

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5564821号
(P5564821)

(45) 発行日 平成26年8月6日 (2014.8.6)

(24) 登録日 平成26年6月27日 (2014.6.27)

(51) Int.Cl.

F I

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 A

B 4 1 J 2/01 (2006.01)

B 4 1 J 2/01

C O 9 D 11/00 (2014.01)

C O 9 D 11/00

請求項の数 9 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2009-94754 (P2009-94754)
 (22) 出願日 平成21年4月9日 (2009.4.9)
 (65) 公開番号 特開2010-241068 (P2010-241068A)
 (43) 公開日 平成22年10月28日 (2010.10.28)
 審査請求日 平成24年3月13日 (2012.3.13)

(73) 特許権者 000006747
 株式会社リコー
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 (72) 発明者 後藤 寛
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内
 (72) 発明者 永井 希世文
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内

審査官 野村 伸雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット用前処理液、画像形成方法、及び画像形成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水溶性脂肪族系有機酸、水溶性有機モノアミン化合物、水溶性有機溶剤及び水を含有するインクジェット用前処理液であって、

前記水溶性脂肪族系有機酸の添加量は、当該インクジェット用前処理液全体の3質量%以上30質量%以下であり、

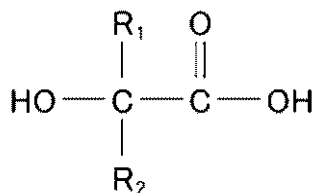
前記水溶性脂肪族系有機酸に含まれる酸基に対し1モル当量以上の前記水溶性有機モノアミン化合物を含有することを特徴とするインクジェット用前処理液。

【請求項 2】

前記水溶性脂肪族系有機酸が (I) ~ (III) 式から選ばれることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット用前処理液。

10

【化 1】



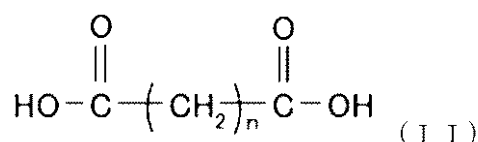
(I)

〔(I) 式中、R₁ は水素原子または水酸基もしくはカルボキシル基により置換されたメチル基を示し、R₂ はメチル基、カルボキシル基により置換されたメチル基、または水酸

20

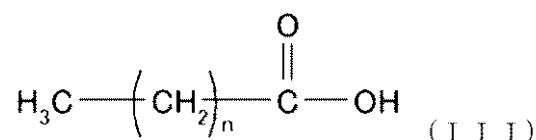
基及びカルボキシル基により置換されたメチル基を示す。]

【化 2】



[(I I) 式中、n は 0 ~ 4 の整数を示す。]

【化 3】

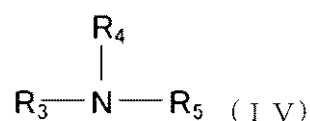


[(I I I) 式中、n は 0 ~ 4 の整数を示す。]

【請求項 3】

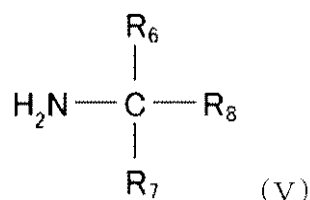
前記水溶性有機モノアミン化合物が (I V) 又は (V) 式から選ばれることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のインクジェット用前処理液。

【化 4】



[(I V) 式中、R₃、R₄、R₅ は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、ヒドロキシエチル基又はヒドロキシプロピル基を示す。但し、全て水素原子である場合を除く。]

【化 5】



[(V) 式中、R₆ はヒドロキシメチル基を示し、R₇ はメチル基、エチル基、又はヒドロキシメチル基を示し、R₈ は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又はヒドロキシメチル基を示す。]

【請求項 4】

脂肪族系有機酸塩化合物又は無機金属塩化合物を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のインクジェット用前処理液。

【請求項 5】

静的表面張力が 30 mN / m 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載のインクジェット用前処理液。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載のインクジェット用前処理液を記録用メディアに塗布する前処理工程と、

水分散性着色剤、水溶性有機溶剤、界面活性剤、浸透剤及び水を含むインクジェット用インクに刺激を印加し、前記インクジェット用前処理液を塗布した記録用メディアに、前記インクジェット用インクを飛翔させて画像を形成するインク飛翔工程と、

を有することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 7】

前記水分散性着色剤が顔料であり、

該顔料が自己分散可能な顔料及び樹脂により被覆された顔料からなる群から選択される

10

20

30

40

50

少なくとも１種であることを特徴とする請求項６に記載の画像形成方法。

【請求項８】

前記インクジェット用インクの静的表面張力が $20 \sim 35 \text{ mN/m}$ であることを特徴とする請求項６又は７に記載の画像形成方法。

【請求項９】

請求項６乃至８のいずれか一項に記載の画像形成方法により作製されたことを特徴とする画像形成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、インクジェット用前処理液、該インクジェット用前処理液を用いた画像形成方法及び画像形成物に関する。

【背景技術】

【０００２】

インクジェット記録方法は、普通紙へのカラー画像の記録が可能であり、しかもランニングコストが低いなどの理由から、近年、急速に普及してきている。しかし、この方法は、インクと記録媒体との組み合わせによっては文字滲み（以下、フェザリングという）に代表される画像欠陥が発生しやすく、画像品質が大きく低下するという問題を有する。そこでインクの浸透性を抑えることでフェザリングを抑制する試みがなされているが、この場合、インクの乾燥性が悪くなり、記録物に触れるとインクが手に付いてしまったり、画像汚れが生じてしまう。

【０００３】

また、インクジェット記録方法によりカラー画像を記録する場合には、色の異なるインクが次々と重ねられるため、色境界部分でカラーインクが滲んだり、混ざり合いが発生し（以下、カラーブリードと言う）、画像品質が大きく低下する問題も有する。この問題についてはインクの浸透性を高めることでカラーブリードを抑制する試みがなされているが、この場合、着色剤が記録媒体の内部に入り込んでしまうために画像濃度が低下してしまったり、記録用メディア裏側へのインクの浸み出しが多くなり両面印刷が良好に行えなくなってしまう。

【０００４】

そこでこれらの問題を同時に解決して画像品質を高めるために、前処理液とインクを用いた画像形成方法が提案されている。

【０００５】

例えば、水性インクに対して逆極性に表面が帯電している微粒子が分散状態で含まれる液体組成物を用いた被記録媒体への着色部の形成方法が提案されている（特許文献１参照）。しかしながら、この方法は着色剤の凝集、吸着において一定の効果があるものの、フェザリング、カラーブリード抑制の点で十分な効果が得られていない。また、微粒子を含む液体組成物を用いたこの提案は水性インクの定着性の点でも問題を有する。すなわち、液体組成物と水性インクが記録用メディアに付着しビヒクル（液体組成物中あるいは水性インク中における液体成分）が記録用メディアに浸透すると、微粒子と着色剤の混合物が記録用メディアの表面に堆積する。この堆積層は機械的に弱いため、指で擦ったりすると容易に取れてしまうため、ユーザーの手をインクが汚したり、印刷物同士が重なった際に印刷物の裏面をインクが汚したりする耐擦性不足の不具合が生じる。

【０００６】

画像形成物の耐擦性を改良するために、インク組成物と、ポリマー微粒子を含んでなる第一の液とを記録媒体に付着させて印字を行なうインクジェット記録方法が開示されている（特許文献２参照）。この方法によると十分な耐擦性を得るにはポリマー微粒子を大量に入れる必要がある。しかしながら、ポリマー微粒子を大量に入れようとすると、吐出安定性及び保存安定性の低下、粘度上昇等の副作用が生じてしまい問題の解決には至っていない。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

前処理液の保存安定性を改良するために、酸解離定数 pK_a が 4 . 5 以下である有機酸、有機アミン化合物、水溶性溶媒、及び水を含む、前記有機酸に対する前記有機アミン化合物の添加量の比率が、モル比（有機酸：有機アミン化合物）で 1 : 0 . 1 ~ 1 : 0 . 9 の範囲にあることを特徴とするインクジェット用液体組成物、と着色剤、水溶性溶媒及び水を含むインクとのインクジェット用インクセットが開示されている（特許文献 3 参照）。このインクセットによるとインクジェット用液体組成物とインクが混合されたときに、酸性側で pH が維持され、インクの色材を効果的に凝集させることができるとしている。しかし、保存安定性は満足するものの記録用メディアの表面で着色剤が凝集して堆積する為、印写直後のスミア定着性は満足できるものではない。

10

【 0 0 0 8 】

このように前処理液とインクを併用した従来の画像形成方法により画像形成物のフェザリングとカラーブリードの抑制を両立させようとした場合、前処理液の保存安定性が低下したり、スミア定着性が低下したりする問題があった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 1 - 1 9 9 1 5 1 号公報

【 特許文献 2 】 WO 0 0 / 0 6 3 9 0 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 6 - 3 5 6 8 9 号公報

20

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

本発明は、従来技術における上記の課題に鑑みてなされたものであり、コピー用紙等の塗工層を持たない記録用メディアに対しフェザリング及びカラーブリードがなく且つスミア定着性に優れた画像を形成し得るインクジェット用前処理液を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

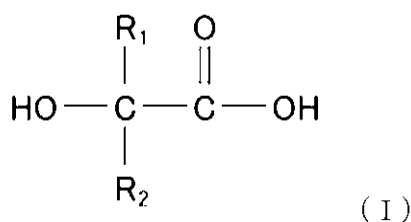
【 0 0 1 1 】

上記の課題を解決するために、本発明に係るインクジェット用前処理液は、水溶性脂肪族系有機酸、水溶性有機モノアミン化合物、水溶性有機溶剤及び水を含む、前記水溶性脂肪族系有機酸の添加量は、当該インクジェット用前処理液全体の 3 質量 % 以上 3 0 質量 % 以下であり、前記水溶性脂肪族系有機酸に含まれる酸基に対し 1 モル当量以上の前記水溶性有機モノアミン化合物を含むことを特徴とする。この場合、前記水溶性脂肪族系有機酸が (I) ~ (I I I) 式から選ばれることが好ましい。

30

【 0 0 1 2 】

【 化 1 】

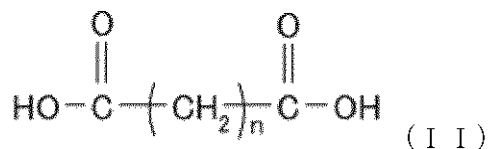


40

[(I) 式中、 R_1 は水素原子または水酸基もしくはカルボキシル基により置換されたメチル基を示し、 R_2 はメチル基、カルボキシル基により置換されたメチル基、または水酸基及びカルボキシル基により置換されたメチル基を示す。]

【 0 0 1 3 】

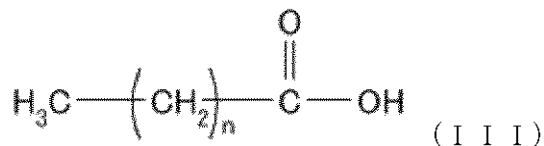
【化 2】



[(I I) 式中、n は 0 ~ 4 の整数を示す。]

【0014】

【化 3】

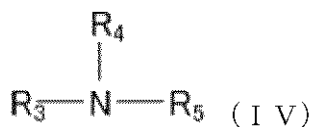


[(I I I) 式中、n は 0 ~ 4 の整数を示す。]

この場合、前記水溶性有機モノアミン化合物が (I V) 又は (V) 式から選ばれることが好ましい。

【0015】

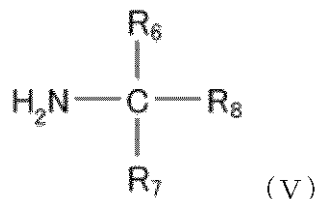
【化 4】



[(I V) 式中、R₃、R₄、R₅ は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、ヒドロキシエチル基、又はヒドロキシプロピル基を示す。但し、全て水素原子である場合を除く。]

【0016】

【化 5】



[(V) 式中、R₆ はヒドロキシメチル基を示し、R₇ はメチル基、エチル基、又はヒドロキシメチル基を示し、R₈ は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、又はヒドロキシメチル基を示す。]

この場合、脂肪族系有機酸塩化合物又は無機金属塩化合物を含有することが好ましい。この場合、静的表面張力が 30 mN / m 以下であることが好ましい。

【0017】

本発明に係る画像形成方法は、前記インクジェット用前処理液を記録用メディアに塗布する前処理工程と、水分散性着色剤、水溶性有機溶剤、界面活性剤、浸透剤及び水を含有するインクジェット用インクに刺激を印加し、前記インクジェット用前処理液を塗布した記録用メディアに、前記インクジェット用インクを飛翔させて画像を形成するインク飛翔工程と、を有することを特徴とする。この場合、前記水分散性着色剤が顔料であり、該顔料が自己分散可能な顔料及び樹脂により被覆された顔料からなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。この場合、前記インクジェット用インクの静的表面張力が 20 ~ 35 mN / m であることが好ましい。

【0018】

本発明に係る画像形成物は、前記画像形成方法により作製されたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0019】

10

20

30

40

50

以下の詳細且つ具体的な説明より明らかなように、本発明により、従来における上述の諸問題が解決できる。即ち、本発明は、コピー用紙等の塗工層を持たない記録用メディアに対し、スミア定着性を損なうことなくフェザリングとカラーブリードの抑制を両立した画像を形成し得る前処理液、該前処理液を用いた画像形成方法及び画像形成物を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本実施形態の画像形成物の着色部の状態を説明する模式的断面図である。

【図2】本実施形態の画像形成方法に用いる装置の一例を示す側面断面図である。

【図3】本実施形態の画像形成方法に用いる装置の他の一例を示すの側面断面図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下に好ましい実施の形態を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。

【0022】

< 前処理液 >

通常のインクジェット用前処理液はpHが低めに設定され、インクジェット用インクと接触した場合に、アニオン性の顔料を凝集（酸析）させて記録媒体上に定着させることにより、フェザリング、カラーブリードを改良する。これに対し、本実施形態の前処理液は水溶性脂肪族系有機酸が水溶性有機モノアミン化合物により中和され中性に近いにもかかわらず、光学濃度が高く、フェザリング、カラーブリードが低減された画像形成物が得られる。このような効果が得られる理由について図1を用いて説明する。

20

【0023】

本実施形態のインクジェット用前処理液101が塗布された記録用メディア102にインクジェット用インクを着弾させた場合、インクジェット用前処理による酸析効果は小さいことから顔料が記録用メディア102の表面上では十分に凝集せず記録面水平方向にドットの広がりを生じる。これによりドットの絞まりが抑えられ画像濃度が向上する。次に、インクジェット用インクが記録用メディア102に吸収されると、インクジェット用インクに含まれるビヒクル103が記録用メディア内部に速やかに浸透するのに対し、アニオン性の顔料は、水溶性脂肪族系有機酸と水溶性有機モノアミン化合物との中和物と、イオン交換することにより凝集（塩析）する。このようにして顔料104が記録用メディア内部の極浅い位置で定着することにより、画像形成物のフェザリング、カラーブリードが低減される。更に、記録用メディア内部で顔料を定着させる機構により、画像形成した際に記録用メディア表面上に多くの顔料が積層されることもなくスミア定着性に優れる。

30

【0024】

水溶性脂肪族系有機酸

本実施形態のインクジェット用前処理液に用いられる水溶性脂肪族系有機酸としては、水溶性脂肪族系カルボキシル基含有有機酸や水溶性脂肪族系スルホ基含有有機酸が好適に用いられる。ここで、脂肪族とは直鎖或いは分岐の炭化水素基を含むことを意味し、炭化水素基は飽和炭化水素基であっても不飽和炭化水素基でも良い。水溶性脂肪族系有機酸の炭素数は、特に限定されないが、溶媒への溶解性の点から1分子あたり6個以下であることが好ましい。

40

【0025】

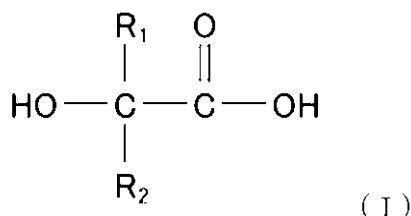
前記水溶性脂肪族系有機酸における酸基の数は、画像濃度の点から、1分子あたり3個以下であることが好ましく、より好ましくは1分子あたり2個以下、更に好ましくは1分子あたり1個である。

【0026】

前記水溶性脂肪族系有機酸としては、次の(I)～(III)式で表される水溶性脂肪族系カルボキシル基含有有機酸が好適に用いられる

【0027】

【化 6】

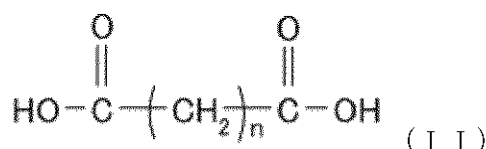


〔(I) 式中、 R_1 は水素原子または水酸基もしくはカルボキシル基により置換されたメチル基を示し、 R_2 はメチル基、カルボキシル基により置換されたメチル基、または水酸基及びカルボキシル基により置換されたメチル基を示す。〕

10

【0028】

【化 7】

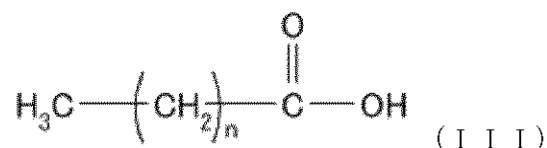


〔(II) 式中、 n は 0 ~ 4 の整数を示す。〕

20

【0029】

【化 8】



〔(III) 式中、 n は 0 ~ 4 の整数を示す。〕

(I) 式で表される化合物としては、例えば、乳酸 ($\text{pKa} : 3.83$)、リンゴ酸 ($\text{pKa} : 3.4$)、クエン酸 ($\text{pKa} : 3.13$)、酒石酸 ($\text{pKa} : 2.93$) 等が挙げられる。(II) 式で表される化合物としては、例えば、蔞酸 ($\text{pKa} : 1.04$)、マロン酸 ($\text{pKa} : 2.05$)、琥珀酸 ($\text{pKa} : 4.21$)、アジピン酸 ($\text{pKa} : 4.42$) 等が挙げられる。(III) 式で表される化合物としては、例えば、酢酸 ($\text{pKa} : 4.76$)、プロピオン酸 ($\text{pKa} : 4.87$)、酪酸 ($\text{pKa} : 4.82$)、吉草酸 ($\text{pKa} : 4.82$) 等が挙げられる。

30

【0030】

(I) ~ (III) 式以外の水溶性脂肪族系カルボキシル基含有有機酸としては、グルコン酸 ($\text{pKa} : 2.2$)、ピルビン酸 ($\text{pKa} : 2.49$)、フマル酸 ($\text{pKa} : 3.02$) が挙げられる。前記水溶性脂肪族系スルホ基含有有機酸としてはタウリンが挙げられる。

【0031】

前記水溶性脂肪族系有機酸の添加量としては、インクジェット用前処理液全体の 1 ~ 40 質量%であることが好ましく、更に好ましくは 3 ~ 30 質量%である。添加量が 40 質量%よりも多いと中和に必要な量の水溶性有機モノアミンを入れられなくなるの可能性がある、1 質量%よりも少ないと画像品質を向上させる効果が小さくなるの可能性がある。

40

【0032】

水溶性有機モノアミン化合物

本実施形態のインクジェット用前処理液に用いられる水溶性有機モノアミン化合物としては、1 級、2 級、3 級及び 4 級アミン及びそれらの塩のいずれであっても構わない。なお、本実施形態において 4 級アミンとは、窒素原子に 4 つのアルキル基が置換した化合物を意味する。

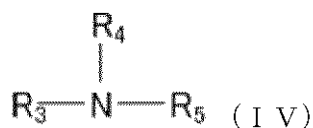
50

【 0 0 3 3 】

前記水溶性有機モノアミン化合物としては、次の(ⅤⅠ)又は(Ⅴ)式で表される化合物が好適に用いられる。

【 0 0 3 4 】

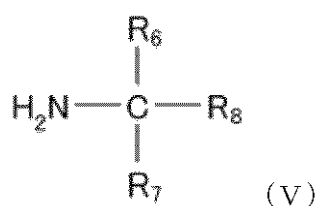
【化 9】



[(Ⅴ)式中、 R_3 、 R_4 、 R_5 は水素原子、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ヒドロキシエチル基、又はヒドロキシプロピル基を示す。但し、全て水素原子である場合を除く。]

【 0 0 3 5 】

【化 1 0】



[(Ⅴ)式中、 R_6 はヒドロキシメチル基を示し、 R_7 はメチル基、エチル基、又はヒドロキシメチル基を示し、 R_8 は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、又はヒドロキシメチル基を示す。]

(Ⅴ)式で表される化合物としては、例えば、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*t*-ブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、トリブチルアミン、ペンチルアミン、ジペンチルアミン、トリペンチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、1-アミノ-2-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、*N*-メチルエタノールアミン、*N*、*N*-ジエチルエタノールアミン、*N*、*N*-ジメチルエタノールアミン、*N*-メチルジエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、*N*-ブチルジエタノールアミン、*N*、*N*-ジブチルエタノールアミン、等が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

(Ⅴ)式で表される化合物としては、例えば、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

(Ⅴ)式又は(Ⅴ)式以外の水溶性有機モノアミン化合物としては、例えば、アリルアミン、ジアリルアミン、3-エトキシプロピルアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、3-メトキシプロピルアミン、コリン等が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

前記水溶性有機モノアミン化合物の添加量としては、前記水溶性脂肪族系有機酸が持つ酸基1molに対して1.0～1.5mol程度が好ましく、更に好ましくは1.0～1.2mol程度である。前記水溶性有機アミン化合物は、前記有機酸との中和塩を作る為に必要であり、前処理液pHが5以上を確保することも重要なので、有機酸の種類によって適宜前記水溶性有機アミン化合物量を調整する必要がある。前記水溶性有機モノアミン化合物の添加量が前記水溶性脂肪族系有機酸が持つ酸基1molに対して1.0molよりも少ないと画像形成物のドットの絞まりにより白スジが発生する可能性があり、1.5

10

20

30

40

50

m o l よりも多いと遊離した水溶性モノアミン化合物がインクジェット用インクの浸透を促進して画像濃度を低下させる可能性がある。

【 0 0 3 9 】

水溶性有機溶剤

本実施形態のインクジェット用前処理液に用いられる水溶性有機溶剤としては、例えば、多価アルコール類、多価アルコールアルキルエーテル類、多価アルコールアリールエーテル類、含窒素複素環化合物、アミド類、アミン類、含硫黄化合物類、プロピレンカーボネート、炭酸エチレンが挙げられる。本実施形態の水溶性有機溶剤は、インクジェット用前処理液が開放状態で放置されても、水溶性有機溶剤が多量の水分を保持することにより、インクジェット用前処理液の流動性を付与する。

10

【 0 0 4 0 】

前記水溶性有機溶剤としては、平衡水分量の高い水溶性有機溶剤を用いることにより、インクジェット用前処理液の水分が蒸発して平衡状態に達した場合にも、水溶性有機溶剤が多量の水分を保持し、極端な粘度上昇を抑えることができる。

【 0 0 4 1 】

本実施形態において、前記平衡水分量の高い水溶性有機溶剤とは、温度 2 3 、湿度 8 0 % 環境中の平衡水分量が 3 0 w t % 以上、好ましくは 4 0 w t % 以上である水溶性有機溶剤を言う（以後、水溶性有機溶剤 A とする）。このような水溶性有機溶剤 A を用いることで、インクの水分が蒸発して水分平衡に達した場合においても、水溶性有機溶剤 A が多量の水分を保持して粘度上昇を防ぐことができる。なお、平衡水分量とは、水溶性有機溶剤と水との混合物を一定温度、湿度の空气中に開放して、溶液中の水の蒸発と空气中的水のインクへの吸収が平衡状態になったときの水分量を言う。具体的には、平衡水分量は、塩化カリウム飽和水溶液を用いデシケーター内の温湿度を温度 23 ± 1 、湿度 80 ± 3 % に保ち、このデシケーター内に各水溶性有機溶剤を 1 g ずつ秤量したシャーレを質量変化がなくなるまでの期間保管し、次の式により求めることができる。

20

【 0 0 4 2 】

【数 1】

$$\text{平衡水分量}(\%) = \frac{\text{有機溶剤に吸収した水分量}}{(\text{有機溶剤量} + \text{有機溶剤に吸収した水分量})} \times 100$$

30

【 0 0 4 3 】

本実施形態で好適に用いられる水溶性有機溶剤 A としては、温度 2 3 、湿度 8 0 % 環境中の平衡水分量が 3 0 w t % 以上の多価アルコール類が挙げられる。このような水溶性有機溶剤 A の具体例としては、1, 2, 3 - ブタントリオール (b p 1 7 5 / 3 3 h P a 、 3 8 w t %) 、 1, 2, 4 - ブタントリオール (b p 1 9 0 - 1 9 1 / 2 4 h P a 、 4 1 w t %) 、グリセリン (b p 2 9 0 、 4 9 w t %) 、ジグリセリン (b p 2 7 0 / 2 0 h P a 、 3 8 w t %) 、トリエチレングリコール (b p 2 8 5 、 3 9 w t %) 、テトラエチレングリコール (b p 3 2 4 - 3 3 0 、 3 7 w t %) 、ジエチレングリコール (b p 2 4 5 、 4 3 w t %) 、 1, 3 - ブタンジオール (b p 2 0 3 - 2 0 4 、 3 5 w t %) 等が挙げられる。この中でもグリセリン、1, 3 - ブタンジオールは水分を含んだ場合に低粘度化することや顔料分散体が凝集せず安定に保てるなどの理由により特に好適に用いられる。上記水溶性有機溶剤 A を水溶性有機溶剤全体の 5 0 w t % 以上用いた場合、吐出安定性確保やインク吐出装置の維持装置での廃インク固着防止に優れるため好ましい。

40

【 0 0 4 4 】

本実施形態のインクジェット用前処理液は、水溶性有機溶剤 A 以外にも、必要に応じて前記の水溶性有機溶剤 A の一部に代えて、または前記の水溶性有機溶剤 A に加えて、2 3 、 8 0 % での平衡水分量が 3 0 w t % 未満の水溶性有機溶剤（以後水溶性有機溶剤 B とする）を併用することができる。このような水溶性有機溶剤 B としては、例えば、多価アルコール類、多価アルコールアルキルエーテル類、多価アルコールアリールエーテル類、

50

含窒素複素環化合物、アミド類、アミン類、含硫黄化合物類、プロピレンカーボネート、炭酸エチレン、その他の水溶性有機溶剤、などが挙げられる。

【0045】

水溶性有機溶剤Bの多価アルコール類の具体例としては、例えば、ジプロピレングリコール (b p 2 3 2)、1, 5 - ペンタンジオール (b p 2 4 2)、3 - メチル - 1, 3 - ブタンジオール (b p 2 0 3)、プロピレングリコール (b p 1 8 7)、2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール (b p 1 9 7)、エチレングリコール (b p 1 9 6 - 1 9 8)、トリプロピレングリコール (b p 2 6 7)、ヘキシレングリコール (b p 1 9 7)、ポリエチレングリコール (粘調液体 ~ 固体)、ポリプロピレングリコール (b p 1 8 7)、1, 6 - ヘキサンジオール (b p 2 5 3 - 2 6 0)、1, 2, 6 - ヘキサントリオール (b p 1 7 8)、トリメチロールエタン (固体、m p 1 9 9 - 2 0 1)、トリメチロールプロパン (固体、m p 6 1) などが挙げられる。

10

【0046】

前記多価アルコールアルキルエーテル類としては、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル (b p 1 3 5)、エチレングリコールモノブチルエーテル (b p 1 7 1)、ジエチレングリコールモノメチルエーテル (b p 1 9 4)、ジエチレングリコールモノエチルエーテル (b p 1 9 7)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル (b p 2 3 1)、エチレングリコールモノ - 2 - エチルヘキシルエーテル (b p 2 2 9)、プロピレングリコールモノエチルエーテル (b p 1 3 2) などが挙げられる。前記多価アルコールアリールエーテル類としては、例えば、エチレングリコールモノフェニルエーテル (b p 2 3 7)、エチレングリコールモノベンジルエーテルなどが挙げられる。

20

【0047】

前記含窒素複素環化合物としては、例えば、2 - ピロリドン (b p 2 5 0 、 m p 2 5 . 5 、 4 7 - 4 8 w t %)、N - メチル - 2 - ピロリドン (b p 2 0 2)、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン (b p 2 2 6)、 - カプロラクタム (b p 2 7 0)、 - ブチロラクトン (b p 2 0 4 - 2 0 5) などが挙げられる。前記アミド類としては、例えば、ホルムアミド (b p 2 1 0)、N - メチルホルムアミド (b p 1 9 9 - 2 0 1)、N, N - ジメチルホルムアミド (b p 1 5 3)、N, N - ジエチルホルムアミド (b p 1 7 6 - 1 7 7) などが挙げられる。前記アミン類としては、例えば、モノエタノールアミン (b p 1 7 0)、ジエタノールアミン (b p 2 6 8)、トリエタノールアミン (b p 3 6 0)、N, N - ジメチルモノエタノールアミン (b p 1 3 9)、N - メチルジエタノールアミン (b p 2 4 3)、N - メチルエタノールアミン (b p 1 5 9)、N - フェニルエタノールアミン (b p 2 8 2 - 2 8 7)、3 - アミノプロピルジエチルアミン (b p 1 6 9) などが挙げられる。前記含硫黄化合物類としては、例えば、ジメチルスルホキシド (b p 1 3 9)、スルホラン (b p 2 8 5)、チオジグリコール (b p 2 8 2) などが挙げられる。その他の固体水溶性有機溶剤としては、糖類などが好ましい。

30

【0048】

該糖類の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類 (三糖類、四糖類を含む)、多糖類、などが挙げられる。具体的には、グルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などが挙げられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、 - シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖 (例えば、糖アルコール (一般式: $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ (ただし、 n は 2 ~ 5 の整数を表す) で表わされる。)、酸化糖 (例えば、アルドン酸、ウロン酸など)、アミノ酸、チオ酸などが挙げられる。これらの中でも、糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビットなどが挙げられる。

40

【0049】

前記水溶性有機溶剤の前記インクジェット用前処理液中における含有量は、特に限定

50

されないが、通常、10～80質量%、好ましくは15～60質量%である。80質量%より大きいと水溶性有機溶剤の種類によっては前処理後の記録用メディア上で乾燥不良の可能性があり、10質量%より小さいと前処理塗布工程等で水分蒸発が生じ、前処理液の組成が大きく変わってしまう等の可能性がある。

【0050】

脂肪族系有機酸塩化合物、無機金属塩化合物

前記前処理液に脂肪族系有機酸塩化合物又は無機金属塩化合物を添加すると、顔料が記録用メディア表面に留まりやすくなり、塩析効果が向上するために画像濃度が増加する。

【0051】

前記脂肪族系有機酸塩化合物としては、例えば、L-アスパラギン酸ナトリウム、L-アスパラギン酸マグネシウム、アスコルビン酸カルシウム、L-アスコルビン酸ナトリウム、琥珀酸ナトリウム、琥珀酸二ナトリウム、琥珀酸二アンモニウム、クエン酸アルミニウム、クエン酸カリウム、クエン酸カルシウム、クエン酸三アンモニウム、クエン酸三カリウム、クエン酸三ナトリウム、クエン酸二アンモニウム、クエン酸二ナトリウム、乳酸亜鉛、乳酸アルミニウム、乳酸アンモニウム、乳酸カリウム、乳酸カルシウム、乳酸ナトリウム、乳酸マグネシウム、酒石酸カリウム、酒石酸カルシウム、DL-酒石酸ナトリウム、酒石酸ナトリウムカリウム等が挙げられる。

【0052】

前記無機金属塩化合物としては、例えば、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸マンガン、硫酸ニッケル、硫酸鉄(II)、硫酸銅(II)、硫酸亜鉛、硝酸鉄(II)、硝酸鉄(III)、硝酸コバルト、硝酸ストロンチウム、硝酸銅(II)、硝酸ニッケル(II)、硝酸鉛(II)、硝酸マンガン(II)、塩化ニッケル(II)、塩化カルシウム、塩化ズ(II)、塩化ストロンチウム、塩化バリウム、塩化マグネシウムが挙げられる。前記水溶性1価アルカリ金属塩化合物としては、例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム等が挙げられる。

【0053】

前記脂肪族系有機酸塩化合物又は無機金属塩化合物の添加量としては、前処理液全体の0.1～30質量%が好ましく、更に好ましくは1～20質量%である。30質量%より大きい場合には、脂肪族系有機酸塩化合物が十分に溶解せずに析出することがあり、0.1質量%より小さい場合には画像濃度向上効果が小さくなる可能性がある。

【0054】

界面活性剤

本実施形態のインクジェット用前処理液は、記録用メディア表面の濡れ性を改質し、画像形成物の画像濃度、彩度及び白ボチを改良するために界面活性剤を用いることができる。この場合、前記界面活性剤によりインクジェット用前処理液の静的表面張力を30mN/mに調整することが好ましい。

【0055】

前記界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤が好適に用いられ、特にシリコーン系界面活性剤及びフッ素系界面活性剤から選択される少なくとも1種が好適に用いられる。これら界面活性剤は、1種を単独で用いても2種以上を混合して用いても良い。

【0056】

前記フッ素系界面活性剤としては、フッ素置換した炭素数が2～16であるものが好ましく、フッ素置換した炭素数が4～16であるものがより好ましい。前記フッ素置換した炭素数が2未満であると、フッ素の効果が得られないことがあり、16を超えると保存性などの問題が生じることがある。

【0057】

前記フッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸化合物、

パーフルオロアルキルカルボン酸化合物、パーフルオロアルキルリン酸エステル化合物、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、及びパーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物、などが挙げられる。これらの中でも、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物は起泡性が少いため好ましく、特に(1)式で表わされるフッ素系界面活性剤が好ましい。

【0058】

【化11】



10

[式中、mは0～10の整数を示す。nは1～40の整数を示す。]

【0059】

前記パーフルオロアルキルスルホン酸化合物としては、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、などが挙げられる。前記パーフルオロアルキルカルボン酸化合物としては、例えば、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、などが挙げられる。前記パーフルオロアルキルリン酸エステル化合物としては、例えば、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルリン酸エステルの塩、などが挙げられる。前記パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物としては、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマーの硫酸エステル塩、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマーの塩、などが挙げられる。これらフッ素系界面活性剤における塩の対イオンとしては、Li、Na、K、NH₄、NH₃CH₂CH₂OH、NH₂(CH₂CH₂OH)₂、NH(CH₂CH₂OH)₃などが挙げられる。

20

【0060】

前記フッ素系界面活性剤としては、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。該市販品としては、例えば、サーフロンS-111、S-112、S-113、S-121、S-131、S-132、S-141、S-145（いずれも、旭硝子株式会社製）；フルラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129、FC-135、FC-170C、FC-430、FC-431（いずれも、住友スリーエム株式会社製）；メガファックF-470、F-1405、F-474（いずれも、大日本インキ化学工業株式会社製）；ゾニール（Zonyl）TBS、FSP、FSA、FSN-100、FSN、FSO-100、FSO、FS-300、UR（いずれも、DuPont社製）；FT-110、FT-250、FT-251、FT-400S、FT-150、FT-400SW（いずれも、株式会社ネオス社製）、ポリフォックスPF-136A、PF-156A、PF-151N、PF-154、PF-159（オムノバ社製）などが挙げられ、これらの中でも、良好な印字品質、特に発色性、紙に対する均染性が著しく向上する点から、DuPont社製のFS-300、株式会社ネオス製のFT-110、FT-250、FT-251、FT-400S、FT-150、FT-400SW及びオムノバ社製のポリフォックスPF-151Nが特に好ましい。

30

40

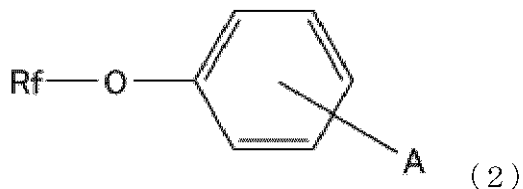
【0061】

前記フッ素系界面活性剤の具体例としては、(2)～(10)式で表わされるものが好適に用いられる。

(1) アニオン系フッ素系界面活性剤

【0062】

【化 1 2】

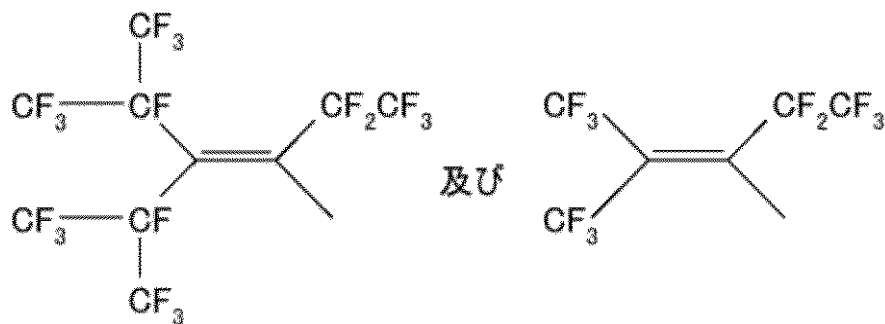


ただし、前記構造式中、R f は、下記構造式で表わされるフッ素含有疎水基の混合物を表わす。A は、 $-SO_3X$ 、 $-COOX$ 、又は $-PO_3X$ (ただし、X は対アニオンであり、具体的には、水素原子、Li、Na、K、 NH_4 、 $NH_3CH_2CH_2OH$ 、 $NH_2(CH_2CH_2OH)_2$ 、又は $NH(CH_2CH_2OH)_3$ が挙げられる) を表わす。

10

【0063】

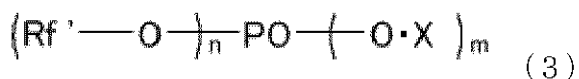
【化 1 3】



20

【0064】

【化 1 4】



ただし、前記構造式中、R f ' は下記構造式で表わされるフッ素含有基を表わす。X は、前記 (2) 式の X と同じ意味を表わす。n は 1 又は 2 の整数、m は 2 - n を表わす。

【0065】

30

【化 1 5】

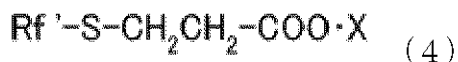


【0066】

ただし、前記構造式中、n は 3 ~ 10 の整数を表わす。

【0067】

【化 1 6】

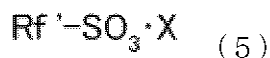


ただし、前記構造式中、R f ' 及び X は、前記 (2) 式の X と同じ意味を表わす。

40

【0068】

【化 1 7】

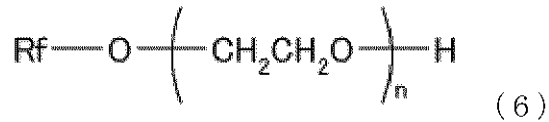


ただし、前記構造式中、R f ' 及び X は、前記 (2) 式の X と同じ意味を表わす。

(2) ノニオン系フッ素系界面活性剤

【0069】

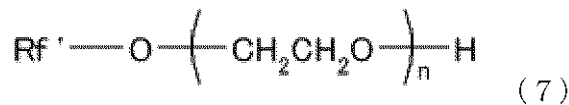
【化 1 8】



ただし、前記構造式中、R f は、前記 (2) 式の R f と同じ意味を表わす。n は 5 ~ 20 の整数を表わす。

【 0 0 7 0】

【化 1 9】

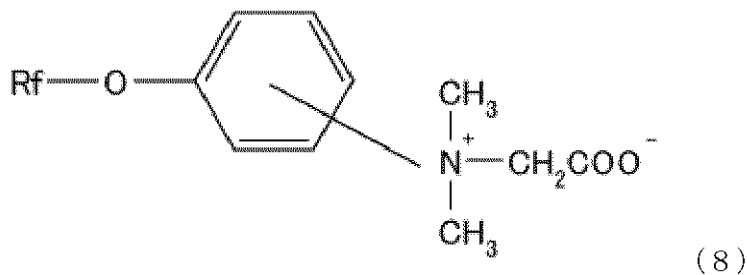


ただし、前記構造式中、R f ' は、前記 (3) 式の R f ' と同じ意味を表わす。n は 1 ~ 40 の整数を表わす。

(3) 両性フッ素系界面活性剤

【 0 0 7 1】

【化 2 0】

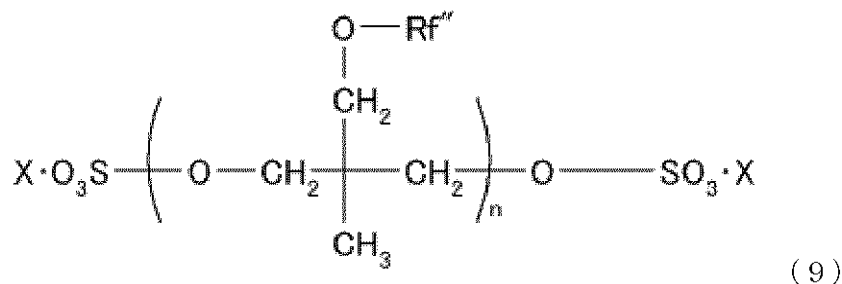


ただし、前記構造式中、R f は、前記 (2) 式の R f と同じ意味を表わす。

(4) オリゴマー型フッ素系界面活性剤

【 0 0 7 2】

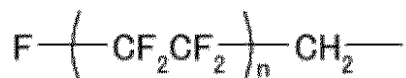
【化 2 1】



ただし、前記構造式中、R f '' は、下記構造式で表わされるフッ素含有基を表わす。n は 0 ~ 10 の整数を表わす。X は、前記 (2) 式の X と同じ意味を表わす。

【 0 0 7 3】

【化 2 2】



【 0 0 7 4】

ただし、前記構造式中、n は 1 ~ 4 の整数を表わす。

【 0 0 7 5】

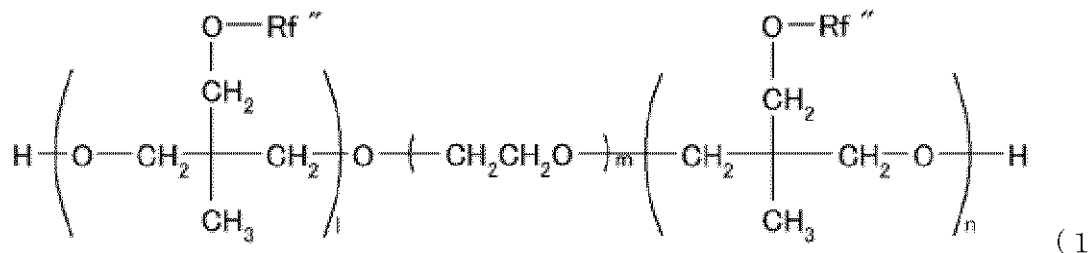
10

20

30

40

【化 2 3】



0)

ただし、前記構造式中、R f '' は、前記 (9) 式の R f '' と同じ意味を表わす。l は 0 ~ 1 0 の整数、m は 0 ~ 1 0 の整数、n は 0 ~ 1 0 の整数をそれぞれ表わす。

10

【 0 0 7 6 】

前記シリコン系界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、側鎖変性ポリジメチルシロキサン、両末端変性ポリジメチルシロキサン、片末端変性ポリジメチルシロキサン、側鎖両末端変性ポリジメチルシロキサンなどが挙げられ、変性基としてポリオキシエチレン基、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン基を有するポリエーテル変性シリコン系界面活性剤が水系界面活性剤として良好な性質を示すので特に好ましい。

【 0 0 7 7 】

このような界面活性剤としては、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。該市販品としては、例えば、ビックケミー株式会社、信越化学工業株式会社、東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社、日本エマルジョン株式会社、共栄社化学などから容易に入手できる。

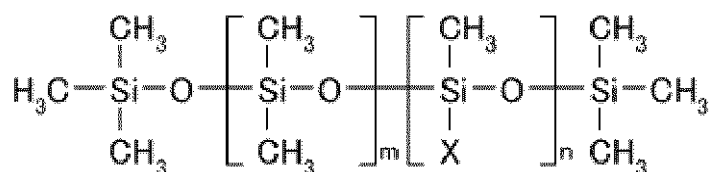
20

【 0 0 7 8 】

前記ポリエーテル変性シリコン系界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、(1 1) 式で表わされるポリアルキレンオキシド構造をジメチルポリシロキサンの S i 部側鎖に導入した化合物、などが挙げられる。

【 0 0 7 9 】

【化 2 4】



30



(1 1)

ただし、前記構造式中、m、n、a、及びbは整数を表わす。R 及び R ' はアルキル基、アルキレン基を表わす。

40

【 0 0 8 0 】

前記ポリエーテル変性シリコン系界面活性剤としては、市販品を用いることができ、例えば、KF - 6 1 8、KF - 6 4 2、KF - 6 4 3 (信越化学工業株式会社)、EMALLEX - SS - 5 6 0 2、SS - 1 9 0 6 EX (日本エマルジョン株式会社)、FZ - 2 1 0 5、FZ - 2 1 1 8、FZ - 2 1 5 4、FZ - 2 1 6 1、FZ - 2 1 6 2、FZ - 2 1 6 3、FZ - 2 1 6 4 (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社)、BYK - 3 3、BYK - 3 8 7 (ビックケミー株式会社) などが挙げられる。

【 0 0 8 1 】

前記アニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ラウリル酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエー

50

テルサルフェートの塩、などが挙げられる。前記ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、などが挙げられる。

【 0 0 8 2 】

前記界面活性剤の前記インクジェット用前処理液中における含有量は、0.001～5質量%が好ましく、0.05～1質量%がより好ましい。前記含有量が0.001質量%未満であると、界面活性剤を添加した効果が小さくなることがあり、5質量%より多いと添加量を増やしても効果に違いが見られないことがある。

10

【 0 0 8 3 】

その他成分

本実施形態のインクジェット用前処理液は、浸透剤として、炭素数8～11の非湿潤剤性ポリオール化合物又はグリコールエーテル化合物を少なくとも1種を含有することが好ましい。これらは、25℃の水中において0.2～5.0質量%の間の溶解度を有するものが好ましい。これらの中でも、2-エチル-1,3-ヘキサジオール〔溶解度：4.2%（25℃）〕、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオール〔溶解度：2.0%（25℃）〕が特に好ましい。

【 0 0 8 4 】

その他の非湿潤剤性ポリオール化合物として、脂肪族ジオールとしては、例えば、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパジオール、3,3-ジメチル-1,2-ブタジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパジオール、2,4-ジメチル-2,4-ペンタジオール、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオール、5-ヘキセン-1,2-ジオールなどが挙げられる。

20

【 0 0 8 5 】

その他の併用できる浸透剤としては、インク中に溶解し、所望の物性に調整できるものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、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ブチルエーテル、テトラエチレングリコールクロロフェニルエーテル等の多価アルコールのアルキル及びアリールエーテル類、エタノール等の低級アルコール類、などが挙げられる。

30

【 0 0 8 6 】

前記浸透剤の前記インクジェット用前処理液における含有量は、0.1～5.0質量%であることが好ましい。前記含有量が0.1質量%未満であると、インクジェット用インクを浸透させる効果がなくなることがあり、5.0質量%を超えると、溶媒への溶解性が低い為に溶媒から分離して浸透性を向上させるこうかが飽和してしまうことがある。

【 0 0 8 7 】

本実施形態のインクジェット用前処理液には必要により、後記のインクジェット用インクに用いられる防腐剤、防錆剤等を用いても良い。

40

【 0 0 8 8 】

本実施形態のインクジェット用前処理液のpHは、好ましくは5以上9.5以下である。pHが5未満の場合には、前記水溶性脂肪族系有機酸の前記有機モノアンモニウム化合物による中和が不充分であり、画像品質を改良する効果が十分に得られない可能性があり、pHが9.5よりも大きい場合には、遊離したアミンにより画像濃度を低下させるの可能性がある。

【 0 0 8 9 】

< インクジェット用インク >

本実施形態の画像形成方法に用いられるインクジェット用インクは、水分散性着色剤、水溶性有機溶剤、界面活性剤、浸透剤及び水を含む。

50

【 0 0 9 0 】

水分散性着色剤

前記インクジェット用インクは水分散性着色剤として、耐候性の面から主として顔料が用いられるが、色調調整の目的で耐候性が劣化させない範囲内で染料を含有しても構わない。前記顔料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、黒色用、或いはカラー用の無機顔料や有機顔料などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 9 1 】

無機顔料としては、酸化チタン及び酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、バリウムイエロー、カドミウムレッド、クロムイエローに加え、コンタクト法、ファーンズ法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。

【 0 0 9 2 】

有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、インジゴ顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。これらの顔料のうち、特に、水と親和性の良いものが好ましく用いられる。

【 0 0 9 3 】

上記顔料において、より好ましく用いられる顔料の具体例としては、黒色用としては、ファーンズブラック、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のカーボンブラック（C.I.ピグメントブラック7）類、または銅、鉄（C.I.ピグメントブラック11）、酸化チタン等の金属類、アニリンブラック（C.I.ピグメントブラック1）等の有機顔料が挙げられる。

【 0 0 9 4 】

さらに、カラー用としては、C.I.ピグメントイエロー1、3、12、13、14、17、24、34、35、37、42（黄色酸化鉄）、53、55、74、81、83、95、97、98、100、101、104、408、109、110、117、120、128、138、150、151、153、183、C.I.ピグメントオレンジ5、13、16、17、36、43、51、C.I.ピグメントレッド1、2、3、5、17、22、23、31、38、48：2、48：2（パーマネントレッド2B（Ca））、48：3、48：4、49：1、52：2、53：1、57：1（ブリリアントカーミン6B）、60：1、63：1、63：2、64：1、81、83、88、101（ベンガラ）、104、105、106、108（カドミウムレッド）、112、114、122（キナクリドンマゼンタ）、123、146、149、166、168、170、172、177、178、179、185、190、193、209、219、C.I.ピグメントバイオレット1（ローダミンレーキ）、3、5：1、16、19、23、38、C.I.ピグメントブルー1、2、15、15：1、15：2、15：3（フタロシアニンブルー）、16、17：1、56、60、63、C.I.ピグメントグリーン1、4、7、8、10、17、18、36等が挙げられる。

【 0 0 9 5 】

着色剤が顔料である場合の特に好ましい形態としては、以下の第1～第2の形態が挙げられる。

1）第1形態では前記着色剤は、ポリマー微粒子に水不溶乃至水難溶性の色材を含有させてなるポリマーエマルジョン（色材を含有させたポリマー微粒子の水分散物）を含有する。

2）第2形態では前記着色剤は、表面に少なくとも1種の親水基を有し、分散剤の不存在下で水分散性を示す顔料（以下、「自己分散性顔料」と称することもある）を含有する。

【0096】

本発明では、第2形態の場合は、下記に示す水分散性樹脂を含むことが好ましい。

【0097】

前記第1形態の水分散性着色剤としては、上記顔料に加え、ポリマー微粒子に顔料を含有させたポリマーエマルジョンを使用することが好ましい。ポリマー微粒子に顔料を含有させたポリマーエマルジョンとは、ポリマー微粒子中に顔料を封入したもの、又はポリマー微粒子の表面に顔料を吸着させたものである。この場合、全ての顔料が封入又は吸着している必要はなく、本発明の効果が損なわれない範囲で該顔料がエマルジョン中に分散にしている必要はない。ポリマーエマルジョンを形成するポリマー（ポリマー微粒子におけるポリマー）としてはビニル系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、及びポリウレタン系ポリマー等が挙げられるが、特に好ましく用いられるポリマーはビニル系ポリマー及びポリエステル系ポリマーであり、特開2000-53897号公報、特開2001-139849号公報に開示されているポリマーを使用することができる。

10

【0098】

前記第2形態の自己分散性顔料は、顔料の表面に少なくとも1種の親水基が直接もしくは他の原子団を介して結合するように表面改質されたものである。該表面改質は、顔料の表面に、ある特定の官能基（スルホン基やカルボキシル基等の官能基）を化学的に結合させるか、あるいは、次亜ハロゲン酸又はその塩の少なくともいずれかを用いて湿式酸化処理するなどの方法が用いられる。これらの中でも、顔料の表面にカルボキシル基が結合され、水中に分散している形態が特に好ましい。このように顔料が表面改質され、カルボキシル基が結合しているため、分散安定性が向上するばかりではなく、高品位な印字品質が得られるとともに、印字後の記録用メディアの耐水性がより向上する。

20

【0099】

また、この第1形態の自己分散性顔料を含有するインクは乾燥後の再分散性に優れるため、長期間印字を休止し、インクジェットヘッドノズル付近のインク水分が蒸発した場合も目詰まりを起こさず、簡単なクリーニング動作で容易に良好な印字が行なえる。前記自己分散性顔料の体積平均粒径（ D_{50} ）は、インク中において0.01～0.16 μm が好ましい。

【0100】

例えば、自己分散型カーボンブラックとしては、イオン性を有するものが好ましく、アニオン性に帯電したものが好適である。

30

【0101】

前記アニオン性親水基としては、例えば、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{PO}_3\text{HM}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHCO R}$ （ただし、Mは、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わす。Rは、炭素原子数1～12のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基を表わす）等が挙げられる。これらの中でも、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ がカラー顔料表面に結合されたものを用いることが好ましい。

【0102】

また、前記親水基中における「M」は、アルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、等が挙げられる。前記有機アンモニウムとしては、例えば、モノ乃至トリメチルアンモニウム、モノ乃至トリエチルアンモニウム、モノ乃至トリメタノールアンモニウムが挙げられる。前記アニオン性に帯電したカラー顔料を得る方法としては、カラー顔料表面に $-\text{COONa}$ を導入する方法として、例えば、カラー顔料を次亜塩素酸ソーダで酸化処理する方法、スルホン化による方法、ジアゾニウム塩を反応させる方法が挙げられる。

40

【0103】

前記親水基は、他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合されていてもよい。他の原子団としては、例えば、炭素原子数1～12のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基が挙げられる。上記した親水基が他の原

50

子団を介してカーボンブラックの表面に結合する場合の具体例としては、例えば、 $-C_2H_4COOM$ （ただし、Mは、アルカリ金属、又は第4級アンモニウムを表わす）、 $-PhSO_3M$ （ただし、Phはフェニル基を表わす。Mは、アルカリ金属、又は第4級アンモニウムを表わす）等が挙げられる。

【0104】

前記着色剤の前記インクジェット用インクにおける含有量は、固形分で2～15質量%が好ましく、3～12質量%がより好ましい。前記含有量が2質量%未満であると、インクの発色性及び画像濃度が低くなってしまうことがあり、15質量%を超えると、インクが増粘して吐出性が悪くなってしまうことがあり好ましくない。

【0105】

水溶性有機溶剤

前記インクジェット用インクに用いられる水溶性有機溶剤としては、前記インクジェット用前処理液に用いられる水溶性有機溶剤が好適に用いられる。前記インクジェット用インクにおける前記水分散性着色剤と前記水溶性有機溶剤との質量比は、ヘッドからのインク吐出安定性に影響を与える。例えば、水分散性着色剤の固形分が高いのに水溶性有機溶剤の配合量が少ないとノズルのインクメニスカス付近の水分蒸発が進み吐出不良をもたらすことがある。前記水溶性有機溶剤の前記インクジェット用インク中における含有量は、20～50質量%が好ましく、20～45質量%がより好ましい。前記含有量が20質量%未満であると、吐出安定性が低下したりインクジェット記録装置の維持装置で廃インク固着したりする可能性がある。また、50質量%を超えると、紙面上での乾燥性に劣り更に普通紙上の文字品位が低下することがある。

【0106】

界面活性剤

前記インクジェット用インクに用いられる界面活性剤としては、着色剤の種類や水溶性有機溶剤の組み合わせによって分散安定性が損なわれず、表面張力が低く、浸透性、レベリング性の高いものが好ましく、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤及びフッ素系界面活性剤から選択される少なくとも1種が好適である。これらの中でも、シリコーン系界面活性剤及びフッ素系界面活性剤が特に好ましい。これら界面活性剤は、1種を単独、又は2種以上を混合して用いることができる。

【0107】

インクジェット用インクに用いられる界面活性剤としては、前記インクジェット用前処理液に用いられる界面活性剤が好適に用いられる。

【0108】

前記界面活性剤の前記インクジェット用インクにおける含有量は、0.01～3.0質量%が好ましく、0.5～2質量%がより好ましい。前記含有量が0.01質量%未満であると、界面活性剤を添加した効果が無くなることがあり、3.0質量%を超えると、記録用メディアへの浸透性が必要以上に高くなり、画像濃度の低下や裏抜けが発生することがある。

【0109】

浸透剤

前記インクジェット用インクに用いられる浸透剤としては、前記インクジェット用前処理液に用いられる浸透剤が好適に用いられる。前記浸透剤の前記インクジェット用インクにおける含有量は、0.1～4.0質量%が好ましい。前記含有量が0.1質量%未満であると、速乾性が得られず滲んだ画像となることがあり、4.0質量%を超えると、着色剤の分散安定性が損なわれ、ノズルが目詰まりしやすくなったり、また記録用メディアへの浸透性が必要以上に高くなり、画像濃度の低下や裏抜けが発生することがある。

【0110】

水分散性樹脂

前記水分散性樹脂としては、造膜性（画像形成性）に優れ、かつ高撥水性、高耐水性、高耐候性を備えて、高耐水性で高画像濃度（高発色性）の画像記録に有用である。例えば

10

20

30

40

50

、縮合系合成樹脂、付加系合成樹脂、天然高分子化合物などが挙げられる。

【0111】

前記縮合系合成樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリ(メタ)アクリル樹脂、アクリル-シリコン樹脂、フッ素系樹脂などが挙げられる。

【0112】

前記付加系合成樹脂としては、例えば、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルエステル系樹脂、ポリアクリル酸系樹脂、不飽和カルボン酸系樹脂などが挙げられる。

【0113】

前記天然高分子化合物としては、例えば、セルロース類、ロジン類、天然ゴムなどが挙げられる。

【0114】

この中でも、特にポリウレタン樹脂微粒子、アクリル-シリコン樹脂微粒子及びフッ素系樹脂微粒子が好ましい。また、前記水分散性樹脂を2種類以上併用することは全く問題ない。

【0115】

前記フッ素系樹脂としては、フルオロオレフィン単位を有するフッ素系樹脂微粒子が好ましく、これらの中でも、フルオロオレフィン単位及びビニルエーテル単位から構成されるフッ素含有ビニルエーテル系樹脂微粒子が特に好ましい。

【0116】

前記フルオロオレフィン単位としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば $-CF_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2CFCl-$ などが挙げられる。

【0117】

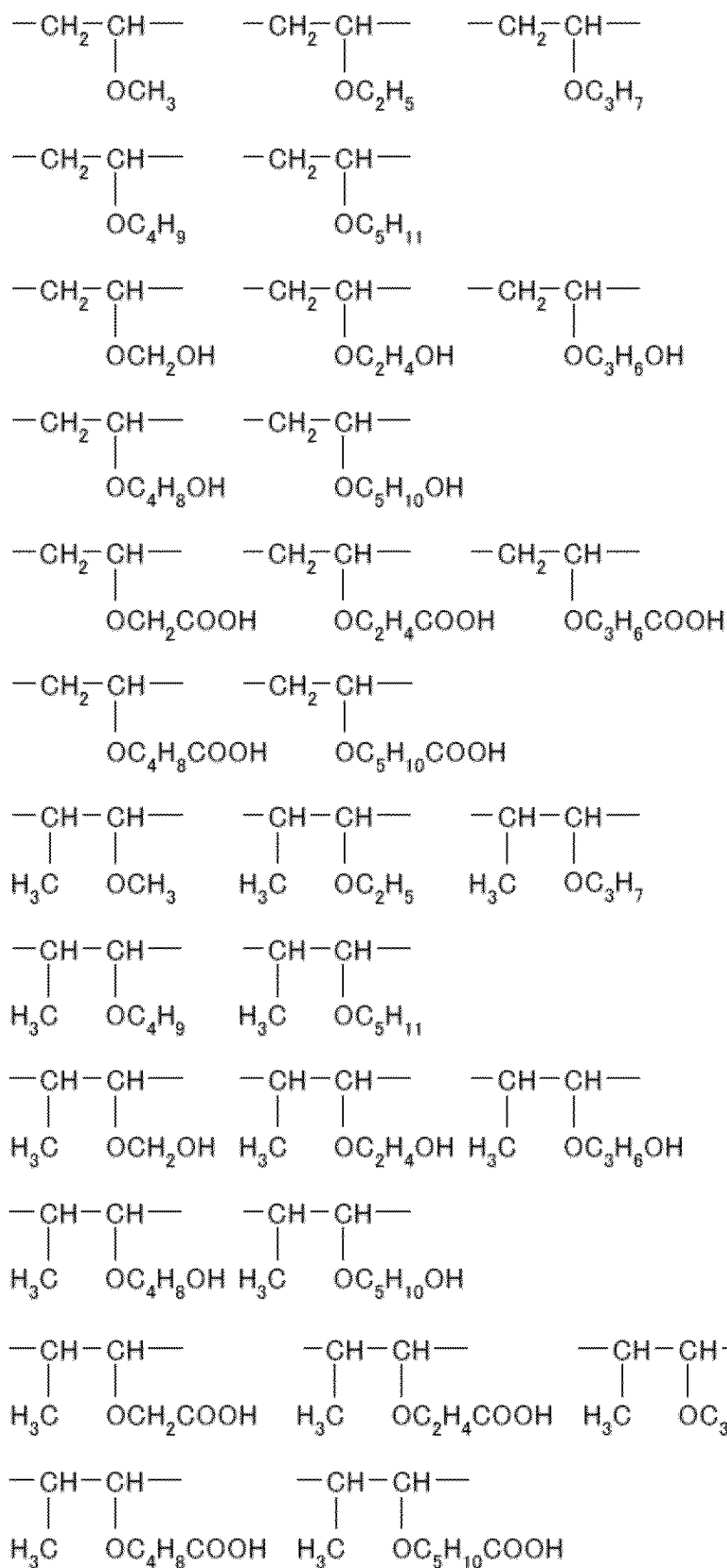
前記ビニルエーテル単位としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、下記構造式で表わされる化合物などが挙げられる。

【0118】

10

20

【化 2 5】



【 0 1 1 9 】

前記フルオロオレフィン単位及びビニルエーテル単位から構成されるフッ素含有ビニルエーテル系樹脂微粒子としては、上記フルオロオレフィン単位とビニルエーテル単位が交互に共重合してなる交互共重合体が好ましい。

【0120】

このようなフッ素系樹脂微粒子としては、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。該市販品としては、例えば、大日本インキ化学工業株式会社製のフルオネートFEM-500、FEM-600、ディックガードF-52S、F-90、F-90M、F-90N、アクアフランクTE-5A；旭硝子株式会社製のルミフロンFE4300、FE4500、FE4400、アサヒガードAG-7105、AG-950、AG-7600、AG-7000、AG-1100などが挙げられる。

10

【0121】

前記水分散性樹脂は、ホモポリマーとして使用されてもよく、また、コポリマーして使用して複合系樹脂として用いてもよく、単相構造型及びコアシェル型、パワーフィード型エマルジョンのいずれのものも使用できる。

【0122】

前記水分散性樹脂としては、樹脂自身が親水基を持ち自己分散性を持つもの、樹脂自身は分散性を持たず界面活性剤や親水基をもつ樹脂にて分散性を付与したものが使用できる。これらの中でも、ポリエステル樹脂やポリウレタン樹脂のアイオノマーや不飽和単量体の乳化及び懸濁重合によって得られた樹脂粒子のエマルジョンが最適である。不飽和単量体の乳化重合の場合には、不飽和単量体、重合開始剤、界面活性剤、連鎖移動剤、キレート剤、及びpH調整剤などを添加した水にて反応させ樹脂エマルジョンを得るため、容易に水分散性樹脂を得ることができ、樹脂構成を容易に替えやすいため目的の性質を作りやすい。

20

【0123】

前記不飽和単量体としては、例えば、不飽和カルボン酸類、単官能又は多官能の(メタ)アクリル酸エステル単量体類、(メタ)アクリル酸アミド単量体類、芳香族ビニル単量体類、ビニルシアノ化合物単量体類、ビニル単量体類、アリル化合物単量体類、オレフィン単量体類、ジエン単量体類、不飽和炭素を持つオリゴマー類などを単独及び複数組み合わせることで用いることができる。これらの単量体を組み合わせることで柔軟に性質を改質することが可能であり、オリゴマー型重合開始剤を用いて重合反応、グラフト反応を行なうことで樹脂の特性を改質することもできる。

30

【0124】

前記不飽和カルボン酸類としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等が挙げられる。

【0125】

前記単官能の(メタ)アクリル酸エステル単量体類としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、n-アミルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、メタクリロキシエチルトリメチルアンモニウム塩、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-アミルアクリレート、イソアミルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、グリシジルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ジメチルアミノエ

40

50

チルアクリレート、アクリロキシエチルトリメチルアンモニウム塩、などが挙げられる。

【0126】

前記多官能の(メタ)アクリル酸エステル単量体類としては、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリブチレングリコールジメタクリレート、2,2'-ビス(4-メタクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2,2'-ビス(4-アクリロキシプロピロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アクリロキシジエトキシフェニル)プロパントリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、ジトリメチロールテトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、などが挙げられる。

【0127】

前記(メタ)アクリル酸アミド単量体類としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。

【0128】

前記芳香族ビニル単量体類としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、4-t-ブチルスチレン、クロルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

【0129】

前記ビニルシアノ化合物単量体類としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

【0130】

前記ビニル単量体類としては、例えば、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、塩化ビニル、ビニルエーテル、ビニルケトン、ビニルピロリドン、ビニルスルホン酸又はその塩、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0131】

前記アリル化合物単量体類としては、例えば、アリルスルホン酸その塩、アリルアミン、アリルクロライド、ジアリルアミン、ジアリルジメチルアンモニウム塩等が挙げられる。

【0132】

前記オレフィン単量体類としては、例えば、エチレン、プロピレン等が挙げられる。

【0133】

前記ジエン単量体類としては、例えば、ブタジエン、クロロプレン等が挙げられる。

【0134】

前記不飽和炭素を持つオリゴマー類としては、例えば、メタクリロイル基を持つスチレンオリゴマー、メタクリロイル基を持つスチレン-アクリロニトリルオリゴマー、メタクリロイル基を持つメチルメタクリレートオリゴマー、メタクリロイル基を持つジメチルシロキサンオリゴマー、アクリロイル基を持つポリエステルオリゴマー等が挙げられる。

【0135】

前記水分散性樹脂は、強アルカリ性、強酸性下では分散破壊や加水分解などの分子鎖の

断裂が引き起こされるため、pHは4～12が好ましく、特に水分散着色剤との混和性の点からpHは6～11がより好ましく、7～9が更に好ましい。

【0136】

前記水分散性樹脂の平均粒径(D_{50})は、分散液の粘度と関係しており、組成が同じものでは粒径が小さくなるほど同一固形分での粘度が大きくなる。インク化したときに過剰な高粘度にならないためにも水分散性樹脂の平均粒子径(D_{50})は50nm以上が好ましい。また、粒径が数十 μm になるとインクジェットヘッドのノズル口より大きくなるため使用できない。ノズル口より小さくとも粒子径の大きな粒子がインク中に存在すると吐出性を悪化させる。そこで、インク吐出性を阻害させないために平均粒子径(D_{50})は200nm以下が好ましく、150nm以下がより好ましい。

10

【0137】

また、前記水分散性樹脂は、前記水分散着色剤を紙面に定着させる働きを有し、常温で被膜化して色材の定着性を向上させることが好ましい。そのため、前記水分散性樹脂の最低造膜温度(MFT)は30以下であることが好ましい。また、前記水分散性樹脂のガラス転移温度が-40以下になると樹脂皮膜の粘稠性が強くなり印字物にタックが生じるため、ガラス転移温度が-30以上の水分散性樹脂であることが好ましい。

【0138】

前記水分散性樹脂の前記インクジェット用インクにおける含有量は、固形分で1～15質量%が好ましく、2～7質量%がより好ましい。

【0139】

20

ここで、前記インクジェット用インクの固形分含有量は、例えば、インクジェット用インク中から水分散性着色剤と水分散性樹脂分のみを分離する方法により測定することができる。また、水分散性着色剤として顔料を用いている場合には、熱質量分析により質量減少率を評価することで着色剤と水分散性樹脂との比率を測定できる。また、水分散性着色剤の分子構造が明らかな場合には、顔料や染料ではNMRを用いて着色剤の固形分量を定量することが可能であり、重金属原子、分子骨格に含まれる無機顔料、含金有機顔料、含金染料では蛍光X線分析を用いることで着色剤の固形分量を定量することが可能である。

【0140】

その他成分

前記その他の成分としては、特に制限はなく、必要に応じて適宜選択することができ、例えば、pH調整剤、防腐防黴剤、キレート試薬、防錆剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、酸素吸収剤、光安定化剤、などが挙げられる。

30

【0141】

前記pH調整剤としては、調合されるインクジェット用インクに悪影響を及ぼさずにpHを7～11に調整できるものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、アルコールアミン類、アルカリ金属元素の水酸化物、アンモニウム水酸化物、ホスホニウム水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、などが挙げられる。前記pHが7未満及び11を超えるとインクジェットのヘッドやインク供給ユニットを溶かし出す量が大きく、インクの変質や漏洩、吐出不良などの不具合が生じることがある。

【0142】

40

前記アルコールアミン類としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-エチル-1,3プロパジオール等が挙げられる。

【0143】

前記アルカリ金属元素の水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。

【0144】

前記アンモニウム水酸化物としては、例えば、水酸化アンモニウム、第4級アンモニウム水酸化物、第4級ホスホニウム水酸化物などが挙げられる。

【0145】

前記アルカリ金属の炭酸塩としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カ

50

リウム等が挙げられる。

【0146】

前記防腐防黴剤としては、例えば、デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、2 - ピリジンチオール - 1 - オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、等が挙げられる。

【0147】

前記キレート試薬としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、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、ウラミル二酢酸ナトリウム等がある。

【0148】

前記防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオジグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、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ニトライトなどが挙げられる。

【0149】

前記酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤（ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む）、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、などが挙げられる。

【0150】

前記紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ニッケル錯塩系紫外線吸収剤、などが挙げられる。

【0151】

インクジェット用インク製法

前記インクジェット用インクは、水分散性着色剤、水溶性有機溶剤、界面活性剤、浸透剤及び水、更に必要に応じて他の成分を水性媒体中に分散又は溶解し、更に必要に応じて攪拌混合して製造する。前記攪拌混合は、例えば、サンドミル、ホモジナイザー、ボールミル、ペイントシャイカー、超音波分散機等により行なうことができ、攪拌混合は通常の攪拌羽を用いた攪拌機、マグネチックスターラー、高速の分散機等で行なうことができる。

【0152】

インクジェット用インク物性

前記インクジェット用インクの物性としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、粘度、表面張力等が以下の範囲であることが好ましい。

【0153】

前記インクジェット用インクの25℃での粘度は5～20mPa・sが好ましい。前記インク粘度が5mPa・s以上とすることによって、印字濃度や文字品位を向上させる効果が得られる。一方、インク粘度を20mPa・s以下に抑えることで、吐出性を確保することができる。ここで、前記粘度は、例えば、粘度計（RE-550L、東機産業株式会社製）を使用して25℃で測定することができる。

【0154】

前記インクジェット用インクの静的表面張力としては、25℃で静的表面張力が20～35mN/mが好ましく、20～30mN/m以下がより好ましい。前記インクジェット用インクの静的表面張力20～35mN/mの場合には、浸透性を高めることでブリーディングの低減に効果が高く、普通紙印字での乾燥性が良好となる。前処理層に濡れ易いと言うことで、発色性が良く白ボチも改良される。前記表面張力が、35mN/mを超えると、被記録剤上のインクのレベリングが起こり難く、乾燥時間の長時間化を招くことがある。

【0155】

前記インクジェット用インクの着色としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックなどが挙げられる。これらの着

10

20

30

40

50

色を2種以上併用したインクセットを使用して記録を行なうと、多色画像を形成することができ、全色併用したインクセットを使用して記録を行なうと、フルカラー画像を形成することができる。

【0156】

前記インクジェット用インクは、インクジェットヘッドとして、インク流路内のインクを加圧する圧力発生手段として圧電素子を用いてインク流路の壁面を形成する振動板を变形させてインク流路内容積を変化させてインク滴を吐出させるいわゆるピエゾ型のもの（特開平2-51734号公報参照）、あるいは、発熱抵抗体を用いてインク流路内でインクを加熱して気泡を発生させるいわゆるサーマル型のもの（特開昭61-59911号公報参照）、インク流路の壁面を形成する振動板と電極とを対向配置し、振動板と電極との間に発生させる静電力によって振動板を变形させることで、インク流路内容積を変化させてインク滴を吐出させる静電型のもの（特開平6-71882号公報参照）などのいずれのインクジェットヘッドを搭載するプリンタにも良好に使用できる。

10

【0157】

前記インクジェット用インクは、例えば、印字時又は印字前後に記録用メディア及び前記インクジェット用インクを50～200℃で加熱し、印字定着を促進する機能を有するプリンタ等に使用することもできる。

【0158】

<記録用メディア>

前記記録用メディアとしては、塗工層を持たない普通紙が好適に用いられ、一般的にコピー用紙として用いているサイズ度10S以上、透気度5～50Sの普通紙が好ましい。

20

【0159】

<画像形成方法>

本実施形態の画像形成方法は、本実施形態のインクジェット用前処理液を記録用メディアに塗布する前処理工程と、前記インクジェット用インクに刺激を印加し、前記前処理液を塗布した記録用メディアに、前記インクジェット用インクを飛翔させて画像を形成するインク飛翔工程とを有する。

【0160】

前処理工程

前記前処理工程としては、記録用メディア表面に前記インクジェット用前処理液を均一に塗工する塗工方法を用いればよく、特に制限はない。このような塗工方法として、例えば、ブレードコート法、グラビアコート法、グラビアオフセットコート法、バーコート法、ロールコート法、ナイフコート法、エアナイフコート法、コンマコート法、Uコンマコート法、AKKUコート法、スミージングコート法、マイクログラビアコート法、リバースロールコート法、4本乃至5本ロールコート法、ディップコート法、カーテンコート法、スライドコート法、ダイコート法などが挙げられる。

30

【0161】

前記前処理工程は、表面が充分乾燥されている記録用メディアに対して行っても、乾燥中の記録用メディアに対して行っても効果を発揮する。尚、前処理を施した記録用メディアに対し、必要に応じて乾燥工程を設けることができる。この場合、ロールヒーター、ドラムヒーターや温風により記録用メディアを乾燥することができる。

40

【0162】

前記前処理工程におけるインクジェット用前処理液の記録用メディアへのウェット付着量は、 $0.1\text{ g/m}^2 \sim 30.0\text{ g/m}^2$ の範囲を達成するものであることが好ましく、より好ましくは $0.2 \sim 10.0\text{ g/m}^2$ である。付着量が 0.1 g/m^2 未満と少ないと画像品質（画像濃度、彩度、カラーブリード、文字滲み及び白ボチ）の向上が殆ど見られないことがあり、 30.0 g/m^2 を超えると普通紙としての風合いが損われたり、カールが発生することがある。

【0163】

インク飛翔工程

50

本実施形態の画像形成方法におけるインク飛翔工程は、前記インクジェット用インクに、刺激（エネルギー）を印加し、前記インクジェット用前処理液を塗布した記録用メディアに、前記インクジェット用インクを飛翔させて記録用メディアに画像を形成する工程である。前記インク飛翔工程において記録用メディアに前記インクジェット用インクを飛翔させて記録用メディアに画像を形成する方法としては、公知のあらゆるインクジェット記録方法を適用できる。このような方法としては、ヘッドを走査する方式のインクジェット記録方法や、ライン化されたヘッドを用いることにより、ある枚葉の記録用メディアにおいて、画像記録を行うインクジェット記録方法が挙げられる。

【0164】

前記インク飛翔工程において、インク飛翔手段である記録ヘッドの駆動方式には特に限定はなく、PZT等を用いた圧電素子アクチュエータ、熱エネルギーを作用させる方式、静電気力を利用したアクチュエータ等を利用したオンディマンド型のヘッドを用いることもできるし、連続噴射型の荷電制御タイプのヘッドで記録することもできる。熱エネルギーを作用させる方式においては、液滴の噴射を自在に制御することが困難とされており、記録用メディア種等による画像へのばらつきが大きくなりがちであるが、前処理液を記録用メディアに付与することでこれらの課題は解消され、記録用メディア種に依らず安定した高画質を得ることができる。

【0165】

装置

本実施形態のインクジェット用前処理液を記録用メディアに付与し、前記インクジェット用インクで画像を形成するための装置について、図2の具体例を用いて説明する。図2の装置は、インクジェット記録用ヘッドを走査して画像形成するタイプの記録装置である。

【0166】

図2の前処理付与およびインクジェット記録装置において、記録用メディア6は給紙ローラ7によって送り出され、付与ローラ4とカウンタローラ5によってインクジェット用前処理液1が記録用メディア6に均一に薄く付与される。インクジェット用前処理液1は汲み上げローラ3によって汲み上げられ、膜厚制御ローラ2によって付与ローラ4に均一に付与される。インクジェット用前処理液1を付与された記録用メディア6はインクジェット記録ヘッド20のある記録走査部まで送られる。前処理液付与動作の終了部（図2A部）から記録走査開始部（図2B部）までの用紙経路の長さは記録用メディアの送り方向の長さより長く設定されているので記録用メディアが記録走査開始部に到達した時点では前処理液の付与を完全に終了することができる。この場合、前処理液の付与は、インクジェット記録ヘッド20が印字のための走査を開始し、記録用メディア6が間欠的に搬送される前に実施できるため、記録用メディア6の搬送速度が一定の状態に連続的に付与でき、ムラのない均一な付与が可能となる。なお図2の装置例では前処理の必要な記録用メディア6は下段のカセットから、必要のないか処理されては困る記録用メディア17は上段のカセットから供給するようになっているため、記録用メディア搬送経路を長く設けるのに好都合である。

【0167】

図3は本実施形態の画像記録方法を実現するための装置の別の具体例である。図3の装置例も、インクジェット記録用ヘッドを走査して画像形成するタイプの記録装置である。図2の装置に比べ、コンパクトな装置構成とした例である。記録用メディア17は給紙ローラ7によって送り出され付与ローラ4とカウンタローラ5によってインクジェット用前処理液1が記録用メディアに均一に薄く付与される。インクジェット用前処理液は汲み上げローラ3によって汲み上げられ、膜厚制御ローラ2によって付与ローラ4に均一に付与されている。記録用メディア17はインクジェット用前処理液1を付与されながらインクジェット記録ヘッド20のある記録走査部を通過し、記録用メディアがインクジェット用前処理液の塗布を完了するまで送られ、記録用メディアがインクジェット用前処理液の付与を完了した時点で再び記録用メディア先頭が記録走査開始位置に至るまで戻される。付

与完了は、例えば、前処理液付与装置の出口近傍に、公知の記録用メディア検知手段（図示されず）を設けることにより検出することができる。この検知手段は必ずしも必要が無く、あらかじめ記録用メディアの長さの情報をコントローラにインプットし、モータの回転数を制御することにより、記録用メディアの搬送ローラの外周の送り量を記録用メディアの長さに対応するようなシステム構成としてもよい。

【0168】

インクジェット用前処理液1が付与された記録用メディア17は、インクジェット用前処理液が乾燥固化する前に、再び記録走査位置に搬送されてくるが、この際には、インクジェット記録ヘッド20の走査とタイミングを合わせて、間欠的に搬送される。記録用メディアを戻すとき送られてきた経路と同じ経路を戻すと記録用メディアの後端が前処理液付与装置に逆進入することになり塗りムラや汚れ、記録用メディアジャムなどの不具合が起こるが、記録用メディアを戻すときは記録用メディアガイド31で方向を切り替える。すなわち、記録用メディア17に前処理液1を付与した後、記録用メディアを逆送する時には、記録用メディアガイド31を図の点線の位置に、ソレノイドやモータなどの公知の手段で移動せしめる。これにより、記録用メディア17は、記録用メディア戻しガイド34の位置に搬送されるので、記録用メディアを汚したり、ジャムが生じることを防止できる。

【0169】

前処理工程は連続的に、 $10 \sim 1000 \text{ mm/s}$ の一定の線速度で行なうことが好ましい。このために、この装置の例では、枚葉の記録用メディアを用い、ある枚葉の記録用メディアについてみると、記録用メディアにインクジェット用前処理液を付与する工程をその枚葉について終了した後に、インクジェット記録方法により画像を記録する工程を始める。このように装置においては、インクジェット用前処理液付与の速度と画像記録との速度が殆どの場合に一致しないので、その枚葉の記録開始部と記録終了部とでは、インクジェット用前処理液が付与されてから画像が記録されるまでの時間に差があることになる。この差がかなり大きくなった場合にも、水よりも沸点が高く、蒸発速度の小さな親水性の溶媒を多量に含み、プリンタを使用している環境での空気中の水分と平衡する量に近い水分比率に調製されているインクジェット用前処理液では、液からの水分蒸発が著しく抑制されるため、枚葉の記録用メディアの、記録開始部と記録終了部で生じる画像品質の差を、少なくとも目視で観察できる水準以下にすることができる。

【0170】

この装置での記録用メディアの搬送工程からも明らかなように、インクジェット用前処理液を付与した後、画像を形成するために、インクジェット用前処理液の付与された記録用メディアをローラ、コロ、ガイドなどの記録用メディアに接触する手段で記録用メディアを搬送することが必要になる場合が多い。このような場合に、記録用メディアに付与されたインクジェット用前処理液が記録用メディアの搬送部材に転写してしまうと、搬送機能に障害を生じたり、汚れが蓄積して、画像品質が低下してしまうという問題を生じる。この問題を防止するには、装置側から、例えばガイドを波板にしたり、コロを拍車状にしたり、ローラの表面を撥水性の材料にしたりするという手段を講じ、問題の発生を軽減することができる。

【0171】

しかしながら、記録用メディアに付与されたインクジェット用前処理液は、極力速やかに記録用メディアに吸収され、見かけ上は乾燥された状態にすることが望ましい。この目的を達成するためには、インクジェット用前処理液の表面張力を 40 mN/m 以下として、速やかに液が記録用メディアに浸透するようにすることが有効である。インクジェット用前処理液付与後の「乾燥固化」は、上記のように、記録用メディアにインクジェット用前処理液が吸収されて、見かけ上乾燥したようになることを意味するものではなく、水分などインクジェット用前処理液中液状化合物が蒸発し、液体状態を保てなくなり固化することを意味している。本実施形態にかかるインクジェット用前処理液を上記のようにインクジェット用前処理液付与装置と画像記録装置がセットになった記録装置を用いることに

より、インクジェット用前処理液が記録用メディアに吸収され、見かけ上は乾燥している状態になっていても、インクジェット用前処理液が固化していない状態で、インクジェット記録を行なうことができ、インクジェット用前処理液の付与量が極めて少ない量においても、画像品質を著しく向上できる。

【0172】

図2、図3のような装置の動作を制御するため、パーソナルコンピュータなどのホストマシンからのプリント指令を受けると、インクジェット用前処理液付与・画像形成装置はヘッドクリーニング作業とインクジェット用前処理液塗布作業とを同時にスタートし、すべて準備が完了した時点で記録動作を開始する。この場合画像データの転送は1走査分であっても、複数走査分であってもあるいは1ページ分であってもかまわない。ヘッドクリーニング、噴射チェック動作は必ずしも必要ではない。また、ヘッドクリーニング、噴射チェック動作と画像データ処理・画像データ転送をシーケンシャルに行なう必要はなく、インクジェット用前処理液塗布、ヘッドクリーニング、噴射チェック動作と画像データ処理・画像データ転送とを同時にスタートさせるなどパラレルに処理することが可能である。このように、インクジェット用前処理液塗布、ヘッドクリーニング、噴射チェック動作と画像データ処理・画像データ転送とをパラレルに処理することにより、前処理液塗布作業を行なう場合にも、印字記録装置のスループットを殆ど落とさずに画像記録をすることが可能である。

【実施例】

【0173】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0174】

(調製例1)

<マゼンタ顔料含有ポリマー微粒子分散液の調製>

ポリマー溶液Aの調製

機械式攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流管、及び滴下ロートを備えた1Lのフラスコ内を十分に窒素ガス置換した後、スチレン11.2g、アクリル酸2.8g、ラウリルメタクリレート12.0g、ポリエチレングリコールメタクリレート4.0g、スチレンマクロマー4.0g、及びメルカプトエタノール0.4gを混合し、65℃に昇温した。

【0175】

次に、スチレン100.8g、アクリル酸25.2g、ラウリルメタクリレート108.0g、ポリエチレングリコールメタクリレート36.0g、ヒドロキシルエチルメタクリレート60.0g、スチレンマクロマー36.0g、メルカプトエタノール3.6g、アゾビスメチルバレロニトリル2.4g、及びメチルエチルケトン18gの混合溶液を2.5時間かけて、フラスコ内に滴下した。滴下後、アゾビスメチルバレロニトリル0.8g及びメチルエチルケトン18gの混合溶液を0.5時間かけて、フラスコ内に滴下した。65℃で1時間熟成した後、アゾビスメチルバレロニトリル0.8gを添加し、更に1時間熟成した。反応終了後、フラスコ内にメチルエチルケトン364gを添加し、濃度が50質量%のポリマー溶液Aを800g得た。

【0176】

顔料含有ポリマー微粒子分散液の調製

ポリマー溶液Aを28gと、C.I.ピグメントレッド122を42g、1mol/Lの水酸化カリウム水溶液13.6g、メチルエチルケトン20g、及びイオン交換水13.6gを十分に攪拌した後、ロールミルを用いて混練した。得られたペーストを純水200gに投入し、十分に攪拌した後、エバポレータを用いてメチルエチルケトン及び水を留去し、更に粗大粒子を除くためにこの分散液を平均孔径5.0μmのポリビニリデンフロライドメンブランフィルターにて加圧濾過し、顔料15質量%含有、固形分20質量%のマゼンタ顔料含有ポリマー微粒子分散液を得た。得られたマゼンタ顔料含有ポリマー微粒子

分散液におけるポリマー微粒子の平均粒子径 (D_{50}) を測定したところ 82.7 nm であった。なお、平均粒子径 (D_{50}) の測定は、粒度分布測定装置 (日機装株式会社製、ナノトラック UPA-EX150) を用いた。

【0177】

(調製例2)

<シアン顔料含有ポリマー微粒子分散液の調製>

調製例1において、顔料としてのC.I.ピグメントレッド122をフタロシアニン顔料 (C.I.ピグメントブルー15:3) に変更した以外は、調製例1と同様にして、シアン顔料含有ポリマー微粒子分散液を調製した。

【0178】

10

得られたシアン顔料含有ポリマー微粒子分散液におけるポリマー微粒子について、粒度分布測定装置 (日機装株式会社製、ナノトラック UPA-EX150) で測定した平均粒子径 (D_{50}) は 110.6 nm であった。

【0179】

(調製例3)

<イエロー顔料含有ポリマー微粒子分散液の調製>

調製例1において、顔料としてのC.I.ピグメントレッド122をモノアゾイエロー顔料 (C.I.ピグメントイエロー74) に変更した以外は、調製例1と同様にして、イエロー顔料含有ポリマー微粒子分散液を調製した。

【0180】

20

得られたイエロー顔料含有ポリマー微粒子分散液におけるポリマー微粒子について、粒度分布測定装置 (日機装株式会社製、ナノトラック UPA-EX150) で測定した平均粒子径 (D_{50}) は 105.4 nm であった。

【0181】

(調製例4)

<カーボンブラック顔料含有ポリマー微粒子分散液の調製>

調製例1において、顔料としてのC.I.ピグメントレッド122をカーボンブラック (デグサ社製、FW100) に変更した以外は、調製例1と同様にして、カーボンブラック顔料含有ポリマー微粒子分散液を調製した。

【0182】

30

得られたカーボンブラック顔料含有ポリマー微粒子分散液におけるポリマー微粒子について、粒度分布測定装置 (日機装株式会社製、ナノトラック UPA-EX150) で測定した平均粒子径 (D_{50}) は 75.2 nm であった。

【0183】

(調整例5~20)

<インクジェット用インクの作製>

各インクジェット用インクの作製は、以下の手順で行なった。まず、下記表1、2に示す水溶性有機溶剤 (湿潤剤)、浸透剤、界面活性剤、防カビ剤、及び水を混合し、1時間攪拌を行ない均一に混合する。また、混合液によっては水分散性樹脂を添加して1時間攪拌し、顔料分散液、消泡剤、pH調整剤を添加し1時間攪拌する。この分散液を平均孔径 $5.0 \mu\text{m}$ のポリビニリデンフロライドメンブランフィルターにて加圧濾過し、粗大粒子やごみを除去して、調整例5~20の各インクジェット用インクを作製した。

【0184】

40

【表 1】

成分(質量%)		調整例							
		5	6	7	8	9	10	11	12
顔料分散液	マゼンダ顔料含有ポリマー微粒子分散液 (調整例1)	53.3	—	—	—	—	—	—	—
	シアン顔料含有ポリマー微粒子分散液 (調整例2)	—	33.3	—	—	—	—	—	—
	イエロー顔料含有ポリマー微粒子分散液 (調整例3)	—	—	33.3	—	—	—	—	—
	ブラック顔料含有ポリマー微粒子分散液 (調整例4)	—	—	—	53.3	—	—	—	—
	マゼンダ顔料自己分散液 (CAB-O-JET 260)	—	—	—	—	59.1	—	—	—
	シアン顔料自己分散液 (CAB-O-JET 250)	—	—	—	—	—	45.5	—	—
	イエロー顔料自己分散液 (CAB-O-JET 270)	—	—	—	—	—	—	45.5	—
	ブラック顔料自己分散液 (CAB-O-JET 300)	—	—	—	—	—	—	—	53.3
水分散性 樹脂	フッ素樹脂エマルジョン	—	—	—	—	5.8	7.7	7.7	5.8
	アクリル—シリコン樹脂エマルジョン	—	—	—	—	—	—	—	—
水溶性 有機溶剤	1,3-ブタンジオール	21.8	26.0	26.0	—	30.0	17.0	27.0	—
	3-メチル-1,3-ブタンジオール	—	—	—	16.0	—	—	—	16.0
	2-ピロリドン	—	—	—	—	—	—	—	2.0
	グリセリン	14.5	13.0	13.0	16.0	10.0	17.0	9.0	16.0
浸透剤	2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—	—	—
界面活性剤	ゾニールFS-300	2.5	2.5	2.5	2.5	—	—	—	—
	KF-643	—	—	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0
	ソフタノールEP-7025	—	—	—	—	—	—	—	—
防カビ剤	Proxel GXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
消泡剤	シリコン消泡剤KM-72F	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
pH調整剤	2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール	0.2	0.4	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.6
純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
合計(質量%)		100	100	100	100	100	100	100	100

【 0 1 8 5 】

【表 2】

成分(質量%)		調整例							
		13	14	15	16	17	18	19	20
顔料分散液	マゼンダ顔料含有ポリマー微粒子分散液(調整例1)	53.3	—	—	—	—	—	—	—
	シアン顔料含有ポリマー微粒子分散液(調整例2)	—	33.3	—	—	—	—	—	—
	イエロー顔料含有ポリマー微粒子分散液(調整例3)	—	—	33.3	—	—	—	—	—
	ブラック顔料含有ポリマー微粒子分散液(調整例4)	—	—	—	53.3	—	—	—	—
	マゼンダ顔料自己分散液(CAB-O-JET 260)	—	—	—	—	63.6	—	—	—
	シアン顔料自己分散液(CAB-O-JET 250)	—	—	—	—	—	45.5	—	—
	イエロー顔料自己分散液(CAB-O-JET 270)	—	—	—	—	—	—	45.5	—
	ブラック顔料自己分散液(CAB-O-JET 300)	—	—	—	—	—	—	—	53.3
水分散性樹脂	フッ素樹脂エマルジョン	—	—	—	—	—	—	—	—
	アクリル-シリコン樹脂エマルジョン	8.0	10.0	10.0	12.5	—	—	—	—
水溶性有機溶剤	1,3-ブタンジオール	23.0	24.0	24.0	—	20.0	30.0	30.0	—
	3-メチル-1,3-ブタンジオール	—	—	—	17.0	2.0	—	—	21.0
	2-ピロリドン	—	—	—	2.0	—	—	—	—
	グリセリン	7.5	8.0	8.0	8.5	10.0	10.0	10.0	10.5
浸透剤	2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	2.0	2.0	2.0	2.0	—	—	—	—
	2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール	—	—	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0
界面活性剤	ゾニールFS-300	2.5	2.5	2.5	2.5	—	—	—	—
	KF-643	—	—	—	—	—	—	—	—
	ソフタノールEP-7025	—	—	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0
防カビ剤	Proxel GXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
消泡剤	シリコン消泡剤KM-72F	0.1	0.1	0.1	0.1	—	—	—	—
pH調整剤	2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール	0.3	0.5	0.2	0.2	0.5	0.2	0.5	0.5
純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
合計(質量%)		100	100	100	100	100	100	100	100

【0186】

表1、表2中の略号などは下記の意味を表わす。

* CAB-O-JET 260 : CABOT製、顔料固形分11%、マゼンタ自己分散顔料

* CAB-O-JET 250 : CABOT製、顔料固形分11%、シアン自己分散顔料

* CAB-O-JET 270 : CABOT製、顔料固形分11%、イエロー自己分散顔料

* CAB-O-JET 300 : CABOT製、顔料固形分15%、ブラック自己分散顔料

* フッ素樹脂エマルジョン : 旭硝子株式会社製、ルミフロンFE4500、固形分52質量%、平均粒子径136nm、最低造膜温度(MFT)=28

* アクリル-シリコン樹脂エマルジョン : 昭和高分子株式会社製、ポリゾールROY6312、固形分40質量%、平均粒子径171nm、最低造膜温度(MFT)=20

* ゾニールFS-300 : ポリオキシエチレンパーフロロアルキルエーテル(Dupon

10

20

30

40

50

t 社製、成分 40 質量%)

*KF-643: ポリエーテル変性シリコン系界面活性剤(信越化学工業株式会社製、成分 100 質量%)

*ソフタノールEP-7025: ポリオキシアルキレンアルキルエーテル(日本触媒株式会社製、成分 100 質量%)

*Proxel GXL: 1,2-benzisothiazolin-3-one を主成分とした防カビ剤(アビシア社製、成分 20 質量%、ジプロピレングリコール含有)

*KM-72F: 自己乳化型シリコン消泡剤(信越シリコン株式会社製、成分 100 質量%)

【0187】

10

次に、以下に示す評価方法にて、調整例 5 ~ 20 の各インクジェット用インクを評価した。結果を表 3 に示す。

【0188】

<平均粒子径>

平均粒子径(D_{50})の測定は、粒度分布測定装置(日機装株式会社製、ナノトラックUPA-EX150)を用いた。

【0189】

<粘度>

インクの粘度は、粘度計(RE-550L、東機産業株式会社製)を使用して、25 の粘度を測定した。

20

【0190】

<静的表面張力>

インクの表面張力は、全自動表面張力計(CBVP-Z、協和界面科学株式会社製)を使用して、25 で測定した。

【0191】

【表 3】

	インク物性		
	平均粒子径 D ₅₀ (nm)	粘度 (mPa・s)	静的表面張力 (mN/m)
調整例5	86.6	7.93	24.5
調整例6	125.2	8.15	24.6
調整例7	108.0	8.13	25.3
調整例8	84.6	8.12	24.5
調整例9	106.5	8.08	25.0
調整例10	92.4	8.00	24.7
調整例11	137.5	8.09	24.6
調整例12	132.0	8.14	24.6
調整例13	90.7	8.01	24.9
調整例14	126.1	8.18	25.1
調整例15	112.4	8.09	25.0
調整例16	88.7	8.22	25.2
調整例17	106.4	6.55	32.3
調整例18	91.8	6.42	32.4
調整例19	139.2	6.71	32.5
調整例20	133.1	6.46	31.9

【0192】

(調整例21～37)

<前処理液の作製>

各前処理液の製造は、以下の手順で行なった。まず、下記表4及び表5に示す材料を混ぜ、1時間攪拌を行ない均一に混合する。この前処理液を平均孔径5.0μmのポリビニリデンフロライドメンブランフィルターにて加圧濾過し、粗大粒子やごみを除去して、調整例21～37の各前処理液を作製した。

【0193】

【表 4】

成分(質量%)		調整例							
		21	22	23	24	25	26	27	28
水溶性脂肪族系 有機酸	L-乳酸 (カルキキル基数:1)	5.00	—	—	15.00	—	—	10.00	10.00
	L(+)-酒石酸(カルキキル基数:2)	—	10.00	—	—	20.00	—	—	—
	DL-リンゴ酸 (カルキキル基数:2)	—	—	15.00	—	—	10.0	—	—
水溶性有機 モノアミン化合物	3-アミノ-1-プロパノール	—	10.01	—	—	20.02	—	6.67	—
	2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール	6.61	—	26.66	—	—	17.77	—	—
	N,N-ジエチルエタノールアミン	—	—	—	23.42	—	—	—	—
脂肪族系 有機酸塩化合物	乳酸カルシウム	—	—	—	5.0	—	—	—	—
	酒石酸カルシウム	—	—	—	—	10.00	—	—	—
無機金属塩化合物	硫酸マグネシウム	—	—	—	—	—	7.00	2.00	—
	塩化カルシウム	—	—	—	—	—	—	3.00	—
水溶性 有機溶剤	1,3-ブタンジオール	—	10.00	15.00	—	5.00	5.00	10.00	20.00
	グリセリン	15.00	15.00	10.00	—	20.00	10.00	15.00	10.00
浸透剤	2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	2.0	1.00	1.00	—	—	1.00	1.00	—
界面活性剤	ゾニールFS-300	—	—	2.50	—	—	1.00	—	—
	フタージェント251	—	1.00	—	—	1.00	—	1.00	—
	KF-643	—	—	—	1.00	—	—	—	—
防カビ剤	Proxel GXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
防錆剤	1,2,3-ベンゾトリアゾール	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
合計(質量%)		100	100	100	100	100	100	100	100

【 0 1 9 4 】

【表 5】

成分(質量%)		調整例								
		29	30	31	32	33	34	35	36	37
水溶性脂肪族系 有機酸	L-乳酸 (カルキキル基数:1)	11.76	11.76	11.76	11.76	11.76	11.76	11.76	11.76	11.76
水溶性有機 モノアミン化合物	2-アミノ-2-エチル -1,3-プロパンジオール	—	6.22	9.26	10.85	13.23	15.61	18.65	23.28	26.46
水溶性 有機溶剤	3-メチル-1,3-ブタンジオール	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
	グリセリン	20.00	20.00	20.00	20	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
浸透剤	2-エチル-1,3-ヘキサンジオール	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
界面活性剤	フタージェント251	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
防カビ剤	Proxel GXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
防錆剤	1,2,3-ベンゾトリアゾール	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
合計(質量%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100

【 0 1 9 5 】

表 4 及び表 5 中の略号などは下記の意味を表わす。

* L - 乳酸 : 東京化成工業製、純度 85 % 以上

* L (+) - 酒石酸：関東化学製、純度 99.5% 以上

* DL - リンゴ酸：関東化学製、純度 99% 以上

* ゴニール FS - 300：ポリオキシエチレンパーフルオロアルキルエーテル（Dupont 社製、成分 40 質量%）

* KF - 643：ポリエーテル変性シリコン系界面活性剤（信越化学工業株式会社製、成分 100 質量%）

* フタージェント 251：分岐パーフルオロアルケニル基含有フッ素系界面活性剤（株式会社ネオス製、有効成分 100 質量%）

* Proxel GXL：1, 2 - benzisothiazolin - 3 - one を主成分とした防カビ剤（アビシア社製、成分 20 質量%、ジプロピレングリコール含有）

10

【0196】

調整例 21 ~ 37 の前処理液物性を表 6 に示す。

尚、有機酸に対する有機アミン比は次式を用いて算出した。

【0197】

【数 2】

$$\text{有機酸に対する有機アミン比} = \frac{\text{水溶性有機モノアミン化合物のモル数}}{\text{水溶性脂肪族系有機酸のモル数} \times \text{水溶性脂肪族系有機酸1分子に含まれる酸基の数}}$$

【0198】

【表 6】

	有機酸に対する 有機アミン比	pH	静的表面張力 (mN/m)
調整例21	1.18	8.11	52.6
調整例22	1.00	5.51	22.8
調整例23	1.00	6.11	22.4
調整例24	1.41	8.72	21.6
調整例25	1.00	6.14	23.5
調整例26	1.00	6.19	27.3
調整例27	0.82	4.99	20.9
調整例28	0.00	1.63	55.2
調整例29	0.00	1.80	22.2
調整例30	0.47	3.73	22.6
調整例31	0.70	4.33	22.5
調整例32	0.82	4.93	21.1
調整例33	1.00	7.08	20.9
調整例34	1.18	8.40	21.5
調整例35	1.41	8.72	21.5
調整例36	1.76	9.06	21.4
調整例37	2.00	9.46	21.2

【0199】

< 画像形成 >

記録用メディア上に、調整例21～28の前処理液を、ワイヤーバーコート法で塗布・温風乾燥するか、図2又は図3の装置で塗布・自然乾燥して前処理を行なう。前処理後、温度 23 ± 0.5 、 $50 \pm 5\%$ RHに調整された環境下、インクジェットプリンタ（IPSIO GX5000、株式会社リコー製）を用い、インクの吐出量が均しくなるように piezo素子の駆動電圧を変動させ、記録用メディアに同じ付着量のインクが付くように設定を行なった。

【0200】

【表 7】

	前処理工程				インク飛翔工程	
	前処理液	wet 付着量 (g/m ²)	コート方法	乾燥 方法	インクセット	GX5000印字モード
実施例1	調整例21	12.8	ハーフコート	温風	調整例 5- 8	普通紙_標準はやい
実施例2	調整例22	6.4	ハーフコート	温風	調整例 9-12	普通紙_標準はやい
実施例3	調整例23	1.6	ロールコート	自然	調整例13-16	普通紙_標準はやい
実施例4	調整例24	1.6	ロールコート	自然	調整例 5- 8	普通紙_標準はやい
実施例5	調整例25	6.4	ハーフコート	温風	調整例13-16	普通紙_標準はやい
実施例6	調整例26	6.4	ハーフコート	温風	調整例 5- 8	普通紙_標準はやい
実施例7	調整例33	1.6	ロールコート	自然	調整例13-16	普通紙_標準はやい
実施例8	調整例34	1.6	ロールコート	自然	調整例13-16	普通紙_標準はやい
実施例9	調整例35	1.6	ロールコート	自然	調整例13-16	普通紙_標準はやい
実施例10	調整例36	1.6	ロールコート	自然	調整例13-16	普通紙_標準はやい
実施例11	調整例37	1.6	ロールコート	自然	調整例13-16	普通紙_標準はやい
比較例1	—	—	—	—	調整例17-20	普通紙_標準はやい
比較例2	調整例28	1.6	ロールコート	自然	調整例13-16	普通紙_標準はやい
比較例3	調整例27	6.4	ハーフコート	温風	調整例17-20	普通紙_標準はやい
比較例4	調整例29	1.6	ロールコート	自然	調整例13-16	普通紙_標準はやい
比較例5	調整例30	1.6	ロールコート	自然	調整例13-16	普通紙_標準はやい
比較例6	調整例31	1.6	ロールコート	自然	調整例13-16	普通紙_標準はやい
比較例7	調整例32	1.6	ロールコート	自然	調整例13-16	普通紙_標準はやい

【 0 2 0 1 】

実施例及び比較例で用いた記録用メディアの詳細を示す。

* My _ p a p e r : (株)リコー製(上質紙)坪量69.6g/m², サイズ度23.2秒, 透気度2.1秒、

【 0 2 0 2 】

< 画像濃度 >

M i c r o s o f t W o r d 2 0 0 0にて作成した64point文字「」の記載のあるチャートを記録用メディアに打ち出し、印字面の「」部をX-Rite938にて測色し、下記評価基準により判定した。印字モードはプリンタ添付のドライバで「普通紙 - 標準はやい」モードカラーマッチングoffで印字した。

〔評価基準〕

: B l a c k : 1.3以上、
Y e l l o w : 0.85以上、
M a g e n t a : 1.05以上、

C y a n : 1 . 1 以上
 : B l a c k : 1 . 2 以上 1 . 3 未満、
 Y e l l o w : 0 . 8 以上 0 . 8 5 未満、
 M a g e n t a : 1 . 0 以上 1 . 0 5 未満、
 C y a n : 1 . 0 以上 1 . 1 未満
 : B l a c k : 1 . 1 5 以上 1 . 2 未満、
 Y e l l o w : 0 . 7 5 以上 0 . 8 未満、
 M a g e n t a : 0 . 9 5 以上 1 . 0 未満、
 C y a n : 0 . 9 5 以上 1 . 0 未満
 x : B l a c k : 1 . 1 5 未満、
 Y e l l o w : 0 . 7 5 未満、
 M a g e n t a : 0 . 9 5 未満、
 C y a n : 0 . 9 5 未満

10

【0203】

<画像彩度>

画像濃度と同様にチャートを記録用メディアに打ち出し、印字面の「」部をX-Rite 938にて測色し、下記評価基準により判定した印字モードはプリンタ添付のドライバで「普通紙 - 標準はやり」モードカラーマッチングoffで印字した。

【0204】

標準色(Japan color ver.2)の彩度の値(Yellow:91.34、Magenta:74.55、Cyan:62.82)に対する測定した彩度の値との比率を算出し、下記の評価基準にしたがって判定した。

20

〔評価基準〕

: 0.85以上、 : 0.8以上0.85未満、 : 0.75以上0.8未満、x: 0.75未満

【0205】

<カラーブリード>

記録用メディアにイエローのベタ画像内にマゼンタ、シアン、ブラックの0.5mmの線画像をそれぞれ形成し、異なった色の記録液が隣接した場合に滲んでおこる色境界にじみの発生を目視により観察した。同様にシアンのベタ画像内にマゼンタ、イエロー、ブラックの0.5mmの線画像をそれぞれ形成した場合とマゼンタのベタ画像内にシアン、イエロー、ブラックの0.5mmの線画像をそれぞれ形成した場合についても色境界にじみの発生を観察した。

30

〔評価基準〕

: 全く問題なし、 : 僅かに発生問題なし、x: 発生問題あり

【0206】

<文字しみ>

Microsoft Word 2000にて作成した6point文字「轟」の記載のあるチャートを記録用メディアに打ち出し、文字しみの発生を目視により観察した。

〔評価基準〕

40

: 全く問題なし、 : 僅かに発生問題なし、 : 少し発生問題あり、x: 発生問題あり

【0207】

<白ボチ>

Microsoft Word 2000にて作成した64point文字「」の記載のあるチャートを記録用メディアに打ち出し、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック印字面の「」ベタ画像部内を目視観察し、白ボチの有無を評価した。

〔評価基準〕

: 全く問題なし、 : 僅かに有るが問題なし、 : 有るが許容範囲で問題なし、
x: 問題あり

【0208】

50

< スミア定着性 >

Microsoft Word 2000にて作成した3 cm×3 cmのモノ黒色ベタ画像があるチャートを記録用メディアに打ち出し、温度 23 ± 1 、湿度 $50 \pm 10\%$ で24時間乾燥させ、印字面の「」部をCM-1型クロックメータに両面テープで取り付けたJIS L 0803 綿3号を印字部位に当てるように5往復させた後、綿布へのインク付着汚れをX-Rite 938にて測定し、綿布の地肌色を差し引いて汚れ部の濃度が下記評価基準により判定した。

〔評価基準〕

：0.03未満、：0.03以上0.07未満、：0.07以上0.1未満、×：0.1以上

10

< 乾燥性 > (印写直後スミア定着性)

Microsoft Word 2000にて作成した3 cm×3 cmのモノ黒色ベタ画像があるチャートを記録用メディアに打ち出した直後(10秒後)、印字面の「」部をCM-1型クロックメータに両面テープで取り付けたJIS L 0803 綿3号を印字部位に当てるように5往復させた後、綿布へのインク付着汚れをX-Rite 938にて測定し、綿布の地肌色を差し引いて汚れ部の濃度が下記評価基準により判定した。(評価環境：温度 23 ± 1 、湿度 $50 \pm 10\%$)

〔評価基準〕

：0.1未満、：0.1以上0.15未満、：0.15以上0.2未満、×：0.2以上

20

< 金属腐食性 >

表4及び5に記載の調整例21～37の前処理液中にSUS303金属片を浸漬し、室温環境下(評価環境：温度 23 ± 1 、湿度 $50 \pm 10\%$)で1週間放置し、金属腐食性を目視で評価下記評価基準により判定した。

【0209】

〔評価基準〕

：全く腐食なし、：金属光沢が僅かに減少、：僅かに腐食あり、×：明らかに腐食あり

【0210】

結果を表8に示すが、評価は評価基準に基づき各色ごとに評価した。そこで、各画像品質結果は、最も多い評価の判定を結果に記載した。また、同数の評価判定の場合は、良い方を結果に記載した。

30

【0211】

【表 8】

	評価結果							
	画像濃度	彩度	文字滲み	カラーブリード	白ホチ	スミア定着	乾燥性	金属腐食性
実施例 1	○	○	○	○	○	◎	◎	◎
実施例 2	◎	○	○	◎	○	◎	◎	○
実施例 3	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	○
実施例 4	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎
実施例 5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
実施例 6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
実施例 7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 9	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 10	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 11	△	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
比較例 1	×	△	△	×	×	◎	◎	—
比較例 2	◎	◎	○	◎	○	×	×	×
比較例 3	○	△	△	○	△	△	△	△
比較例 4	○	◎	◎	◎	○	×	×	×
比較例 5	○	◎	◎	◎	○	△	△	×
比較例 6	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	×
比較例 7	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	×

【産業上の利用可能性】

【0212】

本発明のインクジェット用前処理液は、インクジェット記録方式による各種記録に適用することができ、例えば、インクジェット記録用プリンタ、ファクシミリ装置、複写装置、プリンタ/ファックス/コピー複合機、などに特に好適に適用することができる。

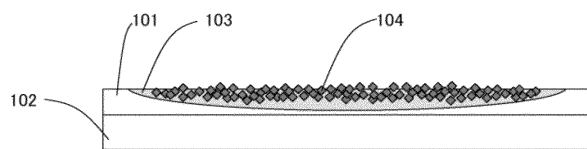
【符号の説明】

【0213】

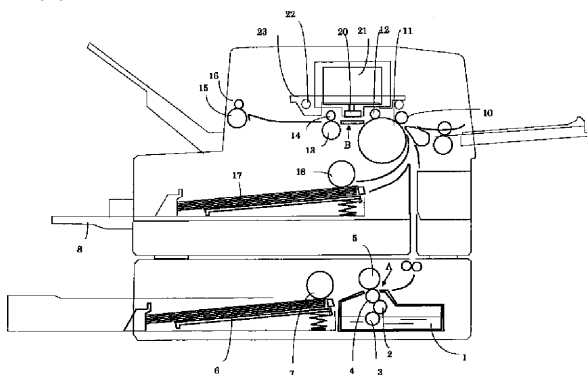
- 1 インクジェット用前処理液
- 2 膜厚制御ローラ
- 3 汲み上げローラ
- 4 付与ローラ
- 5 カウンタローラ
- 6 記録用メディア
- 7 給紙ローラ
- 8 給紙トレイ
- 10 用紙送りローラ
- 11～16 記録用メディア送りローラ
- 17 記録用メディア
- 18 給紙ローラ
- 20 記録ヘッド
- 21 インクカートリッジ
- 22 キャリッジ軸
- 23 キャリッジ
- 31 記録用メディアガイド
- 32、33 記録用メディア送りローラ

- 3 4 記録用メディア戻しガイド
- 3 5 用紙送りガイド
- 1 0 1 インクジェット用前処理液
- 1 0 2 記録用メディア
- 1 0 3 インクジェット用インクに含まれるビヒクル
- 1 0 4 顔料（凝集物）

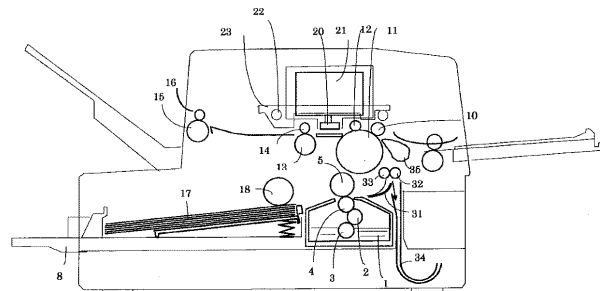
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 10 - 114140 (JP, A)
特開 2007 - 216423 (JP, A)
特開 2007 - 217671 (JP, A)
特開 2001 - 322346 (JP, A)
特開 2006 - 248049 (JP, A)
特開 2005 - 138502 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 41 M 5 / 00
B 41 J 2 / 01
C 09 D 11 / 00