

(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  
2014 年 6 月 19 日(19.06.2014)

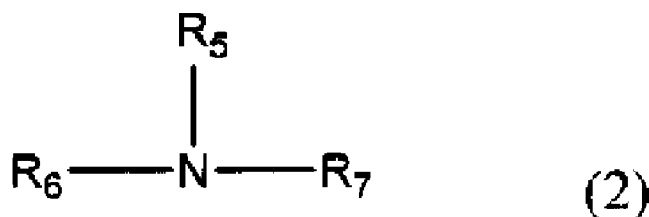


(10) 国際公開番号  
**WO 2014/091983 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*B41M 5/00* (2006.01) *C09D 11/00* (2014.01)  
*B41J 2/01* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/082575
- (22) 国際出願日: 2013 年 12 月 4 日(04.12.2013)
- (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 2012-272517 2012 年 12 月 13 日(13.12.2012) JP  
特願 2013-167519 2013 年 8 月 12 日(12.08.2013) JP
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KAKUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士見一丁目 1 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 川口 彬(KAWAGUCHI, Akira); 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 桑原 明央(KUWAHARA, Akio); 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之(SHOBAYASHI, Masayuki); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1-7-1 2 サピアタワー 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PREPROCESSING LIQUID AND RECORDING METHOD

(54) 発明の名称: 前処理液及び記録方法



(57) Abstract: Provided are: a preprocessing liquid that has superior storage stability, has a pH that does not become acidic even when stored over the long term, and by means of which a mottling effect does not arise even when used with a recording material that is non- or poorly absorbent; and a recording method using same. The preprocessing liquid contains a cation-modified polymer, does not contain a coloring agent, and has a pH that has been adjusted to at least 7.0 by means of a pH adjuster represented by formula (2). In formula (2),  $R_5$ ,  $R_6$ , and  $R_7$  each independently represent a hydroxyalkyl group or the like. After the preprocessing liquid is adhered to the recording material, an ink composition containing a coloring agent is adhered to the recording material by means of an inkjet method, thus performing recording.

(57) 要約: 非・難吸収性の被記録材を使用してもモットリング現象を生じず、長期保存したときでも液性が酸性とならない、保存安定性に優れた前処理液、及びこれを用いる記録方法を提供する。本発明の前処理液は、カチオン変性ポリマーを含有し、着色剤を含有せず、下記式(2)で表されるpH調整剤によりpHが7.0以上に調整されたものである。式(2)中、 $R_5$ 、 $R_6$ 、及び $R_7$ は、それぞれ独立にヒドロキシアルキル基等を表す。この前処理液を被記録材に付着させた後、着色剤を含有するインク組成物をインクジェット方式により該被記録材に付着させて記録を行う。

## 明 細 書

発明の名称： 前処理液及び記録方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、インクジェット記録方法に用いる前処理液、及び該前処理液を用いたインクジェット記録方法に関する。

### 背景技術

[0002] 各種のカラー記録方法の中でも代表的方法の1つであるインクジェットプリンタによる記録方法は、インクの小滴を発生させ、これを種々の被記録材（紙、フィルム、布帛等）に付着させ記録を行うものである。この方法は、記録ヘッドと被記録材とが直接接触しないため音の発生が少なく静かである。また、小型化、高速化が容易であるという特長を有するため、近年急速に普及しつつあり、今後とも大きな伸長が期待されている。

[0003] 水性インクを用いるインクジェット記録方法では、被記録材としてインク受容層を有するインクジェット専用紙・光沢紙等を用いる以外に、液体であるインクの吸収能力が低い汎用普通紙等の被記録材が用いられる場合も多い。このような被記録材は、インク受容層を有するものと比較してインクが被記録材に浸透し難いため、インクの乾燥により多くの時間が必要になる。

例えば、インクジェットプリンタ内で、表面に記録を行った紙を即座に反転させた後、引き続き裏面に記録を行う高速自動両面記録（印刷）の場合、未乾燥のインクによって反転ローラー類が汚染される等の問題が生じることがあった。

このような問題を改善するため、着色剤を含有しない前処理液を被記録材に付与した後に、着色剤を含有するインクにより記録を行う方法が提案されている。そのような方法の1つとして、カチオン変性ポリマーを含有する液体組成物を用いる記録方法が提案されている。しかし、一般にカチオン変性ポリマーを含有する液体組成物は、pHが酸性の状態で使用されることから、金属部材を腐食すること等が問題となっている。

この問題を解消するため、水酸化ナトリウムといったアルカリ金属の水酸化物を含有させ、液体組成物のpHを中性から弱アルカリ性にする方法も提案されている。しかし、アルカリ金属の水酸化物を含有する液体組成物は、調製時には中性から弱アルカリ性であっても、保存により酸性化してしまう現象が生じ、問題の解決には至っていないのが現状である。

[0004] これに加えて、インク受容層を有さず、インク受容性の低い「非吸収性」及び「難吸収性」等（以下、「非・難吸収性」ともいう）と呼ばれる被記録材においては、通常の記録を行った場合であっても、モットリングと呼ばれる現象が生じることが新たな問題となっている。モットリング現象とは、例えば、ベタ画像等のインクの付着量が多い画像を記録したときに、インクの付着量が被記録材のインク吸収能力を上回ることにより被記録材に均一に吸収されず、未吸収のインク液滴が被記録材上に偏在して定着し、不規則な画像ムラを生じる現象である。インク受容層を有さない被記録材への記録も盛んに行われることから、モットリングの改善は1つの大きな問題とされている。

[0005] インク受容層の形成材料として知られるシリカ等を含有しないシート表面処理剤は例えば特許文献1に、また、液体組成物をインクジェット記録方式で紙媒体に付着させた後、液体組成物が付着した部分にインクジェット記録を行う記録方法は特許文献2に開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第99／13159号

特許文献2：特開2012－126056号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、非・難吸収性の被記録材を使用してもモットリング現象を生じず、長期保存したときでも液性が酸性とならない、保存安定性に優れた前処

理液、及びこれを用いる記録方法の提供を課題とする。

### 課題を解決するための手段

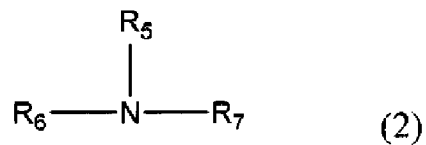
[0008] 本発明者らは上記したような課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、カチオン変性ポリマーを含有し、着色剤を含有せず、特定のpH調整剤によりpHが7.0以上に調整された前処理液を用いることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は、以下の[1]～[8]に関する。

[1]

カチオン変性ポリマーを含有し、着色剤を含有しない前処理液を被記録材に付着させた後、着色剤を含有するインク組成物をインクジェット方式により該被記録材に付着させて記録を行う記録方法に用いる前処理液であって、下記式(2)で表されるpH調整剤によりpHが7.0以上に調整された前処理液。

[化1]

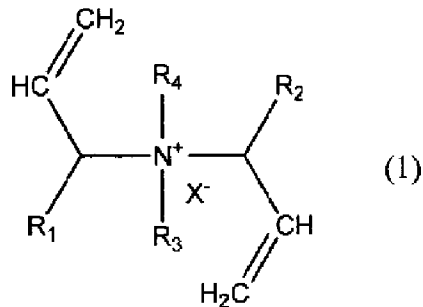


(式(2)中、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、及びR<sub>7</sub>は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、又はヒドロキシアルコキシアルキル基を表す。)

[0010] [2]

上記カチオン変性ポリマーが、ポリビニルアルコールと下記式(1)で表される単量体との重合生成物である、上記[1]に記載の前処理液。

[化2]



(式(1)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、及びR<sub>4</sub>は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、X<sup>-</sup>は対イオンを表す。)

[0011] [3]

上記カチオン変性ポリマーが、ポリビニルアルコールとジメチルジアリルアンモニウムの塩との重合生成物である、上記[1]又は[2]に記載の前処理液。

[4]

上記着色剤を含有するインク組成物が、少なくとも水不溶性色材、分散剤、水溶性有機溶剤、及び水を含有するインク組成物である、上記[1]～[3]のいずれか一項に記載の前処理液。

[5]

上記着色剤を含有するインク組成物が、上記水溶性有機溶剤として多価アルコールを少なくとも1種類含有する、上記[4]に記載の前処理液。

[6]

上記着色剤を含有するインク組成物の25℃における粘度が、3～20 mPa・Sであり、且つ、静的表面張力が36 mN/m以下である、上記[1]～[5]のいずれか一項に記載の前処理液。

[7]

上記[1]～[6]のいずれか一項に記載の前処理液を被記録材に付着させた後、インクジェット方式により着色剤を含有するインク組成物を該被記録材に付着させて記録を行う記録方法。

[ 8 ]

上記 [ 7 ] に記載の記録方法により着色された着色体。

### 発明の効果

[0012] 本発明により、非・難吸収性の被記録材を使用してもモットリング現象を生じず、長期保存したときでも液性が酸性とならない、保存安定性に優れた前処理液、及びこれを用いる記録方法が提供できる。

### 発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を詳細に説明する。なお、本明細書においては実施例等も含めて、「%」及び「部数」については特に断りのない限り、いずれも質量基準で記載する。

本発明の前処理液は、カチオン変性ポリマーを含有し、着色剤を含有せず、上記式 ( 2 ) で表される pH 調整剤により pH が 7. 0 以上に調整された前処理液である。

[0014] 上記カチオン変性ポリマーとしては、ポリビニルアルコールと上記式 ( 1 ) で表される単量体とを重合反応することで得られるポリマーが挙げられる。

[0015] 上記式 ( 1 ) 中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、及び $R_4$ は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、 $X^-$ は対イオンを表す。

$X^-$ としてはハロゲン化物イオンが好ましく、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンが挙げられる。これらの中では塩化物イオンが好ましい。

[0016] 上記式 ( 1 ) で表される単量体の具体例としては、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド、モノメチルジアリルアンモニウムクロライド、ジメチルビス ( 1 - メチルアリル ) アンモニウムクロライド、モノメチルビス ( 1 - メチルアリル ) アンモニウムクロライド、ジアリルアンモニウムクロライド、ビス ( 1 - メチルアリル ) アンモニウムクロライド等が挙げられる。これらの中ではジメチルジアリルアンモニウムクロライド及びジアリルアンモニウムクロライドが好ましく、前者がより好ましい。

- [0017] 上記カチオン変性ポリマー中のビニルアルコール単位は70～99モル%が好ましく、85～99モル%がより好ましい。
- [0018] 上記ポリビニルアルコールのビニルアルコールの重合度は通常100～2500、好ましくは100～1000、より好ましくは200～750であり、目的に応じ任意の重合度のものを用いることができる。
- [0019] 上記ポリビニルアルコールのけん化度は90モル%以下が好ましく、70～90モル%がより好ましい。
- [0020] 上記カチオン変性ポリマーを得るためには、例えば、ポリビニルアルコールと上記式(1)で表される単量体とをグラフト共重合すればよい。グラフト共重合は水性媒体中でビニルアルコール単位を有する水溶性又は水分散性ポリマーの存在下にて行われる。水性媒体としては水単独が望ましいが、水と均一に混合する有機溶媒、例えばジメチルスルホキシド、エタノール、N-メチルピロリドン等と水との混合溶媒を水性媒体として使用してもよい。
- [0021] 重合方式としてはビニルアルコール単位を有する水溶性又は水分散性高分子の存在下でモノマー全量を重合容器に仕込み、重合を開始する方式か、モノマーの一部を重合容器に仕込み、重合開始後に重合の進行にあわせて残りのモノマーを仕込む方式等が適宜採用される。幹ポリマーとなるべきビニルアルコール単位を有する水溶性又は水分散性高分子は濃度2～25%で溶解状態あるいは分散状態で重合の系に存在し、またグラフト化されるモノマーはモノマー濃度5～60%で重合の系に存在している状態が良い。こうして、溶液重合、逆相乳化重合、逆相懸濁重合等によりカチオン性モノマーを幹ポリマーにグラフト共重合させる。特に好ましくは、水溶液重合である。
- [0022] 上記グラフト共重合には、通常ラジカル発生剤を用いることができる。ラジカル発生剤としては、例えば2, 2'-アゾビス-2-アミジノプロパン・2塩酸塩、4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸ナトリウム塩、2, 2'-アゾビス-N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン・2塩酸塩等のアゾ系開始剤を好ましく用いることができる。
- [0023] ラジカル発生剤の量は、モノマーに対して通常100～10,000pp

m程度である。分子量の調節が必要な場合には、一般的な連鎖移動剤、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；2-メルカプトエタノール等の含硫黄化合物；等を用いてもよい。その使用量は、モノマーに対して、アルコール類では通常0.1～200%、2-メルカプトエタノールでは通常0.01～10%である。重合反応は一般に、重合を行う反応系から脱酸素を行った後、10～100℃、好ましくは30～80℃の温度でpH1.0～6.0の範囲で行うことが好ましく、pH2.0～5.0の範囲が特に好ましい。上記範囲外のpHで重合反応を行うと、グラフト化反応が進行しないことがある。

[0024] 本発明の前処理液は、上記式(2)で表される特定のpH調整剤によりpH7.0以上、好ましくは7.0～12.0、より好ましくは7.0～10.0に調整される。

[0025] 前処理液のpH調整剤としては、一般には有機及び／又は無機の種々の化合物が使用できる。しかし、上記カチオン変性ポリマーのpH調整剤としては、特定の上記式(2)で表されるpH調整剤を用いることが、モットリング現象の抑制、及び、特に保存安定性の向上には必須である。

例えば、pH調整剤としてアルカリ金属の水酸化物等の無機化合物を用いたときは、保存により前処理液のpHが酸性となり、例えば金属製の保存容器を用いると、容器の腐食等の不具合が生じる。

これに対して、上記式(2)で表されるpH調整剤を使用すると、保存によっても液のpHが酸性とならず、保存安定性に優れた前処理液を得ることができる。

[0026] 上記式(2)中、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、及びR<sub>7</sub>におけるアルキル基としては、直鎖又は分岐鎖のアルキル基が挙げられ、中でもC1-C4アルキル基が好ましい。その具体例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル等が挙げられる。

ヒドロキシアルキル基としては、直鎖又は分岐鎖、好ましくは直鎖のヒド

ロキシアルキル基が挙げられ、中でもヒドロキシC 1－C 4アルキル基が好ましい。その具体例としては、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、3－ヒドロキシプロピル、2－ヒドロキシプロピル、4－ヒドロキシブチル、3－ヒドロキシブチル、2－ヒドロキシブチル、2－ヒドロキシメチルプロパン－1，3－ジオール－2－イル等が挙げられる。

ヒドロキシアルコキシアルキル基としては、直鎖又は分岐鎖、好ましくは直鎖のヒドロキシアルコキシアルキル基が挙げられ、中でもヒドロキシC 1－C 4アルコキシC 1－C 4アルキル基が好ましい。その具体例としては、ヒドロキシエトキシメチル、2－ヒドロキシエトキシエチル、3－ヒドロキシエトキシプロピル、2－ヒドロキシエトキシプロピル、4－ヒドロキシエトキシブチル、3－ヒドロキシエトキシブチル、2－ヒドロキシエトキシブチル等が挙げられる。これらの中ではヒドロキシエトキシC 1－C 4アルキルが好ましい。

上記のうち、特に好ましいものとしては、水素原子、メチル基、エチル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、2－ヒドロキシメチルプロパン－1，3－ジオール－2－イル基が挙げられる。

[0027] 上記式(2)で表される好ましい化合物におけるR<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、及びR<sub>7</sub>の組み合わせの具体例を下記表1に示す。

[0028]

[表1]

| 化合物 No. | R <sub>5</sub>                    | R <sub>6</sub>                    | R <sub>7</sub>                    |
|---------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 1       | -CH <sub>3</sub>                  | -CH <sub>3</sub>                  | -CH <sub>3</sub>                  |
| 2       | -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  | -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  | -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  |
| 3       | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH |
| 4       | H                                 | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH |
| 5       | H                                 | H                                 | -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH |
| 6       | H                                 | H                                 | H                                 |
| 7       | -CH <sub>2</sub> OH               | -CH <sub>2</sub> OH               | -CH <sub>2</sub> OH               |
| 8       | H                                 | -CH <sub>2</sub> OH               | -CH <sub>2</sub> OH               |

[0029] 上記着色剤を含有するインク組成物（以下、特に断りのない限り「インク組成物」という）について記載する。

[0030] 上記の水不溶性色材（以下、特に断りのない限り「色材」という）としては、主に無機顔料、有機顔料、体質顔料、分散染料等が挙げられる。また、それらの色材は組み合わせることも可能で、例えば、有機顔料中に体質顔料等を加えてもよい。

[0031] 無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、金属酸化物、金属水酸化物、金属硫化物、金属フェロシアン化物、金属塩化物等が挙げられる。特に黒色インク組成物に含有する顔料としてはカーボンブラックが好ましい。カーボンブラックとしては、例えば、熱分解法で得られるサーマルブラック、アセチレンブラック等；不完全燃焼法で得られるオイルファーネスブラック、ガスファーネスブラック、ランプブラック、ガスブラック、チャンネルブラック等；が挙げられる。これらのカーボンブラックは1種類を使用してもよく、また複数のカーボンブラックを併用してもよい。

[0032] 上記のうち、黒色の顔料としては、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等が好ましい。カーボンブラッ

ク的具体例としては、例えば、Raven 760ULTRA、Raven 780ULTRA、Raven 790ULTRA、Raven 1060ULTRA、Raven 1080ULTRA、Raven 1170、Raven 1190ULTRA II、Raven 1200、Raven 1250、Raven 1255、Raven 1500、Raven 2000、Raven 2500ULTRA、Raven 3500、Raven 5000ULTRA II、Raven 5250、Raven 5750、Raven 7000（以上、コロンビア・カーボン社製）；Monarch 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400、Regal 1330R、Regal 1400R、Regal 1660R、Mogul L（以上、キャボット社製）；Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex 35、Printex U、Printex V、Printex 140U、Printex 140V、Special Black 4、Special Black 4A、Special Black 5、Special Black 6（以上、デグサ社製）；MA 7、MA 8、MA 100、MA 600、MCF-88、No. 25、No. 33、No. 40、No. 47、No. 52、No. 900、No. 2300（以上、三菱化学社製）；等が挙げられる。

[0033] 上記有機顔料としては、例えば、溶性アゾ顔料、不溶性アゾ顔料、不溶性ジアゾ顔料、縮合アゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、ジオキサジン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、チオインジゴ顔料、アンスラキノロン顔料、キノフタロン顔料等が挙げられる。これらの有機顔料は1種類を使用してもよく、また複数の有機顔料を併用してもよい。また、上記の無機顔料も併せて使用することができ、流動性改良の

ため、体質顔料等を併せて使用することもできる。

[0034] 上記有機顔料の具体例としては、例えば、C. I. Pigment Yellow 1、2、3、12、13、14、16、17、24、55、73、74、75、83、93、94、95、97、98、108、114、128、129、138、139、150、151、154、180、185、193、199、202等のイエロー色；C. I. Pigment Red 5、7、12、48、48：1、57、88、112、122、123、146、149、166、168、177、178、179、184、185、202、206、207、254、255、257、260、264、272等のレッド色；C. I. Pigment Blue 1、2、3、15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：6、16、22、25、60、66、80等のブルー色；C. I. Pigment Violet 19、23、29、37、38、50等のバイオレット色；C. I. Pigment Orange 13、16、68、69、71、73等のオレンジ～ブラウン色；C. I. Pigment Green 7、36、54等のグリーン色；C. I. Pigment Black 1等のブラック色；等の顔料が挙げられる。

[0035] 上記体質顔料としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、クレー、硫酸バリウム、ホワイトカーボン等が挙げられる。これらの体質顔料は、通常、無機顔料又は有機顔料と併用して使用される。

[0036] 上記分散染料としては、例えば、C. I. Dispers Yellow 9、23、33、42、49、54、58、60、64、66、71、76、79、83、86、90、93、99、114、116、119、122、126、149、160、163、165、180、183、186、198、200、211、224、226、227、231、237等のイエロー色；C. I. Dispers Red 60、73、88、91、92、111、127、131、143、145、146、152、153、154、167、179、191、192、206、221、258、28

3等のレッド色；C. I. Dispers Orange 9、25、29、30、31、32、37、38、42、44、45、53、54、55、56、61、71、73、76、80、96、97等のオレンジ～ブラウン色；C. I. Dispers Violet 25、27、28、54、57、60、73、77、79、79：1等のバイオレット色；C. I. Dispers Blue 27、56、60、79：1、87、143、165、165：1、165：2、181、185、197、202、225、257、266、267、281、341、353、354、358、364、365、368等のブルー色；等の分散染料が挙げられる。

[0037] 上記の色材は、単一の色材を用いてもよいし、画像の色相調整のため、2種以上を併用してもよい。ここでいう色相調整とは、記録物の濃淡をつけること；記録物の色域を広げること；さらに、インク組成物としての安定性を向上させること；等を目的とする。

[0038] インク組成物中の色材の含有量は、インク組成物の総質量に対して通常1～30%、好ましくは1～10%、より好ましくは2～7%である。

[0039] 上記の分散剤としては、例えば、リグニンスルホン酸、セラック等の天然高分子、ポリアクリル酸、スチレンーアクリル酸共重合体、スチレンーアクリル酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーメタクリル酸共重合体、スチレンーメタクリル酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーマレイン酸ハーフエステル共重合体、ビニルナフタレンーアクリル酸共重合体、ビニルナフタレンーマレイン酸共重合体等が挙げられる。

[0040] 上記分散剤の分子量（Mw）の範囲は特に限定されないが、3000～50000の範囲が好ましく、より好ましくは7000～25000の範囲である。

[0041] また、分散剤として市販の水溶性樹脂を使用してもよい。その具体例としては、例えば、いずれもジョンソンポリマー社製のジョンクリル62、ジョ

ンクリル 67、ジョンクリル 68、ジョンクリル 687 等のスチレンーアクリル系樹脂；モビニール S-100A（ヘキスト合成社製の変性酢酸ビニル樹脂）；ジュリマー AT-210（日本純薬（株）製のポリアクリル酸エステル共重合体）；等が挙げられる。これらの中では、その分子内にカルボキシ基を含有する樹脂が好ましい。

[0042] 上記の分散剤で色材を水に分散するときは、分散剤の種類・酸価・分子量等を適宜選択することによって、色材の平均粒径を通常 200 nm 以下、好ましくは 50～150 nm、より好ましくは 60～120 nm とするのがよい。これによってインク組成物中における色材の分散安定性、及びインクジェット方式での記録時における吐出安定性が優れるとともに、記録画像の印字濃度を高くすることができる。色材の平均粒径は、レーザ光散乱法を用いて測定できる。

[0043] 色材を水に分散させる方法としては、サンドミル（ビーズミル）、ロールミル、ボールミル、ペイントシェーカー、超音波分散機、マイクロフルイダライザー等を用いる公知の方法が挙げられる。これらの中ではサンドミル（ビーズミル）が好ましい。サンドミルを用いた分散液の調製は、系の小さいビーズ（0.01～1 mm 径）を使用し、ビーズの充填率を大きくすること等により、分散効率を高めた条件で分散液を調製することが望ましい。

また、分散液の調製後に、濾過及び／又は遠心分離等により、ビーズ等を除去するとともに、目的とする平均粒径からの乖離が大きい粒子成分を除去することも好ましく行われる。

また、分散液の調製時に泡立ち等が生じるときは、これを抑える目的で、公知のシリコーン系、アセチレングリコール系等の消泡剤を極微量添加してもよい。但し、消泡剤には色材の分散や微粒子化を阻害するものもあり、分散や分散後の安定性に影響を及ぼさないものを適宜使用するのが好ましい。

[0044] 上記インク組成物に含有する水溶性有機溶剤の具体的な例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等の C1-C3 アルコール；1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、p-ジオキ

サン等の親水性エーテル化合物；アセトン等のケトン類；多価アルコール；酢酸；等が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤は1種類を使用してもよく、また複数組み合わせることもできる。

[0045] 上記の多価アルコールとしては、例えば、1, 2-ヘキサンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン等のC 1-C 6アルカノール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール等の、C 2-C 6アルキレン単位を有するモノ、オリゴ、若しくはポリアルキレングリコール又はチオグリコール；グリセリン、ジグリセリン、ヘキサン-1, 2, 6-トリオール等のヒドロキシ基を3つ以上有するポリオール；等が挙げられる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

これらの中ではヒドロキシ基を3つ以上有するポリオール（好ましくはグリセリン）、C 2-C 6アルキレン単位を有するモノ、オリゴ、又はポリアルキレングリコール（好ましくはジエチレングリコール、トリエチレングリコール、及び1, 2-プロピレングリコール）が好ましい。

[0046] 上記インク組成物は、水溶性有機溶剤として、多価アルコールを少なくとも1種類含有するのが好ましい。多価アルコールを含有することにより、インク組成物の粘度を調整することが可能で、且つ乾燥防止効果等も期待できる。

[0047] 上記の水溶性有機溶剤の含有量は、インク組成物の総質量中、通常50%以下、好ましくは10~50%である。

[0048] 上記インク組成物のpHとしては、保存安定性を向上させる目的で、pH 5~11が好ましく、pH 7~10がより好ましい。

インク組成物の表面張力としては、静的表面張力として、通常36 mN/

m以下、好ましくは10～36 mN/m、より好ましくは20～36 mN/mである。

インク組成物の粘度としては、通常3～20 mPa・s、好ましくは3～10 mPa・sである。

これらはいずれも25℃における測定値であり、インク組成物のpH及び表面張力は、後記するpH調整剤、界面活性剤等で適宜調整できる。

[0049] 上記のインク組成物は、少なくとも上記の分散液、水溶性有機溶剤、及び水を含む、必要に応じインク調製剤を加えてもよい。このインク組成物をインクジェット記録用のインクとして使用する場合、本発明で用いられるインク組成物が含有する着色分散液中における金属陽イオンの塩化物（例えば塩化ナトリウム）、硫酸塩（例えば硫酸ナトリウム）等の無機不純物の含有量は、少ないものを用いるのが好ましい。その無機不純物含有量の目安は、おおよそ色素の総質量に対して1質量%以下程度であり、下限は分析機器の検出限界以下、すなわち0%でよい。無機不純物の少ない色素を製造するには、例えば逆浸透膜による方法、イオン交換樹脂で無機不純物を交換吸着する方法等により脱塩処理すればよい。

[0050] 上記インク調製剤としては、例えば防腐防黴剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性高分子化合物、酸化防止剤、界面活性剤等が挙げられる。以下にこれらのインク調製剤について説明する。

[0051] 防黴剤の具体例としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。

[0052] 防腐剤の具体例としては、例えば、有機硫黄系、有機窒素硫黄系、有機ハロゲン系、ハロアリールスルホン系、ヨードプロパギル系、ハロアルキルチオ系、ニトリル系、ピリジン系、8-オキシキノリン系、ベンゾチアゾール系、イソチアゾリン系、ジチオール系、ピリジンオキシド系、ニトロプロパン系、有機スズ系、フェノール系、第4アンモニウム塩系、トリアジン系、

チアジン系、アニリド系、アダマンタン系、ジチオカーバメイト系、ブロム化インダノン系、ベンジルブロムアセテート系、無機塩系等の化合物が挙げられる。有機ハロゲン系化合物の具体例としては、例えばペンタクロロフェノールナトリウムが挙げられ、ピリジンオキソ系化合物の具体例としては、例えば2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウムが挙げられ、イソチアゾリン系化合物の具体例としては、例えば、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンマグネシウムクロライド、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド等が挙げられる。その他の防腐防黴剤の具体例としては、無水酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、アーチケミカル社製、商品名プロクセル<sup>RTM</sup>GXL (S) やプロクセル<sup>RTM</sup>XL-2 (S) 等が挙げられる。なお、本明細書において、上付きの「RTM」は登録商標を意味する。

[0053] pH調整剤としては、調製されるインク組成物に悪影響を及ぼさずに、そのpHを上記の範囲に制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。その具体例としては、例えば、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等のアルカノールアミン；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物；水酸化アンモニウム（アンモニア水）；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩；ケイ酸ナトリウム、酢酸カリウム等の有機酸のアルカリ金属塩；リン酸二ナトリウム等の無機塩基；等が挙げられる。

[0054] キレート試薬の具体例としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラシル二酢酸ナトリウム等が挙げられる。

- [0055] 防錆剤の具体例としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモニウム、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライト等が挙げられる。
- [0056] 水溶性紫外線吸収剤の具体例としては、例えば、スルホ化したベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸系化合物、桂皮酸系化合物、トリアジン系化合物等が挙げられる。
- [0057] 水溶性高分子化合物の具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリアミン、ポリイミン等が挙げられる。
- [0058] 酸化防止剤の具体例としては、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。上記有機系の褪色防止剤の具体例としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、複素環類等が挙げられる。
- [0059] 界面活性剤の具体例としては、例えば、アニオン系、カチオン系、ノニオン系等の公知の界面活性剤が挙げられる。
- [0060] アニオン界面活性剤としては、アルキルスルホカルボン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、N-アシルアミノ酸又はその塩、N-アシルメチルタウリン塩、アルキル硫酸塩ポリオキシアルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸塩、ロジン酸石鹼、ヒマシ油硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、アルキルフェノール型燐酸エステル、アルキル型燐酸エステル、アルキルアリールスルホン酸塩、ジエチルスルホ琥珀酸塩、ジエチルヘキシルスルホ琥珀酸塩、ジオクチルスルホ琥珀酸塩等が挙げられる。
- [0061] カチオン界面活性剤としては、2-ビニルピリジン誘導体、ポリ4-ビニルピリジン誘導体等が挙げられる。

- [0062] 両性界面活性剤としては、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシン、イミダゾリン誘導体等が挙げられる。
- [0063] ノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のエーテル系；ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレート等のエステル系；2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール等のアセチレングリコール（アルコール）系；日信化学社製 商品名サーフィノール<sup>RTM</sup>104PG50、105PG50、82、420、440、465、485、オルフィン<sup>RTM</sup>STG；ポリグリコールエーテル系（例えばSIGMA-ALDRICH社製のTergitol<sup>RTM</sup>15-S-7等）；等が挙げられる。これらの中ではサーフィノールの各シリーズ（好ましくはサーフィノール<sup>RTM</sup>104PG50、サーフィノール<sup>RTM</sup>440、サーフィノール<sup>RTM</sup>465）が好ましい。
- [0064] 上記のインク調製剤は、それぞれ単独又は混合して用いることができる。
- [0065] 上記インク組成物は、インクジェット方式において好適に使用される。
- [0066] 上記の前処理液を被記録材に付着させる方法としては特に制限されないが、作業効率や経済効率の観点から、例えば、カーテンフローコーター、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스로ールコーター、バーコーター等の公知の塗布方法が好ましい。

- [0067] 前処理液を付着させた被記録材に対しては、乾燥工程を設けるのが好ましい。乾燥方法としては温風や加熱ローラーが好ましい。このときの温度は、前処理液を付着させた被記録材の品質を劣化させない程度の温度、例えば通常50～150℃、好ましくは50～100℃である。
- [0068] 上記インク組成物をインクジェット方式により該被記録材に付着させて記録を行う記録方法としては、該インク組成物の液滴を記録信号に応じて吐出させて、被記録材に付着させることにより記録を行う、公知のインクジェット記録方法が挙げられる。
- [0069] インクジェット方式としては、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；ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）；電気信号を音響ビームに変えインクに照射し、その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；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、すなわちバブルジェット（登録商標）方式；等が挙げられる。
- [0070] 上記の被記録材としては特に制限されないが、非・難吸収性の被記録材が好ましく挙げられる。その具体例としては塗工紙が挙げられ、微塗工紙、アート紙、コート紙、マット紙、キャスト紙等が挙げられる。

塗工紙は、表面に塗料を塗布し、美感や平滑さを高めた紙である。塗料としては、タルク、パイロフィライト、クレー（カオリン）、酸化チタン、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等と、デンプン、ポリビニルアルコール等を混合したものが挙げられる。

塗料は、例えば、紙の製造工程の中でコーターを用いて紙に塗布する。コーターには、抄紙機と直結することで抄紙・塗工を1工程とするインライン方式と、抄紙とは別工程とするオフライン式とがある。

微塗工紙とは、塗料の塗工量が12g/m<sup>2</sup>以下の記録用紙のことをいう。アート紙とは、上級記録用紙（上質紙、化学パルプ使用率100%の紙）に40g/m<sup>2</sup>前後の塗料を塗工した記録用紙のことをいう。コート紙とは、20～40g/m<sup>2</sup>程度の塗料を塗工した記録用紙のことをいう。キャスト紙と

は、アート紙やコート紙を、キャストドラムという機械で表面に圧力をかけることで、光沢や記録効果がより高くなるように仕上げた記録用紙のことをいう。

本発明により得られる効果は、このような非・難吸収性の被記録材に用いたときに、極めて好適に発揮される。

[0071] 被記録材としては、例えば、いずれもインク受容層を有さない普通紙、グラビア印刷やオフセット印刷等に用いられるメディア、インク受容層を有するインクジェット専用紙、インクジェット専用フィルム、光沢紙、光沢フィルム、繊維や布（セルロース、ナイロン、羊毛等）、皮革、カラーフィルター用基材等も挙げられる。ここで、インク受容層を有さない普通紙の中には、上記の非・難吸収性の被記録材と同様にインク受容性の低いものが存在する。このような普通紙を用いたときも、本発明により得られる効果が極めて好適に発揮される。

[0072] 上記の着色体は、上記の前処理液を被記録材に付着させた後、該被記録材に、インクジェット方式により着色剤を含有するインク組成物を付着させて記録を行う前記の記録方法により着色された被記録材を意味する。

[0073] 本発明のインクジェット記録方法で情報伝達用シート等の被記録材に記録するには、例えば、上記のインク組成物を含有する容器をインクジェットプリンタの所定の位置にセットし、上記の通常の記録方法で被記録材に記録すればよい。

本発明のインクジェット記録方法は、黒色インク組成物と、例えば公知のマゼンタ、シアン、イエロー、及び必要に応じて、グリーン、ブルー（又はバイオレット）、レッド（又はオレンジ）等の各色のインク組成物とを併用することもできる。

各色のインク組成物は、それぞれの容器に注入され、その各容器を、黒色インク組成物を含有する容器と同様にインクジェットプリンタの所定の位置に装填してインクジェット記録に使用される。

[0074] 本発明の前処理液を用いることで、印字濃度、及び彩度がいずれも高い記

録画像が得られ、且つ、モットリングやブリード性といったインク吸収性不足による画像低下を招かない。また、メディア上でのインクドットの真円度が高く、平滑性があり、光沢感を損なわない画像が得られる。さらに、擦過性、耐水性、耐光性、耐熱性、耐酸化ガス（例えばオゾンガス）性等の各種堅牢性に優れた画像を得ることができる。

## 実施例

[0075] 以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。なお、各合成反応、晶析等の操作は、特に断りのない限り、いずれも攪拌下に行った。また、分散溶液中の固形分の含有量は、株式会社エイ・アンド・デイ社製、MS-70を用いて乾燥重量法により求めた。

[0076] [調製例1]：カチオン変性ポリマーの合成

窒素導入管、温度計、攪拌機、及びコンデンサを備えた500mlの4つ口フラスコ内にポリビニルアルコール〔商品名：PVA205（ケン化率88%、重合度500）、クラレ製〕の23%水溶液52.2g、ジメチルジアリルアンモニウム塩化物〔濃度65%、ダイソー製〕166g、イオン交換水44.6gを加え、10%硫酸水溶液2.4gで原料混合液のpHを3.5に調整し、モノマー濃度が40.8%の液を調製した。

得られた液の温度を60℃に加熱し、30分間フラスコ内の窒素置換を行った。その後、重合開始剤V-50（2, 2'-アゾビスアミジノプロパンニ塩化水素化物、和光純薬製）の10%水溶液を5.4g（対モノマー当たり0.5%）加え、4時間反応させた。

得られた反応液に、重合開始剤V-50を対モノマー当たり0.2%追加し、さらに4時間反応させた。

得られた反応液を冷却し、総量400gとなるようにイオン交換水を加えることにより、30%ポリマー濃度のカチオン変性ポリマー溶液を得た。

[0077] [調製例2]：マゼンタ分散液の調製

ジョンクリル68（Mw：13000）11.3部、及びトリエタノール

アミン 6 部をイオン交換水 95.2 部に溶解し、1 時間攪拌した。得られた溶液に C. I. Pigment Red 122 (クラリアント社製、Inkjet Magenta E02) 37.5 部を加え、1500 rpm の条件下で 20 時間、サンドグラインダーで分散処理を行った。得られた分散液にイオン交換水 150 部を滴下した後、この液を濾過して分散用ビーズを取り除くことにより、固形分の含有量が 16.6 % のマゼンタ分散液を得た。

[0078] [調製例 3] : シアン分散液の調製

調製例 2 に記載の C. I. Pigment Red 122 を C. I. Pigment Blue 15 : 3 (大日精化工業社製シアニンプルー A220J) に代える以外は調製例 2 と同様にして、固形分の含有量が 11.7 % のシアン分散液を得た。

[0079] [調製例 4] : インクの調製

調製例 2 及び 3 で得た分散液を、下記表 2 に記載の各成分と混合した後、3  $\mu$ m のメンブランフィルターで夾雑物を濾別し、評価試験用のマゼンタインク組成物、及びシアンインク組成物を得た。

表 2 中、各成分の数値は部数を意味する。

[0080]

[表2]

| 成分           | インク組成物 |      |
|--------------|--------|------|
|              | マゼンタ   | シアン  |
| 調製例 2 の分散液   | 27.1   | —    |
| 調製例 3 の分散液   | —      | 38.5 |
| グリセリン        | 15     | 15   |
| トリエチレングリコール  | 3      | 3    |
| サフイノール 465   | 0.2    | 0.2  |
| フロキセル GXL(s) | 0.1    | 0.1  |
| イオン交換水       | 残 部    |      |
| 合 計          | 100    | 100  |

## [0081] [実施例 1 ～ 7] : 前処理液の調製

調製例 1 で得たカチオン変性ポリマー溶液を、下記表 3 に記載の各成分と混合することにより、実施例 1 ～ 7 の本発明の前処理液を得た。

表 3 中、各成分の数値は部数を意味し、pH は 25℃における測定値である。

## [0082] [表3]

| 成分         | 実施例  |      |      |      |      |      |      |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|
|            | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    |
| カチオン変性ポリマー | 13.3 | 13.3 | 13.3 | 20.0 | 33.3 | 13.3 | 13.3 |
| 2-ヒロリトロン   | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    |
| トリエタノールアミン | 0.02 | 0.06 | 0.11 | 0.06 | 0.06 | —    | —    |
| ジエタノールアミン  | —    | —    | —    | —    | —    | 0.09 | —    |
| 2.5%アモニア水  | —    | —    | —    | —    | —    | —    | 0.03 |
| イオン交換水     | 残 部  |      |      |      |      |      |      |
| 合 計        | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |
| pH         | 8.1  | 8.6  | 8.8  | 8.5  | 8.3  | 9.6  | 10.0 |

## [0083] [比較例 1 及び 2] : 比較用の前処理液の調製

特許文献 2 の製造例 1 及び 2 に記載の液体組成物 1 及び 2 を調製し、比較用の前処理液とした。これを比較例 1 及び比較例 2 とする。但し、比較用の前処理液の調製においては、特許文献 2 に記載のポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロリド）（日東紡績株式会社製、商品名：PAS-H-1L：質量平均分子量 8500）の代わりに、上記調製例 1 で得たカチオン変性ポリマーを使用した。

また、10%水酸化ナトリウム水溶液で液の pH を 9.0 に調整した後、総量 100 部となるようにイオン交換水を加えた。

比較用の前処理液の組成を、下記表 4 に示す。表 4 中、各成分の数値は部数を意味し、pH は 25℃における測定値である。

## [0084] [表4]

| 成分              | 比較例 |     |
|-----------------|-----|-----|
|                 | 1   | 2   |
| カチオン変性ポリマー      | 32  | 16  |
| ポリエチレングリコール 600 | 5   | 5   |
| オルフィン E1010     | 1   | 1   |
| 10% NaOH aq.    | 適 宜 |     |
| イオン交換水          | 残 部 |     |
| 合 計             | 100 | 100 |
| pH              | 9.0 | 9.0 |

## [0085] [比較例 3]

上記実施例 3 において、pH 調整剤として使用したトリエタノールアミンの代わりに、10%水酸化ナトリウム水溶液を用いて液の pH を 8.9 とした以外は実施例 3 と同様にして、比較例 3 の前処理液を得た。

## [0086] [(A) 前処理液を付着させた被記録材の調製]

各実施例、及び比較例の前処理液を、イージープルフ（松尾産業株式会社製）を用いて、パールコートN（三菱製紙製：127.9 g/m<sup>2</sup>）に均一に塗布した。このとき、ローラーはアニロックスローラー（ツールNo. 10）を用い、膜厚が20.2 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>になるように調整した。

前処理液を塗布したパールコートNは、50℃の乾燥機に1分間静置させて余分な水分を取り除き、前処理液を付着させた被記録材を調製した。

[0087] [(B) インクジェット方式による記録]

上記調製例4で得た各インクを、セイコーエプソン社製インクジェットプリンタ、商品名 PX101のマゼンタカートリッジ及びシアンカートリッジにそれぞれ充填し、上記[(A) 前処理液を付着させた被記録材の調製]にて調製した、各前処理液を付着させた被記録材に、インクジェット方式により記録を行った。

該被記録材への記録は、シアン色、マゼンタ色、及びこれら2色の混色であるブルー色からなる、いずれも100% Duty画像として行った。

また、各前処理液を付着させない被記録材を用いる以外は同様にして、被記録材にインクジェット方式により記録を行い、比較用の画像を得た。

[0088] [(C) モットリングの評価]

上記[(B) インクジェット方式による記録]にて記録を行った、各実施例、及び各比較例の記録画像のモットリングを、前処理液を付着させたものと、付着させなかったものとの比較において、目視にて評価した。多少の差はあるものの、モットリング現象はいずれの記録画像においても軽減されていることが確認された。

[0089] [(D) 保存安定性評価]

実施例1～4、及び比較例1～3で得た各前処理液を密閉容器に入れ、80℃の恒温機に7日間静置保管することにより、保存安定性試験を行った。期間の経過後、各前処理液を室温まで冷却し、25℃におけるpHをそれぞれ測定した。結果を下記表5に示す。

[0090]

[表5]

| 保存安定性     | 実施例 |     |     |     | 比較例 |     |     |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|           | 1   | 2   | 3   | 4   | 1   | 2   | 3   |
| 初期値       | 8.1 | 8.6 | 8.8 | 8.5 | 9.0 | 9.0 | 8.9 |
| 80℃x7 日   | 7.1 | 7.8 | 8.4 | 7.9 | 4.3 | 3.8 | 5.8 |
| pH 変化率(%) | 13  | 9   | 5   | 7   | 52  | 58  | 35  |

[0091] 表5の結果から明らかなように、実施例1～4の前処理液は、モットリング現象の抑制効果は従来と同程度と優れる上、保存後であっても液性が酸性化することなく、極めて優れた保存安定性を有することが確認された。

一方、比較例1～3の前処理液は、モットリング現象の抑制効果は高いものの、保存前後のpH変化率が極めて大きい上、液性が酸性化してしまい、保存安定性に問題のあることが明らかである。特に比較例3は、pH調整剤としてアルカリ金属の水酸化物（水酸化ナトリウム）を用いた以外は実施例1～4と同じ成分を含有する前処理液であるが、その保存安定性には問題のあることが確認された。

[0092] [調製例5]：マゼンタ分散液2の調製

国際公開第2013/115071号の合成例3に記載のブロック共重合体を調製し、得られた高分子分散剤6部を2-ブタノン30部に溶解させ、均一な溶液とした。この液に、0.44部の水酸化ナトリウムを41部のイオン交換水に溶解させた液を加え、1時間攪拌して乳化溶液を調製した。このとき、結晶の析出はなかった。これにC. I. Pigment Red 122（クラリアント製 Inkjet Magenta E02）を20部加え、サンドグラインダーで分散を行った。分散は1500rpmの条件下で15時間分散させた。その後、イオン交換水100部を滴下し、濾過して分散用ビーズを取り除いた後、エバポレータで2-ブタノン及び水を減圧留去した後、顔料固形分11.9%のマゼンタ分散液を得た。水溶液中の固形分測定には株式会社エイ・アンド・デイ社製、MS-70を用いて、乾燥重量法により求めた。このときのpHは8.7、顔料の平均粒子径は109nm

m、25℃における粘度は7.0 mPa・sであった。得られた着色分散液を、「マゼンタ分散液2」とする。

[0093] [調製例6] : シアン分散液2の調製

国際公開第2013/115071号の合成例3に記載のブロック共重合体を調製し、得られた高分子分散剤6部を2-ブタノン30部に溶解させ、均一な溶液とした。この液に、0.44部の水酸化ナトリウムを41部のイオン交換水に溶解させた液を加え、1時間攪拌して乳化溶液を調製した。このとき、結晶の析出はなかった。これにC. I. Pigment Blue 15 : 3 (大日精化工業社製シアニブルー A220J) を20部加え、サンドグラインダーで分散を行った。分散は1500 rpmの条件下で15時間分散させた。その後、イオン交換水100部を滴下し、濾過して分散用ビーズを取り除いた後、エバポレータで2-ブタノン及び水を減圧留去した後、顔料固形分11.6%のシアン分散液を得た。水溶液中の固形分測定には株式会社エイ・アンド・デイ社製、MS-70を用いて、乾燥重量法により求めた。このときのpHは9.3、顔料の平均粒子径は106 nm、25℃における粘度は6.2 mPa・sであった。得られた着色分散液を、「シアン分散液2」とする。

[0094] [調製例7] : インクの調製

調製例5及び6で得た着色分散液を、下記表6に記載の各成分と混合した後、3 μmのメンブランフィルターで夾雑物を濾別し、評価試験用のインク組成物を得た。

下記表6中、各成分の数値は部数を意味する。

[0095]

[表6]

| 成分           | インク組成物 |       |
|--------------|--------|-------|
|              | マゼンタ 2 | シアン 2 |
| 調製例 5 の分散液   | 37.8   | -     |
| 調製例 6 の分散液   | -      | 38.8  |
| グリセリン        | 15     | 15    |
| トリエチレングリコール  | 3      | 3     |
| サーフィノール 465  | 0.2    | 0.2   |
| プロキセル GXL(s) | 0.1    | 0.1   |
| イオン交換水       | 残 部    | 残 部   |
| 合 計          | 100    | 100   |

[0096] 調製例 7 にて得られた各インクについて、それぞれ上記「(B) インクジェット方式による記録」及び「(C) モットリングの評価」を行った。その結果、いずれの記録画像もモットリング現象が軽減されていることが確認された。

[0097] [実施例 8 ～ 11] : 前処理液の調製

調製例 1 で得たカチオン変性ポリマー溶液を、下記表 7 に記載の各成分と混合することにより、実施例 8 ～ 11 の本発明の前処理液を得た。

表 7 中、各成分の数値は部数を意味し、pH は 25℃における測定値である。

[0098]

[表7]

| 成分                  | 実施例  |      |      |      |
|---------------------|------|------|------|------|
|                     | 8    | 9    | 10   | 11   |
| カチオン変性ポリマー          | 13.3 | 13.3 | 13.3 | 13.3 |
| 2-ヒドロキシトロン          | 5    | 5    | 5    | 5    |
| 2-ジメチルプロピルアミン       | 0.10 | —    | —    | —    |
| 2-ジメチルアミノエタノール      | —    | 0.10 | —    | —    |
| トリエチルアミン            | —    | —    | 0.10 | —    |
| トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン | —    | —    | —    | 0.10 |
| イオン交換水              | 残 部  |      |      |      |
| 合 計                 | 100  | 100  | 100  | 100  |
| pH                  | 10.0 | 10.7 | 9.3  | 10.2 |

[0099] 上記のようにして得られた実施例8～11の各前処理液を用い、いずれも上記の「(A) 前処理液を付着させた被記録材の調製」、調製例4で得た各インクを用いた「(B) インクジェット方式による記録」を行った後、「(C) モットリングの評価」及び「(D) 保存安定性評価」をそれぞれ行った。

このうち、「(C) モットリングの評価」の結果は、上記実施例1～7と同様に、多少の差はあるものの、モットリング現象はいずれの記録画像においても軽減されていることが確認された。「(D) 保存安定性評価」の結果を下記表8に示す。

[0100] [表8]

| 保存安定性     | 実施例  |      |     |      |
|-----------|------|------|-----|------|
|           | 8    | 9    | 10  | 11   |
| 初期値       | 10.0 | 10.7 | 9.3 | 10.2 |
| 80°Cx7 日  | 9.6  | 10.0 | 8.6 | 9.6  |
| pH 変化率(%) | 4    | 7    | 8   | 6    |

[0101] 表8の結果から明らかなように、実施例8～11の前処理液は、上記の実

施例 1 ～ 4 と同等に、保存後であっても液性が酸性化することなく、極めて優れた保存安定性を有することが確認された。

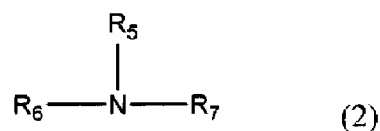
### 産業上の利用可能性

[0102] 本発明のカチオン変性ポリマーを含む塗布液は、インクジェット方式により記録を行う際の前処理液、特には非・難吸収性の被記録材用の前処理液として極めて有用である。

## 請求の範囲

[請求項1] カチオン変性ポリマーを含有し、着色剤を含有しない前処理液を被記録材に付着させた後、着色剤を含有するインク組成物をインクジェット方式により該被記録材に付着させて記録を行う記録方法に用いる前処理液であって、下記式（２）で表されるｐＨ調整剤によりｐＨが７．０以上に調整された前処理液。

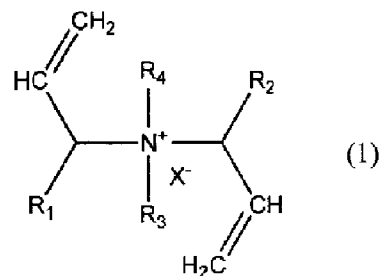
[化1]



（式（２）中、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、及び $\text{R}_7$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、又はヒドロキシアルコキシアルキル基を表す。）

[請求項2] 前記カチオン変性ポリマーが、ポリビニルアルコールと下記式（１）で表される単量体との重合生成物である、請求項１に記載の前処理液。

[化2]



（式（１）中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、及び $\text{R}_4$ は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、 $\text{X}^-$ は対イオンを表す。）

[請求項3] 前記カチオン変性ポリマーが、ポリビニルアルコールとジメチルジアリルアンモニウムの塩との重合生成物である、請求項１又は２に記

載の前処理液。

- [請求項4] 前記着色剤を含有するインク組成物が、少なくとも水不溶性色材、分散剤、水溶性有機溶剤、及び水を含有するインク組成物である、請求項1～3のいずれか一項に記載の前処理液。
- [請求項5] 前記着色剤を含有するインク組成物が、前記水溶性有機溶剤として多価アルコールを少なくとも1種類含有する、請求項4に記載の前処理液。
- [請求項6] 前記着色剤を含有するインク組成物の25℃における粘度が、3～20 mPa・Sであり、且つ、静的表面張力が36 mN/m以下である、請求項1～5のいずれか一項に記載の前処理液。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載の前処理液を被記録材に付着させた後、インクジェット方式により着色剤を含有するインク組成物を該被記録材に付着させて記録を行う記録方法。
- [請求項8] 請求項7に記載の記録方法により着色された着色体。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082575

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41M5/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, C09D11/00(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)

B41M5/00, B41J2/01, C09D11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                             | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>Y    | JP 2007-276387 A (Ricoh Co., Ltd.),<br>25 October 2007 (25.10.2007),<br>claims; paragraph [0076]; examples<br>(Family: none)   | 1, 4-8<br>2, 3        |
| X<br>Y    | JP 2010-23265 A (Seiko Epson Corp.),<br>04 February 2010 (04.02.2010),<br>claims; paragraph [0145]; examples<br>(Family: none) | 1, 4-5, 7-8<br>2, 3   |
| X<br>Y    | JP 2011-93284 A (Kyocera Mita Corp.),<br>12 May 2011 (12.05.2011),<br>claims; paragraph [0054]; examples<br>(Family: none)     | 1, 4-5, 7-8<br>2, 3   |

☒ 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

"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  
12 February, 2014 (12.02.14)

Date of mailing of the international search report  
25 February, 2014 (25.02.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082575

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | <p>JP 11-93092 A (Hymo Corp.),<br/> 06 April 1999 (06.04.1999),<br/> claims; examples<br/> &amp; JP 4009425 B                      &amp; US 6669815 B1<br/> &amp; US 2005/0034829 A1              &amp; EP 1022383 A1<br/> &amp; WO 1999/013159 A1              &amp; DE 69820096 D<br/> &amp; DE 69820096 T                    &amp; AU 9002198 A<br/> &amp; CA 2303321 A                      &amp; ID 23865 A<br/> &amp; TW 558584 B                      &amp; CN 1271400 A<br/> &amp; MY 119930 A</p> | 2, 3                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B41M5/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, C09D11/00(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（I P C））

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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<br>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<br>請求項の番号      |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| X<br>Y          | JP 2007-276387 A（株式会社リコー）2007.10.25, 特許請求の範囲、<br>[0076]、実施例（ファミリーなし）     | 1, 4-8<br>2, 3      |
| X<br>Y          | JP 2010-23265 A（セイコーエプソン株式会社）2010.02.04, 特許請<br>求の範囲、[0145]、実施例（ファミリーなし） | 1, 4-5, 7-8<br>2, 3 |
| X<br>Y          | JP 2011-93284 A（京セラミタ株式会社）2011.05.12, 特許請求の範<br>囲、[0054]、実施例（ファミリーなし）    | 1, 4-5, 7-8<br>2, 3 |

☒ 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

「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

「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）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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

「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

「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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 2 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

神尾 寧

2 H

3 4 0 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                                                               |                |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 11-93092 A (ハイモ株式会社) 1999.04.06, 特許請求の範囲、実施例 & JP 4009425 B & US 6669815 B1 & US 2005/0034829 A1 & EP 1022383 A1 & WO 1999/013159 A1 & DE 69820096 D & DE 69820096 T & AU 9002198 A & CA 2303321 A & ID 23865 A & TW 558584 B & CN 1271400 A & MY 119930 A | 2, 3           |