 国際特許分類:
B41M 5/00 (2006.01) *C09D 11/322* (2014.01)
B41J 2/01 (2006.01) *C09D 11/54* (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/036516
- (22) 国際出願日: 2018年9月28日(28.09.2018)
- (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 2017-248112 2017年12月25日(25.12.2017) JP
- (71) 出願人: 東洋インキ S C ホールディングス株式会社 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目2番1号 Tokyo (JP). 東洋インキ株式会社 (TOYO INK CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 杉原 真広 (SUGIHARA Masahiro); 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目2番1号 東洋インキ株式会社内 Tokyo (JP). 佐々木 佑樹 (SASAKI Yuki); 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目2番1号 東洋インキ株式会社内 Tokyo (JP). 手塚 俊博 (TETSUKA Toshihiro); 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目2番1号 東洋インキ株式会社内 Tokyo (JP). 小池 隆明 (KOIKE Takaaki); 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目2番1号 東洋インキ S C ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 今里 安紀子 (IMAZATO Akiko); 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目2番1号 東洋インキ S C ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 菊田 直也 (KIKUTA Naoya); 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目2番1号 東洋インキ S C ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 田邊 朋恵 (TANABE Tomoe); 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目2番1号 東洋インキ S C ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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).
- 規則4.17に規定する申立て:
一 先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て(規則4.17(iii))

(54) Title: PRE-TREATMENT LIQUID AND INK SET

(54) 発明の名称: 前処理液及びインキセット

(57) Abstract: This pre-treatment liquid can be used together with an aqueous inkjet ink containing a pigment and water, and contains resin fine particles (A), a surfactant (B), a coagulant (C) and water. The surfactant (B) contains a polyoxyalkylene alkyl ether (b-1). The coagulant (C) contains a polyvalent metal salt and/or a cationic polymer compound which has a moisture absorption rate of 75 mass% or less at a temperature of 40°C and a relative humidity of 80%.

(57) 要約: 顔料と、水とを含む水性インクジェットインキとともに用いられる前処理液であって、樹脂微粒子(A)と、界面活性剤(B)と、凝集剤(C)と、水とを含み、上記界面活性剤(B)が、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル(b-1)を含み、上記凝集剤(C)の、温度40°C、相対湿度80%における水分吸湿率が、75質量%以下である多価金属塩及び/またはカチオン性高分子化合物を含む、前処理液。

WO 2019/130704 A1

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：前処理液及びインキセット

技術分野

[0001] 本発明は、前処理液、及び該前処理液を含むインキセットに関する。

背景技術

[0002] デジタル印刷は、オフセット印刷、グラビア印刷などの従来の有版印刷とは違い、製版フィルムや刷版を必要としない。そのため、デジタル印刷によって、コスト削減、及び小ロット多品種の印刷への対応が実現可能である。

[0003] デジタル印刷の一種であるインクジェット印刷方式では、非常に微細なノズルからインキ液滴を印刷基材に直接吐出して付着させることによって文字又は画像を得る。インクジェット印刷方式には、使用する装置の騒音が小さい、操作性がよい、カラー化が容易であるなどの利点があり、オフィス及び家庭において、出力機として広く用いられている。また産業用途においても、インクジェット技術の向上により、デジタル印刷出力機として利用され始めている。

[0004] 従来、産業用途のインクジェット印刷方式で用いられるインキは、溶剤インクジェットインキ、及びUVインクジェットインキである。しかし、近年、環境面への対応といった点から、水性インクジェットインキの需要が高まっている。

[0005] インクジェット印刷方式で用いる（以下、単に「インクジェット用」ともいう）水性インキは、従来、普通紙、又は専用紙（例えば、写真光沢紙）を対象としている。すなわち、インキ中の液体成分は、水を主成分とし、さらに、基材に対する濡れ性及び乾燥性を制御するために添加される、グリセリン及びグリコールなどの水溶性有機溶剤も含んでいる。これらの液体成分を含むインクジェット用水性インキ（以下、「水性インクジェットインキ」、「水性インキ」、又は単に「インキ」ともいう）を用いて、文字又は画像のパターンを基材上に印刷すると、液体成分が基材中に浸透して乾燥し、基材

上にインキ成分が定着する。

[0006] 一方、インクジェット用の基材には、上記普通紙及び専用紙、並びに上質紙及び再生紙のような浸透性の高い基材だけでなく、コート紙、アート紙、及び微塗工紙のような低浸透性の基材、及びフィルム基材のような非浸透性の基材も存在する。これまで、浸透性の高い基材、及び低浸透性の基材に対しては、上記のように水性インクジェットインキを用いて実用可能な画像品質が実現できている。これに対し、フィルム基材のような非浸透性基材に対しては、着弾した後のインキ液滴が、基材中に全く浸透しない。そのため、インキ中の液体成分が基材中に浸透することによる乾燥が起きず、液滴同士で滲みが発生し、画像品質が低下していた。

[0007] また、非浸透性基材では、インキが全く浸透しないために十分な密着性を得ることが難しい。上記非浸透性基材に対する密着性が不足すると、印刷層（インキ膜）が擦れなどによって剥がれ、目的の画像品質が得られない、更には、印刷物が重ねて保管される際、基材裏面にインキ膜が取られる現象（ブロッキング現象）などの不具合が発生する。

[0008] 画像品質の低下に対する方策として、非浸透性基材に対して、前処理液を用いた処理が知られている。一般に、水性インクジェットインキ用の前処理液として、水性インクジェットインキ中の液体成分を吸収し乾燥性を向上させる層（インキ受容層）を形成するもの（特許文献1、及び2参照）と、固体成分の凝集やインキの増粘を意図的に引き起こすことによって水性インクジェットインキ液滴間の滲みや色ムラを防止し画像品質を向上させる層（インキ凝集層）を形成するもの（特許文献3、及び4参照）との2種類が知られている。

[0009] しかしながら、インキ受容層の場合、例えば、一度に大量のインキを受容する際には、インキ受容層の膨潤に起因する画像のワレ、受容可能量超過による滲み及び色ムラ、並びに受容層へのインキ成分の吸収による濃度低下が発生する可能性がある。

また、インキ受容層を形成する場合は、後述するインキ凝集層の場合より

も、前処理液の塗工膜厚を厚くする必要がある。塗工量が多くなると、前処理液自身の乾燥性が低下し、乾燥性不良などの不具合が生じることが懸念される。上記の通り、フィルム基材のような非浸透性基材に対して前処理液を使用する場合、前処理液が全く浸透しないことから、上記不具合が起こりやすいと考えられる。

[0010] 一方、インキ凝集層を形成する前処理液の例として、特許文献3は、多価金属塩、(カチオン化)ヒドロキシエチルセルロースを含有し、表面張力を規定した前処理液を記載している。また、上記前処理液を使用することで、画像濃度が高く、ブリードがなく、耐擦性に優れた高品位の印刷物が得られることを記載している。しかしながら、上記文献において、前処理液が実際に使用されているのは、低浸透性基材であるコート紙に対してのみであり、フィルムのような非浸透性の基材に対する使用は記載されていない。本発明者らが、基材としてポリオレフィンフィルム及びナイロンフィルムを用いて評価した結果、これらフィルムに対する密着性は不十分であった。

[0011] また、前処理液は、非浸透性基材に対する密着性を確保するためにも使用される。例えば、特許文献4は、特定構造を有する環状エステル化合物と、熱可塑性樹脂とを含む前処理液(印刷下地液)について記載している。また、プラスチックフィルムに対する高い密着性を有する上記前処理液を使用することによって、耐擦性、耐傷性、及び耐水性に優れた印刷物が得られることを記載している。しかしながら、上記前処理液は、環状エステル化合物によって基材を溶解及び湿潤させることで密着性を発現させている。そのため、上記溶剤に対して堅牢性の高い、ポリオレフィンフィルム及びナイロンフィルムのようなフィルムに対する密着性は不十分である。

[0012] また、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、及びポリエステル樹脂のようなバインダー樹脂を使用することによって、密着機能を付与した前処理液も知られている。しかしながら、本発明者らが検討したところ、密着性と画像品質との両立を図るべく、上記バインダー樹脂と後述する凝集剤とを併用した前処理液は、保存安定性が著しく悪化し、加えて、上記の成分を単独

で使用した時に比べて、密着性及び画像品質も劣ってしまうことが判明した。

[0013] 上記課題の解決のため、例えば、バインダー樹脂を含む液体組成物と凝集剤を含む液体組成物とを別個に準備し、両者を混合した直後に基材に付与するという印刷方法も考えられる。しかし、上記印刷方法は、長時間の印刷ができず、作業性も非常に悪いため、実用には適さない可能性が高い。

[0014] 以上のように、フィルム基材などの非浸透性基材に対する密着性、耐ブロッキング性、及び乾燥性に優れ、かつ、混色滲み及び色ムラがなく画像品質に優れた印刷物を得ることができ、更には長期にわたって保存安定性が優れる前処理液は、これまで存在しない状況であった。

先行技術文献

特許文献

- [0015] 特許文献1：特開2000-238422号公報
特許文献2：特開2000-335084号公報
特許文献3：特開2005-074655号公報
特許文献4：特開2006-281568号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0016] 上記の状況に鑑み、本発明の実施形態はフィルム基材などの非浸透性基材に対する密着性、耐ブロッキング性、及び乾燥性に優れ、かつ、混色滲み及び色ムラがなく画像品質に優れた印刷物を得ることができ、更には長期にわたって保存安定性が優れる前処理液を提供する。また、上記特性を好適に発現できる、前記前処理液と水性インクジェットインキとを含むインキセットを提供する。

課題を解決するための手段

[0017] すなわち、本発明は、以下に記載の実施形態に関する。しかし、本発明は、以下に限定されるものではない。

一実施形態は、顔料と、水とを含む水性インクジェットインキとともに用いられる前処理液であって、

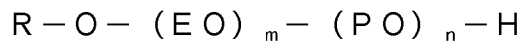
上記前処理液が、樹脂微粒子（A）と、界面活性剤（B）と、凝集剤（C）と、水とを含み、

上記界面活性剤（B）が、下記一般式（1）で表されるポリオキシアルキレンアルキルエーテル（b-1）を含み、

上記凝集剤（C）が、多価金属塩及び／またはカチオン性高分子化合物を含み、

上記凝集剤（C）は、相対湿度80%における水分吸湿率が、75質量%以下である、前処理液に関する。

一般式（1）



上記一般式（1）において、Rは、炭素数8～22であるアルキル基、炭素数8～22であるアルケニル基、炭素数8～22であるアルキルカルボニル基、または、炭素数8～22であるアルケニルカルボニル基を表す。

EOはエチレンオキサイド基を、POはプロピレンオキサイド基を表す。

mはEOの平均付加モル数を示し、8～100の数であり、

nはPOの平均付加モル数を示し、0～99の数であり、 $m > n$ である。

nが0でない場合、 $(EO)_m$ と $(PO)_n$ の付加順序は問わず、付加はブロックでもランダムでもよい。

[0018] 一実施形態は、上記ポリオキシアルキレンアルキルエーテル（b-1）の配合量が、上記樹脂微粒子（A）の配合量に対して、5～50質量%である、前処理液に関する。

[0019] 一実施形態は、上記凝集剤（C）が、2価金属塩を含む、前処理液に関する。

[0020] 一実施形態は、上記樹脂微粒子（A）が、ポリウレタン樹脂、ポリウレタンポリウレア樹脂、（メタ）アクリル樹脂、アクリル変性ポリウレタン樹脂、及びポリオレフィン樹脂からなる群より選択される2種以上の樹脂微粒子

を含む、前処理液に関する。

[0021] 一実施形態は、熱可塑性樹脂基材に対して用いられる前処理液に関する。

[0022] 他の実施形態は、上記実施形態の前処理液と、顔料、水溶性有機溶剤、及び水を含む水性インクジェットインキとを含む、インキセットに関する。

[0023] また、他の実施形態は、非浸透性基材上に、上記実施形態の前処理液からなる層を有する、前処理液を付与した基材に関する。

[0024] さらに、他の実施形態は、上記前処理液を付与した基材に、上記水性インクジェットインキを印刷した印刷物に関する。

本願の開示は、2017年12月25日に出願された特願2017-248112号に記載の主題と関連しており、その全ての開示内容は引用によりここに援用される。

発明の効果

[0025] 本発明によれば、フィルム基材などの非浸透性基材に対する密着性、耐ブロッキング性、及び乾燥性に優れ、かつ、混色滲み及び色ムラがなく画像品質に優れた印刷物を得ることができ、更には長期にわたって保存安定性が優れる前処理液を提供することができる。また、上記特性を好適に発現できる、前処理液と水性インクジェットインキとを含むインキセットを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明の実施形態（以下、単に「本実施形態」ともいう）について、より具体的に説明する。但し、本発明は、以下の記載に限定されず、様々な実施形態を含むことができる。

[0027] 1. 前処理液

一実施形態は、前処理液に関する。上述のように、非浸透性基材に対する密着性を付与するために、従来から、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、及びポリエステル樹脂といったバインダー樹脂と、凝集剤とを含む前処理液が使用されている。しかし、このような前処理液は、保存安定性が著しく悪いだけでなく、水性インクジェットインキとの併用において、印刷物

の密着性、及び画像品質も劣るものとなる。その原因を究明するべく、本発明者らが研究を重ねた結果、上記の品質悪化が、バインダー樹脂中に存在するアニオン性基と、凝集剤中のカチオン成分との相互作用によることを突き止めた。

[0028] バインダー樹脂は、アニオン性基と、非浸透性基材上に存在する官能基との水素結合や分子間相互作用によって、非浸透性基材に対する密着性を確保している。一方、印刷物の画像品質を向上させるために、従来から前処理液に使用されている、多価金属塩及びカチオン性高分子化合物といった凝集剤は、前処理液中でイオン状態にある。そして、前処理液中のカチオン成分が、水性インクジェットインキ中の固体成分に作用することで、インキ液滴の増粘及び上記固体成分の凝集を起こし、非浸透性基材上での混色滲み及び色ムラを抑制して、画像品質を向上させる。

[0029] バインダー樹脂と凝集剤とを併用した場合、上記バインダー樹脂中のアニオン性基が、上記凝集剤のカチオン成分と相互作用を起こし、不溶性の塩を形成すると考えられる。その結果、前処理液の保存安定性が得られないだけでなく、バインダー樹脂と非浸透性基材との水素結合形成が阻害されることで密着性が劣化すると考えられる。更には、水性インクジェットインキに作用するカチオン成分が失われることで画像品質もまた劣化すると考えられる。

[0030] これに対し、前処理液について本発明者らが鋭意検討を続けた結果、バインダー樹脂として樹脂微粒子（A）を使用し、凝集剤（C）の水分吸湿率を規定するとともに、一般式（1）で表されるポリオキシアルキレンアルキルエーテル（b-1）を併用することにより、非浸透性基材に対する密着性、耐ブロッキング性、及び乾燥性に優れ、かつ、混色滲み及び色ムラがなく画像品質に優れた印刷物を得ることができると、更には長期にわたって保存安定性が優れる前処理液となることを見出した。上記構成の前処理液によって、上記課題を好適に解決できるメカニズムの詳細は不明であるものの、本発明者らは以下のように推測している。

[0031] まず、本実施形態の前処理液で使用するバインダー樹脂は、樹脂微粒子の形態を有している。一般に、バインダー樹脂の形態には、水溶性樹脂と樹脂（微）粒子との2種類が存在し、前処理液や印刷物に要求される特性に応じて、適宜使い分けられる。本実施形態の前処理液では、バインダー樹脂として樹脂微粒子を使用する。樹脂微粒子は、後述するポリオキシアルキレンアルキルエーテル（b-1）がより強く吸着する。また、樹脂微粒子は粒子性を有するため、印刷物の耐ブロッキング性が向上する。このようなことから、樹脂微粒子はバインダー樹脂として好適な材料である。また、樹脂微粒子は、水溶性樹脂を使用した場合と比べて、インキ中に、より多量の樹脂を配合できることから、耐擦性及び耐水性等、印刷物の耐性が高められる点でも好適な材料である。

[0032] また、本実施形態の前処理液に含まれる凝集剤（C）は、温度40℃、相対湿度80%における水分吸湿率が、75質量%以下である多価金属塩及び／またはカチオン性高分子化合物を含む。上述の通り、凝集剤（C）として機能する、多価金属塩やカチオン性高分子化合物は、前処理液中でイオンとして存在している。一般に、液体中でイオン化しやすい化合物ほど、解離定数（凝集剤（C）が多価金属塩である場合は、「イオン化定数」とも呼ばれる）が高い。そして、解離定数やイオン化定数が大きい化合物ほど、水への溶解度が高く、また水分吸湿率も高くなる傾向にある。

しかしながら、凝集剤（C）の水分吸湿率が高すぎる場合、空気中の水分を吸湿することで、密着性、耐ブロッキング性及び乾燥性が劣化する。また、前処理液を付与した非浸透性基材を長期間保管した際には、水分の吸湿によって画像品質もまた悪化する恐れがある。これに対し、本実施形態では、上述の通り、凝集剤（C）の水分吸湿率を特定することによって、上記品質の劣化を抑制している。また、前処理液中での過度なイオン化を抑制することによって、上記前処理液の保存安定性の向上にも寄与していると考えられる。

[0033] 更に、本実施形態の前処理液は、界面活性剤（B）として、一般式（1）

で示されるポリオキシアルキレンアルキルエーテル（b-1）を含む。このポリオキシアルキレンアルキルエーテル（b-1）が有する炭化水素基が、アニオン性基を有するバインダー樹脂に配向するとともに、アルキレンオキサイド基が、立体反発効果を発現することで、バインダー樹脂の化学的安定性が向上し、凝集剤のカチオン成分との相互作用、そして不溶性塩の形成を抑制すると考えられる。

特に、多価金属塩を凝集剤として用いる場合は、多価金属カチオンが、上記バインダー樹脂のシュテルン層に引き寄せられ、界面電荷の多くを中和してしまうと考えられるため、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル（b-1）の立体反発効果は、より効果的に働くと考えられる。

[0034] 以上のように、上記の構成を採用することによって、非浸透性基材に対する密着性、耐ブロッキング性、及び乾燥性に優れ、かつ、混色しみ及び色ムラがなく画像品質に優れた印刷物を得ることができ、更には長期にわたって保存安定性が優れる前処理液を得ることができる。

[0035] 続いて、以下に、本実施形態の前処理液を構成する各成分について、詳細に説明する。

[0036] <樹脂微粒子（A）>

本実施形態の前処理液は、バインダー樹脂として樹脂微粒子（A）を含む。本明細書における「樹脂微粒子」とは、後述する方法によって測定される粒子径が5～1000nmであるものを指す。なお、前記粒子径が1000nmより大きいものは、本明細書では「樹脂粒子」と呼び、樹脂微粒子と区別する。

[0037] 上記前処理液に使用できる樹脂微粒子（A）の種類は、特に限定されない。例えば、非浸透性基材に対する密着性の観点から、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリウレタンウレア樹脂、（メタ）アクリル樹脂、アクリル変性ポリウレタン樹脂、スチレンー（メタ）アクリル樹脂、スチレンー（無水）マレイン酸樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、及びポリカーボネート樹脂などが好ま

しい。

より好ましくは、ポリウレタン樹脂、ポリウレタンポリウレア樹脂、（メタ）アクリル樹脂、アクリル変性ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂が好ましく、ポリオレフィン樹脂であることが特に好ましい。

本明細書において、「（メタ）アクリル」は、アクリル及び／またはメタクリルを意味し、「（無水）マレイン酸」はマレイン酸及び／または無水マレイン酸を意味する。

[0038] 上記ポリオレフィン樹脂を構成するオレフィンとして、エチレン、プロピレン、及びブテンからなる群から選択される1種以上を好適に使用できる。上記オレフィンとして、少なくともプロピレンを含むことが特に好適である。

[0039] 上記ポリオレフィン樹脂として、無変性ポリオレフィン樹脂、ハロゲン化ポリオレフィン樹脂、変性ポリオレフィン樹脂、変性ハロゲン化ポリオレフィン樹脂等が例示できる。本実施形態の前処理液は、いずれの樹脂を使用してもよい。

中でも、脱ハロゲン化水素反応を起こすことがなく、長期にわたって安定に保存できる前処理液が得られる観点から、無変性ポリオレフィン樹脂、及び／または、変性ポリオレフィン樹脂を選択することが好ましい。密着性に優れた印刷物が得られる観点から、変性ポリオレフィン樹脂を選択することが特に好ましい。上記変性ポリオレフィン樹脂の変性として、酸変性、アクリル変性、ウレタン変性、エポキシ変性等が例示でき、いずれも好適に使用できる。

[0040] 上記前処理液は、上記に例示された樹脂微粒子（A）を1種のみ使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。一実施形態において、上記前処理液は、ポリウレタン樹脂、ポリウレタンポリウレア樹脂、（メタ）アクリル樹脂、アクリル変性ポリウレタン樹脂、及びポリオレフィン樹脂からなる群より選択される樹脂微粒子を2種以上含むことが好適である。特性や種類の異なる樹脂微粒子を組み合わせることで、印刷物の密着性、耐ブロッ

キング性、及び乾燥性と、前処理液の保存安定性とを好適に両立できる。中でも、上記特性の両立の観点から、樹脂微粒子（A）として、上記ポリオレフィン樹脂微粒子を2種類以上含むことが特に好適である。

[0041] 上記樹脂微粒子（A）は、公知の合成方法により合成したものをを用いてもよいし、市販品を用いてもよい。市販品から選択する場合、例えば、アデカボンタイターHUXシリーズ（ADEKA社製）；ユリアーノシリーズ（荒川化学工業社製）；パラゾールシリーズ（大原パラジウム化学社製）；ユーコートシリーズ、パーマリンシリーズ（以上、三洋化成工業社製）；スーパーフレックスシリーズ、スーパーフレックスEシリーズ（以上、第一工業製薬社製）；WBRシリーズ（大成ファインケミカル社製）；ハイドランシリーズ（DIC社製）；ハイテックシリーズ（東邦化学工業社製）；スーパークロンシリーズ、アウローレンシリーズ（日本製紙社製）；ニチゴーポリエスターシリーズ（日本合成化学社製）；AQUACERシリーズ、Hordamerシリーズ（以上、ビッケミー社製）；タケラックシリーズ（三井化学社製）；パスコールシリーズ（明成化学工業社製）；アローベースシリーズ（ユニチカ社製）等を好適に使用できる。

一実施形態において、上記樹脂微粒子（A）としてポリオレフィン樹脂を好適に使用することができる。使用可能な市販品として、ハイテックE-4A、E-1000、E-5403P、E-6400、E-6500、E-8237、E-9015、S-3121、S-3800、S-8512、S-9200、S-9242（以上、東邦化学工業社製）；スーパークロンE-415、E-480T、E-604、アウローレンAE-202、AE-301（以上、日本製紙社製）；AQUACER497、498、507、526、531、537、539、552、1547、Hordamer PE02、PE03、PE34、PE35（以上、ビッケミー社製）；アローベースSA-1200、SB-1200、SB-1230N、SD-1200、SE-1200（以上、ユニチカ社製）等が挙げられる。

[0042] 上記前処理液に含まれる樹脂微粒子（A）の量は、前処理液全量に対し、

固形分換算で1～40質量%であることが好ましく、1～30質量%であることがより好ましく、3～20質量%であることが特に好ましい。樹脂微粒子(A)の配合量を上記範囲内とすることで、前処理液の保存安定性が良好となり、また、非浸透性基材に対する密着性及び画像品質に優れた印刷物が得られる。

[0043] <樹脂微粒子(A)の融点>

樹脂微粒子(A)の融点は、0～130℃であることが好ましい。より好ましくは15～105℃であり、特に好ましくは30～90℃である。融点が0℃以上であれば、前処理液の保存安定性が良好となり、130℃以下であれば、非浸透性基材に対する優れた密着性を得ることができる。

上記融点は、示差操作熱量測定(DSC)を用いて測定される値であり、例えば、以下の手順によって測定できる。まず、樹脂を乾固したサンプル約2mgをアルミニウム製試料容器上で秤量した後、上記アルミニウム製試料容器を、DSC測定装置(例えば、島津製作所社製「DSC-60Plus」)内のホルダーにセットする。そして10℃/分の昇温条件にて測定を行い、得られたDSCチャートから読み取った吸熱ピークの温度を、本明細書における融点とする。なお、温度校正にはインジウムを使用する。

[0044] <樹脂微粒子(A)のガラス転移温度>

非浸透性基材に対する密着性に優れる印刷物が得られる観点から、樹脂微粒子(A)のガラス転移温度(Tg)は、-50～130℃であることが好ましく、0～130℃であることがより好ましい。更に、前処理液の保存安定性も向上できる観点から、上記ガラス転移温度は50～130℃であることが特に好ましい。なお、融点と同様に、上記ガラス転移温度も示差操作熱量測定(DSC)によって測定できる。具体的には、上記方法によって得られたDSCチャートから、低温側のベースラインと、上記ベースラインの変曲点における接線との交点を求め、上記交点の温度をガラス転移温度とする。

[0045] <樹脂微粒子(A)の粒子径>

一実施形態において、前処理液に用いる樹脂微粒子（A）の粒子径（D₅₀）は、30～500nmであることが好ましく、より好ましくは40～400nmであり、特に好ましくは50～300nmである。上記粒子径が30nm以上であれば、前処理液の保存安定性が良好となる。一方、上記粒子径が500nm以下であれば、非浸透性基材に対する密着性に優れた印刷物が得られる。なお、粒子径（D₅₀）は、粒度分布測定機（例えばマイクロトラック・ベル社製マイクロトラックUPAEX-150）を用い、動的光散乱法によって測定された、体積基準での累積50%径値（メジアン径）である。

[0046] <界面活性剤（B）>

本実施形態の前処理液に用いる界面活性剤（B）は、上記一般式（1）で表されるポリオキシアルキレンアルキルエーテル（b-1）を含む。

[0047] 一般式（1）中、Rで表される部分は疎水性基として機能する。Rの炭素数が8以上であれば、Rで表される部分が樹脂微粒子（A）表面に優位に配向すると考えられる。一方、Rの炭素数が22以下であれば、界面活性剤（B）の水に対する溶解性が高まり、上記樹脂微粒子（A）表面への配向が早まる。その結果、前処理液の保存安定性が向上する。なお、上記Rは分岐していてもよいし、直鎖状でもよい。上記樹脂微粒子（A）表面への配向の強さの観点から、上記Rは直鎖状であることが好ましい。

[0048] より具体的には、上記Rは、炭素数8～22であるアルキル基、炭素数8～22であるアルケニル基、炭素数8～22であるアルキルカルボニル基、及び、炭素数8～22であるアルケニルカルボニル基からなる群から選択される、いずれかの基である。特に、上記Rで表される部分と樹脂微粒子（A）との構造類似性、及びファンデルワールス力などの相互作用の観点から、上記Rを選択することが好ましい。例えば、樹脂微粒子（A）がロジン変性マレイン酸樹脂、ポリオレフィン樹脂、スチレンマレイン酸樹脂、スチレン-（メタ）アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、及び、ポリカーボネート樹脂からなる群から選択される1種以上の樹脂である場合は、Rはアルキル基ま

たはアルケニル基であることが好ましい。また、他の例として、樹脂微粒子 (A) がポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリウレタンポリウレア樹脂、(メタ)アクリル樹脂、スチレン-(メタ)アクリル樹脂、アクリル変性ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、及び、ポリエーテル樹脂からなる群から選択される1種以上の樹脂である場合は、Rはアルキルカルボニル基またはアルケニルカルボニル基であることが好ましい。

[0049] 一実施形態において、上記効果をより好適に発現させる観点から、上記Rは炭素数10~18であることが好ましい。また、上記Rは、アルキル基またはアルケニル基であることが好ましく、アルキル基であることが特に好ましい。

[0050] 上記一般式(1)中、エチレンオキサイド基の平均付加モル数(一般式(1)におけるm)は8~100であり、プロピレンオキサイド基の平均付加モル数(一般式(1)におけるn)は0~99であり、 $m > n$ である。

上述の通り、一般式(1)中、アルキレンオキサイド基は、親水性基として機能し、立体反発効果を生むと考えられる。上記効果を好適に発現させるためには、プロピレンオキサイド基に比べて親水性が強いエチレンオキサイド基の平均付加モル数を8以上とし、かつ、立体反発効果は高いが親水性が弱いプロピレンオキサイド基の平均付加モル数を、上記エチレンオキサイド基の平均付加モル数よりも少なくすることが好適である。

また、エチレンオキサイド基の平均付加モル数を100以下、かつ、プロピレンオキサイド基の平均付加モル数を99以下にすることで、非浸透性基材への密着性を維持したまま、保存安定性を向上できる。

[0051] 一実施形態において、上記効果をより好適に発現させる観点から、上記mは15~50であることが好ましい。また、上記mは30~50であることが特に好ましい。更に、密着性に優れた印刷物が得られる観点から、 $m + n$ は15~55であることが好ましく、30~50であることが特に好ましい。

[0052] 上記特性をより好適に発現させる観点から、一実施形態において、前処理

液は、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル（b-1）を、樹脂微粒子（A）の配合量に対して、5～50質量%の割合で含むことが好ましく、5～35質量%含むことがより好ましい。上記割合を5質量%以上にする事で、前処理液の保存安定性が良好になる。更には、非浸透性基材に対する前処理液の濡れ性が向上し、均一なインキ凝集層が形成できるため、水性インクジェットインキの画像品質が良好になる。また上記割合を50質量%以下にすることで、非浸透性基材への密着性に優れた印刷物が得られる。

[0053] 上記ポリオキシアルキレンアルキルエーテル（b-1）は、公知の合成方法により合成したものをを用いてもよいし、市販品を用いてもよい。市販品から選択する場合、例えば、ニューコールシリーズ（日本乳化剤社製）；エマルゲンシリーズ（花王社製）；レオックスシリーズ（ライオンスペシャリティケミカルズ社製）；エマレックスシリーズ（日本エマルジョン社製）；ノニオンシリーズ、パーソフトシリーズ（以上、日油社製）；ペグノールシリーズ（東邦化学工業社製）；等が使用できる。

[0054] <ポリオキシアルキレンアルキルエーテル（b-1）のHLB値>

ポリオキシアルキレンアルキルエーテル（b-1）のHLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance)値は、10～19であることが好ましい。HLB値は、より好ましくは12～19であり、特に好ましくは14～19である。HLB値は、材料の親水及び親油性を数値で表したものであり、上記HLB値が小さいほど親油性が高いことを示す。本明細書においてHLB値は、下記式（2）で表されるグリフィン法の計算式によって算出される。

[0055] 式（2）

$$\text{HLB値} = 20 \times (\text{親水性部の式量の総和}) \div (\text{材料の分子量})$$

[0056] HLB値が10以上であると、水への溶解性が高く、また親水性基による立体反発効果が強くなるため、前処理液の保存安定性が良好になる。HLB値が19以下であると、非浸透性基材に対する前処理液の濡れ性が向上し、密着性や画像品質に優れた印刷物となる。

[0057] 上記前処理液において、性能を損なわない範囲で、界面活性剤（B）とし

て上記（b-1）と、その他の界面活性剤とを併用することもできる。併用できる界面活性剤として、例えば、シロキサン系、フッ素系、アセチレンジオール系、アクリル系などの界面活性剤が挙げられる。

一実施形態において、界面活性剤（B）における上記ポリオキシアルキレンアルキルエーテル（b-1）の配合量は、界面活性剤（B）の全質量を基準として、15質量%以上が好ましい。上記配合量は、35質量%以上がより好ましく、55質量%以上がさらに好ましい。一実施形態において、界面活性剤（B）における上記ポリオキシアルキレンアルキルエーテル（b-1）の配合量は、100質量%であってもよい。

[0058] <凝集剤（C）>

本実施形態の前処理液は、特定の水分吸湿率を有する凝集剤（C）を含む。本明細書において「凝集剤」とは、水性インクジェットインキに含まれる、顔料及び樹脂微粒子の分散状態を破壊し、インキ成分を凝集させる、及び／または、水溶性樹脂を不溶化し上記水性インクジェットインキを増粘させることができる成分を意味する。

[0059] 本実施形態において、水性インクジェットインキと組み合わせる前処理液に使用する凝集剤（C）としては、画像品質を著しく向上できる観点から、多価金属塩及び／またはカチオン性高分子化合物を含む。多価金属塩及びカチオン性高分子化合物は、凝集剤としての機能が強く、少量であっても顔料の凝集及び析出に有効であるため、混色滲み及び色ムラの発生を抑制し画像品質を特段に向上させることが可能である。また、これら材料が速やかに凝集剤として機能し、樹脂微粒子（A）の機能発現を阻害することがないため、非浸透性基材に対する密着性もまた向上すると考えられる。なお、本実施形態の前処理液では、多価金属塩及びカチオン性高分子化合物のどちらか一方を選択して用いてもよいし、これらを組み合わせ用いてもよい。

[0060] 上記前処理液に用いる凝集剤（C）は、温度40℃、及び相対湿度80%における水分吸湿率は75質量%以下である。なお、本明細書における「水分吸湿率」とは、具体的には、下記方法によって測定される値である。

まず、凝集剤を温度100℃、相対湿度75%以下の環境下で24時間保管する。その際、市販品など、凝集剤が水溶液の状態ではしか入手できない場合は、予め水を揮発除去した後、温度100℃、相対湿度75%以下の環境下に保管する。

上述のように、温度100℃、相対湿度75%以下の環境下に保管した後、凝集剤の質量を測定し(W1(g)とする)、続いて、温度40℃、相対湿度80%の環境下で24時間保管する。

上記前処理液を温度40℃、相対湿度80%環境下で保管した後、再度質量を測定し(W2(g)とする)、下記式(3)により水分吸湿率を算出する。

[0061] 式(3)

$$\text{水分吸湿率(質量\%)} = 100 \times \{ (W2 - W1) / W1 \}$$

[0062] 上記の通り、本実施形態では、前処理液で用いられる凝集剤(C)の水分吸湿率を75質量%以下にすることで、優れた密着性及び画像品質を有し、更に前記特性を長期間保持できる印刷物が得られる。また、上記効果がより好適に発現する観点から、上記水分吸湿率は40質量%以下であることがより好ましい。

[0063] <多価金属塩>

凝集剤(C)として多価金属塩を選択する場合、上記凝集剤としての機能を発現し、また、好適な溶解性及び拡散性を有するものであれば、任意の材料を用いることができる。なお、多価金属塩は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0064] 上記「多価金属塩」は、2価以上の金属イオンと、対アニオンから構成される金属塩を意味する。中でも、上記多価金属塩は、2価の金属イオンを含む2価金属塩であることが好ましい。2価金属塩は、水に対する溶解性及び拡散性に優れている。そのため、水性インクジェットインキの液滴と接触した際、素早く混合し、上記液滴が増粘及び凝集を起こすことで、非浸透性基材上での濡れ広がりを抑制し、画像品質に優れた印刷物が得られる。

更に、凝集剤としての機能が高い点から、上記2価金属塩を構成する2価金属イオンが、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、亜鉛イオン、及び鉄イオンからなる群から選択される1種であることが好ましい。特に、カルシウムイオンは、イオン化傾向が大きく電離しやすいため、凝集剤としての効果が大きいという利点を有する。また、カルシウムイオンは、イオン半径が小さく、前処理液内、及びインキ液滴中で移動しやすい。そのため、2価金属イオンとして、カルシウムイオンが好ましく選択される。

[0065] また、上記多価金属イオンの対アニオンとして、塩化物イオン、臭化物イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、パントテン酸イオン、プロピオン酸イオン、アスコルビン酸イオン、酢酸イオン、及び乳酸イオンからなる群から選択される1種以上を選択することが好ましい。中でも、水への溶解度、及び、水性インクジェットインキ中の成分との相互作用の観点から、酢酸イオン及び／または乳酸イオンであることが特に好ましい。

一実施形態において、上記多価金属塩の具体例として、乳酸カルシウム、アスコルビン酸カルシウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸アルミニウム、及び硝酸アルミニウムが挙げられる。中でも、乳酸カルシウム、アスコルビン酸カルシウム、酢酸カルシウムからなる群から選択される1種以上を使用することが好ましい。

[0066] 一実施形態において、前処理液中の多価金属塩の含有量は、上記前処理液全量に対し、多価金属イオンとして0.5～8質量%であることが好ましい。上記含有量は、多価金属イオンとして、1～6.5質量%であることがより好ましく、1.5～5質量%であることが特に好ましい。多価金属イオンの含有量を上記範囲内とすることで、混色滲み及び色ムラを抑制しながらも、基材に対する前処理液の濡れ性を確保することができ、画像品質が特段に優れた印刷物を得ることができる。また、多価金属塩に起因する沸点上昇の現象が過度に発生することなく、好適な乾燥性を発現できることから好適である。上述した前処理液全量に対する多価金属イオンの含有量は、下記式

(4) によって求められる。

[0067] 式(4)

$$(\text{多価金属イオンの含有量}) (\text{質量}\%) = WC \times MM \div MC$$

[0068] 式(4)中、WCは、前処理液全量に対する多価金属塩の含有量(質量%)を表し、MMは、多価金属塩を構成する多価金属イオンの分子量を表し、MCは、多価金属塩の分子量を表す。

[0069] <カチオン性高分子化合物>

一実施形態において、上記前処理液は、凝集剤(C)としてカチオン性高分子化合物を含む。カチオン性高分子化合物を使用する場合、多価金属塩の場合と同様に、上記凝集剤としての機能を発現し、また好適な溶解性、及び拡散性を有するものであれば、任意の材料を用いることができる。カチオン性高分子化合物の1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0070] カチオン性高分子化合物とは、分子内にカチオン基を有し、1種類以上の単量体同士が共有結合によって連結した化合物である。カチオン性高分子化合物に含まれるカチオン基の例として、アミノ基、アンモニウム基、アミド基、 $-\text{NHCONH}_2$ 基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

カチオン性高分子化合物の調製において、上記カチオン基を導入するために使用される材料として、例えば、ビニルアミン、アリルアミン、メチルジアリルアミン、エチレンイミンなどのアミン化合物；アクリルアミド、ビニルホルムアミド、ビニルアセトアミドなどのアミド化合物；ジシアンジアミドなどのシアナミド化合物；エピフルオロヒドリン、エピクロロヒドリン、メチルエピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、エピヨードヒドリンなどのエピハロヒドリン化合物；ビニルピロリドン、ビニルカプロラクタム、ビニルイミダゾールなどの環状ビニル化合物；アミジン化合物；ピリジニウム塩化合物；イミダゾリウム塩化合物などを挙げるができる。

[0071] 上記前処理液において、凝集剤(C)として、水分吸湿率が75質量%以

下のカチオン性高分子化合物を用いる場合、上記カチオン性高分子化合物は、ジアルルアミン構造単位、ジアルルアンモニウム構造単位、エピハロヒドリン構造単位から選択される1種類以上の構造単位を含むことが好ましい。

一実施形態において、上記カチオン性高分子化合物は、少なくともジアルルアンモニウム構造単位を含むことがより好ましい。上記構造単位を含む樹脂は、いずれも強電解質であり、前処理液中での溶解安定性が良好であるとともに、凝集剤としての機能も高い。

[0072] 中でも、ジアルルアンモニウム構造単位を含む樹脂は、特に優れた凝集性を発揮し、非浸透性基材上で、混色しみ及び色ムラが少なく、かつ発色性に優れた印刷物を容易に得ることが可能であるため好ましい。入手容易性などの点から、ジアルルアンモニウム構造単位として、ジアルルジメチルアンモニウム及び／またはジアルルメチルエチルアンモニウムの、塩酸塩または硫酸エチル塩を好適に選択することができる。

[0073] 一方、理由は定かではないが、エピハロヒドリン構造単位を含む樹脂を使用した場合、印刷物において優れた耐水性が得られる。そのため、一実施形態において、エピハロヒドリン構造単位を含む樹脂を好適に選択することもできる。エピハロヒドリン構造単位を含む樹脂として、エピハロヒドリン変性ポリアミン樹脂、エピハロヒドリン変性ポリアミド樹脂、エピハロヒドリン変性ポリアミドポリアミン樹脂、及びエピハロヒドリンーアミン共重合体などを挙げるることができる。入手容易性などの点から、エピハロヒドリンとして、エピクロロヒドリンまたはメチルエピクロロヒドリンが好適に選択される。

[0074] 上記カチオン性高分子化合物は、既知の合成方法により合成品したものを、用いてもよいし、市販品を用いてもよい。

ジアルルアミン構造単位を含む樹脂の市販品の具体例として、PAS-21CL、PAS-21、PAS-M-1L、PAS-M-1、PAS-M-1A（ニッポーメディカル社製）；及びユニセンスKCA100L、KCA101L（センカ社製）を挙げるることができる。

また、ジアリルアンモニウム構造単位を含む樹脂の市販品として、PAS-H-1L、PAS-H-5L、PAS-24、PAS-J-81L、PAS-J-81、PAS-J-41（ニッポーメディカル社製）；及びユニセンスFPA1000L、FPA1001L、FPA1002L、FCA1000L、FCA1001L、FCA5000L（センカ社製）を挙げることができる。

更に、ジアリルアミン構造単位、及びジアリルアンモニウム構造単位を共に含む樹脂の市販品として、PAS-880（ニッポーメディカル社製）を挙げることができる。

一方、エピハロヒドリン構造単位を含む市販品の具体例としては、カチオマスターPD-1、7、30、A、PDT-2、PE-10、PE-30、DT-EH、EPA-SK01、TMHMDA-E（四日市合成社製）がある。

[0075] 上記前処理液において使用できる、カチオン性高分子化合物の重量平均分子量は、好適には5,000～50,000であり、より好適には10,000～30,000である。上記カチオン性高分子化合物の重量平均分子量は常法によって測定できる。具体的には、TSK gelカラム（東ソー社製）と、RI検出器とを装備したGPC測定装置（東ソー社製HLC-8120GPC）を用い、展開溶媒にTHFを用いて測定したポリスチレン換算値として得ることができる。このようにして得た値を本明細書における重量平均分子量とする。

[0076] 上記前処理液におけるカチオン性高分子化合物の配合量は、上記前処理液全量に対し、固形分換算で1～20質量%であることが好ましく、3～10質量%であることがより好ましい。カチオン性高分子化合物の配合量を上記範囲内とすることで、前処理液の粘度を好適な範囲内に調整することができ、また保存安定性に優れた前処理液を得ることができる。

[0077] <水>

一実施形態において、上記前処理液に含まれる水の含有量は、前処理液全

量に対して、30～95質量%であることが好ましく、40～90質量%であることがより好ましく、50～85質量%であることが更に好ましい。水は、樹脂微粒子（A）、界面活性剤（B）、及び凝集剤（C）などの、前処理液中の各材料の相互溶解性を高め、前処理液の保存安定性を向上させることができる。

[0078] <有機溶剤>

一実施形態において、前処理液は、更に有機溶剤を含んでもよい。有機溶剤を併用することで、界面活性剤（B）及び凝集剤（C）の溶解性、並びに前処理液の乾燥性及び濡れ性を好適に調整できる。前処理液において、有機溶剤を1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0079] 前処理液に使用できる有機溶剤は特に制限されないが、水溶性の有機溶剤を含むことが好ましい。なお、本明細書において「水溶性（の）有機溶剤」とは、25℃で液体であり、かつ、25℃の水に対する溶解度が1質量%以上であるものを指す。

[0080] 前処理液が有機溶剤を含む場合、界面活性剤（B）及び凝集剤（C）との親和性が高く、かつ上記前処理液の保存安定性が向上する観点から、分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含む水溶性有機溶剤を使用することがより好ましい。中でも、上記水溶性有機溶剤として、以下に例示する1価アルコール類、及び／または、2価アルコール（グリコール）類を使用することが特に好ましい。

[0081] また、一実施形態において、上記分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含む水溶性有機溶剤として、1気圧下における沸点が75～210℃である水溶性有機溶剤を使用することが好ましい。このような水溶性有機溶剤を含む前処理液は、非浸透性基材に対して均一に付与することができ、密着性及び画像品質がさらに向上するため、特に好ましい。

上記効果をより好適に発現させる観点から、上記分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含む水溶性有機溶剤の、1気圧下における沸点は、75～200℃であることがより好ましい。上記水溶性有機溶剤の沸点は、75～1

80℃であることが更に好ましく、80～180℃であることが極めて好ましい。本明細書における、1気圧下における沸点は、公知の方法、例えば、示差熱分析（DTA）法や、DSC法等によって測定される値である。

[0082] 一実施形態において、上記前処理液に好適に用いられる、分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含む水溶性有機溶剤の具体例として、

メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、などの1価アルコール類；

1, 2-エタンジオール（エチレングリコール）、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-ヘプタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2-メチルペンタン-2, 4-ジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、1, 2-オクタンジオール、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、ポリエチレングリコール#200、ポリエチレングリコール#400、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ジブチレングリコール、などの2価アルコール（グリコール）類；

エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジ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ペンチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモ

ノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、1, 2-ブチレングリコールモノメチルエーテル、1, 3-ブチレングリコールモノメチルエーテル、などのグリコールモノアルキルエーテル類；

グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ジグリセリン、ポリグリセリン、などの鎖状ポリオール化合物；

を挙げることができる。

上述の通り、上記に例示した水溶性有機溶剤の中でも、1気圧下における沸点が75～210℃であるものが好適に選択され、75～200℃であるものがより好適に選択され、75～180℃であるものが更に好適に選択され、80～180℃であるものが極めて好適に選択される。

一実施形態において、好ましい上記水溶性有機溶剤の一例として、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1, 2-エタンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、1, 2-ブチレングリコールモノメチルエーテル、1, 3-ブチレングリコールモノメチルエーテルが挙げられる。中でも、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1, 2-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブチレングリコールモノメチルエーテルを使用することが好ましい。

[0083] また、一実施形態において、前処理液は、上記に例示した以外の有機溶剤を含んでもよい。具体例として、

ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエ

チルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラエチレングリコールブチルメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテルなどのグリコールジアルキルエーテル類；

2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、 ϵ -カプロラクタム、3-メチル-2-オキサゾリジノン、3-エチル-2-オキサゾリジノン、N, N-ジメチル- β -メトキシプロピオンアミド、N, N-ジメチル- β -エトキシプロピオンアミド、N, N-ジメチル- β -ブトキシプロピオンアミド、N, N-ジメチル- β -ペントキシプロピオンアミド、N, N-ジメチル- β -ヘキソキシプロピオンアミド、N, N-ジメチル- β -ヘプトキシプロピオンアミド、N, N-ジメチル- β -2-エチルヘキソキシプロピオンアミド、N, N-ジメチル- β -オクトキシプロピオンアミド、N, N-ジエチル- β -ブトキシプロピオンアミド、N, N-ジエチル- β -ペントキシプロピオンアミド、N, N-ジエチル- β -ヘキソキシプロピオンアミド、N, N-ジエチル- β -ヘプトキシプロピオンアミド、N, N-ジエチル- β -オクトキシプロピオンアミドなどの含窒素系溶剤；

γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどの複素環化合物；

などを使用することができる。

[0084] 一実施形態において、前処理液に含まれる有機溶剤の配合量の総量は、前処理液全量に対して1~50質量%以下であることが好ましく、2~40質量%であることがより好ましく、3~30質量%であることが特に好ましい。有機溶剤の配合量を上記範囲内とすることで、界面活性剤(B)及び凝集剤(C)の溶解性と、非浸透性基材に対する濡れ性が良好な前処理液を得

ることができる。加えて、前処理液の印刷方法によらず、長期にわたって、印刷欠陥を起こすことなく安定した印刷が可能となる。

[0085] 上記有機溶剤として、ヒドロキシル基を1個以上含む水溶性有機溶剤を使用する場合、その配合量は、上記有機溶剤全量に対して、35～100質量%であることが好ましく、50～100質量%であることがより好ましく、65～100質量%であることが特に好ましい。配合量を上記範囲内に調整することで、ヒドロキシル基を1個以上含む水溶性有機溶剤による効果を容易に得ることができる。

[0086] 一実施形態において、前処理液中の、1気圧下における沸点が240℃以上である有機溶剤の含有量は、上記前処理液全量に対して10質量%未満であることが好ましい（0質量%であってもよい）。沸点が240℃以上である有機溶剤を含まないか、または含むとしてもその配合量を上記範囲内とすることで、画像品質に優れた印刷物が容易に得られるとともに、前処理液の十分な乾燥性を得ることができる。

[0087] 更に、1気圧下における沸点が240℃以上である有機溶剤の含有量が、前記前処理液全量に対して10質量%未満であることに加えて、上記と同様の理由により、1気圧下における沸点が220℃以上である有機溶剤の含有量が、前記前処理液全量に対して15質量%未満であることが好ましく、10質量%未満であることがより好ましく、5質量%未満であることが特に好ましい（いずれも、0質量%であってもよい）。

[0088] <pH調整剤>

一実施形態において、前処理液は、pH調整剤を含むことができる。pH調整剤を使用することで、塗工装置に使用される部材へのダメージを抑制することができる。加えて、経時でのpH変動を抑えて前処理液の性能を長期的に維持し、保存安定性を維持及び向上させることができる。pH調整剤として使用できる材料に制限はなく、また1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

具体的に、前処理液を塩基性化させる場合には、pH調整剤として、ジメ

チルエタノールアミン、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、などのアルカノールアミン；

アンモニア水；

水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物；

炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などを使用することができる。

また、前処理液を酸性化させる場合には、pH調整剤として、塩酸、硫酸、酢酸、クエン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、コハク酸、酒石酸、リンゴ酸、リン酸、ホウ酸、フマル酸、マロン酸、アスコルビン酸、グルタミン酸などを使用することができる。

上記のpH調整剤は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0089] pH調整剤の配合量は、前処理液全量に対して、0.01～5質量%であることが好ましく、0.1～4.5質量%であることがより好ましい。pH調整剤の配合量を上記範囲内に調整することで、大気中の二酸化炭素の溶解など外部刺激によるpH変化を抑制することができ、樹脂微粒子(A)、界面活性剤(B)及び凝集塩(C)による効果の発現を阻害することを抑制できる。

[0090] <着色剤>

一実施形態において、前処理液は、顔料又は染料などの着色剤を実質的に含まないこと好ましい。着色剤を含まず、実質的に透明な前処理液を用いることで、基材特有の色味や透明感を活かした印刷物を得ることができる。本明細書において「実質的に含まない」とは、本実施形態の効果発現を妨げる程度まで、当該材料を意図的に添加することを認めないことを表す。例えば、不純物及び副生成物などの意図しない成分の混入まで排除するものではない。具体的には、前処理液全量に対して、当該材料を2.0質量%以上含まないことであり、好ましくは1.0質量%以上含まないことであり、より好ましくは0.5質量%以上含まないことであり、特に好ましくは0.1質量

%以上含まないことである。

[0091] 一方、別の実施形態において、前処理液は、着色剤として、白色顔料を含むことが好ましい。白色の前処理液を、有色及び／または透明な基材に対して用いることで、鮮明性及び視認性に優れた印刷物を得ることができる。前処理液が白色顔料を含む場合、上記白色顔料として、従来から既知の材料を任意に用いることができる。使用可能な材料の具体例として、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムなどの無機酸化物；チタン酸ストロンチウム、硫酸バリウムなどの水不溶性無機塩；中空樹脂粒子、非中空樹脂粒子などの水分散性樹脂（微）粒子；などが挙げられる。

[0092] <その他の材料>

一実施形態において、前処理液は、所望の物性値を得るために、必要に応じて、消泡剤、増粘剤、防腐剤などの添加剤を含んでもよい。これらの添加剤を使用する場合、その配合量は、前処理液全量に対して、0.01～5質量%とすることが好ましく、0.01～3質量%とすることが更に好ましい。添加剤を過剰に配合した場合、前処理液中の界面活性剤（B）及び凝集剤（C）の機能を阻害してしまう可能性がある。そのため、添加剤の添加量は上記範囲内にすることが好ましい。

[0093] また、一実施形態において、前処理液は、重合性単量体を実質的に含まないことが好ましい。

[0094] <前処理液の物性>

一実施形態において、前処理液は、平均粒子径（D50）が1 μ mより大きい水不溶性粒子の量が、前処理液全量に対して、1質量%以下であることが好ましい。平均粒子径が1 μ mより大きい水不溶性粒子の配合量を制限することで、長期にわたって、前処理液の保存安定性が好適なものとなる。また、前処理液中での樹脂微粒子（A）の移動が阻害されないため、密着性も向上する。なお、水不溶性粒子の平均粒子径は、上記樹脂微粒子（A）の平均粒子径と同様の方法で測定できる。

[0095] 本明細書において「水不溶性」とは、25℃の水に対する溶解度が1質量

%未満であるものを指す。平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上である水不溶性粒子の具体例として、前記粒子径の条件を満たす、有機顔料、無機酸化物、水不溶性無機塩、及び樹脂粒子が挙げられる。なお、凝集剤（C）などの上記で説明した材料であっても、平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上であるものは、上記水不溶性粒子に該当するものとする。

[0096] 一実施形態において、上記前処理液は、 25°C における粘度が、 $5\sim 200\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましく、 $5\sim 180\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ であることがより好ましく、 $10\sim 160\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ であることが更に好ましく、 $15\sim 140\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ であることが特に好ましい。上記粘度範囲を満たす前処理液は、基材に対して均一に塗布できるため、画像品質及び密着性に優れた印刷物を得ることが容易である。前処理液の粘度は、処理液の粘度に応じて、例えば、E型粘度計（東機産業社製TVE25L型粘度計）、及びB型粘度計（東機産業社製TVB10形粘度計）を用いて測定できる。

[0097] 一実施形態において、上記前処理液の静的表面張力は、非浸透性基材上における好適な濡れ性を付与し、均一な前処理液層を形成することで、画像品質に優れた印刷物を得るという観点から、 $20\sim 45\ \text{mN}/\text{m}$ であることが好ましく、 $22\sim 40\ \text{mN}/\text{m}$ であることがより好ましく、 $25\sim 35\ \text{mN}/\text{m}$ であることが特に好ましい。本明細書における静的表面張力は、 25°C 環境下における、Wilhelmy法（プレート法、垂直板法）に基づく値である。上記静的表面張力は、例えば、自動表面張力計CBVP-Z（協和界面科学社製）と白金プレートとを用いて測定することができる。

[0098] <前処理液の製造方法>

本実施形態の前処理液は、例えば、樹脂微粒子（A）、界面活性剤（B）、及び凝集剤（C）、さらに必要に応じて、有機溶剤、及びpH調整剤、並びに上述の適宜選択される添加剤成分を加え、攪拌及び混合した後に、必要に応じて、混合物を濾過することで製造される。ただし、前処理液の製造方法は上記の方法に限定されるものではない。例えば、着色剤として白色顔料を使用した前処理液を製造する場合、予め白色顔料と水とを含む白色顔料分

散液を作製した後に、樹脂微粒子（A）、界面活性剤（B）、及び凝集剤（C）と混合してもよい。

[0099] 上記前処理液の製造において、攪拌及び混合の際は、必要に応じて上記混合物を40～100℃の範囲で加熱してもよい。ただし、加熱は、樹脂微粒子（A）の最低造膜温度（MFT）以下の温度で行うことが好ましい。

[0100] 2. インキセット

本実施形態の前処理液は、1種類以上の水性インクジェットインキ（以下、「水性インキ」や「インキ」ともいう）と組み合わせることによって、インキセットの形態で使用できる。以下に、本実施形態のインキセットを構成する水性インクジェットインキ（以下、単に「本実施形態の水性インクジェットインキ（水性インキ、インキ）」ともいう）の構成要素について説明する。

[0101] <顔料>

一実施形態において、水性インクジェットインキは、耐ブロッキング性、耐水性、耐光性、耐候性、及び耐ガス性などの優れた特性を得る観点から、色材として顔料を含むことが好ましい。上記顔料として、既知の有機顔料、及び無機顔料のいずれを使用することもできる。

一実施形態において、後述するホワイトインキ以外の水性インキの場合、上記顔料は、水性インキ全量に対して、2～20質量%の範囲で含まれることが好ましく、2.5～15質量%の範囲で含まれることがより好ましく、3～10質量%の範囲で含まれることが特に好ましい。

他の実施形態において、ホワイトインキの場合、顔料の含有量は、ホワイトインキ全量に対して、3～40質量%であることが好ましく、5～35質量%であることがより好ましく、7～30質量%であることが特に好ましい。

インキ中の顔料の含有量を2質量%以上（ホワイトインキの場合は3質量%以上）にすることで、十分な発色性や鮮明性を有する印刷物が得られる。また、顔料の含有量を20質量%以下（ホワイトインキの場合は40質量%

以下) とすることで、水性インキの粘度を、インクジェット印刷に適した範囲に容易に調整することができる。加えて、上記水性インキの保存安定性も良好となり、結果として長期にわたって吐出安定性を確保できる。

[0102] 本実施形態の水溶性インキで 사용할 ことができるシアン有機顔料として、例えば、C. I. ピグメントブルー 1、2、3、15 : 3、15 : 4、15 : 6、16、22、60、64、及び66などが挙げられる。中でも、発色性及び耐光性に優れる点から、C. I. ピグメントブルー 15 : 3、及び15 : 4 からなる群から選択される1種以上が好ましく使用できる。

[0103] また、マゼンタ有機顔料として、例えば、C. I. ピグメントレッド 5、7、12、22、23、31、48 (Ca)、48 (Mn)、49、52、53、57 (Ca)、57 : 1、112、122、146、147、150、185、202、209、238、242、254、255、266、269、282、C. I. ピグメントバイオレット 19、23、29、30、37、40、43、及び50などが使用できる。中でも、発色性及び耐光性に優れる点から、C. I. ピグメントレッド 122、150、166、185、202、209、266、269、282、及びC. I. ピグメントバイオレット 19 からなる群から選択される1種以上が好ましく使用できる。

[0104] 一実施形態において、発色性を更に高める観点で、マゼンタ有機顔料として、キナクリドン顔料を含む固溶体顔料を用いることも好ましい。具体的には、C. I. ピグメントレッド 122 と C. I. ピグメントバイオレット 19 とを含む固溶体顔料、C. I. ピグメントレッド 202 と C. I. ピグメントバイオレット 19 とを含む固溶体顔料、C. I. ピグメントレッド 209 と C. I. ピグメントバイオレット 19 とを含む固溶体顔料、C. I. ピグメントレッド 282 と C. I. ピグメントバイオレット 19 とを含む固溶体顔料、C. I. ピグメントレッド 122 と C. I. ピグメントレッド 150 とを含む固溶体顔料、C. I. ピグメントレッド 122 と C. I. ピグメントレッド 185 とを含む固溶体顔料、C. I. ピグメントレッド 122 と C. I. ピグメントレッド 269 とを含む固溶体顔料などを挙げるこ

きる。

- [0105] また、イエロー有機顔料として、例えば、C. I. ピグメントイエロー12、13、14、17、20、24、74、83、86、93、94、95、109、110、117、120、125、128、137、138、139、147、148、150、151、154、155、166、168、180、185、及び213などが使用できる。中でも、発色性に優れる点から、C. I. ピグメントイエロー12、13、14、74、120、180、185、及び213からなる群から選択される1種以上が好ましく使用できる。
- [0106] また、ブラック有機顔料として、例えば、アニリンブラック、ルモゲンブラック、アゾメチンアゾブラックなどが使用できる。なお、上記のシアン顔料、マゼンタ顔料、イエロー顔料や、下記のオレンジ顔料、グリーン顔料、ブラウン顔料などの有彩色顔料を複数混合して使用し、ブラック顔料とすることもできる。
- [0107] 一実施形態において、水性インクジェットインキにおいて、オレンジ顔料、グリーン顔料、及びブラウン顔料などの特色顔料を使用することもできる。具体的には、C. I. ピグメントオレンジ16、36、43、51、55、59、61、64、及び71、C. I. ピグメントグリーン7、36、43、及び58、並びにピグメントブラウン23、25、及び26などが挙げられる。
- [0108] 上記水性インクジェットインキで使用できる無機顔料は、特に限定されない。例えば、ブラック顔料としてカーボンブラック及び酸化鉄を用いることができ、また、ホワイト顔料として酸化チタンを用いることができる。
- [0109] 一実施形態において、水性インキで使用できるカーボンブラックとして、ファーネスブラック、チャンネルブラック、及びアセチレンブラックが挙げられる。中でも、上記カーボンブラックのうち、一次粒子径が11~50 nm、BET法による比表面積が50~400 m²/g、揮発分が0.5~10質量%、pHが2~10であるものが好適である。

このような特性を有する市販品として、例えば、

No. 25、30、33、40、44、45、52、850、900、950、960、970、980、1000、2200B、2300、2350、2600；MA7、MA8、MA77、MA100、MA230（以上、三菱化学社製）；

RAVEN760UP、780UP、860UP、900P、1000P、1060UP、1080UP、1255（以上、ビルラカーボン社製）；

REGAL330R、400R、660R、MOGULL（以上、キャボット社製）；

Nipex160IQ、170IQ、35、75；Printex30、35、40、45、55、75、80、85、90、95、300；SpecialBlack350、550；Nerox305、500、505、600、605（以上、オリオンエンジニアドカーボonz社製）

などが挙げられ、いずれも好ましく使用できる。

[0110] また、酸化チタンとして、アナターゼ型、及びルチル型のいずれも使用することができる。一実施形態において、印刷物の隠蔽性を向上させるために、ルチル型を用いることが好ましい。酸化チタンの製造方法は、塩素法、及び硫酸法のいずれであってもよいが、白色度が高いことから、塩素法によって製造された酸化チタンが好ましく使用される。

[0111] また、上記水性インクジェットインキで使用される酸化チタンは、無機化合物及び／または有機化合物によって表面処理されたものであることが好ましい。無機化合物の例として、シリコン（Si）、アルミニウム、ジルコニウム、スズ、アンチモン、チタンの化合物、及びこれらの水和酸化物を挙げることができる。また、有機化合物の例として、多価アルコール、アルカノールアミンまたはその誘導体、高級脂肪酸またはその金属塩、ポリシロキサン化合物、及び有機金属化合物を挙げることができる。これらの中でも、多価アルコールまたはその誘導体は、酸化チタン表面を高度に疎水化し、インキの保存安定性を向上できるため、好ましく用いられる。

[0112] 上記水性インクジェットインキでは、印刷物の色相及び発色性を好適な範囲に調整するため、上記の顔料を複数混合して用いることができる。例えば、カーボンブラック顔料を使用したブラックインキに対し、低印字率における色味を改善するため、シアン有機顔料、マゼンタ有機顔料、オレンジ有機顔料、及びブラウン有機顔料から選択される1種以上の顔料を少量添加してもよい。

[0113] <顔料分散用樹脂>

顔料を水性インキ中で安定的に分散保持する方法として、(1)水溶性顔料分散樹脂を顔料表面に吸着させ分散する方法、(2)水溶性及び/または水分散性の界面活性剤を顔料表面に吸着させ分散する方法、(3)顔料表面に親水性官能基を化学的・物理的に導入し、分散樹脂や界面活性剤なしでインキ中に分散する方法(自己分散顔料)、(4)水不溶性樹脂で顔料を被覆し、必要に応じて、更に別の水溶性顔料分散樹脂または界面活性剤を用いてインキ中に分散させる方法、などを挙げることができる。

[0114] 上記水性インキでは、上記方法の中でも、(1)または(4)の方法、すなわち、顔料分散用樹脂を用いる方法を選択することが好ましい。さらに、上記顔料分散用樹脂は、芳香環構造を有する単量体を、上記顔料分散用樹脂を構成する単量体全量に対して、20~90質量%含むことが好適である。このような実施形態は、顔料分散用樹脂中に含まれる芳香環と、前理液に含まれる凝集剤(C)とが形成する π -カチオン相互作用による密着性及び画像品質の向上、水溶性有機溶剤を含む水性インクジェットインキにおける保存安定性の確保及び向上を目的としている。

本明細書において「顔料分散用樹脂」とは、顔料の分散に寄与する樹脂を意味し、上記(1)または(4)の方法において用いられる水溶性顔料分散樹脂、及び上記(4)の方法において用いられる水不溶性樹脂を総称する用語として定義される。また「水不溶性樹脂」とは、対象となる樹脂の、25℃における1質量%水溶液が、肉眼で見えて透明でないものを指す。

[0115] 上記水性インキでは、上記方法の中でも、上記(1)の水溶性顔料分散樹

脂を用いる方法を選択することが特に好ましい。これは、樹脂を構成する単量体組成や分子量を選定及び検討することによって、顔料に対する樹脂吸着能及び顔料分散樹脂の電荷を容易に調整できるためである。その結果として、インキの保存安定性の向上や、本実施形態の前処理液による顔料凝集能力を容易に制御することが可能となる。

[0116] 上記顔料分散用樹脂の種類は特に限定さない。例えば、(メタ)アクリル樹脂、スチレンー(メタ)アクリル樹脂、(無水)マレイン酸樹脂、スチレンー(無水)マレイン酸樹脂、オレフィンー(無水)マレイン酸樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリウレタンウレア樹脂、ポリエステル樹脂などを使用することができる。中でも、芳香環構造を有する単量体を含む材料選択性の大きさ、及び合成の容易さの点で、(メタ)アクリル樹脂、スチレンー(メタ)アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、及びポリエステル樹脂を使用することが特に好ましい。上記顔料分散用樹脂は、既知の方法により合成することも、市販品を使用することもできる。

[0117] 一実施形態において、水性インクジェットインキで用いられる顔料分散用樹脂は、顔料分散用樹脂を構成する単量体成分の全量に対して、芳香環構造を有する単量体を20~90質量%含むことが好ましい。上記単量体の量は、顔料分散用樹脂全量に対して、20~80質量%であることが好ましく、20~70質量%であることが特に好ましい。芳香環構造の量を上記範囲に調整することで、 π -カチオン相互作用を利用した密着性及び画像品質の向上効果、及び沸点の低い水溶性有機溶剤を含む水性インキにおける保存安定性の確保及び向上の効果が好適なものとなる。

[0118] 一実施形態において、顔料分散用樹脂は、芳香環構造に加えて、炭素数10~36のアルキル基を含むことが好ましい。アルキル基の炭素数を10~36とすることにより、顔料分散液の低粘度化及び更なる画像品質の向上、並びに保存安定性の向上を実現できるためである。

上記アルキル基の炭素数は、水性インクジェットインキ中の水溶性有機溶剤との相溶性が好適化し、印刷物の乾燥性が良化する観点から、好ましくは

炭素数 12～30 であり、更に好ましくは炭素数 18～24 である。

また、上記アルキル基は、炭素数が 10～36 の範囲であれば、直鎖であっても分岐していてもよいが、直鎖状のものが好ましい。直鎖のアルキル基としては、ラウリル基(C12)、ミリスチル基(C14)、セチル基(C16)、ステアリル基(C18)、アラキル基(C20)、ベヘニル基(C22)、リグノセリル基(C24)、セロトイル基(C26)、モンタニル基(C28)、メリッシル基(C30)、ドトリアコンタニル基(C32)、テトラトリアコンタニル基(C34)、ヘキサトリアコンタニル基(C36)などが挙げられる。

[0119] 上記顔料分散用樹脂中に含まれる、炭素数 10～36 のアルキル鎖を含有する単量体の含有量は、顔料分散液の低粘度化と、印刷物の耐擦性、乾燥性、耐ブロッキング性及び光沢性とを両立させる観点から、5～60 質量%であることが好ましく、15～55 質量%であることがより好ましく、25～50 質量%であることが特に好ましい。

[0120] 一実施形態において、顔料分散用樹脂は、芳香環構造に加えて、アルキレンオキサイド基を含むことも好適である。アルキレンオキサイド基を導入することで、上記顔料分散用樹脂の親水及び疎水性を任意に調整し、水性インキの保存安定性を向上させることができる。加えて、上記アルキレンオキサイド基は、前処理液層中の界面活性剤(B)と水素結合を引き起こすため、樹脂微粒子(A)による効果が好適に発現し、印刷物の密着性が特段に向上する。

上記機能を好適に発現させるために、顔料分散用樹脂として水溶性顔料分散樹脂を用いる場合、上記アルキレンオキサイド基としてエチレンオキサイド基を選択することが好ましい。同様に、上記顔料分散用樹脂として水不溶性樹脂を用いる場合、上記アルキレンオキサイド基として、プロピレンオキサイド基を選択することが好ましい。

[0121] 顔料分散用樹脂中に含まれる、アルキレンオキサイド基を有する単量体の含有量は、顔料分散液の低粘度化、水性インキの保存安定性、及び印刷物の密着性を両立させる観点から、5～40 質量%であることが好ましく、10

～35質量%であることがより好ましく、15～30質量%であることが特に好ましい。

[0122] なお、顔料を水性インキ中で安定的に分散保持する方法として、上記(1)の方法を選択することが好ましい。上記(1)の方法において上記顔料分散用樹脂として使用される水溶性顔料分散樹脂は、インキへの溶解度を上げるため、上記水溶性顔料分散樹脂中の酸基を塩基で中和することが好ましい。前処理液中の凝集剤(C)による効果を阻害することなく、顔料分散用樹脂(水溶性顔料分散樹脂)をインキ中に溶解可能とする観点から、上記塩基の添加量を調整することが好ましい。一実施形態において、上記顔料分散用樹脂の10質量%水溶液のpHが7～11.5となるように塩基を添加することが好ましく、7.5～11となるように塩基を添加することがより好ましい。

[0123] 上述のように、顔料分散用樹脂を中和するための塩基として、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などのアルカノールアミン；アンモニア水；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などを挙げることができる。

[0124] また、顔料をインキ中で安定的に分散保持する方法として、上記(1)の方法を選択することが好ましい。上記(1)の方法において上記顔料分散用樹脂として使用される水溶性顔料分散樹脂は、その酸価が30～375mg KOH/gであることが好ましい。酸価を上記の範囲内に調整することで、顔料分散用樹脂(水溶性顔料分散樹脂)の水に対する溶解性が確保でき、さらに顔料分散用樹脂間での相互作用が好適なものとなることで、顔料分散液の粘度を抑えることができる。

酸価が30mg KOH/g以上であれば、水に対する溶解性が良好となり、顔料分散液の粘度を抑えることができる。酸価が375mg KOH/g以下であれば、水性インクジェットインキの保存安定性が優れる。顔料分散用

樹脂（水溶性顔料分散樹脂）の酸価は、 $65 \sim 340 \text{ mg KOH/g}$ であることがより好ましく、更に好ましくは $100 \sim 300 \text{ mg KOH/g}$ であり、特に好ましくは $135 \sim 270 \text{ mg KOH/g}$ である。

[0125] 別法として、上記（４）の方法を選択することもできる。上記（４）の方法において上記顔料分散用樹脂として使用される水不溶性樹脂は、その酸価が $0 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $5 \sim 90 \text{ mg KOH/g}$ であることがより好ましく、更に好ましくは、 $10 \sim 80 \text{ mg KOH/g}$ である。顔料分散用樹脂（水不溶性樹脂）の酸価を上記の範囲内に調整することで、耐ブロッキング性や耐擦性に優れた印刷物が得られる。

[0126] 顔料分散用樹脂の酸価は、上記顔料分散用樹脂 1 g 中に含まれる酸を中和するために必要となる水酸化カリウム（ KOH ）の mg 数であり、エタノール／トルエン混合溶媒中で、 KOH 溶液を用いて滴定した値である。上記酸価の測定は、例えば、京都電子工業社製「電位差自動滴定装置 AT-610 」を用いて行うことができる。

[0127] 一実施形態において、顔料分散用樹脂の分子量は、重量平均分子量が $1,000$ 以上 $300,000$ 以下の範囲内であることが好ましく、 $5,000$ 以上 $200,000$ 以下の範囲内であることがより好ましい。重量平均分子量が上記範囲内である場合、顔料が水中で安定的に分散することで水性インキの保存安定性が向上し、また、上記水性インキに使用した際の粘度調整などが行いやすい。

重量平均分子量が $1,000$ 以上であると、水性インキ中に添加されている水溶性有機溶剤に対して顔料分散樹脂が溶解しにくい。そのため、顔料に対しての分散樹脂の吸着が強くなり、インキの保存安定性が向上する。重量平均分子量が $300,000$ 以下であると、分散時の粘度が低く抑えられるだけでなく、インクジェットヘッドからの吐出安定性が良好となり、長期にわたって安定な印刷が可能になる。上記顔料分散用樹脂の重量平均分子量は、先に説明したカチオン性高分子化合物の重量平均分子量と同様の方法によって測定できる。

[0128] 本実施形態の水溶性インクジェットインキでは、顔料分散用樹脂の配合量が、顔料に対して2～60質量%であることが好ましい。顔料分散用樹脂の配合量を、顔料に対して2～60質量%とすることで、顔料分散液の粘度を抑え、上記顔料分散液や水性インクジェットインキの保存安定性が容易に向上することができる。また、本実施形態の前処理液と混合した際に、速やかに凝集が起こる。顔料に対する顔料分散用樹脂の比率は、より好ましくは4～55質量%、更に好ましくは5～50質量%である。

[0129] 後述する通り、本実施形態の水溶性インクジェットインキは、バインダー樹脂を含むことが好ましい。顔料分散用樹脂として水溶性顔料分散樹脂を用い、かつ、バインダー樹脂として水溶性樹脂を用いる場合、上記水溶性顔料分散樹脂と上記バインダー樹脂とを判別する方法として、例えば、JIS K 5101-1-4記載の方法を準用した、下記に示す方法が挙げられる。

[0130] 一次粒子径が15～25nmであり、窒素吸着比表面積が120～260 m^2/g であり、さらにDBP吸収量（粒状）が40～80 $\text{cm}^3/100\text{g}$ であるカーボンブラック20部と、樹脂10部と、水70部とをよく混合（プレミキシング）する。次いで、この混合物に対して、摩砕用ビーズである直径0.5mmのジルコニアビーズ1800部が充填された容積0.6Lのビーズミル（例えば、シンマルエンタープライゼス社製「ダイノール」）を用い、2時間分散処理を行う。

分散処理後に、得られたカーボンブラック分散液の25℃における粘度を、E型粘度計（例えば、東機産業社製のELD型粘度計）を用いて測定する。その後、上記カーボンブラック分散液を70℃の恒温機に1週間保存し、再度粘度を測定する。

上述のようにして測定した分散直後の分散液の粘度が100 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下であり、かつ、保存前後でのカーボンブラック分散液の粘度変化率の絶対値が10%以下である場合、当該樹脂は水溶性顔料分散樹脂であると判断する。

[0131] <水溶性有機溶剤>

上記水性インクジェットインキは、水溶性有機溶剤を含む。一実施形態において、1気圧下における沸点が250℃以上である水溶性有機溶剤の量が、水性インクジェットインキ全量に対して、5質量%以下であることが好ましい（0質量%であってもよい）。高沸点の水溶性有機溶剤の量を5質量%以下にすることで、水性インクジェットインキにおいて、良好な乾燥性、及び吐出安定性を容易に得ることができる。さらに、上記水性インキは、前処理液と組み合わせた際に、滲みなどの画質欠陥が抑制され、耐ブロッキング性も良好となる。また、画像品質及び耐ブロッキング性を更に向上させる観点から、上記水性インキにおいて、1気圧下における沸点が250℃以上である水溶性有機溶剤の量は、2質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがより好ましい（いずれも、0質量%であってもよい）。

[0132] また、同様の理由により、1気圧下における沸点が220℃以上である水溶性有機溶媒の量は、水性インキ全量に対して、5質量%以下（0質量%であってもよい）であることが好ましく、2質量%以下（0質量%であってもよい）であることが特に好ましい。上記1気圧下における沸点が220℃以上である水溶性有機溶剤の量は、1気圧下で沸点が250℃以上である水溶性有機溶剤も含めて算出された値である。

[0133] 一実施形態において、水性インクジェットインキに含まれる水溶性有機溶剤の、1気圧下における加重沸点平均値は、145～215℃であることが好ましく、150～200℃であることがより好ましく、155～190℃であることが特に好ましい。水溶性有機溶剤の加重沸点平均値を上記範囲内に調整することで、上記水性インキを本実施形態の前処理液と組み合わせて使用したときに、高速印刷であっても画像品質に優れた印刷物を得ることができ、さらに優れた吐出安定性を得ることもできる。

上記加重沸点平均の算出には、上記1気圧下で沸点が250℃以上である水溶性有機溶剤、及び沸点が220℃以上である水溶性有機溶剤についても含める。上記1気圧下における加重沸点平均値は、それぞれの水溶性有機溶剤について算出した、1気圧下での沸点と、全水溶性有機溶剤に対する質量

割合との乗算値を、足し合わせることで得られる値である。

[0134] 上記水性インクジェットインキで用いられる、水溶性有機溶剤の総量は、水性インクジェットインキ全量に対して、3～40質量%であることが好ましい。更に、ノズルからの優れた吐出安定性に加えて、前処理液との組み合わせにおいて十分な濡れ性及び乾燥性を確保し、さらに密着性及び画像品質に優れた印刷物を得るという観点から、上記水溶性有機溶剤の総量は、5～35質量%であることがより好ましく、8～30質量%以下であることが特に好ましい。上記水溶性有機溶剤の総量を3質量%以上にするすることで、インキの保湿性が良好となり、吐出安定性に優れたインキとなる。また水溶性有機溶剤の含有量を40質量%以下にするすることで、乾燥性が良好なインキが得られ、画像品質に優れた印刷物となる。

一実施形態において、顔料分散用樹脂、後述するバインダー樹脂、界面活性剤などの水性インクジェットインキに含まれる材料成分や、前処理液との相溶性、親和性の観点から、上記水性インキは、水溶性有機溶剤として、グリコールエーテル系溶剤及び／またはアルキルポリオール系溶剤を含有することが好ましい。

[0135] 好適に用いられる、1気圧下の沸点が250℃未満であるグリコールエーテル系溶剤の具体例として、

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プロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、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エチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、1，2-ブチレングリコ

ールモノメチルエーテル、1, 3-ブチレングリコールモノメチルエーテル、などのグリコールモノアルキルエーテル類；及び

ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールメチルエチルエーテル、などのグリコールジアルキルエーテル類、が挙げられる。

[0136] 特に、優れた保湿性と乾燥性とを両立することができる点で、上記グリコールエーテル系溶剤の中でも、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エチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、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エチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ブチレングリコールモノメチルエーテル、1, 3-ブ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ブチルメチルエーテル、及びトリエチレングリコールメチルエチルエーテルからなる群から選択される1種以上を選択することが好ましい。

[0137] 1気圧下の沸点が250℃未満であるアルキルポリオール系溶剤の具体例として、1, 2-エタンジオール（エチレングリコール）、1, 2-プロパンジオール（プロピレングリコール）、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、2-メチルペンタン-2, 4-ジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、などを挙げるができる。

[0138] 優れた保湿性と乾燥性とを両立することができる点で、上記アルキルポリオール系溶剤の中でも、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、及びジプロピレングリコールからなる群から選択される1種以上を使用することが好ましい。

[0139] <バインダー樹脂>

上記水性インクジェットインキは、バインダー樹脂を含むことが好ましい。バインダー樹脂の形態は、水溶性樹脂及び樹脂微粒子のどちらであってもよい。水性インクジェットインキ、及び印刷物に要求される特性に応じて、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

例えば、樹脂微粒子は、水性インクジェットインキの粘度を低くすることができ、より多量の樹脂を配合することができることから、印刷物の耐性を高めるのに適している。また、バインダー樹脂として水溶性樹脂を使用した水性インクジェットインキは、吐出安定性、及び本実施形態の前処理液と組み合わせた際の印刷物の画像品質に優れる。

[0140] バインダー樹脂として好適に使用できる樹脂の種類は、前処理液に含まれる樹脂微粒子(A)の場合と同様である。中でも、水性インクジェットインキの保存安定性や、本実施形態の前処理液との組み合わせにおいて、印刷物の優れた密着性及び耐擦性が容易に得られる観点から、(メタ)アクリル樹脂、スチレン-(メタ)アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリウレタンウレア樹脂、及びポリオレフィン樹脂が好ましく使用される。

[0141] バインダー樹脂として水溶性樹脂を使用する場合、水性インクジェットインキの吐出安定性と印刷物の耐擦性とを両立する観点から、その重量平均分子量を5,000~80,000の範囲とすることが好ましく、8,000~60,000の範囲とすることがより好ましく、10,000~50,000の範囲とすることが特に好ましい。また同様の理由により、水溶性樹脂

の酸価が5～80 mg KOH/gであることが好ましく、酸価が10～50 mg KOH/gであることがより好ましい。

[0142] 前記バインダー樹脂の、水性インクジェットインキ全量中における含有量は、固形分換算で水性インクジェットインキ全量の1～20質量%であることが好ましく、より好ましくは2～15質量%であり、特に好ましくは3～10質量%である。

[0143] <界面活性剤>

上記水性インキにおいて、表面張力を調整し画像品質を向上させる目的で、界面活性剤を使用することが好ましい。一方で、表面張力が低すぎるとインクジェットヘッドのノズル面が水性インキで濡れてしまい、吐出安定性を損なうことから、界面活性剤の種類と量の選択は非常に重要である。

基材に対する濡れ性の確保と、ノズルからの吐出安定性の最適化という観点から、シロキサン系、アセチレンジオール系、及びフッ素系の界面活性剤、並びに上記一般式(1)で表されるポリオキシアルキレンアルキルエーテルを使用することが好ましい。中でも、シロキサン系、アセチレンジオール系の界面活性剤を使用することが特に好ましい。界面活性剤の添加量としては、水性インキ全量に対して、0.01～5.0質量%が好ましく、0.05～3.0質量%が更に好ましい。

[0144] 上記水性インキで使用される界面活性剤は、既知の方法により合成したものであってもよく、市販品を使用することもできる。

界面活性剤を市販品から選択する場合、例えば、シロキサン系界面活性剤としては、BY16-201、FZ-77、FZ-2104、FZ-2110、FZ-2162、F-2123、L-7001、L-7002、SF8427、SF8428、SH3749、SH8400、8032 ADDITIVE、SH3773M (東レ・ダウコーニング社製)、

Tegoglide410、Tegoglide432、Tegoglide435、Tegoglide440、Tegoglide450、Tegotwin4000、Tegotwin4100、Tegowet250

、 Tegowet 260、 Tegowet 270、 Tegowet 280 (エボニックデグサ社製)、

SAG-002、 SAG-503A (日信化学工業社製)、

BYK-331、 BYK-333、 BYK-345、 BYK-346、 BYK-347、 BYK-348、 BYK-349、 BYK-UV3500、 BYK-UV3510 (ビックケミー社製)、 及び

KF-351A、 KF-352A、 KF-353、 KF-354L、 KF-355A、 KF-6004、 KF-6011、 KF-6012、 KF-6013、 KF-6015、 KF-6016、 KF-6017、 KF-6043、 KF-615A、 KF-640、 KF-642、 KF-643 (信越化学工業社製) などが挙げられる。

また、アセチレンジオール系界面活性剤としては、サーフィノール61、104E、104H、104A、104BC、104DPM、104PA、104PG-50、420、440、465、485、SE、SE-F、ダイノール604、607 (エアプロダクツ社製)、 及び

オルフィンE1004、 E1010、 E1020、 PD-001、 PD-002W、 PD-004、 PD-005、 EXP. 4001、 EXP. 4200、 EXP. 4123、 EXP. 4300 (日信化学工業社製) などが挙げられる。

さらに、フッ素系界面活性剤としては、Zonyl TBBS、 FSP、 FSA、 FSN-100、 FSN、 FSO-100、 FSO、 FS-300、 Capstone FS-30、 FS-31 (DuPont社)、 PF-151N、 PF-154N (オムノバ社製) などが挙げられる。

なお、上記の界面活性剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0145] 水性インキに使用する界面活性剤と前処理液に使用する界面活性剤とは、同じでも、異なってもよい。各々異なる界面活性剤を使用する際は、両者の表面張力に注意して配合量を決定することが好ましい。

[0146] <水>

上記水性インキに含まれる水は、種々のイオンを含有する一般の水ではなく、イオン交換水（脱イオン水）であることが好ましい。

[0147] 上記水性インキに使用することができる水の含有量は、インキの全質量に対して、20～90質量%の範囲であることが好ましい。

[0148] <その他の成分>

上記水性インキは、上記の各成分の他に、必要に応じて、所望の物性値を持つインキを構成するために、その他の成分を含んでもよい。例えば、上記水性インキにpH調整剤を添加することができ、pH調整剤としてpH調整能を有する材料を任意に選択することができる。

例えば、上記水性インキを塩基性化させる場合は、pH調整剤として、ジメチルエタノールアミン、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などのアルカノールアミン；アンモニア水；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などを使用することができる。

また、上記水性インキを酸性化させる場合は、pH調整剤として、塩酸、硫酸、酢酸、クエン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、コハク酸、酒石酸、リンゴ酸、リン酸、ホウ酸、フマル酸、マロン酸、アスコルビン酸、グルタミン酸などを使用することができる。上記のpH調整剤は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0149] pH調整剤の配合量は、水性インクジェットインキ全量に対して、0.01～5質量%であることが好ましく、0.1～3質量%であることがより好ましく、0.2～1.5質量%であることが最も好ましい。pH調整剤の配合量を上記範囲内に調整することで、空気中の二酸化炭素の溶解などによるpH変化を起こすことなく、また、前処理液と水性インクジェットインキとが接触した際に、凝集剤（C）による凝集効果を阻害することなく、本発明による効果を好適に発現させることができる。

[0150] さらに、上記水性インクジェットインキに対し、上記の成分の他に、必要に応じて所望の物性値を持つインキを構成するために、消泡剤、防腐剤、赤外線吸収剤、及び紫外線吸収剤などの添加剤を適宜添加することができる。これらの添加剤の添加量は、例えば、インキの全質量に対して、0.01～5質量%が好適である。

[0151] 上記水性インクジェットインキは、前処理液と同様に、重合性単量体を実質的に含有しないことが好ましい。

[0152] <水性インクジェットインキのセット>

本実施形態のインキセットにおいて、水性インクジェットインキは単色で使用してもよいが、用途に合わせて複数の色を組み合わせた水性インクジェットインキのセットとして使用することもできる。上記水性インキにおけるセットの組み合わせは特に限定されないが、シアン、イエロー、及びマゼンタの3色を使用することでフルカラーの画像を得ることができる。また、ブラックインキを追加することで黒色感を向上させ、文字などの視認性を向上することができる。更に、オレンジ、及びグリーンなどの色を追加することで、色再現性を向上させることも可能である。非浸透性基材の一例であるフィルム基材では、透明フィルムに対して、ホワイトインキの印刷を行うことで、鮮明な画像を得ることができる。特に、ホワイトインキの印刷は、ブラックインキで印刷された文字などの鮮明性や視認性を上げることができるため、インキのセットにおいて好ましく組み合わせられる。

[0153] <水性インクジェットインキの製造方法>

上記水性インクジェットインキは、上記の成分を使用して、例えば、以下のプロセスを経て製造される。ただし、上記水性インクジェットインキの製造方法は、以下に限定されるものではない。

[0154] (1) 顔料分散液の製造

顔料分散用樹脂として、水溶性顔料分散樹脂を用いる場合、上記水溶性顔料分散樹脂と、水と、必要に応じて水溶性有機溶剤とを混合及び攪拌して、水溶性顔料分散樹脂混合液を作製する。この水溶性顔料分散樹脂混合液に、

顔料を添加し、混合及び攪拌（プレミキシング）した後、分散機を用いて分散処理を行う。その後、必要に応じて、遠心分離、濾過、及び固形分濃度の調整を行い、顔料分散液を得る。

[0155] また、水不溶性樹脂により被覆された顔料の分散液を製造する場合、予め、メチルエチルケトンなどの有機溶媒に水不溶性樹脂を溶解させ、必要に応じて前記水不溶性樹脂を中和した、水不溶性樹脂溶液を作製する。この水不溶性樹脂溶液に、顔料と水とを添加し、混合及び攪拌（プレミキシング）した後、分散機を用いて分散処理を行う。その後、減圧蒸留によって上記有機溶媒を留去し、必要に応じて、遠心分離、濾過、及び固形分濃度の調整を行い、顔料分散液を得る。

[0156] 顔料の分散処理の際に使用される分散機は、一般に使用される分散機であればいかなるものでもよい。例えば、ボールミル、ロールミル、サンドミル、ビーズミル、及びナノマイザーなどが挙げられる。上記の中でも、ビーズミルが好ましく使用される。具体的には、スーパーミル、サンドグラインダー、アジテータミル、グレンミル、ダイノーミル、パールミル、及びコボルミルなどの商品名で市販されている。

[0157] 顔料分散液の粒度分布を制御する方法として、上記に挙げた分散機の粉砕メディアのサイズを小さくすること、粉砕メディアの材質を変更すること、粉砕メディアの充填率を大きくすること、攪拌部材（アジテータ）の形状を変更すること、分散処理時間を長くすること、分散処理後フィルターや遠心分離機などで分級すること、及びこれらの手法の組み合わせが挙げられる。

顔料を好適な粒度範囲に調整するためには、上記分散機の粉砕メディアの直径を0.1～3mmとすることが好ましい。また粉砕メディアの材質として、ガラス、ジルコン、ジルコニア、及びチタニアが好ましく用いられる。

[0158] (2) 水性インクジェットインキの調製

上記のようにして調製した顔料分散液に、水溶性有機溶剤、水、及び、必要に応じて上記で挙げたバインダー樹脂、界面活性剤、及びその他の添加剤を加え、攪拌及び混合する。必要に応じて、上記成分の混合物を40～10

0℃の範囲で加熱しながら、攪拌及び混合してもよい。

[0159] (3) 粗大粒子の除去

上記攪拌及び混合後に得られる混合物に含まれる粗大粒子を、濾過分離、及び遠心分離などの手法によって除去し、水性インクジェットインキを得る。濾過分離の方法としては、既知の方法を適宜用いることができる。また、フィルター開孔径は、粗大粒子、及びダストが除去できるものであれば、特に制限されない。例えば、上記開孔径は、好ましくは0.3～5 μm、より好ましくは0.5～3 μmである。また、濾過を行う際は、フィルターは単独種を用いても、複数種を併用してもよい。

[0160] <水性インクジェットインキの特性>

上記水性インクジェットインキは、25℃における粘度を3～20 mPa・sに調整することが好ましい。この粘度領域であれば、上記水性インキは、通常の4～10 KHzの周波数を有するインクジェットヘッドから10～70 KHzの高周波数のインクジェットヘッドにおいても、安定した吐出特性を示す。特に、25℃における粘度を4～10 mPa・sとすることで、600 dpi以上の設計解像度を有するインクジェットヘッドに対して上記水性インキを用いても、安定的に吐出させることができる。

[0161] 上記粘度は、常法により測定することができる。具体的には、E型粘度計（東機産業社製TVE25L型粘度計）を用い、インキ1 mLを使用して測定することができる。

[0162] 一実施形態において、安定的に吐出できる水性インクジェットインキを構成できることに加えて、本実施形態の前処理液との組み合わせにおいて、密着性や画像品質に優れた印刷物が得られる点から、上記水性インクジェットインキは、25℃における静的表面張力が18～35 mN/mであることが好ましく、19～32 mN/mであることがより好ましく、20～28 mN/mであることが特に好ましい。

また、印刷物の混色滲み及び色ムラを防ぎ、さらに画像品質に特段に優れた印刷物が得られる観点から、水溶性有機溶剤及び界面活性剤の種類と量を

調整することによって、上記水性インキの表面張力を、前処理液の表面張力以下に調整することが好ましい。なお、上記静的表面張力は、例えば、表面張力計（協和界面科学社製CBVP-Z）を用い、25℃環境下で白金プレート法によって測定することができる。

[0163] また、上記と同様の理由から、上記水性インクジェットインキは、25℃での10msecにおける動的表面張力が、25~40mN/mであることが好ましく、28~38mN/mであることがより好ましく、30~36mN/mであることが特に好ましい。上記動的表面張力は、Krus社製のバブルプレッシャー動的表面張力計BP100を用いて、25℃の環境下で最大泡圧法によって測定することができる。

[0164] 一実施形態において、上記水性インクジェットインキは、優れた発色性を有する印刷物を得る観点から、顔料の平均二次粒子径(D50)は40nm~500nmであることが好ましく、より好ましくは50nm~400nmであり、特に好ましくは60nm~300nmである。平均二次粒子径を上記好適な範囲内に調整するためには、上記のように顔料分散処理工程を制御すればよい。

顔料の平均二次粒子径は、上記樹脂微粒子(A)の粒子径と同様の方法によって測定できる。なお、前記水性インクジェットインキがバインダー樹脂として樹脂微粒子を含む場合、上記樹脂微粒子の配合量に相当する量を水に置換したインキを作製し、粒子径を測定することが好ましい。

[0165] 3. 印刷物及びその製造方法

一実施形態は、非浸透性基材上に、本実施形態の前処理液からなる層を有する、前処理基材に関する。また、一実施形態は、上記前処理基材と、該前処理基材に対し、顔料、水溶性有機溶剤、及び、水を含む水性インクジェットインキを用いて形成した印刷層とを有する印刷物に関する。一実施形態において、上記印刷物は、本実施形態の前処理液と、上記水性インクジェットインキとを含む、インキセットを用いて製造することができる。

本実施形態の前処理液と、上記水性インクジェットインキとを組み合わせ

た、インキセット（記録液セット）の実施形態で印刷物を製造する方法は特に限定されない。例えば、非浸透性基材に上記前処理液を付与する工程と、上記非浸透性基材上の、上記前処理液を付与した部分に、上記水性インクジェットインキを、1パスインクジェット印刷によって付与する工程と、上記水性インクジェットインキが付与された、上記非浸透性基材を乾燥する工程とを含む方法が好ましく用いられる。なお、上記方法において、各工程は、記載した順番に実施することが好ましい。

[0166] 本明細書において「1パスインクジェット印刷」とは、停止している基材に対して、インクジェットヘッドを一度だけ走査させる、または、固定されたインクジェットヘッドの下部に基材を一度だけ通過させて印刷する方法であり、印字されたインキの上に再度インキが印字されることがない。ただし、インクジェットヘッドを走査させる場合、上記インクジェットヘッドの動きを加味して吐出タイミングを調整する必要がある、着弾位置のずれが生じやすい。そのため、一実施形態において、水性インキを印刷する際は、固定されたインクジェットヘッドの下部に基材を通過させる方法が好ましく用いられる。

[0167] 以下に、本実施形態のインキセット（記録液セット）を用いた印刷物の製造方法についてより具体的に説明する。

[0168] <前処理液の付与方法>

本実施形態の記録液セットを用いて印刷物を製造する際、好適には、水性インクジェットインキを印刷する前に、非浸透性基材上に前処理液が付与される。前処理液の付与方法として、インクジェット印刷のように基材に対して非接触で印刷する方式と、基材に対し前処理液を当接させて印刷する方式のどちらを採用してもよい。また、前処理液の付与方法として、前処理液を当接させる印刷方式を選択する場合、オフセットグラビアコーター、グラビアコーター、ドクターコーター、バーコーター、ブレードコーター、フレキシココーター、及びロールコーターなどのローラ形式が好適に使用できる。

[0169] <前処理液付与後の乾燥方法>

上記記録液セットの使用において、前処理液を非浸透性基材に付与した後、上記非浸透性基材を乾燥させて、上記基材上の前処理液を完全に乾燥させた後で、水性インクジェットインキを付与してよい。または、上記基材上の前処理液が完全に乾燥する前に、水性インクジェットインキを付与してもよい。

一実施形態において、水性インクジェットインキを付与する前に前処理液を完全に乾燥させる、すなわち、上記前処理液の液体成分が完全に除去された状態とすることが好ましい。前処理液が完全に乾燥した後で水性インクジェットインキを付与することで、後から着弾する水性インクジェットインキが乾燥不良を起こすことなく、耐擦性に優れた印刷物が得られる。

[0170] 前処理液の印刷で用いられる乾燥方法は特に制限されない。例えば、乾燥方法として、加熱乾燥法、熱風乾燥法、赤外線乾燥法、マイクロ波乾燥法、及びドラム乾燥法など、従来既知の方法を挙げることができる。上記の乾燥方法は、単独で用いても、複数を併用してもよい。非浸透性基材へのダメージを軽減し効率よく乾燥させるため、熱風乾燥法を用いることが好ましい。また、基材へのダメージや前処理液中の液体成分の突沸を防止する観点から、加熱乾燥法を採用する場合は、乾燥温度は35～100℃とすることが好ましい。また、熱風乾燥法を採用する場合は、熱風温度を50～150℃とすることが好ましい。

[0171] <水性インクジェットインキの付与方法>

水性インクジェットインキの印刷は、非浸透性基材上の前処理液を付与した部分に、1パスインクジェット印刷によって付与される方式が好ましい。なお、上記1パスインクジェット印刷で用いるインクジェットヘッドの設計解像度は、画像品質に優れた画像が得られる点から、600dpi (Dots Per Inch) 以上であることが好ましく、720dpi以上であることがより好ましい。

[0172] <水性インクジェットインキ印刷後の乾燥方法>

水性インクジェットインキを印刷した後、上記水性インキ、及び未乾燥の

前処理液を乾燥させるために、上記水性インクジェットインキが付与された非浸透性基材を乾燥する工程を含むことが好ましい。好適に用いられる乾燥方法は、上記前処理液の場合と同様である。

[0173] <前処理液、及び水性インクジェットインキの付与量>

一実施形態において、記録液セットを印刷する際は、前処理液の付与量に対する水性インクジェットインキの付与量の比を、0.1以上1.0以下とすることが好ましい。上記付与量の比は、より好ましくは0.5以上9以下であり、特に好ましくは1以上8以下である。上記付与量の比を上記範囲内に調整することにより、基材の風合いの変化を起こすことなく、画像品質に優れた印刷物が得られる。

[0174] <非浸透性基材>

上記記録液セットを用いて印刷物を製造する場合、前処理液が付与される非浸透性基材は、従来から既知の基材を任意に用いることができる。例えば、ポリ塩化ビニルシート、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ナイロンフィルム、ポリスチレンフィルム、及びポリビニルアルコールフィルムのような熱可塑性樹脂基材、及びアルミニウム箔のような金属基材などを使用できる。上記各種基材は、印刷面となる基材表面が滑らかであっても、凹凸を有してもよい。また、基材は、透明、半透明、不透明のいずれであってもよい。また、これらの基材の2種以上を互いに張り合わせたものでもよい。更に、基材には、印字面の反対側に剥離粘着層などを設けてもよく、印字後に、印字面に粘着層などを設けてもよい。一実施形態において、インキセットを用いた印刷に用いられる基材の形状は、ロール状でも枚葉状でもよい。

[0175] 中でも、本実施形態の前処理液の機能を十分に発現させるために、非浸透性基材は、熱可塑性樹脂基材であることが好ましい。熱可塑性樹脂基材の中でも、PETフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、及びナイロンフィルムであることが特に好ましい。

[0176] 一実施形態において、上記前処理液を均一に塗布することで画像品質を向

上させ、また、密着性を特段に向上させるために、上記に例示した非浸透性基材に対して、コロナ処理及びプラズマ処理といった表面改質方法を施すことも好ましい。

[0177] <コーティング処理>

本実施形態の記録液セットを用いて作製した印刷物は、必要に応じて、印刷面をコーティング処理することができる。上記コーティング処理の具体例として、コーティング用組成物の塗工及び印刷、並びにドライラミネート法、無溶剤ラミネート法、押しラミネート法などによるラミネート加工などが挙げられ、いずれを選択してもよいし、複数を組み合わせても良い。

[0178] コーティング用組成物を塗工及び印刷することによって印刷物にコーティング処理を施す場合、その塗工及び印刷方法として、インクジェット印刷のように基材に対して非接触で印刷する方式と、基材に対し上記コーティング用組成物を当接させて印刷する方式のどちらを採用してもよい。また、コーティング用組成物を基材に対して非接触で印刷する方式を選択する場合、上記コーティング用組成物として、上記水性インクジェットインキから顔料を除外した、実質的に着色剤成分を含まないインキ（クリアインキ）を使用することが好適である。

[0179] また、印刷物にラミネート加工を施す場合、シーラント基材をラミネートするために使用する接着剤は、ポリオール成分とポリイソシアネート成分との混合物により構成されることが好ましい。

[0180] 上記接着剤において、上記ポリオール成分とは、水酸基を有する樹脂成分であり、塗工性や印刷物界面への濡れ性及び浸透性、エージング後に発現するラミネート強度の観点から、ポリウレタン樹脂やポリエステル樹脂が好ましく用いられる。中でも、上記実施形態の記録液セットによって得られる印刷物の界面、例えば印刷層（印字部）や前処理液層（非印字部）に対する濡れ性が良好であり、更にラミネート加工された印刷物（積層体）のラミネート強度にも優れる点から、ポリオール成分がポリエステルポリオールを含有することが好ましい。なお、上記ポリオール成分として、単一成分を使用し

ても、複数成分を併用してもよい。

[0181] 一方、上記接着剤において、ポリイソシアネート成分は、上記ポリオール成分と反応してウレタン結合を形成することで、接着剤層を高分子量化させ、ラミネート強度を向上させる。中でも、ポリオール成分との相溶性、本発明の記録液セットによって得られる印刷物の界面に対する濡れ性、及び、ラミネート加工された印刷物（積層体）のラミネート強度の観点から、上記ポリイソシアネート成分は、イソシアネート基末端のポリエーテル系ウレタン樹脂を含有することが好ましい。また上記と同様の観点から、上記ポリイソシアネート成分の配合量は、ポリオール成分に対して50～80質量%であることが好ましい。上記ポリイソシアネート成分として、単一成分を使用しても、複数成分を併用してもよい。

[0182] 上記ラミネート加工に使用するシーラント基材として、無軸延伸ポリプロピレン（CPP）フィルム、及び直鎖状短鎖分岐ポリエチレン（LLDPE）フィルム等の、ポリプロピレンフィルム及びポリエチレンフィルムが例示できる。シーラント基材の他の例として、酸化アルミニウム等の金属（酸化物）蒸着層を形成したフィルムを使用してもよい。

実施例

[0183] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明の実施形態である前処理液、及び前処理液と水性インクジェットインキとを含むインクセット（記録液セット）を更に具体的に説明する。なお、以下の記載において「部」及び「%」とあるものは、特に断らない限り、それぞれ「質量部」、「質量%」を表す。

[0184] [実施例1～67、比較例1～14]

1. 前処理液の製造

<（1-1）酸化チタン分散液の製造例>

下記材料を、攪拌機を備えた混合容器内に投入し、1時間混合及び攪拌（プレミキシング）した。その後、直径1mmのジルコニアビーズ1800gを充填した容積0.6Lのダイノームルを用いて本分散を行うことで、酸化チタン分散液（顔料濃度50%）を得た。

タイペークCR-50-2	50部
BYK-190 (固形分40%)	15部
2-プロパノール	5部
イオン交換水	30部

[0185] 上記製造例において、タイペークCR-50-2は、石原産業社製の酸化チタンであり、BYK-190は、ビッケミー社製スチレンマレイン酸樹脂水溶液である。

[0186] <(1-2) PVA103ワニスの製造例>

下記材料を、攪拌機を備えた混合容器内に投入し、1時間混合及び攪拌した後、90℃に加温し、更に1時間混合した。その後、室温になるまで放冷し、固形分が25%になるようにイオン交換水で調整することで、PVA103ワニスを得た。

クラレポバールPVA103	25部
オン交換水	75部

[0187] 上記製造例において、クラレポバールPVA103は、クラレ社製のポリビニルアルコール樹脂（水溶性樹脂、融点200℃）である。

[0188] <(1-3) 前処理液1の製造例>

下記材料を、攪拌機を備えた混合容器内に投入し、室温（25℃）にて1時間混合した後、50℃に加温し、更に1時間混合した。次いで、混合物を室温まで冷却した後、孔径1μmのメンブランフィルターにて濾過を行うことで、前処理液1を得た。

ジョンクリル7100 (固形分48%)	10.42部
エマレックス715	0.13部
硝酸アルミニウム	5.0部
エタノール	5.0部
イオン交換水	77.1部

[0189] 上記製造例において、ジョンクリル7100は、BASF社製のスチレン-アクリル樹脂微粒子（融点120℃、固形分48%）であり、エマレック

ス715は、日本エマルジョン社製のポリオキシアルキレンアルキルエーテル（一般式（1）において、R＝ラウリル基、 $m=15$ 、 $n=0$ である化合物）である。

[0190] <（1－4）前処理液2～81の製造例>

表1に記載の材料を使用する以外は、前処理液1と同様の方法により、前処理液2～81を製造した。

[0191]

[表1]

実施例番号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
前処理液番号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
ハインダー樹脂	ス-ハ-クロE-480T				16.67															
	アコロ-レンAE-301																			
	7D-ハ-7SB-1230N						20.00													
	7D-ハ-7SB-1200							20.00												
	ハイックS9200								25.00											
	ハイックE8237									12.50										
	ハイックE6400										14.29				14.29	14.29	14.29	14.29	14.29	14.29
	ハイックE6500											14.29								
	AQUACER498												10.00							
	Hordamer PE03													12.50						
シヨウリル7100	10.42																			
ス-ハ-7レックス470		13.16																		
ハスレジンA-684G			25.00																	
界面活性剤 (E)	イマレックス 715	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
	ホリキソアルキレンアルキルエーテル (b-1)	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	5.0	5.0	5.0	5.0
凝集剤(C)	多価金属塩																			
	硝酸アルミニウム														10.0					
	PAA-HCL-3L																			
	PAA-U7030															33.3				
有機溶剤	PAS-M-1															10.0				
	PAS-H-1L																	17.9		
イオン交換水	カチオマスタ-PE-30																		10.0	
	カチオマスタ-PD-7																			10.0
EtOH		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	5.0	5.0	5.0	5.0
イオン交換水		79.45	76.71	64.87	73.20	73.20	69.87	69.87	64.87	77.37	75.58	75.58	79.87	77.37	70.58	47.25	70.58	62.72	70.58	70.58
樹脂微粒子(A)の配合量に対するホリキソアルキレンアルキルエーテル(b-1)の配合量		2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%

表 1

[0192] [表1-1]

表1 (続き1)

実施例番号		20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
前処理液番号		20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
ハインダー樹脂	樹脂微粒子(A)	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67
	アウローンAE-301	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67
	ニューコール 1008	0.13																
	エマルゲン 1108		0.13															
	エマルゲン 1118-70			0.18														
	エマルゲン 1135-70				0.18													
	エマルゲン 1150S-60					0.21												
	ノニオン K-209						0.13											
	エマレックス 730						0.13											
	エマレックス 750						0.13											
	ノニオン K-2100W							0.13										
	ノニオン P-210								0.13									
	ノニオン P-240									0.13								
	ノニオン S-215										0.13							
	エマレックス 630											0.13						
	エマレックス 640												0.13					
	エマレックス BHA-20														0.13			
	エマレックス BHA-30															0.13		
	ノニオン B-250																	0.13
凝集剤(C)	多価金属塩	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	5.0	5.0
	有機溶剤	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	5.0	5.0
	イオン交換水	73.20	73.20	73.15	73.15	73.12	73.20	73.20	73.20	73.20	73.20	73.20	73.20	73.20	73.20	73.20	73.20	73.20
	硝酸アルミニウム EtOH																	
樹脂微粒子(A)の配合量に対する ホリオキソアンレンアルキルエーテル(b-1)の配合量		2.6%	2.6%	2.5%	2.5%	2.5%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%	2.6%

[0193]

[0194] [表1-3]

表1 (続き3)

実施例番号		56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67
前処理液番号		56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67
ハインダー樹脂	樹脂微粒子(A)	アウロレンAE-301	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67		
		ハイテックS9200								25.00	25.00		25.00
		ハイテックE6500							2.86	2.86	5.71	2.86	5.71
界面活性剤 (B)	スーパージェットZ470											13.16	
	エマルゲン1108								0.30				
	エマルゲン1118-70	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.43	1.00	1.00	1.17	1.00	1.17	1.00
	エマルゲン11150S-60												
界面活性剤 (B)	(b-1)以外のホリオキソアルキレンアルキルエーテル				0.05								
	ニオン K-204												
凝集剤(C)	その他の界面活性剤					1.00							
		サーフェイス465											
		KF-6015					1.00						
有機溶剤	多価金属塩												
		酢酸カルシウム	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		2PrOH	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
		1,3-BGmME	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
その他の材料	1,2-BD		5.0										
	酸化チタン分散液												
イオン交換水		71.90	71.90	71.90	71.85	70.90	70.90	69.47	69.17	58.12	61.14	49.96	41.14
樹脂微粒子(A)の配合量に対するホリオキソアルキレンアルキルエーテル(b-1)の配合量		20.0%	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%	10.0%	15.0%	10.0%	10.0%	10.0%	10.0%

[0195]

[表1-4]

表1(続き4)

比較例番号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
前処理液番号		68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	
バインダー樹脂	樹脂微粒子(A)			14.29	14.29	14.29	14.29	14.29	14.29	14.29	14.29	16.67	16.67	16.67		
	水溶性樹脂	20.00														
界面活性剤 (B)	ポリオキソアルキレン アルキルエーテル(b-1)	0.21	0.21									1.43	1.43	1.43		
	(b-1)以外の ポリオキソアルキレン アルキルエーテル			0.13											0.13	
	その他の 界面活性剤							0.13								
	凝集剤(C)	多価金属塩											5.0			
		カチオン性高分子化合物	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0				
		その他の凝集剤														17.9
	有機溶剤												5.0			
	イオン交換水		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
	樹脂微粒子(A)の配合量に対する ポリオキソアルキレンアルキルエーテル(b-1)の配合量		69.79	89.79	75.58	75.58	75.58	75.58	75.58	75.58	75.58	75.71	71.90	71.90	76.90	62.68
			-	-	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	20.0%	20.0%	20.0%	2.6%

[0196] 表1に記載された材料の詳細は、下記表2及び表3に示した通りである。
 なお、表2において、融点及びガラス転移温度は、島津製作所社製の「DSC-60Plus」を用いた示差操作熱量測定で測定した値である。また、

粒度分布は、マイクロトラック・ベル社製のマイクロトラックUPAEX-150を用いた動的光散乱法によって測定した値である。

[0197] [表2]

表2		名称	固形分	詳細		
バンダー樹脂	樹脂微粒子 (A)	スーパーロン E-480T	30%	日本製紙社製ポリオレフィン樹脂微粒子(塩素化)	融点: 70°C	D50: 75nm
		アウロレン AE-301	30%	日本製紙社製ポリオレフィン樹脂微粒子(非塩素化)	融点: 70°C	D50: 75nm
		アロベース SB-1230N	25%	ユニチカ社製ポリオレフィン樹脂微粒子(非塩素化)	融点: 75°C	D50: 85nm
		アロベース SB-1200	25%	ユニチカ社製ポリオレフィン樹脂微粒子(非塩素化)	融点: 80°C	D50: 110nm
		ハイテックS9200	20%	東邦化学工業社製ポリオレフィン樹脂微粒子(非塩素化)	融点: 90°C	D50: 40nm
		ハイテックE8237	40%	東邦化学工業社製ポリオレフィン樹脂微粒子(非塩素化)	融点: 106°C	D50: 80nm
		ハイテックE6400	35%	東邦化学工業社製ポリオレフィン樹脂微粒子(非塩素化)	融点: 120°C	D50: 40nm
		ハイテックE6500	35%	東邦化学工業社製ポリオレフィン樹脂微粒子(非塩素化)	融点: 140°C	D50: 60nm
		AQUACER498	50%	ビクケミー社製パラフィン樹脂微粒子	融点: 60°C	D50: 300nm
		Hordamer PE03	40%	ビクケミー社製ポリエチレン樹脂微粒子	融点: 95°C	D50: 170nm
		ジョンケル 7100	48%	BASF社製スチレン-アクリル樹脂微粒子	ガラス転移温度: -10°C	D50: 100nm
		スーパーフレックス 470	38%	第一工業製薬社製ポリウレタン樹脂微粒子	融点: 95°C ガラス転移温度: -30°C	D50: 50nm
		ヘスレジン A-684G	20%	高松油脂社製ポリエチレン樹脂微粒子	ガラス転移温度: 50°C	D50: 60nm
凝集剤 (C)	多価金属塩	乳酸カルシウム	-	-	水分吸湿率: A	
		アスコルビン酸カルシウム	-	-	水分吸湿率: A	
		酢酸カルシウム	-	-	水分吸湿率: A	
		酢酸マグネシウム	-	-	水分吸湿率: B	
		塩化カルシウム	-	-	水分吸湿率: C	
		硫酸アルミニウム	-	-	水分吸湿率: A	
		硝酸アルミニウム	-	-	水分吸湿率: B	
	カチオン性高分子化合物	PAA-HCL-3L	50%	ニッポホーメテック社製ポリアリルアミン塩酸塩	水分吸湿率: B	Mw: 15,000
		PAA-U7030	15%	ニッポホーメテック社製部分メチル化ポリアリルアミン	水分吸湿率: A	Mw: 15,000
		PAS-M-1	50%	ニッポホーメテック社製ポリメチルジアルルアミン塩酸塩	水分吸湿率: B	Mw: 20,000
		PAS-H-1L	28%	ニッポホーメテック社製ポリジメチルジアルルアミン塩酸塩	水分吸湿率: B	Mw: 8,500
		PAS-H-10L	28%	ニッポホーメテック社製ポリジメチルジアルルアミン塩酸塩	水分吸湿率: C	Mw: 200,000
		カチオマスター PE-30	50%	四日市合成社製ポリエチレンオキシド	水分吸湿率: B	Mw: 9,000
カチオマスター PD-7	50%	四日市合成社製ポリエチレンオキシド	水分吸湿率: B	Mw: 5,000		
その他の凝集剤	マロン酸	-	-	水分吸湿率: B		
有機溶剤	EtOH	-	エタノール	1気圧下における沸点: 78°C		
	2PrOH	-	2-プロパノール	1気圧下における沸点: 83°C		
	1,3-BGmME	-	1,3-ブチレンジオキシメチルエーテル(3-メチルブチルエーテル)	1気圧下における沸点: 158°C		
	1,2-BD	-	1,2-ブタンジオール	1気圧下における沸点: 192°C		

[0198]

[表3]

表3		名称	固形分	詳細	
界面 活性剤 (B)	ホリオキシャルケン アルキルエーテル (b-1)	ニューコール1008	100%	日本乳化剤社製ホリオキシャルケンアルキルエーテル、 一般式(1)において、R=エチルヘキシル基、m=8、n=0である化合物	HLB=14.6
		エマルゲン1108	100%	花王社製ホリオキシャルケンアルキルエーテル、 一般式(1)においてR=ウンデカニル基、m=8、n=0である化合物	HLB=13.4
		エマルゲン1118-70	70%	花王社製ホリオキシャルケンアルキルエーテル、 一般式(1)においてR=ウンデカニル基、m=18、n=0である化合物	HLB=16.4
		エマルゲン1135-70	70%	花王社製ホリオキシャルケンアルキルエーテル、 一般式(1)においてR=ウンデカニル基、m=35、n=0である化合物	HLB=18.0
		エマルゲン1150S-60	60%	花王社製ホリオキシャルケンアルキルエーテル、 一般式(1)においてR=ウンデカニル基、m=50、n=0である化合物	HLB=18.5
		ノオンK-209	100%	日油社製ホリオキシャルケンアルキルエーテル、 一般式(1)においてR=ラウリル基、m=9、n=0である化合物	HLB=13.6
		エマレックス715	100%	日本エマルジョン社製ホリオキシャルケンアルキルエーテル、 一般式(1)においてR=ラウリル基、m=15、n=0である化合物	HLB=15.6
		エマレックス730	100%	日本エマルジョン社製ホリオキシャルケンアルキルエーテル、 一般式(1)においてR=ラウリル基、m=30、n=0である化合物	HLB=17.5
		エマレックス750	100%	日本エマルジョン社製ホリオキシャルケンアルキルエーテル、 一般式(1)においてR=ラウリル基、m=50、n=0である化合物	HLB=18.4
		ノオンK-2100W	100%	日油社製ホリオキシャルケンアルキルエーテル、 一般式(1)においてR=ラウリル基、m=100、n=0である化合物	HLB=19.2
		ノオンP-210	100%	日油社製ホリオキシャルケンアルキルエーテル、 一般式(1)においてR=オクタデシル基、m=10、n=0である化合物	HLB=12.9
		ノオンP-240	100%	日油社製ホリオキシャルケンアルキルエーテル、 一般式(1)においてR=オクタデシル基、m=40、n=0である化合物	HLB=17.6
		ノオンS-215	100%	日油社製ホリオキシャルケンアルキルエーテル、 一般式(1)においてR=ステアリル基、m=15、n=0である化合物	HLB=14.2
		エマレックス830	100%	日本エマルジョン社製ホリオキシャルケンアルキルエーテル、 一般式(1)においてR=ステアリル基、m=30、n=0である化合物	HLB=16.6
		エマレックス840	100%	日本エマルジョン社製ホリオキシャルケンアルキルエーテル、 一般式(1)においてR=ステアリル基、m=40、n=0である化合物	HLB=17.3
		エマレックスBHA-20	100%	日本エマルジョン社製ホリオキシャルケンアルキルエーテル、 一般式(1)においてR= C_{18} ニル基、m=20、n=0である化合物	HLB=14.6
		エマレックスBHA-30	100%	日本エマルジョン社製ホリオキシャルケンアルキルエーテル、 一般式(1)においてR= C_{18} ニル基、m=30、n=0である化合物	HLB=16.0
		ノオンB-250	100%	日油社製ホリオキシャルケンアルキルエーテル、 一般式(1)においてR= C_{18} ニル基、m=50、n=0である化合物	HLB=17.4
		ノオンE-215	100%	日油社製ホリオキシャルケンアルキルエーテル、 一般式(1)においてR=オレイル基、m=15、n=0である化合物	HLB=14.2
		エマレックス820	100%	日本エマルジョン社製ホリオキシャルケンアルキルエーテル、 一般式(1)においてR=ヘプタデシルカルボニル基、m=20、n=0である化合物	HLB=15.1
	ユニセーフ10P-8	100%	日油社製ホリオキシャルケンアルキルエーテル、 一般式(1)においてR=オクタデシル基、m=10、n=8である化合物	HLB=7.7	
	ユニセーフ34S-23	100%	日油社製ホリオキシャルケンアルキルエーテル、 一般式(1)においてR=ステアリル基、m=34、n=23である化合物	HLB=9.7	
	(b-1)以外の ホリオキシャルケン アルキルエーテル	ブチルトリグリコールH	100%	日本乳化剤社製ホリオキシャルケンアルキルエーテル、 一般式(1)においてR=ブチル基、m=4、n=0である化合物	HLB=14.1
		ノオンK-204	100%	日油社製ホリオキシャルケンアルキルエーテル、 一般式(1)においてR=ラウリル基、m=4、n=0である化合物	HLB=9.7
		ユニルーフMS-70K	100%	日油社製ホリオキシャルケンアルキルエーテル、 一般式(1)においてR=ステアリル基、m=0、n=15である化合物	HLB=0.0
		ノオンA-25B	100%	日油社製ホリオキシャルケンアルキルエーテル、 一般式(1)においてR=ラウリル基、m=25、n=25である化合物	HLB=8.0
	その他の 界面活性剤	レオトルTW-L120	100%	花王社製ホリオキシエチレンソルビタンモノラウレート	HLB=16.7
		サーフィノール465	100%	日信化学工業社製 2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールのホリエトキシレート	HLB=13.2
		KF-6015	100%	信越化学工業社製 シロキサン系界面活性剤(ホリエーテル変性)	HLB=4.5

[0199] <凝集剤 (C) の吸湿質量増加率の測定>

表2では、凝集剤（C）として使用した材料の吸湿質量増加率（水分吸湿率）を、以下の基準に基づいて示した。ここで吸湿質量増加率は、上記に記載した方法で測定した、40℃、80%RHでの環境下に24時間保管した凝集剤（C）の質量増加率である。

A：吸湿質量増加率が40質量%以下であった。

B：吸湿質量増加率が40質量%より大きく75質量%以下であった。

C：吸湿質量増加率が75質量%より大きかった。

[0200] 2. 水性インクジェットインキの製造

< (2-1) 顔料分散用樹脂1の製造例 >

ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、ブタノール95部を仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を110℃に加熱し、重合性単量体としてスチレン35部、アクリル酸40部、ベヘニルメタクリレート25部、及び重合開始剤であるV-601（和光純薬製）6部の混合物を2時間かけて滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、110℃で3時間反応させた後、V-601（和光純薬製）0.6部を添加し、更に110℃で1時間反応を続けて、顔料分散用樹脂1の溶液を得た。更に、室温まで冷却した後、ジメチルアミノエタノールを添加して完全に中和した後、水を100部添加し水性化した。その後、100℃以上に加熱し、ブタノールを水と共沸させてブタノールを留去し、固形分が30%になるように調整することで、顔料分散用樹脂1の水性化溶液（固形分30%）を得た。なお、上記「水性化溶液」とは、水性媒体と、該水性媒体に分散及び／または溶解した成分とを含む溶液をいう。上記に示した方法で測定した顔料分散用樹脂1の酸価は250mg KOH/gであり、重量平均分子量は13,000であった。

[0201] < (2-2) 顔料分散用樹脂2～6の水性化溶液の製造例 >

下記表4に示したように、重合性単量体の種類や量を変更した以外は、顔料分散用樹脂1の場合と同様にして、顔料分散用樹脂2～6の水性化溶液（固形分30%）を得た。

[0202] < (2-3) 顔料分散用樹脂7~8のメチルエチルケトン溶液の製造例 >

ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、メチルエチルケトン95部を仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を80℃に加熱し、重合性単量体としてスチレン70部、アクリル酸5部、メチルメタクリレート10部、ポリプロピレングリコールメタクリレート（日油社製ブレナーPP-500）15部、及び重合開始剤であるV-65（和光純薬製）3.5部の混合物を3時間かけて滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、80℃で1時間反応させた後、V-65（和光純薬製）0.7部を添加し、更に80℃で4時間反応を続けて、顔料分散用樹脂7の溶液を得た。その後、メチルエチルケトン25部を加え、反応系を常温まで冷却した後、反応容器から混合溶液を取り出し、固形分が30%になるようにメチルエチルケトンで調整することで、顔料分散用樹脂7のメチルエチルケトン溶液（固形分30%）を得た。なお、上記に示した方法で測定した顔料分散用樹脂7の酸価は30mg KOH/gであり、重量平均分子量は25,500であった。

また、下記表4に示したように、重合性単量体の種類や量を変更した以外は、顔料分散用樹脂7の場合と同様にして、顔料分散用樹脂8のメチルエチルケトン溶液（固形分30%）を得た。

[0203] [表4]

表4

		顔料分散用樹脂							
		水溶性顔料分散樹脂						水不溶性樹脂	
		1	2	3	4	5	6	7	8
重合性 単量体	スチレン	35	10	20	60	40	20	70	45
	アクリル酸	40	30	30	30	40	80	5	5
	メチル メタクリレート		10					10	20
	ラウリル メタクリレート		50	50	10				
	ヘヘニル メタクリレート	25							30
	PE-350					20			
	PP-500							15	
酸価		250	180	170	180	230	480	30	30
重量平均分子量		13,000	14,500	15,000	11,500	14,000	7,500	25,500	35,000

[0204] 表4において、「PE-350」は、日油社製ブレナーPE-350（ポリエチレングリコールメタクリレート）であり、「PP-500」は、日油社製ブレナーPP-500（ポリプロピレングリコールメタクリレート）である。

[0205] <（2-4）顔料分散液1C、1M、1Y、1Kの製造例>

トーヨーカラー社製LIONOL BLUE 7358G（C、I、ピグメントブルー15：3）を20部、顔料分散用樹脂1の水性化溶液（固形分30%）を20部、水60部を混合し、攪拌機でプレミキシングした後、直径0.5mmのジルコニアビーズ1800gを充填した容積0.6Lのダイノミルを用いて本分散を行い、顔料分散液1Cを得た。また上記C、I、ピグメントブルー15：3を、以下に示す顔料にそれぞれ置き換える以外は顔料分散液1Cと同様にして、顔料分散液1M、1Y、1Kを得た。

Magenta：DIC社製FASTGEN SUPER MAGENTA RG（C、I、ピグメントレッド122）

Yellow：トーヨーカラー社製LIONOL YELLOW TT1405G（C、I、ピグメントイエロー14）

Black：オリオンエンジニアドカーボonz社製Printex 85（カーボンブラック）

[0206] <（2-5）顔料分散液2～6（C、M、Y、K）の製造例>

顔料分散用樹脂として顔料分散用樹脂2～6の水性化溶液（固形分30%）を使用する以外は、顔料分散液1C、1M、1Y、1Kと同様の方法を用いることで、顔料分散液2～6（それぞれC、M、Y、K）を得た。

[0207] <（2-6）顔料分散液7C、7M、7Y、7Kの製造例>

攪拌器を備えた混合容器に、顔料分散用樹脂7のメチルエチルケトン溶液（固形分30.3%）33.3部を加えた後、攪拌しながら、水50部と、ジメチルアミノエタノール0.45部とを添加し、更に30分間攪拌した。その後更に、トーヨーカラー社製LIONOL BLUE 7358G（C、I、ピグメントブルー15：3）を20部加え、よく攪拌（プレミキシング

) した後、直径0.5mmのジルコニアビーズ1800gを充填した容積0.6Lのダイノミルを用いて本分散を行った。次いで、得られた分散液を取り出し、水を15部加えた後、エバポレータを用いて、メチルエチルケトン減圧留去した。その後、顔料濃度が20%になるように水で調整することで、顔料分散液7Cを得た。また上記C.1.ピグメントブルー15:3を、顔料分散液1M、1Y、1Kの製造で使用した上記顔料にそれぞれ置き換える以外は顔料分散液7Cと同様にして、顔料分散液7M、7Y、7Kを得た。

[0208] <(2-7) 顔料分散液8C、8M、8Y、8Kの製造例>

顔料分散用樹脂として顔料分散用樹脂8のメチルエチルケトン溶液(固形分30%)を使用する以外は、顔料分散液7C、7M、7Y、7Kと同様の方法を用いることで、顔料分散液8C、8M、8Y、8Kを得た。

[0209] <(2-8) 顔料分散液1Wの製造例>

石原産業社製タイペークCR-90-2(酸化チタン)を40部、顔料分散用樹脂1の水性化溶液(固形分30%)を20部、水40部を混合し、攪拌機でプレミキシングした後、直径0.5mmのジルコニアビーズ1800gを充填した容積0.6Lのダイノミルを用いて本分散を行い、顔料分散液1W(顔料濃度40%)を得た。

[0210] <(2-9) 水性インクジェットインキのセット1(CMYK)の製造例>

下記材料を、攪拌機を備えた混合容器内に順次投入し、十分に均一になるまで攪拌した。その後、孔径1 μ mのメンブランフィルターで濾過を行い、インクジェットヘッド詰まりの原因となる粗大粒子を除去することで、水性インクジェットシアンインキ1を得た。また顔料分散液1Cの代わりに、顔料分散液1M、1Y、1Kをそれぞれ使用することにより、シアン(C)、マゼンタ(M)イエロー(Y)、ブラック(K)の4色からなる水性インクジェットインキのセット1を得た。

顔料分散液1C	25部
ジョンクリル8211(固形分44%)	10部

1, 2-ブタンジオール	20部
KF-6015	1部
プロキセルGXL	0.05部
イオン交換水	43.95部

[0211] 上記製造例において、ジョンクリル8211は、BASF製アクリル樹脂エマルジョン（固形分44%）である。

[0212] <（2-10）インクジェットインキのセット2～27（CMYK）の製造例>

下記表5に記載の材料を使用する以外はインクジェットインキのセット1と同様の方法により、シアン（C）、マゼンタ（M）、イエロー（Y）、ブラック（K）の4色からなるインクジェットインキのセット2～27を得た。

[0213]

[表5]

		CMYKインクジェットインキのセット																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13				
顔料分散体	顔料分散液1(C, M, Y, K)	25																
	顔料分散液2(C, M, Y, K)		25															
	顔料分散液3(C, M, Y, K)			25														
	顔料分散液4(C, M, Y, K)				25													
	顔料分散液5(C, M, Y, K)					25												
	顔料分散液6(C, M, Y, K)						25											
	顔料分散液7(C, M, Y, K)							25										
	顔料分散液8(C, M, Y, K)								25									
顔料 自己分散体	Cabojet																	
バインダー樹脂	シヨングル8211	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	1,2-BD	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
水溶性有機溶剤	TEGmEE																	
	KF-6015	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
界面活性剤	フロキセルGXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	イオン交換水	43.95	43.95	43.95	43.95	43.95	43.95	43.95	43.95	43.95	43.95	43.95	43.95	43.95	43.95	43.95	43.95	43.95
パラメータ	水溶性有機溶剤の1気圧下の沸点加重平均値	192.0	192.0	192.0	192.0	192.0	192.0	192.0	192.0	192.0	192.0	192.0	192.0	192.0	192.0	192.0	192.0	192.0
	1気圧下の沸点が250°C以上である溶剤量	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	1気圧下の沸点が220°C以上である溶剤量	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

表5

[0215] 表5において、インクジェットインキのセット9における、下記に示すCabojetの配合量は、C、M、Yは50質量%、Kは25質量%である。イオン交換水の配合量は、C、M、Yは18.95質量%、Kは43.95質量%である。また、表4に記載された材料のうち、表1～3や上記に記載のない材料の略称及び詳細は、以下の通りである。

[0216] ・CaboJet :

Cyan : Cabojet 250C (キャボット社製自己分散型シアン顔料水溶液、顔料濃度10%)

Magenta : Cabojet 265M (キャボット社製自己分散型マゼンタ顔料水溶液、顔料濃度10%)

Yellow : Cabojet 270 (キャボット社製自己分散型イエロー顔料水溶液、顔料濃度10%)

Black : Cabojet 200 (キャボット社製自己分散型カーボンブラック水溶液、顔料濃度20%)

PGmME : プロピレングリコールモノメチルエーテル (沸点120℃)

1, 2-PD : 1, 2-プロパンジオール (沸点188℃)

1, 3-PD : 1, 3-プロパンジオール (沸点214℃)

1, 2-HD : 1, 2-ヘキサジオール (沸点224℃)

TEGmEE : トリエチレングリコールモノエチルエーテル (沸点256℃)

プロキセルGXL : アーチケミカルズ社製、1, 2-ベンゾイソチアゾール-3-オン溶液 (防腐剤)

[0217] なお、表5や後述する表6には、各インキに含まれる水溶性有機溶剤の、1気圧下における加重沸点平均値(℃)や、1気圧下における沸点が250℃(または220℃)以上である水溶性有機溶剤の量(質量%)についても、併せて記載した。

[0218] <(2-11)水性インクジェットホワイトインキ1~11の製造例>

下記表6に記載の材料を使用する以外はインクジェットシアンインキ1と

同様の方法により、水性インクジェットホワイトインキ1～11を得た。

[0219] [表6]

表6

		水性インクジェットホワイトインキ										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
顔料分散体	顔料分散液1W	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
バインダー樹脂	ジオンクリル8211	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
水溶性有機溶剤	PGmME 120										5	
	1,3-BGmME 158									15	10	
	1,2-PD 188								20	5		
	1,2-BD 193	20	10	15	18	15	18				5	20
	1,3-PD 214							20				
	1,2-HD 224					5	2					
	TEGmEE 256		10	5	2							
界面活性剤	サーフィノール465											1
	KF-6015	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
防腐剤	プロキセルGXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
イオン交換水		43.95	43.95	43.95	43.95	43.95	43.95	43.95	43.95	43.95	43.95	43.95
パラメータ	水溶性有機溶剤の1気圧下の沸点加重平均値	193.0	224.5	208.8	199.3	200.8	196.1	214.0	188.0	165.5	157.3	193.0
	1気圧下の沸点が250℃以上である溶剤量	0	10	5	2	0	0	0	0	0	0	0
	1気圧下の沸点が220℃以上である溶剤量	0	10	5	2	5	2	0	0	0	0	0

[0220] [実施例68～160、比較例15～28]

3. 前処理液を付与したフィルム基材の作製例

松尾産業社製KコントロールコーターK202、ワイヤーバーNo. 0を用い、下記フィルム基材に、上記で作製した前処理液をウェット膜厚4.0±0.2μmで塗布した後、前記前処理液を塗布したフィルム基材を、70℃のエアオープンに投入し3分間乾燥させることで、前処理液を付与したフィルム基材を作製した。

[0221] <評価に使用したフィルム基材>

OPP：三井化学東セロ社製2軸延伸ポリプロピレンフィルム「OPU-1」（厚さ20μm）

PET：東レ社製ポリエチレンテレフタレートフィルム「ルミラーT60」（厚さ25μm）

[0222] <印刷物の作製例>

基材を搬送できるコンベヤの上部にインクジェットヘッドKJ4B-QA（京セラ社製、設計解像度600dpi）を設置し、上記で製造した水性イ

ンクジェットインキのセットを、上流側からK、C、M、Yの順番に充填した。次いで、前記コンベヤ上に、上記で作製した、前処理液を付与したフィルム基材を固定した後、前記コンベヤを一定速度で駆動させ、前記インクジェットヘッドの設置部を通過する際に、インクジェットインキをそれぞれドロップボリューム10pLで吐出し、下記画像を印刷した。印刷後速やかに、前記印刷物を70℃エアオープンに投入し5分間乾燥させることで、印刷物を作製した。

[0223] なお、コンベヤ駆動速度は、30m/分または50m/分の2条件とし、それぞれで印刷を行った。また印刷画像として、5cm×5cmの印字率100%ベタパッチが、CMYKの順番で隣接した画像（以下、「ベタパッチ画像」と呼ぶ）、総印字率（各色の印字率の合計）を40～320%まで連続的に変化させた4色（CMYK）画像（以下、「グラデーション画像」と呼ぶ。なお、各総印字率における、各色の印字率は同一である）、及び、CMYKを使用した総印字率320%のベタ画像（以下、「4Cベタ画像」と呼ぶ。なお、各色の印字率はいずれも80%である）の3種類を準備し、それぞれの印刷物を作製した。

[0224] 下記表8に示した、前処理液と水性インクジェットインキのセットとの組み合わせで、上記印刷物を作製した。この印刷物、または、前処理液そのものを使用し、下記の評価1～5を行った。また評価結果は、表8に示した通りである。

[0225] <評価1：画像品質の評価>

上記方法に基づき、30m/分または50m/分のコンベヤ駆動速度条件で作製した、OPPフィルム基材に対するグラデーション画像印刷物を使用した。前記画像印刷物のドット形状を、光学顕微鏡を用いて200倍で観察することで、画像品質（滲み、混色）の評価を行った。評価基準は下記表7の通りであり、2点以上を実使用上可能領域とした。

[0226]

[表7]

表 7

評価点数	評価基準	
	30m/分での印刷物	50m/分での印刷物
6	全ての総印字率においてドットが独立しており、にじみや混色が見られなかった	全ての総印字率においてドットが独立しており、にじみや混色が見られなかった
5	全ての総印字率においてドットが独立しており、にじみや混色が見られなかった	総印字率280%以下の部分においてドットが独立しており、にじみや混色が見られなかった
4	総印字率280%以下の部分においてドットが独立しており、にじみや混色が見られなかった	総印字率240%以下の部分においてドットが独立しており、にじみや混色が見られなかった
3	総印字率240%以下の部分においてドットが独立しており、にじみや混色が見られなかった	総印字率200%以下の部分においてドットが独立しており、にじみや混色が見られなかった
2	総印字率200%以下の部分においてドットが独立しており、にじみや混色が見られなかった	総印字率200%以下の部分において、にじみや混色が見られた
1	総印字率200%以下の部分において、にじみや混色が見られた	総印字率200%以下の部分において、にじみや混色が見られた

[0227] <評価2：密着性の評価>

上記方法に基づき、30m/分のコンベヤ駆動速度条件で作製した、ベタパッチ画像印刷物を使用した。前記画像印刷物の表面にニチバン社製セロハンテープ（幅18mm）をしっかりと貼りつけた後、前記セロハンテープの先端を持ち、90度の角度を保ちながら剥がした。そして剥がした後の印刷物の表面やセロハンテープ面を目視で確認することで、密着性を評価した。

評価基準は以下の通りであり、2点以上を実使用上可能領域とした。なお、OPPフィルム基材への印刷物、及び、PETフィルム基材への印刷物の両方について、密着性を評価した。また表8には、評価を行った4色のうち、最も評価結果が悪かった色について記載した。

5：セロハンテープの密着面に対する剥離が見られなかった。

4：セロハンテープの密着面に対する剥離面積が10%未満であった。

3：セロハンテープの密着面に対する剥離面積が10%以上20%未満

であった。

2：セロハンテープの密着面に対する剥離面積が20%以上30%未満であった。

1：セロハンテープの密着面に対する剥離面積が30%以上であった。

[0228] <評価3：乾燥性の評価>

上記の印刷物の作製例と同様にして、30m/分のコンベヤ駆動速度条件で、前処理液を付与したOPPフィルム基材にベタパッチ画像を印刷した。印刷後速やかに、印刷物を70℃エアオープンに投入した後、1分ごとに前記印刷物をエアオープンより取り出し、表面を指で擦り状態を目視観察することで、乾燥性の評価を行った。

評価基準は以下の通りであり、2点以上を実使用上可能領域とした。

4：エアオープン投入から1分後の時点で印刷物が乾燥し、指で擦ってもインキが付着しなかった。

3：エアオープン投入から1分後には指にインキが付着したが、2分後は付着しなかった。

2：エアオープン投入から2分後には指にインキが付着したが、3分後は付着しなかった。

1：エアオープン投入から3分後の印刷物でも、指にインキが付着した。

[0229] <評価4：耐ブロッキング性の評価>

上記方法に基づき、30m/分のコンベヤ駆動速度条件で作製した、OPPフィルム基材に対する4Cベタ画像印刷物を使用した。前記画像印刷物を、4cm×4cm角にカットし、印刷に使用したのと同じOPPフィルムの裏面と重ね合わせ、永久歪試験機を用いてブロッキング試験を実施した。ブロッキング試験の環境条件は、荷重10kg/cm²、温度40℃、湿度80%、試験期間24時間とした。24時間経過後、90度の角度を保ちながら、重ねたOPPフィルムを瞬間的に引張り剥がし、剥がした後の印刷面を目視で確認することで、耐ブロッキング性を評価した。

評価基準は以下の通りであり、2点以上を実使用上可能領域とした。

- 5 : 印刷面の剥離が見られなかった。
- 4 : 印刷面の剥離面積が5%未満であった。
- 3 : 印刷面の剥離面積が5%以上10%未満であった。
- 2 : 印刷面の剥離面積が10%以上15%未満であった。
- 1 : 印刷面の剥離面積が15%以上であった。

[0230] <評価5 : 前処理液の保存安定性の評価>

上記で製造した前処理液について、E型粘度計（東機産業社製TVE-20L）を用いて、25℃環境下で粘度を測定した後、密閉容器に入れ、70℃に設定した恒温機内に静置保存した。1週間ごとに前記密閉容器を取り出し、上記と同様にして経時後の粘度を測定し、経時前後での粘度変化率を算出することで、前処理液の保存安定性の評価を行った。

評価基準は以下の通りであり、2点以上を実使用上可能領域とした。

- 5 : 4週間保存後の粘度変化率が±5%未満であった。
- 4 : 3週間保存後の粘度変化率が±5%未満であったが、4週間保存後の粘度変化率が±5%以上であった。
- 3 : 2週間保存後の粘度変化率が±5%未満であったが、3週間保存後の粘度変化率が±5%以上であった。
- 2 : 1週間保存後の粘度変化率が±5%未満であったが、2週間保存後の粘度変化率が±5%以上であった。
- 1 : 1週間保存後の粘度変化率が±5%以上であった。

[0231]

[表8]

表8	前処理液	インクジェット インキセット	評価結果					
			1 画像品質	2 密着性		3 乾燥性	4 耐ブロッキング性	5 保存安定性
				OPPフィルム	PETフィルム			
実施例68	1	1	3	2	2	3	3	2
実施例69	2	1	3	2	2	3	3	2
実施例70	3	1	3	3	3	3	3	3
実施例71	4	1	3	4	3	3	3	2
実施例72	5	1	3	4	3	3	3	3
実施例73	6	1	3	4	3	3	3	3
実施例74	7	1	3	4	3	3	3	3
実施例75	8	1	3	3	3	3	3	3
実施例76	9	1	3	3	2	3	3	3
実施例77	10	1	3	3	2	3	3	3
実施例78	11	1	3	3	2	3	3	3
実施例79	12	1	3	3	2	3	3	3
実施例80	13	1	3	3	2	3	3	3
実施例81	14	1	2	2	2	3	3	3
実施例82	15	1	2	2	2	3	4	3
実施例83	16	1	2	2	2	3	3	3
実施例84	17	1	2	2	2	3	3	3
実施例85	18	1	3	2	2	2	3	3
実施例86	19	1	3	2	2	2	3	3
実施例87	20	1	3	5	4	3	3	2
実施例88	21	1	3	5	4	3	3	2
実施例89	22	1	3	4	4	3	3	3
実施例90	23	1	3	3	3	3	3	4
実施例91	24	1	3	4	3	3	3	4
実施例92	25	1	3	5	5	3	3	2
実施例93	26	1	3	3	3	3	3	4
実施例94	27	1	3	3	2	3	3	4
実施例95	28	1	3	2	2	3	2	3
実施例96	29	1	3	5	4	3	3	2
実施例97	30	1	3	3	3	3	3	2
実施例98	31	1	3	4	3	3	3	3
実施例99	32	1	3	4	3	3	3	4
実施例100	33	1	3	3	3	3	3	4
実施例101	34	1	3	4	3	3	2	3
実施例102	35	1	3	3	3	3	2	3
実施例103	36	1	3	4	3	3	2	3
実施例104	37	1	3	4	3	3	3	3
実施例105	38	1	3	3	3	3	3	2
実施例106	39	1	3	3	3	3	3	2
実施例107	40	1	3	2	2	3	3	2
実施例108	41	1	3	5	4	3	3	4
実施例109	42	1	3	5	4	3	3	4
実施例110	43	1	3	4	4	3	3	4
実施例111	44	1	3	3	2	3	3	4
実施例112	45	1	3	5	4	3	3	2
実施例113	46	1	3	4	4	3	3	5
実施例114	47	1	3	4	3	3	3	5
実施例115	48	1	3	3	3	3	3	5
実施例116	49	1	3	2	2	3	3	3
実施例117	50	1	5	4	3	3	4	4
実施例118	51	1	5	4	3	3	4	4
実施例119	52	1	5	4	3	3	4	4
実施例120	53	1	5	4	3	3	3	4
実施例121	54	1	3	4	3	3	4	4
実施例122	55	1	3	4	3	3	3	4

[表8-1]

表8 (続き)	前処理液	インクジェット インキセット	評価結果					
			1 画像品質	2 密着性		3 乾燥性	4 耐ブロッキング性	5 保存安定性
				OPPフィルム	PETフィルム			
実施例123	56	1	5	4	3	3	4	4
実施例124	57	1	5	4	3	3	4	4
実施例125	58	1	5	4	3	2	4	4
実施例126	59	1	6	3	3	3	4	3
実施例127	60	1	6	3	3	3	4	3
実施例128	61	1	6	2	2	3	4	3
実施例129	62	1	5	4	3	3	5	5
実施例130	63	1	6	4	3	3	5	5
実施例131	64	1	5	3	3	3	5	5
実施例132	65	1	5	3	3	3	5	5
実施例133	66	1	5	3	3	3	5	4
実施例134	67	1	5	2	2	3	5	4
実施例135	56	2	3	3	2	2	4	(省略)
実施例136	56	3	5	4	3	2	4	
実施例137	56	4	5	4	3	2	3	
実施例138	56	5	5	5	3	2	4	
実施例139	56	6	5	4	3	2	3	
実施例140	56	7	5	5	3	2	4	
実施例141	56	8	5	4	3	3	4	
実施例142	56	9	2	3	2	2	3	
実施例143	56	10	2	4	3	2	4	
実施例144	56	11	3	4	3	3	4	
実施例145	56	12	4	4	3	3	4	
実施例146	56	13	5	4	3	3	4	
実施例147	56	14	4	4	3	3	4	
実施例148	56	15	5	4	3	3	4	
実施例149	56	16	4	4	3	3	4	
実施例150	56	17	5	4	3	3	4	
実施例151	56	18	3	4	2	4	4	
実施例152	56	19	5	4	3	3	4	
実施例153	56	20	5	4	3	3	4	
実施例154	56	21	3	4	3	2	4	
実施例155	56	22	3	4	3	2	4	
実施例156	56	23	6	4	3	4	4	
実施例157	56	24	6	4	3	4	4	
実施例158	56	25	6	4	3	4	4	
実施例159	56	26	6	4	3	4	4	
実施例160	56	27	6	4	3	3	4	
比較例15	68	1	3	1	2	3	1	
比較例16	69	1	4	1	1	2	1	4
比較例17	70	1	1	2	1	3	2	1
比較例18	71	1	2	2	2	3	3	1
比較例19	72	1	2	2	1	3	3	1
比較例20	73	1	2	2	2	3	3	1
比較例21	74	1	1	2	1	3	2	1
比較例22	75	1	2	2	2	3	3	1
比較例23	76	1	2	2	2	3	3	1
比較例24	77	1	1	2	1	3	2	1
比較例25	78	1	4	1	1	1	1	3
比較例26	79	1	2	1	1	1	1	3
比較例27	80	1	1	5	5	3	5	4
比較例28	81	1	2	1	1	1	1	3

[0233] 表8において、実施例135～160の評価5（前処理液の保存安定性評価）の結果は、前処理液56の保存安定性を実施例123にて評価済みであ

るため、記載を省略した。

[0234] [実施例 161～174]

下記表 9 に示した、前処理液、水性インクジェットブラックインキ（水性インクジェットインキのセットのうちブラック色のもの）、水性インクジェットホワイトインキの組み合わせについては、以下に示す方法により、鮮明性及び視認性の評価も実施した。評価結果は、表 9 に示した通りであった。

[0235] <評価 6：鮮明性及び視認性の評価>

基材を搬送できるコンベヤの上部にインクジェットヘッド K J 4 B - Q A を設置し、表 9 に示した水性インクジェットブラックインキ（K インキ）及び水性インクジェットホワイトインキ（W インキ）を、前記表 9 に記載した色が上流側になるようにして充填した。ただし実施例 106～107 では、W インキは使用せずに、K インキのみを用いた。次いで、前記コンベヤ上に、表 9 に示した、前処理液を付与したフィルム基材を固定した後、前記コンベヤを 30 m / 分の速度で駆動させ、前記インクジェットヘッドの設置部を通過する際に、上記水性インクジェットインキをそれぞれ吐出した。その際、K インキについては、平仮名と漢字の混ざった 4 ポイント及び 6 ポイントの MS 明朝体からなる文字画像を、また W インキについては、印字率 100 % の白ベタ画像を印刷した。また、下流側に充填したインキによる画像が、上流側に充填したインキによる画像の上に重なるように印刷した。そして、印刷後速やかに、前記印刷物を 70 °C エアオーブンに投入し 5 分間乾燥させることで、文字・白ベタ印刷物を作製した。

得られた文字・白ベタ印刷物を、表 9 に記載した観察面から目視で観察し、鮮明性及び視認性を評価した。評価基準は以下の通りであり、2 点以上を実用上可能領域とした。

4：4 ポイント及び 6 ポイントの文字がいずれも鮮明で、明瞭に判読できた。

3：4 ポイントの文字がやや鮮明性に劣るものの十分に判読でき、また 6 ポイントの文字は鮮明で、明瞭に判読できた。

2 : 4 ポイントの文字は鮮明性に劣り判読できなかった。一方、6 ポイントの文字はやや鮮明性に劣るものの、十分に判読できた。

1 : 4 ポイント、及び6 ポイントの文字がいずれも鮮明性に劣り、判読できなかった。

[0236] [表9]

表9	前処理液	インクジェット ブラックインキ	インクジェット ホワイトインキ	評価6		
				鮮明・視認性		
				上流側に充填したインキ 色	観察面	評価結果
実施例161	56	1	1	ブラック	裏	3
実施例162	56	10	2	ブラック	裏	2
実施例163	56	11	3	ブラック	裏	2
実施例164	56	12	4	ブラック	裏	3
実施例165	56	14	5	ブラック	裏	3
実施例166	56	15	6	ブラック	裏	3
実施例167	56	22	7	ブラック	裏	2
実施例168	56	23	8	ブラック	裏	4
実施例169	56	24	9	ブラック	裏	4
実施例170	56	25	10	ブラック	裏	4
実施例171	56	27	11	ブラック	裏	4
実施例172	56	1	1	ホワイト	表	3
実施例173	66	1	-	ブラック (ホワイトインキ不使用)	表	3
実施例174	67	1	-	ブラック (ホワイトインキ不使用)	表	3

[0237] なお表9中、観察面を「裏」としたものは、フィルム基材側から印刷物を観察したことを表し、「表」としたものは、印刷層側から印刷物を観察したことを表す。

[0238] 表8に示した通り、樹脂微粒子(A)と、一般式(1)で表されるポリオキシアルキレンアルキルエーテル(b-1)と、温度40℃、相対湿度80%における水分吸湿率が75質量%以下である凝集剤(C)と、水とを含む前処理液を使用した実施例68~160では、印刷物の画像品質、密着性、乾燥性、耐ブロッキング性、及び、前処理液の保存安定性の全てが、実使用上可能なレベルであった。また上記構成を有する前処理液と、水性インクジェットブラックインキと、水性インクジェットホワイトインキとを用いて作

製した印刷物は、鮮明性及び視認性も良好であった。

[0239] インクジェットインキのセット1を使用した実施例68～134のうち、実施例117～119、123～124、129～133で使用した前処理液50～52、56～57、62～66では、画像品質が5点以上、及びその他の評価が全て3点以上と、極めて良好な品質を有することが確認された。

上記の前処理液は全て、樹脂微粒子(A)としてポリオレフィン樹脂を含み、界面活性剤(B)として、一般式(1)におけるRが炭素数10～18であるアルキル基であり、mが15～50であり、m+nが15～55であるポリオキシアルキレンアルキルエーテル(b-1)のみを含み、凝集剤(C)としてカルシウム塩を含み、更に、1気圧下における沸点が75～180℃であり、ヒドロキシル基を1個以上有する水溶性有機溶剤を含む。そのため、このような構成の前処理液は、本発明の課題を解決するうえで特に有効であるといえる。

[0240] 一方、比較例15～16は樹脂微粒子(A)を含まない系であり、印刷物の密着性や耐ブロッキング性に劣る結果であった。また、比較例17～24は、一般式(1)で表されるポリオキシアルキレンアルキルエーテル(b-1)を含まない系であり、いずれも前処理液の保存安定性に劣る結果であった。比較例17、21、24は、更に印刷物の画像品質や密着性にも劣っており、一般式(1)で表されるポリオキシアルキレンアルキルエーテル(b-1)が、保存安定性だけでなく、印刷物の画像品質や密着性の悪化防止にも関与していることを示す結果となった。

[0241] また、比較例25、28は、凝集剤として、水分吸湿率が75質量%より大きい多価金属塩またはカチオン性高分子化合物を含む系である。比較例26は、凝集剤として有機酸を含む系である。いずれも印刷物の密着性、乾燥性、耐ブロッキング性に劣る結果であった。更に比較例27で使用した前処理液80は凝集剤を含まない系であり、画像品質が著しく劣っていた。

[0242] 以上の結果は、本発明の構成を有する前処理液によれば、フィルム基材な

どの非浸透性基材に対する印刷物の画像品質、密着性、乾燥性、耐ブロッキング性、及び、前記前処理液の保存安定性が両立できることを示すものである。

請求の範囲

[請求項1] 顔料と水とを含む水性インクジェットインキと組合せて用いられる前処理液であって、

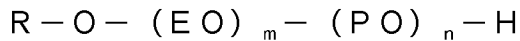
前記前処理液が、樹脂微粒子（A）と、界面活性剤（B）と、凝集剤（C）と、水とを含み、

前記界面活性剤（B）が、下記一般式（1）で表されるポリオキシアルキレンアルキルエーテル（b-1）を含み、

前記凝集剤（C）が、多価金属塩及び／またはカチオン性高分子化合物を含み、

前記凝集剤（C）は、相対湿度80％における水分吸湿率が、75質量％以下である、前処理液。

一般式（1）



[一般式（1）において、Rは、炭素数8～22であるアルキル基、炭素数8～22であるアルケニル基、炭素数8～22であるアルキルカルボニル基、または、炭素数8～22であるアルケニルカルボニル基を表す。

EOはエチレンオキサイド基を、POはプロピレンオキサイド基を表す。

mはEOの平均付加モル数を示し、8～100の数であり、

nはPOの平均付加モル数を示し、0～99の数であり、 $m > n$ である。

nが0でない場合、 $(EO)_m$ と $(PO)_n$ の付加順序は問わず、付加はブロックでもランダムでもよい。]

[請求項2] 前記ポリオキシアルキレンアルキルエーテル（b-1）の配合量が、前記樹脂微粒子（A）の配合量に対して、5～50質量％である、請求項1に記載の前処理液。

[請求項3] 前記凝集剤（C）が、2価金属塩を含む、請求項1または2に記載

の前処理液。

- [請求項4] 前記樹脂微粒子（A）が、ポリウレタン樹脂、ポリウレタンポリウレシア樹脂、（メタ）アクリル樹脂、アクリル変性ポリウレタン樹脂、及びポリオレフィン樹脂からなる群より選択される2種以上の樹脂微粒子を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の前処理液。
- [請求項5] 熱可塑性樹脂基材に対して用いられる、請求項1～4のいずれか1項に記載の前処理液。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の前処理液と、
顔料、水溶性有機溶剤、及び、水を含む水性インクジェットインキと
を含む、インキセット。
- [請求項7] 非浸透性基材上に、請求項1～5のいずれか1項に記載の前処理液からなる層を有する、前処理液を付与した基材。
- [請求項8] 請求項7に記載の前処理液を付与した基材に、前記水性インクジェットインキが印刷された印刷物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/036516

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B41M5/00 (2006.01) i, B41J2/01 (2006.01) i, C09D11/322 (2014.01) i, C09D11/54 (2014.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B41M5/00, B41J2/01, C09D11/322, C09D11/54

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2018/066474 A1 (KONICA MINOLTA, INC.) 12 April 2018, mode for carrying out the invention, paragraph [0049] (Family: none)	1-8
P, A	JP 6307195 B1 (DNP FINE CHEMICALS CO., LTD.) 04 April 2018, examples, paragraphs [0120], [0121] & WO 2018/181527 A1	1-8
A	JP 2016-13688 A (CANON INC.) 28 January 2016, entire text, all drawings & US 2015/0352836 A1, entire text, all drawings	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. 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	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“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
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 07.12.2018	Date of mailing of the international search report 18.12.2018
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/036516

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-204524 A (RICOH CO., LTD.) 08 December 2016, entire text, all drawings & US 2016/0312061 A1, entire text, all drawings	1-8
A	JP 2015-186879 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 29 October 2015, entire text & US 2015/0274992 A1, entire text	1-8
A	JP 2017-88646 A (SAKATA INX CORPORATION) 25 May 2017, entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2003-326829 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 19 November 2003, entire text, all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2016-168782 A (FUJI XEROX CO., LTD.) 23 September 2016, entire text, all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2017-061124 A (FUJI XEROX CO., LTD.) 30 March 2017, entire text, all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2017-222833 A (RICOH CO., LTD.) 21 December 2017, entire text, all drawings & US 2017/0355868 A1, entire text, all drawings	1-8
A	JP 2013-213210 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 17 October 2013, entire text & WO 2013/133418 A1	1-8
P, A	JP 2018-12829 A (SEIKO PMC CORPRATION) 25 January 2018, entire text (Family: none)	1-8
P, A	WO 2018/043414 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 08 March 2018, entire text (Family: none)	1-8
P, A	JP 2018-35270 A (FUJIFILM CORPORATION) 08 March 2018, entire text & US 2018/0056691 A1, entire text & EP 3290486 A1	1-8
A	JP 2012-233161 A (CANON INC.) 29 November 2012, entire text & US 2012/0268521 A1, entire text & EP 2527411 A1 & CN 102746728 A	1-8
A	JP 2000-238422 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LIMITED) 05 September 2000, entire text (Family: none)	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/036516

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-74655 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 24 March 2005, entire text, all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2006-281568 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 19 October 2006, entire text & US 2008/0152825 A1, entire text, all drawings & US 2011/0200797 A1 & US 2011/0200798 A1 & US 2011/0200799 A1 & US 2013/0101810 A1 & US 2014/0098158 A1 & WO 2006/106931 A1 & EP 1864823 A1 & EP 2374850 A2 & EP 2581231 A1 & CN 101132930 A & CN 102277029 A & CN 102295860 A	1-8
A	WO 2016/118161 A1 (HEWLETT-PACKARD DEVELOPMENT COMPANY, L.P.) 28 July 2016, entire text, all drawings & US 2017/0368861 A1	1-8
A	US 2015/0352877 A1 (HEWLETT-PACKARD DEVELOPMENT COMPANY, L.P.) 10 December 2015, entire text, all drawings & WO 2014/120175 A1 & EP 2951026 A1 & CN 104955656 A & BR 112015018271 A	1-8
A	WO 2009/110263 A1 (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 11 September 2009, entire text, all drawings & JP 9-110263 A1 & US 2011/0001779 A1 & EP 2248669 A1	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B41M5/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, C09D11/322(2014.01)i, C09D11/54(2014.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B41M5/00, B41J2/01, C09D11/322, C09D11/54

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	WO 2018/066474 A1 (コニカミノルタ株式会社) 2018.04.12, 発明を実施するための形態, 段落0049 (ファミリーなし)	1-8
P, A	JP 6307195 B1 (株式会社DNPファインケミカル) 2018.04.04, 【実施例】, 段落0120-0121 & WO 2018/181527 A1	1-8
A	JP 2016-13688 A (キヤノン株式会社) 2016.01.28, 全文, 全図 & US 2015/0352836 A1, 全文, 全図	1-8

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

国際調査を完了した日

07.12.2018

国際調査報告の発送日

18.12.2018

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

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 亮

2H

3006

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-204524 A (株式会社リコー) 2016. 12. 08, 全文, 全図 & US 2016/0312061 A1, 全文, 全図	1-8
A	JP 2015-186879 A (セイコーエプソン株式会社) 2015. 10. 29, 全文 & US 2015/0274992 A1, 全文	1-8
A	JP 2017-88646 A (サカティンクス株式会社) 2017. 05. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2003-326829 A (セイコーエプソン株式会社) 2003. 11. 19, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2016-168782 A (富士ゼロックス株式会社) 2016. 09. 23, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2017-061124 A (富士ゼロックス株式会社) 2017. 03. 30, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2017-222833 A (株式会社リコー) 2017. 12. 21, 全文, 全図 & US 2017/0355868 A1, 全文, 全図	1-8
A	JP 2013-213210 A (日本合成化学工業株式会社) 2013. 10. 17, 全文 & WO 2013/133418 A1	1-8
P, A	JP 2018-12829 A (星光PMC株式会社) 2018. 01. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-8
P, A	WO 2018/043414 A1 (富士フィルム株式会社) 2018. 03. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-8
P, A	JP 2018-35270 A (富士フィルム株式会社) 2018. 03. 08, 全文 & US 2018/0056691 A1, 全文 & EP 3290486 A1	1-8
A	JP 2012-233161 A (キヤノン株式会社) 2012. 11. 29, 全文 & US 2012/0268521 A1, 全文 & EP 2527411 A1 & CN 102746728 A	1-8
A	JP 2000-238422 A (三菱製紙株式会社) 2000. 09. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2005-74655 A (セイコーエプソン株式会社) 2005. 03. 24, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-281568 A (セイコーエプソン株式会社) 2006. 10. 19, 全文 & US 2008/0152825 A1, 全文, 全図 & US 2011/0200797 A1 & US 2011/0200798 A1 & US 2011/0200799 A1 & US 2013/0101810 A1 & US 2014/0098158 A1 & WO 2006/106931 A1 & EP 1864823 A1 & EP 2374850 A2 & EP 2581231 A1 & CN 101132930 A & CN 102277029 A & CN 102295860 A	1 - 8
A	WO 2016/118161 A1 (HEWLETT-PACKARD DEVELOPMENT COMPANY, L. P.) 2016. 07. 28, 全文, 全図 & US 2017/0368861 A1	1 - 8
A	US 2015/0352877 A1 (HEWLETT-PACKARD DEVELOPMENT COMPANY, L. P.) 2015. 12. 10, 全文, 全図 & WO 2014/120175 A1 & EP 2951026 A1 & CN 104955656 A & BR 112015018271 A	1 - 8
A	WO 2009/110263 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2009. 09. 11, 全 文, 全図 & JP 9-110263 A1 & US 2011/0001779 A1 & EP 2248669 A1	1 - 8