

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-128117

(P2017-128117A)

(43) 公開日 平成29年7月27日(2017.7.27)

(51) Int.Cl.		F I				テーマコード (参考)
B 4 1 M	5/00	(2006.01)	B 4 1 M	5/00	1 3 2	2 C 0 5 6
B 4 1 J	2/01	(2006.01)	B 4 1 J	2/01	1 2 3	2 H 1 8 6
C 0 9 D	11/40	(2014.01)	C 0 9 D	11/40		4 J 0 3 9
C 0 9 D	11/30	(2014.01)	C 0 9 D	11/30		
			B 4 1 M	5/00	1 2 0	
審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 45 頁)						

(21) 出願番号	特願2017-3793 (P2017-3793)	(71) 出願人	000222118
(22) 出願日	平成29年1月13日 (2017.1.13)		東洋インキ S Cホールディングス株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2016-6000 (P2016-6000)		東京都中央区京橋二丁目2番1号
(32) 優先日	平成28年1月15日 (2016.1.15)	(72) 発明者	岡本 真由子
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		東京都中央区京橋二丁目2番1号東洋インキ株式会社内
		(72) 発明者	鈴木 義人
			東京都中央区京橋二丁目2番1号東洋インキ株式会社内
		(72) 発明者	依田 純
			東京都中央区京橋二丁目2番1号東洋インキ株式会社内
		(72) 発明者	城内 一博
			東京都中央区京橋二丁目2番1号東洋インキ株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 前処理液、インキセット、及び印刷物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】

本発明の目的は、使用する記録媒体によらず、かつ高速・高記録解像度のインクジェット印刷において、にじみ、色むらといった画像欠陥がなく、また波打ちやカールを起こさずに、十分な濃度をもった高画質画像を得ることができる前処理液、及び前記前処理液とインクジェットインキからなるインキセットを提供することにある。本発明はさらに、上記インキセットを使用して印刷物を製造するにあたり、上記課題の解決に有効な製造方法を提供することにある。

【解決手段】

少なくとも顔料を含む水性インクジェットインキと共に用いられる前処理液であって、前記前処理液は、無機金属塩および／または有機金属塩と、有機アミンを、いずれも溶解状態で含み、前記水性インクジェットインキと前記前処理液の pH の差が 0 以上 2 以下であることを特徴とする前処理液。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも顔料を含む水性インクジェットインキと共に用いられる前処理液であって、前記前処理液は、無機金属塩および／または有機金属塩と、有機アミンとを、いずれも溶解状態で含み、

前記水性インクジェットインキと前記前処理液の pH の差が 0 以上 2 以下であることを特徴とする前処理液。

【請求項 2】

前記無機金属塩および／または有機金属塩が多価金属塩を含み、かつ、前記多価金属塩由来の金属イオンの含有量が、前処理液全量に対し 1 重量%以上 15 重量%以下であることを特徴とする、請求項 1 記載の前処理液。

10

【請求項 3】

前記有機アミンの含有量が、前記前処理液全量に対し 0.15 重量%以上 3 重量%以下であることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の前処理液。

【請求項 4】

前記有機アミンの重量平均分子量 (Mw) が 500 以下であり、かつ、前記有機アミンが 2 級アミンおよび／または 3 級アミンであることを特徴とする、請求項 1～3 いずれか記載の前処理液。

【請求項 5】

前記前処理液が、さらに有機溶剤を前処理液全量に対し 0.1 重量%以上 50 重量%以下含有し、かつ、沸点が 200℃以上の有機溶剤を含まないか、前記沸点が 200℃以上の有機溶剤の含有量が、前処理液中の有機溶剤全量に対し 20 重量%以下であることを特徴とする、請求項 1～4 いずれか記載の前処理液。

20

【請求項 6】

前記沸点が 200℃以上の有機溶剤の含有量が、前処理液中の有機溶剤全量に対し 0.1 重量%以上 15 重量%以下であることを特徴とする、請求項 5 記載の前処理液。

【請求項 7】

前記前処理液が、さらにバインダー樹脂を含有し、前記前処理液に含まれる金属イオンの含有量に対する、前記バインダー樹脂の含有量の重量比が、0 超過 50 未満であることを特徴とする、請求項 1～6 いずれか記載の前処理液。

30

【請求項 8】

前記バインダー樹脂が、ノニオン性水溶性樹脂を含有することを特徴とする、請求項 7 記載の前処理液。

【請求項 9】

前記バインダー樹脂の数平均分子量 (Mn) が 3,000 以上 90,000 以下であることを特徴とする、請求項 7 または 8 記載の前処理液。

【請求項 10】

請求項 1～9 いずれか記載の前処理液と、顔料、水溶性有機溶剤、及び、水を含む水性インクジェットインキとからなるインキセット。

【請求項 11】

前記水性インクジェットインキに含まれる水溶性有機溶剤が、1 気圧下で沸点が 180℃以上 280℃以下であるグリコールエーテル系溶剤及び／またはアルキルポリオール系溶剤を 2 種以上含有することを特徴とする請求項 10 記載のインキセット。

40

【請求項 12】

前記水性インクジェットインキが、1 気圧下における沸点が 240℃以上である水溶性有機溶剤を、前記水性インクジェットインキ全量に対し 0 重量%以上 10 重量%未満含有することを特徴とする、請求項 10 または 11 記載のインキセット。

【請求項 13】

前記水性インクジェットインキが、さらにバインダー樹脂として水溶性樹脂を含有することを特徴とする、請求項 10～12 いずれか記載のインキセット。

50

【請求項 14】

前記水性インクジェットインキが少なくともマゼンタインキを有し、前記マゼンタインキが、マゼンタ顔料としてC. I. ピグメントバイオレッド19を含有することを特徴とする、請求項10～13いずれか記載のインキセット。

【請求項 15】

請求項1～9いずれか記載の前処理液、または、請求項10～14いずれか記載のインキセットを用いる水性インクジェットインキ印刷物の製造方法であって、30m/分以上の速度で搬送される記録媒体に前処理液を付与する工程と、前記前処理液を付与した部分に、前記水性インクジェットインキを1パス印刷方式により付与する工程とを含むことを特徴とする、水性インクジェットインキ印刷物の製造方法。

10

【請求項 16】

前記記録媒体が紙またはフィルム基材であることを特徴とする、請求項15記載の水性インクジェットインキ印刷物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、記録媒体によらず、かつ高速・高記録解像度のインクジェット印刷において高画質な画像を得ることができる前処理液、及び前記前処理液とインクジェットインキからなるインキセットに関する。また本発明は、前記インキセットを使用して印刷物を製造する方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

インクジェット印刷は、インクジェットヘッドから吐出されたインクジェットインキの液滴を記録媒体に直接付与し、文字や画像を形成する記録方式である。オフセット印刷やグラビア印刷など従来の有版印刷に対し、製版が不要で可変印刷に対応できる、印刷装置の操作や調整が容易である、印刷時の騒音が小さいといった特徴を有しており、オフィスや家庭での使用をはじめとして、近年では産業用途においてもその需要を伸ばしている。

【0003】

インクジェット印刷に用いられるインクジェットインキは、その組成によって溶剤型・水性型・UV硬化型などに分類される。一方で近年、ヒトや環境に対して有害である有機溶剤や感光性モノマーの使用を規制する動きも加速しており、これらの材料を使用する溶剤型インキやUV硬化型インキから水性型インキへの置換えを要望する声が高まっている。

30

【0004】

水性（型）インクジェットインキは水を主成分とし、記録媒体に対する濡れ性や乾燥性を制御するためにグリセリンやグリコールなどの水溶性有機溶剤が添加される。また、これらの液体成分からなる水性インクジェットインキを用いて、文字や画像のパターンを記録媒体上に印刷（付与）すると、液体成分が記録媒体中に浸透、及び／または記録媒体上から蒸発することで乾燥し、前記記録媒体上に定着される。

40

【0005】

一方、インクジェット印刷で使用される記録媒体としては、上質紙や再生紙のような浸透性の高いものから、コート紙やアート紙、プラスチックフィルムのような浸透性の低い（ない）ものまで種々存在する。インクジェット印刷の需要をさらに拡大するためにも、様々な記録媒体に対して適用できる水性インクジェットインキの開発は、当業者にとって大きな課題となっている。

【0006】

上記課題に対する方策として、記録媒体に対する前処理液処理が知られている。一般に、水性インクジェットインキ用の前処理液として、前記インクジェットインキ中の液体成

50

分を吸収し乾燥性を向上させる層（インキ受容層）を形成するもの（特許文献1～4参照）と、色材や樹脂などインクジェットインキ中に含まれる固体成分を意図的に凝集させることで液滴間のにじみを防止し画質を向上させる層（インキ凝集層）を形成するもの（特許文献5～6参照）の2種類が知られている。

【0007】

しかしながらインキ受容層の場合、例えば一度に大量のインキを受容する際には、インキ受容層の膨潤に起因する記録媒体の波打ち・カール（丸まり）や、受容可能量の超過によるにじみが発生する。またインキ凝集層の場合、液体成分の受容能力に劣ることから、前記インキ凝集層上に一度に大量のインキが付与された際は、液体成分の乾燥に時間がかかることにより、印刷物の波打ちやにじみが発生する。

10

【0008】

なお、特許文献5～6に示した前処理液には別の問題も存在する。特許文献5には、多価金属イオンと、有機溶剤と、緩衝剤を含有する前処理液が開示されている。しかしながら前記前処理液は高速印刷を行った際に前処理液の均一塗布が難しく、印刷面内で凝集の程度にばらつきが出ることで、画質の低下を生じてしまう。また上記前処理液のpHは4.5～5.0であり、インクジェットインキとのpHに大きな差があることから、凝集効果が十分に発揮されず、高速印刷時の画質低下が発生してしまう、といった問題点が存在する。一方特許文献6には、酸性化合物や含窒素ヘテロ環化合物を含有し、25℃におけるpHが0.5～2.0である前処理液が開示されている。しかしながら強酸性を有する前処理液は、搭載される印刷装置や記録媒体にダメージを与えやすく、印刷適性の点で好ましいとはいえない。加えて高速印刷時には、上記前処理液の均一塗布が難しい上、インクジェットインキに対して十分な凝集効果を発揮できないという問題がある。

20

【0009】

一方で上記問題を解決すべく、記録媒体上に構成の異なる複数の層を形成する手法も報告されている（特許文献7～8参照）。この手法は、各々の層が有する欠点を補い合うことができることから、例えばインクジェットインキ専用紙を製造する際には好適といえる。しかしながら、任意の基材に対応すべく、前処理液の付与装置をインクジェット印刷装置に対しインラインで装備する際には、装置の大型化や複雑化を招くこととなるため、望ましい解決策とはいえない。

【0010】

以上のように従来の技術では、使用する記録媒体によらず、かつ高速・高記録解像度のインクジェット印刷において、にじみ、色むらといった画像欠陥がなく、また波打ちやカールを起こさず十分な濃度をもった、高画質な画像を得ることができる前処理液は存在しない状況であった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2000-238422号公報

【特許文献2】特開2000-335084号公報

【特許文献3】特開2012-131108号公報

【特許文献4】特開2009-241304号公報

【特許文献5】特開2004-130791号公報

【特許文献6】特開2011-189711号公報

【特許文献7】特開2001-039011号公報

【特許文献8】国際公開第2011/019052号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は上記課題を解決すべくなされたものであって、その目的は、使用する記録媒体によらず、かつ高速・高記録解像度のインクジェット印刷において、にじみ、色むらとい

40

50

った画像欠陥がなく、また波打ちやカールを起こさずに、十分な濃度をもった高画質画像を得ることができる前処理液、及び前記前処理液とインクジェットインキからなるインキセットを提供するものである。本発明はさらに、上記インキセットを使用して印刷物を製造するにあたり、上記課題の解決に有効な製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の材料を含む前処理液とインクジェットインキとからなり、pHが特定の範囲や関係を有する前処理液、及び前記前処理液とインクジェットインキからなるインキセットによって上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

10

【0014】

すなわち本発明は、少なくとも顔料を含む水性インクジェットインキと共に用いられる前処理液であって、前記前処理液は、無機金属塩および／または有機金属塩と、有機アミンとを、いずれも溶解状態で含み、前記水性インクジェットインキと前記前処理液のpHの差が0以上2以下であることを特徴とする前処理液に関する。

【0015】

また本発明は、前記無機金属塩および／または有機金属塩が多価金属塩を含み、かつ、前記多価金属塩由来の金属イオンの含有量が、前処理液全量に対し1重量%以上15重量%以下であることを特徴とする、上記前処理液に関する。

【0016】

また本発明は、前記有機アミンの含有量が、前記前処理液全量に対し0.15重量%以上3重量%以下であることを特徴とする、上記前処理液に関する。

20

【0017】

また本発明は、前記有機アミンの重量平均分子量(Mw)が500以下であり、かつ、前記有機アミンが2級アミンおよび／または3級アミンであることを特徴とする、上記前処理液に関する。

【0018】

また本発明は、前記前処理液が、さらに有機溶剤を前処理液全量に対し0.1重量%以上50重量%以下含有し、かつ、沸点が200℃以上の有機溶剤の含有量が、前処理液中の有機溶剤全量に対し0.1重量%以上15重量%以下であることを特徴とする、上記前処理液に関する。

30

【0019】

また本発明は、前記前処理液が、さらにバインダー樹脂を含有し、前記前処理液に含まれる金属イオンの含有量に対する、前記バインダー樹脂の含有量の重量比が、0超過50未満であることを特徴とする、上記前処理液に関する。

【0020】

また本発明は、前記バインダー樹脂が、ノニオン性水溶性樹脂を含有することを特徴とする、上記前処理液に関する。

【0021】

また本発明は、前記バインダー樹脂の数平均分子量(Mn)が3,000以上90,000以下であることを特徴とする、上記前処理液に関する。

40

【0022】

また本発明は、上記前処理液と、顔料、水溶性有機溶剤、及び、水を含む水性インクジェットインキとからなるインキセットに関する。

【0023】

また本発明は、前記水性インクジェットインキに含まれる水溶性有機溶剤が、1気圧下で沸点が180℃以上280℃以下であるグリコールエーテル系溶剤及び／またはアルキルポリオール系溶剤を2種以上含有することを特徴とする上記インキセットに関する。

【0024】

また本発明は、前記水性インクジェットインキが、1気圧下における沸点が240℃以

50

上である水溶性有機溶剤を、前記水性インクジェットインキ全量に対し0重量%以上10重量%未満含有することを特徴とする、上記インキセットに関する。

【0025】

また本発明は、前記水性インクジェットインキが、さらにバインダー樹脂として水溶性樹脂を含有することを特徴とする、上記インキセットに関する。

【0026】

また本発明は、前記水性インクジェットインキが少なくともマゼンタインキを有し、前記マゼンタインキが、マゼンタ顔料としてC. I. ピグメントバイオレッド19を含有することを特徴とする、上記インキセットに関する。

【0027】

また本発明は、上記記載の前処理液、または、上記記載のインキセットを用いる水性インクジェットインキ印刷物の製造方法であって、30m/分以上の速度で搬送される記録媒体に前処理液を付与する工程と、前記前処理液を付与した部分に、前記水性インクジェットインキを1パス印刷方式により付与する工程とを含むことを特徴とする、水性インクジェットインキ印刷物の製造方法に関する。

【0028】

また本発明は、前記記録媒体が紙またはフィルム基材であることを特徴とする、上記水性インクジェットインキ印刷物の製造方法に関する。

【発明の効果】

【0029】

本発明により、使用する記録媒体によらず、かつ高速・高記録解像度のインクジェット印刷において、にじみ、色むらといった画像欠陥がなく、また波打ちやカールを起こさずに、十分な濃度をもった高画質画像を得ることができる前処理液、及び前記前処理液とインクジェットインキからなるインキセットの提供が可能となった。さらに、上記インキセットを使用して印刷物を製造するにあたり、上記課題の解決に有効な製造方法を提供できるようになった。

【発明を実施するための形態】

【0030】

以下に、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、以下に説明する実施形態は、本発明の一例を説明するものである。本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において実施される変形例も含まれる。

【0031】

本発明の前処理液は、無機金属塩及び／または有機金属塩と、有機アミンを、いずれも溶解状態で含む。また、前記前処理液と共に使用されるインクジェットインキとのpHが特定の関係を有することを特徴とする。従来技術で説明したように、インクジェット印刷において、前処理液とインクジェットインキとを併用することは従来から行われているが、本発明では、特有の材料と特性を有する前処理液を用いることに、その特徴がある。以下に、その効果について説明する。

【0032】

本発明の前処理液は、インクジェットインキを印刷する前に記録媒体上に付与されるものであり、前記記録媒体上にインキ凝集層を形成する。前処理液に含まれる無機金属塩及び／または有機金属塩は、水存在下にて電離するため、水性インクジェットインキが印刷される前処理液層には高濃度のカチオン成分が存在することとなる。このカチオン成分がインクジェットインキ中に溶解及び／または分散された状態で存在する顔料や樹脂などのアニオン電荷を帯びた固体成分に対し、アニオン-カチオン間相互作用や吸着平衡移動を引き起こすことにより、溶解及び／または分散機能を低下させる。また、本発明の前処理液が乾燥する前にインクジェットインキを印刷することもでき、その場合はインクジェットインキと前処理液との混合により、前記固体成分の溶解平衡や吸着平衡が変化することにより、上記固体成分の溶解及び／または分散機能を低下させることができる。

【0033】

本発明では、前処理液とインクジェットインキのpHの差を規定している。前処理液のpHとインクジェットインキのpHを近づけ、pH差を2以下にすることにより、原理は定かではないが、無機金属塩及び／または有機金属塩の凝集効果が最大限に発揮され、高速、高印字の印刷においても十分に凝集効果を発揮することが明らかとなった。前処理液のpHは、特に限定するものではないが、 $\text{pH} \geq 7$ であれば無機金属塩及び／または有機金属塩の凝集効果が高くなる上に、前記前処理液が搭載される印刷装置に使用される部材、特に金属部材に対する腐食などのダメージを抑制することができるため好ましい。また、インクジェットインキのpHも、特に限定するものではないが、弱塩基性とすることにより、インクジェットインキに使用することができる固体成分の選択の幅を広げるとともに、インクジェットヘッドへのダメージを抑えることができるため好ましい。

10

【0034】

本発明ではさらに、前処理液中に有機アミンを含有することを必須条件としている。高速印刷においては、前処理液の記録媒体上への均一塗布が課題であり、従来は有機溶剤や界面活性剤の添加により前処理液の表面張力を下げることで改善を試みてきたが、さらなる高速印刷への対応には不十分であった。本発明者らは、上記課題を好適に解決するためには、前処理液中に有機アミンを含有させることが効果的であることを突き止めた。さらに、有機アミンは添加量により前処理液のpHを任意にコントロールすることができることから、上記前処理液とインクジェットインキとのpHを調整するpH調整剤としても好適に用いることができ、さらに驚くべきことに、凝集剤である無機金属塩及び／または有機金属塩の凝集効果を最大限に発揮させることができることを突き止めた。

20

【0035】

以上のように、記録媒体によらず、かつ高速・高記録解像度のインクジェット印刷において高画質な画像を得るためには、本発明の前処理液が必須の要素となる。

【0036】

一方、従来技術で説明したように、インキ凝集層は水分の受容能力に劣ることから、一度にまたは短時間で大量のインクジェットインキが付与されると、インキ中の液体成分に由来する記録媒体の波打ちや、印刷物におけるにじみの悪化を招く。上記課題を解消すべく、本発明ではインクジェットインキの構成を好適なものとするこて、乾燥性や画質の改善・向上を図ることが特に好ましい。具体的には、インクジェットインキに含まれる水溶性有機溶剤の種類や量を調整し乾燥性を制御することで、インキ凝集層上における速やかな乾燥を促し、記録媒体の波打ちや印刷物のにじみの発生を抑制することができる。

30

【0037】

続いて以下に、本発明の前処理液の構成要素について詳細に説明する。

【0038】

<無機金属塩及び／または有機金属塩>

本発明の前処理液は、無機金属塩及び／または有機金属塩を、溶解状態で含有することを特徴とする。本発明において金属塩は、前記記録媒体上におけるインクジェットインキの溶解及び／または分散機能を低下させ、顔料凝集を引き起こすことにより、インク滴同士の混合によるにじみや色むらを改善させるものである。この効果を発現する材料として、カチオン性樹脂や有機酸などもあげられるが、これらの材料と比較して金属塩は低分子量でありカチオン成分の移動が容易であること、さらには液中で安定であることから、前処理液を塗布した記録媒体上にインクジェットインキが吐出された際に、高印字率であってもインクジェットインキ層の最上部にまで瞬時にカチオン成分が移動し、顔料凝集を引き起こすことで、高速印刷においてもにじみや色むらが発生せず、高画質な印刷物が得られる。

40

【0039】

なお本発明において「溶解状態」とは、無機金属塩及び／または有機金属塩と水が均一に混ざり合い、透明な溶液となっている状態を表す。また溶解状態であるかどうかは、例えば、25℃下に24時間静置した前処理液を肉眼で観察したとき、液が透明かどうかを確認することで判定できる。なお、上記の判定に用いる前処理液が、無機金属塩及び／ま

50

たは有機金属塩、及び水以外の材料を含有する場合、それらの材料を水に置き換えた液を作製し、評価を行う。

【0040】

金属塩は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また上記金属塩は、金属イオンと当該金属イオンに結合する陰イオンから構成される金属塩であれば特に限定されない。中でも、顔料と瞬時に相互作用し、にじみを抑制し、色むらのない鮮明な画像を得ることができる点から、多価金属塩を含有することが好ましい。無機金属塩の具体例としては、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム、臭化カルシウム、臭化マグネシウム、硝酸ナトリウム、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらの無機金属塩の中でも、一般に水への溶解度の高い塩化物がより好ましい。

さらに、これらの無機金属塩の中でも、水への溶解度及び、前記インクジェットインキ中の成分との相互作用が効率よく、素早く起こる点から、塩化カルシウムが特に好ましい。

また有機金属塩の具体例として、例えば、パントテン酸、プロピオン酸、アスコルビン酸、酢酸、乳酸などの有機酸の、カルシウム塩、マグネシウム塩、ニッケル塩、亜鉛塩などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらの有機酸金属塩の中でも、水への溶解度、及び、前記インクジェットインキ中の成分との相互作用の点から、乳酸及び／または酢酸のカルシウム塩がより好ましい。

【0041】

本発明の前処理液における、上記金属塩の配合量は、前処理液全量に対し金属イオンとして1～15重量%であることが好ましく、1.5～10重量%であることが特に好ましい。金属イオンの配合量を上記範囲内に収めることで、前処理液の粘度を好適な範囲内に収めることができ、また記録媒体の風合いを損ねることなく、インクジェットインキとの相互作用を十分に発現することができる。なお、前処理液全量に対する金属イオンの含有量は、下記式(1)によって求められる。

【0042】

式(1)：

$$(\text{金属イオンの配合量}) (\text{重量}\%) = WC \times MM \div MC$$

【0043】

式(1)中、WCは、無機金属塩及び／または有機金属塩の、前処理液全量に対する配合量を表し、MMは、無機金属塩及び／または有機金属塩を構成する金属イオンのイオン量を表し、MCは、無機金属塩及び／または有機金属塩の分子量を表す。

【0044】

<有機アミン>

本発明の前処理液は、有機アミンを、溶解状態で含有することを特徴とする。本発明において有機アミンは、上記の通り、高速印刷での前処理液の記録媒体上への均一塗布を可能とする。その結果、凝集剤である無機金属塩及び／または有機金属塩の凝集効果を印刷物面内で均一に発現させることができ、高画質な印刷物を短時間で製造することができる。同時に、凝集剤である無機金属塩及び／または有機金属塩の凝集効果を損なうことのないpH調整剤として、上記の通りインクジェットインキとのpH差を2以下に調整することで、凝集効果を最大限に発現させ、高画質な印刷物の製造を可能とすることができる。

【0045】

本発明において有機アミンは、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。上記有機アミンとしては特に制限はないが、2級アミン及び／または3級アミンであることが、高速印刷時の前処理液の塗工むら改善に加え、安全性や臭気、pH調整能が好適である点から好ましい。好適な有機アミンの例としては、ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、など

のアルカノールアミンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0046】

本発明の前処理液における、有機アミンの配合量は、前処理液全量に対し0.15～3重量%であることが好ましく、0.2～2重量%であることが特に好ましい。有機アミンの配合量を上記範囲に収めることで、高速印刷時の前処理液の塗工むらをなくしインクジェットインキの色むらをなくすることができる上に、過剰添加による金属塩の凝集効果阻害や記録媒体の風合い変化を抑制することができる。

【0047】

本発明の前処理液における、上記有機アミンの沸点は、前処理液塗工の間に装置上での乾燥、固着を防止する観点から、100℃以上であることが好ましく、高速印刷時の乾燥性悪化を防止する観点から、400℃以下であることが好ましい。

【0048】

本発明の前処理液における、上記有機アミンの分子量は、重量平均分子量(Mw)で500以下であることが好ましい。上記分子量の有機アミンを使用することで、高速印刷時の前処理液の塗工むら改善に加え、前処理液の粘度を好適な範囲内に収めることができる。なお有機アミンが単一物質の場合は、上記重量平均分子量を、前記単一物質の分子量に読み替えるものとする。

【0049】

<界面活性剤>

本発明の前処理液は、表面張力を調整し、記録媒体上への濡れ性を向上させるため界面活性剤を使用することが好ましい。界面活性剤としては、アセチレン系、シロキサン系、アクリル系、フッ素系など用途に合わせて様々なものが知られているが、記録媒体上への濡れ性、後に付与されるインクジェットインキの濡れ広がり性、及び前処理液の印刷安定性とを両立させるためには、シロキサン系及び／またはアセチレン系の界面活性剤を使用することが好ましく、前処理液を塗工する際のむらを防ぐことができる点から、アセチレン系の界面活性剤を使用することが最も好ましい。

【0050】

本発明で使用される界面活性剤は、公知の方法により合成することも、市販品を使用することもできる。界面活性剤を市販品から選択する場合、例えばシロキサン系界面活性剤としてBY16-201、FZ-77、FZ-2104、FZ-2110、FZ-2162、F-2123、L-7001、L-7002、SF8427、SF8428、SH3749、SH8400、8032ADDITIVE、SH3773M(東レ・ダウコーニング社製)、Tegoglide410、Tegoglide432、Tegoglide435、Tegoglide440、Tegoglide450、Tegotwin4000、Tegotwin4100、Tegowet250、Tegowet260、Tegowet270、Tegowet280(エボニックデグサ社製)、SAG-002、SAG-503A(日信化学工業社製)、BYK-331、BYK-333、BYK-345、BYK-346、BYK-347、BYK-348、BYK-349、BYKUV3500、BYK-UV3510(ビッケミー社製)、KF-351A、KF-352A、KF-353、KF-354L、KF355A、KF-615A、KF-640、KF-642、KF-643(信越化学工業社製)などを、またアセチレン系界面活性剤としてサーフィノール61、104E、104H、104A、104BC、104DPM、104PA、104PG-50、420、440、465、485、SE、SE-F、ダイノール604、607(エアプロダクツ社製)、オルフィンE1004、E1010、E1020、PD-001、PD-002W、PD-004、PD-005、EXP-4001、EXP-4200、EXP-4123、EXP-4300(日信化学工業社製)などを挙げることができる。

上記の界面活性剤は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0051】

本発明の前処理液に含まれる界面活性剤の添加量は、前処理液全量に対して0.01重

10

20

30

40

50

量%以上5.0重量%以下が好ましく、0.05重量%以上3.0重量%以下が特に好ましい。ただし界面活性剤の配合量は、後述するインクジェットインキの表面張力を考慮したうえで決定する必要がある。

【0052】

本発明では、印刷物のにじみを防ぐ観点から、前処理液の表面張力はインクジェットインキの表面張力以上とすることが好ましい。ここで前処理液の表面張力がインクジェットインキの表面張力よりも小さい場合、前処理液を記録媒体に付与した際に界面活性剤が塗膜表面に大量に配向することで表面エネルギーが低下し、結果として後から印刷されるインクジェットインキの濡れ広がりが不十分となり、にじみが発生してしまう可能性があるため好ましくない。

10

【0053】

また、本発明の前処理液を、様々な記録媒体に対する高速印刷に対応させるべく、前記前処理液に含まれる界面活性剤として、材料の親水・疎水性を表すパラメータであるHLB (Hydrophilic-Lipophile Balance) 値が1~8のものをを用いることが好ましい。HLB値が8以下の界面活性剤は、前処理液表面への配向速度に優れることから、記録媒体に塗布された直後に、前記界面活性剤が、記録媒体と前処理液との界面に移動し、前記前処理液の濡れ性を向上させる。またHLB値を1~8に収めることで、後から付与されるインクジェットインキの濡れ性を確保し、もって画質を更に向上させることができる。なおHLB値が1.5~6.5である界面活性剤を用いることがより好ましく、2~5であるものをを用いることが特に好ましい。

20

【0054】

なお界面活性剤のHLB値は、前記界面活性剤の構造が明確にわかる場合は、グリフィン法を用いてHLB値を算出することも可能であるが、構造不明の化合物が含まれる場合は、例えば「界面活性剤便覧」(西一郎ら編、産業図書株式会社、1960年)のp. 324に記載されている以下方法によって、界面活性剤のHLB値を実験的に求めることができる。具体的には、界面活性剤0.5gをエタノール5mLに溶解させたのち、前記溶解液を25℃下で攪拌しながら、2重量%フェノール水溶液で滴定し、液が混濁したところを終点とする。終点までに要した前記フェノール水溶液の量をA(mL)としたとき、下記式(2)によってHLB値が算出できる。

【0055】

式(2)：

30

$$HLB \text{ 値} = 0.89 \times A + 1.11$$

【0056】

<有機溶剤>

本発明の前処理液には、さらに有機溶剤を含むことができる。有機溶剤を併用することで、前処理液の保湿・乾燥性や濡れ性をより好適なものに調整することができる。なお有機溶剤には、上記の有機アミンは含まれない。

【0057】

本発明の前処理液に使用できる有機溶剤として特に制限はないが、水や無機金属塩及び／または有機金属塩との親和性や、無機金属塩及び／または有機金属塩の溶解性の観点から、少なくとも分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含むアルコール類を使用することが好ましい。

40

【0058】

本発明の前処理液に好適に用いられる水溶性有機溶剤を例示すると、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノールなどの1価アルコール類、

1, 2-エタンジオール、1, 2-プロパンジオール(プロピレングリコール)、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブ

50

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

グリセリンなどの3価アルコール類を挙げることができる。

上記例示化合物のうち、本発明では特にエタノール、1-プロパノール、2-プロパノ
ール、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノールなど
の1価アルコール類を使用することが好ましい。

また上記の分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含むアルコール類は、単独で用いて
もよいし2種以上を併用してもよい。

【0059】

本発明の前処理液に含まれる、分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含むアルコール
類の配合量としては、前処理液全量に対し0.1~20重量%以下であることが好ましく
、0.5~10重量%であることがより好ましく、1~5重量%であることが特に好まし
い。

水溶性有機溶剤の配合量を上記範囲内に収めることで、保湿性、乾燥性と濡れ性とが両
立した前処理液を得ることができるとともに、前処理液の印刷方法によらず長期にわたり
安定した印刷が可能となる。

【0060】

本発明の前処理液では他にも、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリ
コールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリ
コールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレング
リコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノペンチルエーテル、ジエチレン
グリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエ
チレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、
トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエー
テル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブ
チルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエ
チルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノ
ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール
モノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレング
リコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテルなどのグリ
コールモノアルキルエーテル類、

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

2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、ε-カプロラクタム
、3-メチル-2-オキサゾリジノン、3-エチル-2-オキサゾリジノン、N, N-ジ
メチル-β-メトキシプロピオンアミド、N, N-ジメチル-β-エトキシプロピオンア
ミド、N, N-ジメチル-β-ブトキシプロピオンアミド、N, N-ジメチル-β-ペン
トキシプロピオンアミド、N, N-ジメチル-β-ヘキソキシプロピオンアミド、N, N

10

20

30

40

50

ージメチルーβ-ヘプトキシプロピオンアミド、N、N-ジメチルーβ-2-エチルヘキソキシプロピオンアミド、N、N-ジメチルーβ-オクトキシプロピオンアミド、N、N-ジエチルーβ-ブトキシプロピオンアミド、N、N-ジエチルーβ-ペントキシプロピオンアミド、N、N-ジエチルーβ-ヘキソキシプロピオンアミド、N、N-ジエチルーβ-ヘプトキシプロピオンアミド、N、N-ジエチルーβ-オクトキシプロピオンアミドなどの含窒素系溶剤、

γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトンなどの複素環化合物などを使用することができる。

上記の有機溶剤は、単独で用いてもよいし2種以上を併用してもよい。

【0061】

本発明の前処理液に含まれる水溶性有機溶剤の配合量の総量としては、前処理液全量に対し0.1~50重量%以下であることが好ましく、0.15~30重量%であることがより好ましく、0.2~20重量%であることが特に好ましい。水溶性有機溶剤の配合量を上記範囲内に収めることで、前処理液の保湿性、乾燥性、及び濡れ性を両立させることが可能となる。

【0062】

また、本発明の前処理液に含まれる水溶性有機溶剤は、沸点が200℃以上の有機溶剤を含まないか、前記沸点が200℃以上の有機溶剤の含有量が、前処理液中の有機溶剤全量に対し20重量%以下であることが好ましい。200℃以上の有機溶剤を含まないか、含むとしてもその配合量を上記範囲内に収めることで、前処理液の高速印刷時の乾燥性を十分なものにすることが可能となる。また沸点が200℃以上の有機溶剤を含む場合は、その含有量が、前処理液中の有機溶剤全量に対し0.1~15重量%であることがより好ましい。なお上記に例示した有機溶剤のうち、沸点が200℃以上のものとしては、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2-ヘブタンジオール、2,2-ジメチルー1,3-プロパンジオール、2-メチルー1,3-プロパンジオール、2-エチルー2-メチルー1,3-プロパンジオール、3-メチルー1,3-ブタンジオール、3-メチルー1,5-ペンタンジオール、2-メチルー2-プロピルー1,3-プロパンジオール、2-エチルー1,3-ヘキサジオール、1,2-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリ

グリセリンなどの3価アルコール類、

ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノペンチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールモノアルキルエーテル類、

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

及び上記に例示した含窒素系溶剤や複素環化合物のいずれかを挙げることができる。

【0063】

また、本発明の前処理液を、様々な記録媒体に対する高速印刷性確保や画質向上に対応させるべく、前記前処理液に含まれる水溶性有機溶剤は、表面張力の低い有機溶剤を含む

10

20

30

40

50

ことが好ましい。上記の通り本発明では、高速印刷に対応させるために有機アミンを使用しているが、更にどのような基材に対しても高速印刷性や画質を確保するためには、前記有機アミンとともに、表面張力の小さい有機溶剤を用いることが効果的であることを見出した。その理由は定かではないが、表面張力の小さい有機溶剤は、有機アミンの有する均一塗布性を補助する機能を有していると考えられる。なお、基材上の前処理液の濡れ性や、後から付与されるインクジェットインキの画質向上が図れることから、表面張力の小さい有機溶剤と、上記のHLB値が1～8である界面活性剤とを併用することが特に好ましい。

【0064】

本実施形態における表面張力の小さい有機溶剤は、25℃における表面張力が20～32 mN/mであることが好ましく、20～30 mN/mであることがより好ましく、20～28 mN/mであることが特に好ましい。前記表面張力を有する有機溶剤を用いることで、前処理液の表面張力を好適な範囲に収めることができる。

【0065】

また、前記表面張力の小さい有機溶剤の配合量は、前処理液中の水溶性有機溶剤全量に対して35～100重量%含まれることが好ましく、40～100重量%含まれることがより好ましく、50～100重量%含まれることが特に好ましい。表面張力の小さい有機溶剤の配合量を前記範囲内に収めることで、前記表面張力の小さい有機溶剤による表面張力低下効果を好適に発現させることができる。

【0066】

上記に例示した水溶性有機溶剤のうち、25℃における表面張力が20～32 mN/mである有機溶剤としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノールなどの1価アルコール類、

1, 2-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサンジオール、1, 2-ヘプタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2-メチルペンタン-2, 4-ジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、1, 2-オクタンジオール、などの2価アルコール（グリコール）類、

エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノペンチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールモノアルキルエーテル類、

ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラエチレングリコールブチルメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテルなどのグリコールジアルキルエーテル類などが挙げられる。

これらの化合物の中でも、上記理由により、少なくとも分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含むアルコール類を選択することが特に好ましく、少なくとも1価アルコール類

10

20

30

40

50

を含むことが最も好ましい。

なお上記の有機溶剤は、単独で用いてもよいし2種以上を併用してもよい。

【0067】

＜バインダー樹脂＞

本発明の前処理液には、さらにバインダー樹脂を含むことができる。バインダー樹脂とは、インクジェットインキと反応液の反応に関与しない水溶性高分子であり、バインダー樹脂を併用することで、印刷物の耐水性を向上させることができるため、前記印刷物を様々な用途に使用することができる。なお一般的には、バインダー樹脂として水溶性樹脂と樹脂微粒子が知られており、本発明ではどちらを用いても差し支えないが、インクジェットインキと瞬時に混和し、高速印刷において前処理液の凝集能力をより効果的に発現させる点から、水溶性樹脂を選択したほうが好ましい。

10

【0068】

前記バインダー樹脂の含有量は、金属イオンの量に対して規定され、前記前処理液に含まれる金属イオンの含有量に対する、前記バインダー樹脂の含有量の重量比が、0超過50未満であることが好ましく、さらには0超過30未満であることが特に好ましい。上記範囲の場合、バインダー樹脂非含有に比べ、耐水性が向上し、さらに波打ち・カールが発生しないため、高画質・高品質な印刷物が得られる。

【0069】

本発明では、バインダー樹脂として任意のものを使用することができるが、上記の通り、水溶性樹脂を選択することが好ましく、中でも、ノニオン性水溶性樹脂を用いると、耐水性、波打ち・カール抑制に効果的であることから好ましい。また、反応液の基本性能が維持できる範囲で、これらのノニオン性高分子に、アニオンユニットカチオンユニットを加えた樹脂を用いても構わないが、前記ユニットを実質的に含まない樹脂を用いることがより好ましい。なお「アニオンユニット若しくはカチオンユニットを実質的に含まない樹脂」とは、酸価が0～10mg KOH/g、かつ、アミン価が0～10mg KOH/gである樹脂を意味する。また前記酸価やアミン価は、例えば後述の電位差自動滴定装置により測定できる。

20

【0070】

本発明において使用できるバインダー樹脂の具体例としては、ポリエチレンイミン、ポリアミド、各種の第4級アンモニウム塩基含有水溶性樹脂、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、デンプン、メチルセルロース、ヒドロキシセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの水溶性セルロース、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアセタール及びポリビニルアルコール及びこれらの変性物が挙げられるが、これらに限定されないのはいうまでもない。

30

これらのうち、後から印刷されるインクジェットインキ中の液体成分を吸収し、特に高速印刷において乾燥性を良化させることができる点から、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセタール、ポリアルキレンオキサイド、セルロース誘導体の少なくとも1種を選択することが好ましい。

とりわけポリビニルアルコールは、透明性、皮膜強度、顔料に対するバインダー力などの、インクジェットインキ用前処理剤に必要な物性を有しており、かつ入手が容易であること、変性物も含め種類が豊富であることなどの点から特に好ましい。

40

さらには、経時でのpH低下が抑制されることから、けん化度が95%以上であるポリビニルアルコールを用いることが最も好ましい。

すなわち、前記バインダー樹脂としてけん化度が95%以上であるポリビニルアルコールを用いることで、耐水性、波打ち・カール抑制に加え、光沢、透明性に優れたインクジェット受理層が得られ、かつ、経時でのpH安定性に優れた前処理液を得ることができる。

【0071】

本発明の前処理液がバインダー樹脂を含有する場合、その数平均分子量(Mn)は、3

50

、000～90、000であることが好ましく、4、000～86、000であることが特に好ましい。上記範囲バインダー樹脂では、一般的に求められる耐水性を十分に発現しつつ、受容層の膨潤に起因する記録媒体の波打ち・カールが起こらない上に、金属塩のカチオン成分の移動が十分行えることから凝集効果を阻害することがない。さらには上記数平均分子量範囲のバインダー樹脂を使用することにより、前処理液の粘度を好適な範囲内に収めることができる。

【0072】

なお、本発明における数平均分子量、及び後述する重量平均分子量は常法によって測定することができる。一例を挙げると、TSK gel カラム（東ソー社製）を用い、RI 検出器を装備したGPC（東ソー社製、HLC-8120GPC）で、展開溶媒にTHFを用いて測定したポリスチレン換算の重量平均分子量として測定することができる。

10

【0073】

<水>

本発明の前処理液に含まれる水の含有量としては、前処理液全量に対し10～90重量%の範囲であることが好ましい。

【0074】

<その他の材料>

上記の通り、本発明の前処理液はインクジェットインキとのpH差が0以上2以下の範囲であるが、pHを前記範囲内に収めるため、前処理液に、有機アミン以外のpH調整剤を添加することができる。本発明では、pH調整能を有する材料を任意に選択することができ、塩基性化させる場合は、アンモニア水；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などを使用することができる。また酸性化させる場合は塩酸、硫酸、酢酸、クエン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、コハク酸、酒石酸、リンゴ酸、リン酸、ホウ酸、フマル酸、マロン酸、アスコルビン酸、グルタミン酸などを使用することができる。

20

【0075】

有機アミン以外のpH調整剤の配合量としては、前処理液全量に対し0.01～5重量%であることが好ましく、0.05～3重量%であることがより好ましい。ただし、pH調整剤を過剰に配合してしまうと、前処理液中の金属塩の機能を阻害してしまう可能性があることから、前処理液はインクジェットインキとのpH差が0以上2以下になるように、配合量を調整する必要がある。

30

【0076】

<その他の成分>

また本発明の前処理液は、所望の物性値とするために、必要に応じて消泡剤、防腐剤などの添加剤を適宜に添加することができる。これらの添加剤を使用する場合、その配合量は前処理液全量に対して0.01重量%以上10重量%以下とすることが好ましい。

【0077】

<前処理液の製造方法>

上記の成分からなる本発明の前処理液は、例えば、金属塩、有機アミン、水、及び、必要に応じて界面活性剤、水溶性有機溶剤、有機アミン以外のpH調整剤や、上記で挙げたような適宜に選択される添加剤成分を加え、攪拌・混合したのち、必要に応じて濾過することで製造される。ただし本発明の前処理液の製造方法は上記に限定されるものではない。

40

【0078】

なお攪拌・混合の際は、必要に応じて前記混合物を40～100℃の範囲で加熱してもよい。ただしバインダー樹脂として樹脂微粒子を使用する場合は、前記樹脂微粒子のMFT以下の温度で加熱することが好ましい。

【0079】

また濾過を実施する際、フィルター開孔径は、粗大粒子やダストが除去できるものであ

50

れば特に制限されないが、好ましくは $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ である。また濾過を行う際は、フィルターは単独種を用いても、複数種を併用してもよい。

【0080】

<前処理液の特性>

本発明の前処理液のpHは上記にも記載したとおり、特に限定するものではないが、 $\text{pH} \geq 7$ であれば無機金属塩及び／または有機金属塩の凝集効果が高くなる上に、前記前処理液が搭載される印刷装置に使用される部材、特に金属部材に対する腐食などのダメージを抑制することができるため好ましい。特に好ましいpH範囲は $7 \sim 10$ である。

【0081】

なお、上記pHは公知の方法、例えば堀場製作所社製卓上型pHメータF-72にて、スタンダードToUpH電極またはスリーブToUpH電極を使用して測定することができる。

【0082】

本発明の前処理液は、 25°C における粘度を $2 \sim 100 \text{mPa} \cdot \text{s}$ に調整することが好ましい。上記粘度範囲を満たす前処理液であれば、後述の様々な印刷方法に対応させることができる。また、前処理液の印刷方法によらず優れた機能を発現させることができる観点から、前記前処理液の 25°C における粘度は $3 \sim 80 \text{mPa} \cdot \text{s}$ であることがより好ましく、 $4 \sim 60 \text{mPa} \cdot \text{s}$ であることがさらに好ましく、 $5 \sim 30 \text{mPa} \cdot \text{s}$ であることが最も好ましい。

【0083】

本発明における前処理液の粘度は、E型粘度計（東機産業社製TVE25L型粘度計）を用いて測定することができる。またE型粘度計の測定範囲を超える粘度を有する前処理液の場合は、例えばB型粘度計（東機産業社製TVB10形粘度計）を用いて測定することができる。

【0084】

本発明の前処理液の 25°C における表面張力は、 $20 \sim 75 \text{mN}/\text{m}$ であることが好ましく、 $21 \sim 65 \text{mN}/\text{m}$ であることがより好ましく、 $22 \sim 55 \text{mN}/\text{m}$ であることが特に好ましく、 $23 \sim 45 \text{mN}/\text{m}$ であることが最も好ましい。また上記の通り、前処理液の表面張力はインクジェットインキの表面張力以上であることが好ましい。

【0085】

本発明における前処理液の表面張力は、例えば表面張力計（協和界面科学社製CBVPZ）を用い、 25°C 環境下で白金プレート法によって測定することができる。

【0086】

続いて以下に、本発明のインクジェットインキの構成要素について説明する。

【0087】

<顔料>

本発明のインクジェットインキは、耐水性、耐光性、耐候性、耐ガス性などを有する観点に加え、高速印刷において本発明の前処理液を使用した際に染料と比較して凝集速度が速いという観点から、色材として顔料を含む。本発明では、公知の有機顔料、無機顔料のいずれも使用することができる。これらの顔料は、インクジェットインキ全量に対して 0.1 重量%以上 20 重量%以下の範囲で含まれることが好ましく、 0.5 重量%以上 15 重量%以下の範囲で含まれることがより好ましく、 1 重量%以上 10 重量%以下の範囲で含まれることが特に好ましい。顔料の含有率を 0.1 重量%以上にする事で、 1 パス印刷であっても十分な発色性を得ることができる。また顔料の含有率を 20 重量%以下とすることで、インクジェットインキの粘度をインクジェット印刷に適した範囲に収めることができ、結果として長期の印字安定性を確保することができる。

【0088】

本発明で 사용할 ことができるシアン有機顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブルー1、2、3、15:3、15:4、15:6、16、22、60、64、66など

が挙げられる。中でも発色性や耐光性に優れる点から C. I. ピグメントブルー 15 : 3 及び／または 15 : 4 から選択される 1 種以上が好ましい。

【0089】

本発明で使用することができるマゼンタ有機顔料としては、例えば、C. I. ピグメントレッド 5、7、12、22、23、31、48 (Ca)、48 (Mn)、49、52、53、57 (Ca)、57 : 1、112、122、146、147、150、185、238、242、254、255、266、269、C. I. ピグメントバイオレッド 19、23、29、30、37、40、43、50 などが挙げられる。中でも発色性や耐光性に優れる点から C. I. ピグメントレッド 122、150、185、266、269 及び／または C. I. ピグメントバイオレッド 19 からなる群から選択される 1 種以上が好ましい。中でも C. I. ピグメントバイオレッド 19 は、ジャパンカラー 2007 及び欧州の色標準である FOGRA 39 に近い色再現を示す上に、本発明の前処理液と併用した際に特に高い発色性を示すことから特に好ましい。

10

【0090】

本発明で使用することができるイエロー有機顔料としては、例えば、C. I. ピグメントイエロー 10、11、12、13、14、17、20、24、74、83、86、93、94、95、109、110、117、120、125、128、137、138、139、147、148、150、151、154、155、166、168、180、185、213 などが挙げられる。中でも発色性に優れる点から C. I. ピグメントイエロー 13、14、74、120、180、185、213 からなる群から選択される 1 種以上が好ましい。

20

【0091】

本発明で使用することができるブラック有機顔料としては、例えば、アニリンブラック、ルモゲンブラック、アゾメチンアゾブラックなどが挙げられる。また、上記のシアン顔料、マゼンタ顔料、イエロー顔料や、下記のオレンジ顔料、グリーン顔料、ブラウン顔料などの有彩色顔料を複数使用し、ブラック顔料とすることもできる。

【0092】

本発明のインクジェットインキにはオレンジ顔料、グリーン顔料、ブラウン顔料などの特色を使用することもできる。具体的には、C. I. ピグメントオレンジ 16、36、43、51、55、59、61、64、71、C. I. ピグメントグリーン 7、36、43、58、ピグメントブラウン 23、25、26 などを挙げることができる。

30

【0093】

本発明で使用される無機顔料としては特に限定されないが、例えば黒色顔料としてカーボンブラックや酸化鉄、白色顔料として酸化チタンを挙げることができる。

【0094】

本発明で使用することができるカーボンブラック顔料としては、ファーネス法、チャネル法で製造されたカーボンブラックが挙げられる。中でも、これらのカーボンブラックであって、一次粒子径が 11 ~ 50 nm、BET 法による比表面積が 50 ~ 400 m²/g、揮発分が 0.5 ~ 10 重量%、pH が 2 ~ 10 などの特性を有するものが好適である。このような特性を有する市販品として、例えば No. 25、30、33、40、44、45、52、850、900、950、960、970、980、1000、2200B、2300、2350、2600 ; MA7、MA8、MA77、MA100、MA230 (三菱化学株式会社製)、RAVEN 760UP、780UP、860UP、900P、1000P、1060UP、1080UP、1255 (コロンビアンカーボン社製)、REGAL 330R、400R、660R、MOGUL L (キャボット社製)、Nipex 160IQ、170IQ、35、75 ; Printex 30、35、40、45、55、75、80、85、90、95、300 ; Special Black 350、550 ; Nerox 305、500、505、600、605 (オリオンエンジニアードカーボنز社製) などがあり、いずれも好ましく使用することができる。

40

【0095】

50

また、白色無機顔料として好適に用いられる酸化チタンとしては、アナターゼ型、ルチル型のいずれも使用することができるが、印刷物の隠蔽性を上げるためにもルチル型を用いるのが好ましい。また、塩素法、硫酸法などいずれの方法で製造したものでも良いが、塩素法にて製造された酸化チタンを使用した方が、白色度が高いことから好ましい。

【0096】

本発明で使用することができる酸化チタンの顔料表面は、無機化合物及び／または有機化合物により処理したものを使用することが好ましい。無機化合物の例として、シリコン、アルミニウム、ジルコニウム、スズ、アンチモン、チタンの化合物、及びこれらの水和酸化物を挙げることができる。また有機化合物の例として、多価アルコール、アルカノールアミンまたはその誘導体、高級脂肪酸またはその金属塩、有機金属化合物などを挙げることができるが、中でも多価アルコール、またはその誘導体は酸化チタン表面を高度に疎水化し、分散安定性を向上させることが可能であり、好ましく用いられる。

10

【0097】

なお本発明では、印刷物の色相や発色性を好適な範囲に収めるため、上記の顔料を複数混合して用いることができる。例えば、カーボンブラック顔料を使用したブラックインキに対し、低印字率における色味を改善するため、シアン有機顔料、マゼンタ有機顔料、オレンジ有機顔料、ブラウン有機顔料から選択される1種以上の顔料を少量添加することができる。

【0098】

<顔料分散樹脂>

20

上記顔料をインクジェットインキ中で安定的に分散保持する方法として、顔料分散樹脂を顔料表面に吸着させ分散する方法、水溶性及び／または水分散性の界面活性剤を顔料表面に吸着させ分散する方法、顔料表面に親水性官能基を化学的・物理的に導入し分散剤や界面活性剤なしでインキ中に分散する方法、自己分散性がある樹脂で顔料を被覆しマイクロカプセル化する方法などを挙げることができる。

【0099】

本発明で用いられるインクジェットインキは、上記のうち顔料分散樹脂を用いる方法を選択することが好ましい。これは顔料分散樹脂のモノマー組成や分子量を選定・検討することにより、顔料に対する樹脂吸着能や顔料分散樹脂の電荷を容易に調整でき、結果として微細な顔料に対する分散安定性の付与や、前処理液による顔料の分散機能低下能力の制御が可能となるためである。

30

【0100】

本発明で用いられる顔料分散樹脂の種類は特に限定されず、例えば、アクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂、マレイン酸樹脂、スチレンマレイン酸樹脂、ウレタン樹脂、エステル樹脂などを使用することができる。本発明では、材料選択性の大きさや合成の容易さの点で、アクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂を使用することが特に好ましい。なお本発明で用いられる顔料分散樹脂は、公知の方法により合成することも、市販品を使用することもできる。

【0101】

本発明では、顔料分散樹脂に炭素数10～36のアルキル基を導入することが好ましい。これは、アルキル基の炭素数を10～36とすることにより、顔料分散体の低粘度化と更なる分散安定化、粘度安定化を実現できるためである。なおアルキル基の炭素数として、好ましくは炭素数12～30であり、さらに好ましくは炭素数18～24である。またアルキル基は炭素数10～36の範囲であれば、直鎖であっても分岐していてもいずれも使用することができるが、直鎖状のものが好ましい。直鎖のアルキル基としてはラウリル基(C12)、ミリスチル基(C14)、セチル基(C16)、ステアリル基(C18)、アラキル基(C20)、ベヘニル基(C22)、リグノセリル基(C24)、セロトイル基(C26)、モンタニル基(C28)、メリッシル基(C30)、ドトリアコンタノイル基(C32)、テトラトリアコンタノイル基(C34)、ヘキサトリアコンタノイル基(C36)などが挙げられる。

40

50

【0102】

本発明で用いられる顔料分散樹脂に含まれる炭素数10～36のアルキル鎖を含有する単量体の共重合体中に含まれる含有量は、顔料分散体の低粘度化と印刷物の耐擦性や光沢性とを両立させる観点から5重量%～60重量%であることが好ましく、10重量%～55重量%であることがより好ましく、20重量%～50重量%であることが特に好ましい。

【0103】

また本発明では、顔料に対する吸着能を向上するとともに、前処理液と混合した際に速やかに顔料の分散機能を低下させることができることから、顔料分散樹脂に芳香族基を導入することが特に好ましい。これは、前処理液とインクジェットインキを混合した際、前処理液に含まれる金属塩中のカチオン成分と芳香族基を有する顔料分散樹脂との間にカチオン- π 相互作用と言われる強固な分子間力が働き、両者が優先的に吸着するためである。芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、アニシル基などが挙げられる。中でもフェニル基、トリル基が分散安定性を十分に確保できる面から好ましい。

【0104】

顔料の分散安定性と前処理液との吸着性能との両立の観点から、芳香環を含有する単量体の含有率は、顔料分散樹脂全量に対し5～65重量%であることが好ましく、10～50重量%であることがより好ましい。

【0105】

本発明では顔料分散樹脂が酸基を有し、その酸価が50～400mg KOH/gであることが好ましい。酸価を上記の範囲内に収めることで、顔料分散樹脂の水に対する溶解性を確保するとともに、顔料分散体の粘度を抑えることができるため好ましい。逆に、顔料分散樹脂の酸価が400mg KOH/gよりも大きい場合、顔料分散樹脂間での相互作用が強まることで粘度が高くなったり、前処理液の効果が不十分になってしまうため好ましくない。なお顔料分散樹脂の酸価として好ましくは100～350mg KOH/gであり、さらに好ましくは150～300mg KOH/gである。

【0106】

酸価は公知の装置、例えば京都電子工業株式会社製「電位差自動滴定装置AT-610」を用いて電位差滴定法により測定することができる。

【0107】

なお本発明では、インキへの溶解度を上げるため、上記酸基を塩基で中和してあることが好ましい。しかしながら過剰に塩基を投入してしまうと、前処理液中に含まれるカチオン成分が中和されてしまい、十分な効果を発揮することができないため、その添加量には注意を払う必要がある。塩基の添加量が過剰かどうかは、例えば顔料分散樹脂の10重量%水溶液を作製し、前記水溶液のpHを測定することにより確認することができる。本発明では、前処理液の機能を十分に発現させるために、前記水溶液のpHが7～11であることが好ましく、7.5～10.5であることがより好ましい。

【0108】

本発明で用いられる、顔料分散樹脂を中和するための塩基としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミンなどのアルカノールアミン；アンモニア水；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などを挙げることができる。

【0109】

顔料分散樹脂の分子量に関して、重量平均分子量が1,000以上100,000以下の範囲内であることが好ましく、5,000以上50,000以下の範囲であることがより好ましい。分子量が前記範囲であることにより、顔料が水中で安定的に分散し、また水性インキ組成物に適用した際の粘度調整などが行いやすい。重量平均分子量が1,000以下であると、インキ組成物中に添加されている溶剤に対し分散樹脂が溶解しやすいため

に、顔料に吸着した樹脂が脱離するため、分散安定性が著しく悪化してしまう。重量平均分子量が100,000以上であると、分散時粘度が高くなると共に、インクジェットヘッドからの吐出安定性が著しく悪化するため、印刷安定性が低下してしまう。

【0110】

本発明の顔料分散樹脂の含有量は、顔料に対し1～50重量%であることが好ましい。顔料分散樹脂の含有量を、顔料に対し1～50重量%とすることで、顔料分散体の粘度を抑え、前記顔料分散体やインクジェットインキの粘度安定性・分散安定性が良化するとともに、前処理液と混合した際に速やかな分散機能の低下を引き起こすことができるため好ましい。顔料と顔料分散樹脂の比率としてより好ましくは2～45重量%、さらに好ましくは4～40重量%であり、最も好ましくは5～35重量%である。

10

【0111】

<水溶性有機溶剤>

本発明のインクジェットインキに使用される水溶性有機溶剤は、公知のものを任意に用いることができるが、1気圧下で沸点が180℃以上280℃以下であるグリコールエーテル系溶剤及び／またはアルキルポリオール系溶剤を2種以上含有することが好ましい。なお1気圧下における沸点は、183℃以上270℃以下の範囲内であることが好ましく、185℃以上250℃以下の範囲内であることがより好ましい。上記の沸点範囲を満たす水溶性有機溶剤を用いることにより、インクジェットインキの濡れ性と乾燥性を好適な範囲に制御することができ、吐出安定性が良好になる上に、前処理液と組み合わせた際、にじみなどの画質欠陥を防止することができる。

20

【0112】

なお、本発明における1気圧下での沸点は、DSC（示差走査熱量分析）などの熱分析装置を用いることにより測定することができる。

【0113】

本発明で好適に用いられる、1気圧下の沸点が180℃以上280℃以下であるグリコールエーテル系溶剤を例示すると、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテルなどのグリコールモノアルキルエーテル類；

30

ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールメチルエチルエーテルなどのグリコールジアルキルエーテル類となる。

40

【0114】

本発明では、優れた保湿性と乾燥性を両立することができる点で、上記グリコールエーテル系溶剤の中でも、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル

50

、トリエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、テトラエチレングリコールメチルエチルエーテルを選択することが好ましい。

【0115】

また1気圧下の沸点が180℃以上280℃以下であるアルキルポリオール系溶剤としては、例えば1, 2-エタンジオール、1, 2-プロパンジオール（プロピレングリコール）、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2-ヘプタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2-メチルペンタン-2, 4-ジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジブチレングリコールなどを挙げることができる。

【0116】

本発明では、優れた保湿性と乾燥性を両立することができる点で、上記アルキルポリオール系溶剤の中でも1, 2-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2-ヘプタンジオールを選択することが好ましい。

【0117】

本発明で用いられる、上記1気圧下で沸点が180℃以上280℃以下であるグリコールエーテル系溶剤及び／またはアルキルポリオール系溶剤の総量は、インクジェットインキ全量に対し5重量%以上50重量%以下であることが好ましい。また、インクジェットノズルからの吐出安定性と、前処理液と組み合わせたときに十分な濡れ広がり性と乾燥性を確保するという観点から、前記水溶性有機溶剤の総量が10重量%以上45重量%であることがより好ましく、15重量%以上40重量%以下であることが特に好ましい。水溶性有機溶剤の総量が5重量%を下回るとインクの保湿性が不足し、吐出安定性が損なわれる可能性がある。逆に水溶性有機溶剤の含有量の合計が65重量%よりも多い場合、インキの粘度が高くなりすぎてしまい、吐出安定性を損なう可能性があるため好ましくない。

【0118】

なお本発明では、インクジェットインキの保湿性や濡れ性を調整するため、上記1気圧下で沸点が180℃以上280℃以下であるグリコールエーテル系溶剤及び／またはアルキルポリオール系溶剤以外の有機溶剤も、併用することができる。具体的には、前処理液で利用できる水溶性有機溶剤として上記に挙げた、1価アルコール類、3価アルコール類、含窒素系溶剤、複素環化合物などを使用することができる。またこれらの溶剤は単独で使用しても良いし、複数を混合して使用してもよい。

【0119】

本発明のインクジェットインキにおける水溶性有機溶剤の総量は、インクジェットインキの保湿性、乾燥性、濡れ性を両立する観点から、インクジェットインキ全量に対し5重量%以上70重量%以下であることが好ましく、10重量%以上60重量%以下であることがより好ましく、15重量%以上50重量%以下であることが特に好ましい。

【0120】

本発明ではさらに、インクジェットインキに含まれる水溶性有機溶剤として、1気圧下における沸点が240℃以上である水溶性有機溶剤を、前記水性インクジェットインキ全量に対し0重量%以上10重量%未満含有する、すなわち、1気圧下における沸点が240℃未満である水溶性有機溶剤を主たる成分とすることが好ましい。上記の範囲で有機溶剤量を制御することにより、高速印刷でも十分裏移りのない程度に乾燥性を高めることができる。また、前処理液と組み合わせたときに、高い印刷速度であっても画質に優れた画

像を得ることができる観点から、1気圧下における沸点が240℃未満である水溶性有機溶剤の配合量は、水性インクジェットインキ全量に対し0重量%以上9.5重量%未満とすることが特に好ましい。なお上記において「0重量%」とは、1気圧下における沸点が240℃以上である水溶性有機溶剤を含まないことを意味するものである。

【0121】

＜バインダー樹脂＞

本発明のインクジェットインキにはバインダー樹脂を加えることが好ましい。上記にも記載したように、バインダー樹脂としては、一般に水溶性樹脂と樹脂微粒子が知られている。このうち樹脂微粒子は水溶性樹脂と比較して高分子量であること、また樹脂微粒子はインクジェットインキ粘度を低くすることができ、より多量の樹脂をインクジェットインキ中に配合することができることから、印刷物の耐性を高めるのに適している。樹脂微粒子として使用される樹脂の種類としては、アクリル系、スチレンアクリル系、ウレタン系、スチレンブタジエン系、塩化ビニル系、ポリオレフィン系などが挙げられる。中でも、インキ組成物の安定性、印刷物の耐性の面を考慮するとアクリル系、スチレンアクリル系の樹脂微粒子が好ましく使用される。

【0122】

ただし、インクジェットインキ中のバインダー樹脂が樹脂微粒子である場合は、前記樹脂微粒子の最低造膜温度(MFT)を考慮する必要がある。MFTの低い樹脂微粒子を使用した場合、インクジェットインキ中に添加される水溶性有機溶剤によって樹脂微粒子のMFTがさらに低下し、室温であっても樹脂微粒子が融着や凝集を起こす結果、インクジェットヘッドノズルの目詰まりが発生することがあるためである。前記問題を回避するためには、樹脂微粒子を構成する単量体を調整することにより、前記樹脂微粒子のMFTを60℃以上にすることが好ましい。

【0123】

なお上記MFTは、例えばテスター産業社製MFTテスターによって測定することができる。具体的には、フィルム上にWET膜厚300μmとなるように樹脂微粒子の25重量%水溶液を塗工したのち、温度勾配をかけた状態で上記テスター上に静置し、乾燥後に白い析出物が生じた領域と透明な樹脂膜が形成された領域との境界の温度をMFTとする。

【0124】

しかしインクジェットプリンターのメンテナンス性能を考慮すれば、本発明ではバインダー樹脂が水溶性樹脂であることがより好ましい。水溶性樹脂としては、重量平均分子量が8,000以上50,000以下の範囲内であることが好ましく、10,000以上40,000以下の範囲内であることがより好ましい。重量平均分子量を10,000以上とすることで、印刷物の塗膜耐性を良好なものとすることができ、重量平均分子量を50,000以下とすることで、インクジェットヘッドからの吐出安定性に優れたインクジェットインキを得ることができる。

【0125】

また、バインダー樹脂に水溶性樹脂を選択する際には酸価も重要であり、酸価が10～80mg KOH/gであることが好ましく、酸価が20～50mg KOH/gであることがより好ましい。酸価が10mg KOH/g未満では、インクジェットインキが固化してしまうと再度溶解することが難しいため、樹脂微粒子同様インクジェットヘッドノズル上での目詰まりが発生し、印刷安定性が著しく低下するため、好ましくない。また酸価が80mg KOH/gより大きいと、インクジェットインキが固化しても再度溶解することが可能であるものの、印刷物塗膜の耐水性が著しく悪化するため好ましくない。

【0126】

前記のバインダー樹脂の、インクジェットインキ全量中における含有量は、固形分でインクジェットインキ全量の1重量%以上20重量%以下の範囲であり、より好ましくは2重量%以上15重量%以下の範囲であり、特に好ましくは3重量%以上10重量%以下の範囲である。

【0127】

<界面活性剤>

本発明のインクジェットインキは、表面張力を調整し画質を向上させる目的で界面活性剤を使用することが好ましい。一方で、表面張力が低すぎるとインクジェットヘッドのノズル面がインクジェットインキで濡れてしまい、吐出安定性を損なうことから、界面活性剤の種類と量の選択は非常に重要である。最適な濡れ性の確保と、インクジェットノズルからの安定吐出の実現という観点から、シロキサン系、アセチレン系、フッ素系の界面活性剤を使用することが好ましく、シロキサン系、アセチレン系の界面活性剤を使用することが特に好ましい。界面活性剤の添加量としては、インクジェットインキ全量に対して、0.01重量%以上5.0重量%以下が好ましく、0.05重量%以上3.0重量%以下がさらに好ましい。

10

【0128】

また、インクジェットインキが蒸発する過程における濡れ性の制御や、耐擦性や耐溶性などの印刷物品質の向上の点で、界面活性剤の分子量も重要である。界面活性剤分子量としては重量平均分子量で1,000以上7,000以下であることが好ましく、1,500以上5,000以下の範囲内であることがより好ましい。1,000以上とすることで印刷基材に対する濡れを制御する効果を高めることができ、また7,000以下とすることで、保存安定性に優れたインクジェットインキを得ることができる。

【0129】

本発明で使用される界面活性剤は、公知の方法により合成することも、市販品を使用することもできる。界面活性剤を市販品から選択する場合、例えばシロキサン系界面活性剤やアセチレン系界面活性剤としては、前処理液で利用できる界面活性剤として上記に挙げたもの、またフッ素系界面活性剤としては、Zonyl TB S、FSP、FSA、FSN-100、FSN、FSO-100、FSO、FS-300、Capstone FS-30、FS-31 (DuPont 社)、PF-151N、PF-154N (オムノバ社製)などを挙げるができる。上記の界面活性剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20

【0130】

インクジェットインキに使用する界面活性剤と前処理液に使用する界面活性剤は、同じでも異なってもよい。各々異なる界面活性剤を使用する際は、上記のとおり、両者の表面張力に注意したうえで配合量を決定したほうがよい。

30

【0131】

<水>

本発明のインクジェットインキに含まれる水としては、種々のイオンを含有する一般の水ではなく、イオン交換水(脱イオン水)を使用するのが好ましい。

【0132】

本発明で使用する水の水の含有量としては、インキの全重量の20~90重量%の範囲であることが好ましい。

【0133】

<その他の成分>

また本発明のインクジェットインキは、上記の成分の他に、必要に応じて所望の物性値を持つインキとするために、消泡剤、防腐剤、赤外線吸収剤、紫外線吸収剤などの添加剤を適宜に添加することができる。これらの添加剤の添加量の例としては、インキの全重量に対して、0.01重量%以上10重量%以下が好適である。

40

【0134】

なお、本発明のインクジェットインキは重合性モノマーを実質的に含有しないことが好ましい。ここで「実質的に含有しない」とは意図的に添加しないことを表すものであり、インクジェットインキを製造・保管する際の微量の混入または発生を除外するものではない。

【0135】

50

<インクジェットインキセット>

本発明のインクジェットインキは単色で使用してもよいが、用途に合わせて複数の色を組み合わせたインクジェットインキセットとして使用することもできる。組み合わせは特に限定されないが、シアン、イエロー、マゼンタの3色を使用することでフルカラーの画像を得ることができる。また、ブラックインキを追加することで黒色感を向上させ、文字などの視認性を上げることができる。さらにオレンジ、グリーンなどの色を追加することで色再現性を向上させることも可能である。白色以外の印刷媒体へ印刷を行う際にはホワイトインキを併用することで鮮明な画像を得ることができる。また、水性インクジェットインキがマゼンタインキを有する場合、前記マゼンタインキが、マゼンタ顔料としてC.I. Pigmentバイオレッド19を有することが特に好ましい。

10

【0136】

<インクジェットインキの製造方法>

上記したような成分からなる本発明のインクジェットインキは、例えば、以下のプロセスを経て製造される。ただし本発明のインクジェットインキの製造方法は以下に限定されるものではない。

【0137】

(1) 顔料分散体の製造

まず顔料分散樹脂と水とが混合された水性媒体に顔料を添加し、混合攪拌した後、分散機を用いて分散処理を行う。この後、必要に応じて遠心分離や濾過を行い、顔料分散体を得る。

20

【0138】

なお分散処理の前に、プレミキシングを行うのが効果的である。プレミキシングは、少なくとも顔料分散樹脂と水とが混合された水性媒体に顔料を加えて行えばよい。このようなプレミキシング操作は、顔料表面の濡れ性を改善し、顔料表面への分散剤の吸着を促進することができるため、好ましい。

【0139】

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

30

【0140】

顔料のプレミキシング及び分散処理において、顔料分散剤は水のみに分散した場合であっても、有機溶剤と水の混合溶媒に分散した場合であっても良い。

【0141】

顔料分散体の粒度分布を制御する方法として、上記に挙げた分散機の粉碎メディアのサイズを小さくすること、粉碎メディアの材質を変更すること、粉碎メディアの充填率を大きくすること、攪拌部材（アジテータ）の形状を変更すること、分散処理時間を長くすること、分散処理後フィルタや遠心分離機などで分級すること、及びこれらの手法の組み合わせが挙げられる。本発明において顔料を好適な粒度範囲に収めるためには、上記分散機の粉碎メディアの直径を0.1～3mmとすることが好ましい。また粉碎メディアの材質として、ガラス、ジルコン、ジルコニア、チタニアが好ましく用いられる。

40

【0142】

(2) インクジェットインキの調製

次いで、上記顔料分散液に、水溶性有機溶剤、水、及び必要に応じて上記で挙げたバインダー樹脂、界面活性剤やその他の添加剤を加え、攪拌・混合する。

【0143】

なお、必要に応じて前記混合物を40～100℃の範囲で加熱しながら攪拌・混合してもよい。ただしバインダー樹脂として樹脂微粒子を使用する際は、加熱温度は前記樹脂微粒子のMFT以下とすることが好ましい。

50

【0144】

(3) 粗大粒子の除去

上記混合物に含まれる粗大粒子を、濾過分離、遠心分離などの手法により除去し、インクジェットインキとする。濾過分離の方法としては、公知の方法を適宜用いることができる。またフィルター開孔径は、粗大粒子、ダストが除去できるものであれば、特に制限されないが、好ましくは $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ である。また濾過を行う際は、フィルターは単独種を用いても、複数種を併用してもよい。

【0145】

<インクジェットインキの特性>

本発明のインクジェットインキは、 25°C における粘度を $3 \sim 20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ に調整することが好ましい。この粘度領域であれば、特に通常の $4 \sim 10 \text{ KHz}$ の周波数を有するヘッドから $10 \sim 70 \text{ KHz}$ の高周波数のヘッドにおいても安定した吐出特性を示す。特に、 25°C における粘度を $4 \sim 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ とすることで、 600 dpi 以上の設計解像度を有するインクジェットヘッドに対して用いても、安定的に吐出させることができる。

10

【0146】

本発明におけるインクジェットインキの 25°C における粘度は常法により測定することができる。具体的にはE型粘度計（東機産業社製TVE25L型粘度計）を用い、インキ 1 mL を使用して測定することができる。

【0147】

本発明のインクジェットインキは、優れた発色性を有する印刷物を得るために、顔料の平均二次粒子径（ D_{50} ）を $40 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ とすることが好ましく、より好ましくは $50 \text{ nm} \sim 400 \text{ nm}$ であり、特に好ましくは $60 \text{ nm} \sim 300 \text{ nm}$ である。平均二次粒子径を上記好適な範囲内に収めるためには、上記のように顔料分散処理工程を制御すればよい。

20

【0148】

<印刷物の製造方法>

本発明の前処理液とインクジェットインキからなるインキセットを用いて印刷物を製造する方法として、 30 m/分 以上の速度で搬送される記録媒体上に前処理液を付与したのち、前記前処理液を付与した部分に、インクジェットインキを1パス印刷方式により付与する方法が好ましく用いられる。

30

【0149】

「1パス印刷方式」とは、停止している記録媒体に対しインクジェットヘッドを一度だけ走査させる、または固定されたインクジェットヘッドの下部に記録媒体を一度だけ通過させる印刷方法であり、印字されたインキの上に再度インキが印字されることがない。1パス印刷方式は、従来のインクジェットヘッドを複数回走査するインクジェット印刷方式（マルチパス印刷方式）に比べて走査回数が少なく、印刷速度を上げることができることから、印刷速度が要求される産業用途に好適とされる。特に近年活発に検討されている、オフセット印刷やグラビア印刷の代替としてのインクジェット印刷を実現するにあたっては、本方式の採用は必須といえる。

40

【0150】

一方で、インクジェット印刷をオフセット印刷やグラビア印刷の代替とするためには様々な課題を解決しなければならない。印刷速度に関しては、従来の印刷方式からの代替を図るためには最低でも 30 m/分 以上の高速印刷に対応する必要がある。また印刷物ににじみ、色むらといった画像欠陥がないことは言うまでもないが、さらに 600 dpi 以上の高い記録解像度において高品質の画像が得られることが必須とされる。「記録解像度」は dpi （Dots Per Inch）の単位で表されるものであり、1インチあたりに付与されるインクジェットインキ液滴の数を表す。なお本明細書中における「記録解像度」は、記録媒体の搬送方向における記録解像度、及び前記記録媒体面内で搬送方向に対し垂直方向（以下、記録幅方向とする）における記録解像度の両方を指すものとする。

50

【0151】

上記の通り、インクジェット印刷において高速印刷を実現するためには、1パス印刷方式の採用は必須である。一方、一度の走査で印刷を完了させるために、インクジェットヘッドノズルから一度に吐出されるインキ液滴量（ドロップボリューム）は、同じ画像をマルチパス印刷方式で印刷する場合に比べて多くなる。従来技術でも説明したとおり、水を構成成分として含み、記録媒体への浸透及び／または液体成分の蒸発により画像を定着させるインクジェットインキの場合、ドロップボリュームの増加はインクジェットインキの裏抜けや乾燥不良を招き、また記録媒体によってインクジェットインキの浸透性が異なることから、記録媒体によらず高品質の画像を得ることは極めて難しい状況であった。

【0152】

本発明では、これまでに説明した、金属塩、有機アミンを含み、共に使用されるインクジェットインキとのpHが特定の関係を有する前処理液を用いることで、上記課題の解決を図っている。すなわち、インクジェットインキを印刷する前に記録媒体上に前処理液を付与し、前記記録媒体上にインキ凝集層を形成することで、記録媒体種の差による影響を排除している。また、本発明のインクジェットインキを使用することで、固体成分の速やかな凝集と液体成分の乾燥を実現でき、記録媒体によらず高速かつ高記録解像度のインクジェット印刷において、高品質な画像を得ることが可能となる。

【0153】

以下に、本発明のインキセットを用いた印刷物の製造方法について説明する。

【0154】

<前処理液の付与方法>

本発明では、インクジェットインキを印刷する前に、30m/分以上の速度で搬送される記録媒体上に前処理液が付与される。記録媒体上への前処理液の付与方法として、インクジェット印刷のように記録媒体に対して非接触で印刷する方式と、記録媒体に対し前処理液を当接させて印刷する方式のどちらを採用してもよい。

【0155】

近年、ヘッド内ヒーターの採用、ヘッド内流路やノズル構造の最適化などにより、25℃における粘度が100mPa・s程度の液体組成物であっても吐出可能なインクジェットヘッドが開発されている。本発明の前処理液の25℃における好適な粘度範囲は2～100mPa・sであり、インクジェット印刷であっても前記前処理液を問題なく印刷することができる。なお前処理液の付与方法としてインクジェット印刷を採用する場合、非印字部において記録媒体固有の風合いを残すことができる観点から、インクジェットインキを付与する部分にのみ、前記前処理液を付与することが好ましい。

【0156】

一方、インクジェットヘッドを構成する部材へのダメージ防止や、インクジェット印刷適性確保の観点から、本発明では、記録媒体に対し前処理液を当接させる印刷方式が好ましく用いられる。前処理液を当接させる印刷方式としては、従来より公知のものを任意に選択することができるが、装置の単純性、均一塗工性、作業効率、経済性などの観点から、ローラ形式を採用することが好ましい。なお「ローラ形式」とは、回転するロールにあらかじめ前処理液を付与したのち、記録媒体に前記前処理液を転写する印刷形式を指す。本発明において好ましく用いられるローラ形式の塗工機としては、例えばオフセットグラビアコーター、グラビアコーター、ドクターコーター、バーコーター、ブレードコーター、フレキシココーター、ロールコーターなどがある。

【0157】

本発明における、記録媒体上への前処理液の塗工膜厚は、WET膜厚で0.2～10μmであることが好ましく、0.3～8.5μmであることがより好ましく、0.4～7μmであることが特に好ましい。塗工膜厚を上記範囲内とすることで、前処理液が付与されインクジェットインキが付与されない部分においても、記録媒体本来の風合いを損なわない。なお前処理液の塗工膜厚は、後述するインクジェットインキの付与量も加味して決定することが好ましい。

【0158】

<前処理液付与後の熱エネルギー作用>

本発明では、前処理液を記録媒体に付与したのち、インクジェットインキを付与する前に、前記記録媒体に熱エネルギーを作用させ、記録媒体上の前処理液を乾燥させることが好ましい。また特に、インクジェットインキを付与する前に前処理液を完全に乾燥させる、すなわち、前記前処理液の液体成分を完全に除去された状態とすることが好ましい。前処理液が完全に乾燥する前にインクジェットインキが付与されると、インクジェットインキ中の固体成分の溶解及び／または分散機能の低下を一層促進できる一方で、記録媒体上の液体成分が過剰となり、インクジェット印刷後に作用させる熱エネルギーが不十分である場合、記録媒体の波打ちやにじみなどの画像欠陥が発生する可能性がある。

10

【0159】

本発明で用いられる熱エネルギーの作用方法に特に制限はなく、例えば加熱乾燥法、熱風乾燥法、赤外線乾燥法、マイクロ波乾燥法、ドラム乾燥法などを挙げることができる。上記の乾燥法は単独で用いても、複数を併用してもよい。例えば加熱乾燥法と熱風乾燥法を併用することで、それぞれを単独で使用したときよりも素早く、前処理液を乾燥させることができる。

【0160】

本発明では、記録媒体へのダメージや前処理液中の液体成分の突沸を防止する観点から、上記のうち加熱乾燥法を採用する場合は乾燥温度を35～100℃とすることが、また熱風乾燥法を採用する場合は熱風温度を50～250℃とすることが好ましい。また同様の観点から、赤外線乾燥法を採用する場合は、赤外線照射に用いる赤外線の全出力の積算値の50%以上が、700nm以上1500nm以下の波長領域に存在することが好ましい。

20

【0161】

<前処理液付与・乾燥装置>

本発明の前処理液付与・乾燥装置は、後述するインクジェット印刷装置に対し、インラインあるいはオフラインで装備されるが、印刷時の利便性の点から、インラインで装備されることが好ましい。

【0162】

<インクジェットインキの付与方法>

上記で説明したとおり、インクジェットインキは記録媒体に対し1パス印刷方式により付与される。なお1パス印刷方式としては、上記のように、停止している記録媒体に対しインクジェットヘッドを一度だけ走査させる方法と、固定されたインクジェットヘッドの下部に記録媒体を一度だけ通過させる方法の2種類があるが、インクジェットヘッドを走査させる場合、前記インクジェットヘッドの動きを加味して吐出タイミングを調整する必要があり、着弾位置のずれが生じやすいことから、本発明では、インクジェットヘッドを固定し記録媒体を走査する方法が好ましく用いられる。その際、記録媒体の搬送速度は30m/分以上とすることが好ましい。特に、前処理液の付与装置をインクジェット印刷装置に対しインラインで設置する場合、前記前処理液の付与装置からインクジェット印刷装置までが連続的に配置され、前処理液が付与された記録媒体がそのままインクジェット印刷部へ搬送されてくることが好ましい。

30

40

【0163】

また上記でも説明したように、本発明のインキセットを用いることで、高速かつ600dpi以上の記録解像度であっても高品質の画像を製造することができるが、オフセット印刷やグラビア印刷と同などの画質を有する印刷物を提供できる点から、印刷物の記録解像度は1200dpi以上であることが特に好ましい。

【0164】

<インクジェットヘッド>

1パス印刷方式として、固定されたインクジェットヘッドの下部に記録媒体を一度だけ通過させる方法を採用する場合、記録幅方向における記録解像度は、インクジェットヘッ

50

ドの設計解像度によって決定される。上記の通り、本発明では記録幅方向の記録解像度も600 dpi以上であることが好ましいことから、必然的に、インクジェットヘッドの設計解像度としても600 dpi以上であることが好ましい。インクジェットヘッドの設計解像度が600 dpi以上であれば、1色につき1個のインクジェットヘッドで印刷することができるため、装置の小型化や経済性の観点で好ましい。なお600 dpiよりも低い設計解像度のインクジェットヘッドを使用する場合は、1色につき複数のインクジェットヘッドを記録媒体の搬送方向に並べて使用することで、1パス印刷であっても記録幅方向における記録解像度として600 dpi以上を実現することができる。

【0165】

また、記録媒体の搬送方向における印刷解像度は、インクジェットヘッドの設計解像度だけでなく、前記インクジェットヘッドの駆動周波数と印刷速度に依存し、例えば印刷速度を1/2にする、または駆動周波数を2倍にすることで、搬送方向における記録解像度は2倍になる。インクジェットヘッドの設計上、30m/分以上の印刷速度において、搬送方向における印刷解像度として600 dpi以上を達成できない場合は、1色につき複数のインクジェットヘッドを記録媒体の搬送方向に並べて使用することで、印刷速度と印刷解像度を両立させることができる。

【0166】

本発明のインクジェット1パス印刷における、インクジェットインキのドロップボリュームは、前記インクジェットヘッドの性能によるところが大きい、高品質の画像を実現するため1~30 pLの範囲であることが好ましい。また高品質の画像を得るために、ドロップボリュームを変化させることができる階調仕様のインクジェットヘッドを使用することが特に好ましい。

【0167】

＜インクジェットインキ付与後の熱エネルギー作用＞

前処理液が付与された記録媒体上にインクジェットインキを付与したあと、前記インクジェットインキ、及び未乾燥の前処理液を乾燥させるため、前記記録媒体に熱エネルギーを作用させることが好ましい。本発明で好ましく用いられる熱エネルギーの作用方法や条件は、上記の前処理液の乾燥に使用されるものと同様である。

【0168】

＜インクジェットインキ乾燥装置＞

インクジェットインキ乾燥装置は、インクジェット印刷装置に対しインラインあるいはオフラインで装備されるが、印刷時の利便性などの点から、インラインで装備されることが好ましい。また本発明では、にじみや色むら、記録媒体のカールなどを防止するため、熱エネルギーは印刷後30秒以内に付与することが好ましく、20秒以内に付与することがより好ましく、10秒以内に付与することが特に好ましい。

【0169】

＜前処理液及びインクジェットインキの付与量＞

本発明では、前処理液の付与量に対するインクジェットインキの付与量の比を0.1以上1.0以下とすることが好ましい。なお付与量の比としてより好ましくは0.5以上9以下であり、特に好ましくは1以上8以下である。付与量の比を上記範囲に収めることにより、前処理液量が過剰となることで起こる記録媒体の風合いの変化や、インクジェットインキ量が過剰となり前処理液の効果が不十分となることで起こるにじみや色むらが起こることなく、高品質の印刷物を得ることができる。

【0170】

＜印刷速度＞

上記のように、本発明のインキセットを用いて印刷物を製造する場合、その印刷速度は30m/分以上であることが好ましく、50m/分以上であることがより好ましく、75m/分以上であることが特に好ましい。

【0171】

＜記録媒体＞

10

20

30

40

50

本発明のインキセットを用いて印刷する際、使用する記録媒体としては公知のものを任意に用いることができ、例えば上質紙、再生紙、コート紙、アート紙、キャスト紙、微塗工紙、合成紙の様な紙基材や、ポリ塩化ビニルシート、PETフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルムの様なプラスチック基材などが使用できる。上記の基材は印刷媒体の表面が滑らかであっても、凹凸のついたものであっても良いし、透明、半透明、不透明のいずれであっても良い。また、これらの印刷媒体の2種以上を互いに張り合わせたものでも良い。さらに印字面の反対側に剥離粘着層などを設けても良く、また印字後、印字面に粘着層などを設けても良い。また本発明で用いられる記録媒体の形状は、ロール状でも枚葉状でもよい。

【0172】

本発明では、前処理液の機能を十分に発現させるために、前記記録媒体が、紙またはPETフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルムであることが好ましく、紙基材であることが特に好ましい。また紙基材の中でも、コート紙、アート紙、キャスト紙、微塗工紙、合成紙などの難吸収性基材に対して、本発明の前処理液を用いることが特に好適である。これら基材は、液体の浸透性が小さいために、にじみ、色むらといった画像欠陥や、波打ち、カールなどを特に引き起こしやすいが、本発明の前処理液を用いることで、これら課題を好適に解決できる。

【0173】

なお本発明において「難吸収性基材」とは、以下に示すブリストー法（J. TAPPI 紙パルプ試験方法 No. 51-87）により測定した、水に対する吸収係数が $0 \sim 0.6 \text{ ml/m}^2 \text{ sec}^{1/2}$ である基材を表す。また前記吸収係数は、例えば熊谷理機工業社製自動走査吸液計を用いることで測定できる。具体的には上記装置と水を使用し、接触時間 $100 \sim 1000$ ミリ秒の間で得られた水の吸液量（ ml/m^2 ）と接触時間の平方根（ $\text{sec}^{1/2}$ ）の関係図から、最小二乗法により求められる直線の勾配を吸収係数とする。

【実施例】

【0174】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。尚、以下の記載において、「部」及び「%」とあるものは特に断らない限りそれぞれ「重量部」、「重量%」を表す。

【0175】

＜前処理液1の製造例＞

下記記載の材料を攪拌しながら1時間混合し、その後 60°C に加温し、さらに1時間混合したのち、孔径 $1 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過を行い、前処理液1を得た。

- ・ 塩化カルシウム2水和物 5部
（トクヤマ社製）
- ・ トリエタノールアミン（TEA；3級アミン、分子量149） 0.5部
- ・ PVA105 5部
（クラレ社製ポリビニルアルコール、けん化度98-99%（完全けん化）、重合度500）
- ・ 2-プロパノール 4部
- ・ 3-メトキシブタノール 4部
- ・ サーフィノール465（エアープロダクツ社製アセチレン系界面活性剤） 0.4部
- ・ プロキセルGXL 0.05部
（防腐剤、アーケミカルズ社製1，2-ベンゾイソチアゾール-3-オン溶液）
- ・ イオン交換水 81.05部

【0176】

＜前処理液2～63の製造例＞

下表1～3に記載の材料を使用し、前処理液1と同様の方法により、前処理液2～63を得た。

【 0 1 7 7 】

前处理液No.

[illegible]

【表 2】

[illegible]

【 0 1 7 9 】

10

20

30

40

【0180】

なお、表1～3に記載された材料は、以下の通りである。

- ・ $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 塩化カルシウム 2 水和物
- ・ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 塩化マグネシウム 6 水和物
- ・ MgSO_4 : 硫酸マグネシウム
- ・ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: 硝酸カルシウム
- ・ NaCl : 塩化ナトリウム
- ・ $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$: 酢酸カルシウム 1 水和物
- ・ $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 酢酸ナトリウム 3 水和物
- ・ $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2\text{Ca} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: DL-乳酸カルシウム五水和物 10
- ・ DMAE : ジメチルアミノエタノール (3 級アミン、分子量 89)
- ・ エポミン SP-003 : 日本触媒社製ポリエチレンイミン (2 級アミン、分子量 300)
- ・ エポミン SP-006 : 日本触媒社製ポリエチレンイミン (2 級アミン、分子量 600)
- ・ アルマテックス H700 : 三井東圧化学株式会社製水溶性ポリアミン (分子量 700)
- ・ PVA103 : クラレ社製ポリビニルアルコール (ノニオン性)、けん化度 98-99% (完全けん化)、重合度 300、数平均分子量 13,200
- ・ PVA220 : クラレ社製ポリビニルアルコール (ノニオン性)、けん化度 87-89% (部分けん化)、重合度 2000、数平均分子量 88,000 20
- ・ ハイドラン CP-7020 : 大日本インキ化学工業社製カチオン性ポリウレタン (固形分 40%)
- ・ ジョンクリル 1674 : BASF 社製アクリルエマルジョン (アニオン性)、固形分 45%
- ・ iPrOH : 2-プロパノール (沸点 82℃、静的表面張力 21 mN/m)
- ・ MB : 3-メトキシブタノール (沸点 161℃、静的表面張力 29 mN/m)
- ・ 1,2-PD : 1,2-プロパンジオール (沸点 188℃、静的表面張力 35 mN/m)
- ・ 1,3-BuD : 1,3-ブタンジオール (沸点 207℃、静的表面張力 37 mN/m) 30
- ・ 1,2-PenD : 1,2-ペンタンジオール (沸点 210℃、静的表面張力 28 mN/m)
- ・ 1,2-HexD : 1,2-ヘキサジオール (沸点 223℃、静的表面張力 26 mN/m)
- ・ EDG : ジエチレングリコールモノエチルエーテル (沸点 196℃、静的表面張力 28 mN/m)
- ・ サーフィノール 440 : エアプロダクツ社製アセチレン系界面活性剤
- ・ サーフィノール 104 : エアプロダクツ社製アセチレン系界面活性剤
- ・ ダイノール 607 : エアプロダクツ社製アセチレン系界面活性剤 40
- ・ TegoWet 280 : エボニックデグサ社製シロキサン系界面活性剤
- ・ KF-351A : 信越シリコン社製シロキサン系界面活性剤
- ・ Zonyl FS-300 : DuPont 社製フッ素系界面活性剤

【0181】

<顔料分散樹脂 1 の製造例>

ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、ブタノール 93.4 部を仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を 110℃ に加熱し、重合性単量体としてスチレン 40 部、アクリル酸 30 部、ベヘニルアクリレート 30 部、及び重合開始剤である V-601 (和光純薬製) 6 部の混合物を 2 時間かけて滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、さらに 110℃ で 3 時間反応させた後、V-601 (和光純薬製) 0.6 部を

添加し、さらに 110℃で 1 時間反応を続けて、分散樹脂 1 の溶液を得た。さらに、室温まで冷却した後、ジメチルアミノエタノール 37.1 部を添加し中和したのち、水を 100 部添加し水性化した。その後、100℃以上に加熱し、ブタノールを水と共沸させてブタノールを留去し、固形分が 30% になるように調整した。これより、顔料分散樹脂 1 の固形分 50% の水性化溶液を得た。上記顔料分散樹脂 1 の水性化溶液（固形分 30%）の pH を、堀場製作所社製卓上型 pH メータ F-72 を用いて測定したところ、9.7 であった。また東ソー社製 HLC-8120GPC を用い、上記に示した方法で顔料分散樹脂の重量平均分子量を測定したところ、22,500 であった。

【0182】

<顔料分散樹脂 2 の製造例>

重合性単量体としてアクリル酸 50 部、ラウリルメタクリレート 50 部を用いる以外は、顔料分散樹脂 1 と同様の方法を用いることで、顔料分散樹脂 2 の固形分 30% の水性化溶液を得た。上記顔料分散樹脂 2 の水性化溶液（固形分 30%）の pH は 8.1、顔料分散樹脂 2 の重量平均分子量は 15,000 であった。

【0183】

<顔料分散液 1 の製造例>

顔料を 20 部、顔料分散樹脂 1 の水性化溶液（固形分 30%）を 20 部、水 60 部を混合し、ディスパーで予備分散した後、直径 0.5mm のジルコニアビーズ 1800g を充填した容積 0.6L のダイノミルを用いて 2 時間本分散を行い、顔料分散液 1 を得た。各インキ作製に使用した顔料は、以下のとおりである。

Cyan: トーヨーカラー社製 LIONOL BLUE 7358G

(C. I. ピグメントブルー 15:3)

Magenta: クラリアント社製 Inkjet Magenta E5B02

(C. I. ピグメントバイオレッド 19)

Yellow: トーヨーカラー社製 LIONOL YELLOW TT-1405G

(C. I. ピグメントイエロー 14)

Black: オリオンエンジニアドカーボنز社製 Printex 85

(カーボンブラック)

【0184】

<顔料分散液 2 の製造例>

顔料分散樹脂として顔料分散樹脂 2 の水性化溶液（固形分 30%）を用い、Magenta 顔料に DIC 社製 FASTOGEN SUPER MAGENTA RG (C. I. ピグメントレッド 122) を使用する以外は、顔料分散液 1 と同様の方法を用いることで、顔料分散液 2 を得た。

【0185】

<水溶性樹脂ワニスの製造例>

ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、ジョンクリル 819 (BASF 社製アクリル樹脂、重量平均分子量 14,500、酸価 75mg KOH/g) を 20 部、ジメチルアミノエタノール 2.38 部、水 77.62 部を添加し、水溶化した。この混合溶液 1g をサンプリングし、180℃20 分加熱乾燥し、固形分濃度を測定した。得られた固形分濃度をもとに、作製した水溶性樹脂ワニスの不揮発分が 20% になるように水を加えることで、固形分濃度 20% の水溶性樹脂ワニスを得た。

【0186】

<CMYK インクジェットインキセット 1 の製造例>

下記記載の材料をディスパーで攪拌を行いながら混合容器へ順次投入し、十分に均一になるまで攪拌した。その後、pH が 8.5 になるようにトリエタノールアミンで調整したのち、孔径 1μm のメンブランフィルターで濾過を行った。顔料分散液 1 として、CMYK の 4 色をそれぞれ使用することにより CMYK インクジェットインキセット 1 を得た。

・顔料分散液 1 30 部

・ジョンクリル 538 13 部

10

20

30

40

50

(BASF社製アクリル樹脂エマルジョン、固形分46%、MFT 65℃)

・1,2-ペンタンジオール	10部
・ジエチレングリコールモノエチルエーテル	10部
・プロピレングリコールモノメチルエーテル	5部
・サーフィノール465	0.2部
・プロキセルGXL	0.05部
・イオン交換水	31.75部

【0187】

<インクジェットインキ2～13の製造例>

下表4に記載の材料を使用し、トリエタノールアミンまたは塩酸でpHを調整した以外は、インクジェットインキ1と同様の方法により、インクジェットインキ2～13を得た。ただし表4中には、pH調整に使用したトリエタノールアミンまたは塩酸については記載していない。

10

【0188】

【表 4】

		CMYKインクジェットインキセット												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
顔料分散体	顔料分散液1	30	30	30	30			30			10	30		40
	顔料分散液2				30				30					
顔料自己分散体	CabouJet					20	30			30				
	ジョンクルル538	13	13	13		13				13	13			
バインダー樹脂	水溶性樹脂7ニス				30			30	30				16	
	ジョンクルル537											13		15
有機 溶剤	1,2-PG (沸点188℃)						25			15				
	1,2-BuD (沸点194℃)				10									
	1,2-PenD (沸点210℃)	10	10	10							10	10		
	1,5-PenD (沸点214℃)					5								
	1,2-HexD (沸点223℃)				10			5	25					
	DEG (沸点244℃)												15	
	TEG (沸点288℃)							10			5			
	グリセリン (沸点290℃)						5	20						5
	EDG (沸点196℃)	10	10	10								10	10	10
	IPDG (沸点207℃)									10				
グリコールエーテル系 溶剤	BDG (沸点230℃)					5	10							
	MFG (沸点121℃)	5	5	5										
	サーフノール465	0.2	0.2	0.2	0.4		0.2	0.2		0.2	0.2	0.2	0.5	0.5
	TegoWet280				0.1	0.1			0.1				0.5	0.5
	プロキセルGXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
界面 活性剤	水	31.75	31.75	31.75	19.45	56.85	29.75	4.75	14.85	31.75	61.75	36.75	27.95	28.95
	pH	8.5	6.0	11.2	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5

なお表 4 に記載された材料のうち、表 1 ～ 3 に記載のない材料は以下の通りである。

・ C a b o J e t :

C y a n : C a r b o j e t 2 5 0 C (キャボット社製自己分散型カーボンブラック水溶液、固形分 1 0 %) 、

M a g e n t a : C a r b o j e t 2 6 5 M (キャボット社製自己分散型カーボンブラック水溶液、固形分 1 0 %) 、

Y e l l o w : (C a r b o j e t 2 7 0) キャボット社製自己分散型カーボンブラック水溶液、固形分 1 0 %) 、

B l a c k : C a r b o j e t 2 0 0 (キャボット社製自己分散型カーボンブラック水溶液、固形分 2 0 %)

10

・ ジョンクリル 5 3 7 : B A S F 社製アクリル樹脂エマルジョン、固形分 4 6 % 、 M F T 4 2 ° C

・ 1 , 2 - P G : 1 , 2 - プロパンジオール

・ 1 , 2 - B u D : 1 , 2 - ブタンジオール

・ 1 , 2 - P e n D : 1 , 2 - ペンタンジオール

・ 1 , 5 - P e n D : 1 , 5 - ペンタンジオール

・ i P D G : ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル

・ B D G : ジエチレングリコールモノブチルエーテル

・ M F G : プロピレングリコールモノメチルエーテル

・ D E G : ジエチレングリコール

20

・ T E G : トリエチレングリコール

【 0 1 9 0 】

＜前処理液を付与した記録媒体の製造例＞

上記で作成した前処理液を、印刷試験機イーザーブルーフ（松尾産業株式会社製）を用い、OK トップコート＋紙（王子製紙株式会社製）に均一に塗布した。このとき、ローラとして線数 1 4 0 線／インチのセラミックローラを用い、塗工速度を調整することで、W E T 塗布量が $6.0 \pm 0.3 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ になるようにした。前処理液を塗布したのち、OK トップコート＋紙を 5 0 ° C のエアオープンにて 3 分間乾燥させることで、前処理液を付与した記録媒体を製造した。

30

【 0 1 9 1 】

＜実施例 1 ～ 7 1、比較例 1 ～ 4＞

記録媒体を搬送できるコンベヤの上部にインクジェットヘッド K J 4 B - Q A （京セラ社製）を設置し、インクジェットインキを充填した。なお上記インクジェットヘッドは設計解像度が 6 0 0 d p i、最大駆動周波数が 3 0 k H z であり、前記最大駆動周波数かつ印刷速度 7 5 m / 分で印刷したとき、記録媒体搬送方向における記録解像度が 6 0 0 d p i となる。

【 0 1 9 2 】

＜にじみ評価用印刷物の製造＞

次いで、コンベヤ上に前処理液を付与した記録媒体を固定したのち、前記コンベヤを一定速度で駆動させ、前記インクジェットヘッドの設置部を通過する際に、C M Y K の順にインクジェットインキをドロップボリューム 1 2 p L で吐出し、高精細カラーデジタル標準画像データ（I S O / J I S - S C I D J I S X 9 2 0 1 準拠 J S A - 0 0 0 0 1）のサンプル番号 5（自転車）の印刷を行った。印刷後、1 0 秒以内に前記印刷物を 5 0 ° C エアオープンに入れ 3 分間乾燥させることで、にじみ評価用印刷物を作成した。なお、下表 5 に示す 3 種類の印刷条件で印刷を実施し、記録媒体搬送方向における記録解像度や印刷速度を変えた印刷物を作成した。

40

【 0 1 9 3 】

【表 5】

印刷条件No.	コンベヤの 搬送速度[m/分]	インクジェットヘッドの 駆動周波数[kHz]	記録媒体搬送方向に おける記録解像度[dpi]
A	30	12	600
B	75	30	600
C	37.5	30	1200

10

【0194】

＜色むら、波打ち・カール、濃度、耐水性、乾燥性評価用ベタ印刷物の製造＞

また、コンベヤ上に前処理液を付与した記録媒体を固定したのち、前記コンベヤを一定速度で駆動させ、前記インクジェットヘッドの設置部を通過する際に、CMYKそれぞれのインクジェットインキをドロップボリューム12pLで吐出し、印字率100%のベタ印刷を各色で行った。印刷後、10秒以内に前記印刷物を50℃エアオープンに入れ3分間乾燥させることで、ベタ印刷物を作成した。なお、上表5に示す3種類の印刷条件で印刷を実施し、記録媒体搬送方向における記録解像度や印刷速度を変えたベタ印刷物を作成した。

20

【0195】

なお上記で評価した、記録媒体とインクジェットインキとの組み合わせは、下表6～7に示す通りである。

【0196】

＜にじみ評価用印刷物、ベタ印刷物の評価＞

上記で作成した、コンベヤ駆動条件の異なるにじみ評価用印刷物、及びベタ印刷物について、下記評価を行った。得られた評価結果は表6～7に示す。

【0197】

【表 6】

実施例/比較例	サンプル		pH差	評価結果							
	前処理液	CMYK インクジェット インキセット		にじみ	色むら	波打ち カール	濃度	耐水性	乾燥性	塗工むら	吐出安定性
実施例1	1	1	0	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例2	2	1	0	△	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例3	3	1	0.1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例4	4	1	0.1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例5	5	1	0.3	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例6	6	1	0.3	△	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例7	7	1	0.4	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例8	8	1	0.5	△	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例9	9	1	0.5	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例10	10	1	0.5	△	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例11	11	1	1	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例12	12	1	1.3	△	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例13	13	1	0.3	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例14	14	1	0.7	△	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例15	15	1	1.5	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎
実施例16	16	1	1.5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例17	17	1	0.8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例18	18	1	0.9	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎
実施例19	19	1	1.3	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎
実施例20	20	1	1.8	◎	△	◎	◎	◎	◎	△	◎
実施例21	21	1	0.1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例22	22	1	0.3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例23	23	1	0.9	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎
実施例24	24	1	1.8	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎
実施例25	25	1	1.7	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎
実施例26	26	1	1.5	◎	△	◎	◎	◎	◎	△	◎
実施例27	27	1	1.5	◎	△	◎	◎	◎	◎	△	◎
実施例28	28	1	0.1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例29	29	1	0.3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例30	30	1	0.5	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎
実施例31	31	1	0.2	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎
実施例32	32	1	0	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎
実施例33	33	1	0	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例34	34	1	0	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例35	35	1	0	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例36	36	1	0.1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例37	37	1	0.2	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎
実施例38	38	1	0.4	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎

10

20

30

【表 7】

実施例/比較例	サンプル		pH差	評価結果							
	前処理液	CMYK インクジェット インキセット		にじみ	色むら	波打ち カール	濃度	耐水性	乾燥性	塗工むら	吐出安定性
実施例39	39	1	0.5	○	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎
実施例40	40	1	0.3	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
実施例41	41	1	0.1	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例42	42	1	0	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例43	43	1	0.1	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例44	44	1	0.1	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
実施例45	45	1	0	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
実施例46	46	1	0.1	◎	○	◎	◎	◎	○	○	◎
実施例47	47	1	0.1	◎	○	◎	◎	◎	△	○	◎
実施例48	48	1	0	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例49	49	1	0	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例50	50	1	0.2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例51	51	1	0.1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例52	52	1	0.1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例53	53	1	0	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例54	54	1	0.2	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
実施例55	55	1	0.1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例56	56	1	0	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	◎
実施例57	57	1	0.1	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
実施例58	58	1	0	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例59	59	1	0.4	◎	◎	△	◎	△	○	◎	◎
実施例60	60	1	0.5	△	△	△	◎	△	○	◎	◎
実施例61	61	1	0.7	◎	◎	△	◎	△	△	◎	◎
実施例62	1	4	0	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎
実施例63	1	5	0	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎
実施例64	1	6	0	◎	◎	◎	△	◎	○	◎	○
実施例65	1	7	0	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	○
実施例66	1	8	0	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎
実施例67	1	9	0	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎
実施例68	1	10	0	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○
実施例69	1	11	0	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例70	1	12	0	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
実施例71	1	13	0	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	△
比較例1	62	1	3.5	×	×	◎	△	◎	◎	×	◎
比較例2	63	1	2.1	×	×	◎	△	◎	◎	×	◎
比較例3	1	2	2.5	×	×	◎	△	◎	◎	◎	◎
比較例4	1	3	2.7	×	×	◎	△	◎	◎	◎	◎

【0199】

<にじみの評価>

前記にじみ評価用印刷物の4C（CMYK）印刷部のドット形状を顕微鏡で200倍で観察し、にじみの評価を行った。評価結果は以下の通りとし、△以上をにじみ良好とした。

◎：表3に示した3種類の印刷条件の全てで、4C印刷部のドットが独立しており、にじみが見られなかった。

○：表3に示した3種類の印刷条件のうち、印刷条件A、及びBまたはCでは、4C印刷部のドットが独立しており、にじみが見られなかったが、残りの印刷条件ではにじみが見られた。

△：表3に示した3種類の印刷条件のうち印刷条件Aでは、4C印刷部のドットが独立しており、にじみが見られなかったが、印刷条件B及びCではにじみが見られた。

×：表3に示した3種類の印刷条件の全てで、4C印刷部のドットが混色し、にじみが見られた。

【0200】

＜色むらの評価＞

ベタ印刷物における色むらの程度を目視観察し、色むらの評価を行った。評価結果は以下の通りとし、△以上を色むら良好とした。なお評価はC M Y K全色で行い、最も評価の悪いものを表4に記載した。

◎：表3に示した3種類の印刷条件の全てで、色むらが見られなかった。

○：表3に示した3種類の印刷条件のうち、印刷条件A、及びBまたはCでは色むらが見られなかったが、残りの印刷条件で色むらが見られた。

△：表3に示した3種類の印刷条件のうち印刷条件Aでは色むらが見られなかったが、印刷条件B及びCで色むらが見られた。

×：表3に示した3種類の印刷条件の全てで色むらが見られた。

10

【0201】

＜波打ち・カールの評価＞

ベタ印刷物における記録媒体の波打ちやカールの発生具合を目視観察し、波打ち・カールの評価を行った。評価結果は以下の通りとし、△以上を波打ち・カール良好とした。評価はC M Y K全色で行い、最も評価の悪いものを表4に記載した。

◎：表3に示した3種類の印刷条件の全てで、波打ちやカールが見られなかった。

○：表3に示した3種類の印刷条件のうち、印刷条件A、及びBまたはCでは波打ちやカールが見られなかったが、残りの印刷条件で波打ちやカールが見られた。

△：表3に示した3種類の印刷条件のうち印刷条件Aでは波打ちやカールが見られなかったが、印刷条件B及びCで波打ちやカールが見られた。

20

×：表3に示した3種類の印刷条件の全てで波打ちやカールが見られた。

【0202】

＜印刷物の濃度の評価＞

マゼンタ、イエロー、シアンインキを用いてそれぞれ作製したベタ印刷物について、分光測色計X-R I T E 5 2 8を用い、光源D 5 0、視野角2°、C I E表色系にてL a b値を測定した。マゼンタ、イエロー、シアン各色領域において、ジャパンカラー2007及び欧州の色標準であるF O G R A 3 9と比較した際に、鮮やかさの度合いを数値化した彩度 $C = \sqrt{a^2 + b^2}$ が高く、各ガモットの外側に位置するかどうかを評価した。評価結果は以下の通りとし、△以上を濃度実用レベルと判断した。

◎：マゼンタ、イエロー、シアン全てで彩度がジャパンカラー2007及びF O G R A 3 9よりも高く、各ガモットの外側に位置する。

30

○：マゼンタ、イエロー、シアンいずれか1つの領域で彩度がジャパンカラー2007及びF O G R A 3 9よりも低く、いずれか1つのガモットの内側に位置する。

△：マゼンタ、イエロー、シアンいずれか2つの領域で彩度がジャパンカラー2007及びF O G R A 3 9よりも低く、いずれか2つのガモットの内側に位置する。

×：マゼンタ、イエロー、シアン全てで彩度がジャパンカラー2007およびF O G R A 3 9よりも低く、3つ全てのガモットの内側に位置する。

＜耐水性＞

ベタ印刷物を水に浸した綿棒で10往復こすり、印刷物の耐水性の評価を行った。評価結果は以下の通りとし、△以上を印刷物の乾燥性良好とした。なお評価はC M Y K全色で行い、最も評価の悪いものを表4に記載した。

40

◎：10往復後も、綿棒にインクが全く付着しなかった。

○：7往復では綿棒にインクが全く付着しなかったが、10往復以内に綿棒にインクの付着が見られた。

△：5往復では綿棒にインクが全く付着しなかったが、7往復以内では綿棒にインクの付着が見られた。

×：5往復以内に綿棒にインクの付着が見られた。

【0203】

＜印刷物の乾燥性の評価＞

ベタ印刷部を綿棒で10往復こすり、印刷物の乾燥性の評価を行った。評価結果は以下

50

の通りとし、△以上を印刷物の乾燥性良好とした。評価はC M Y K全色で行い、最も評価の悪いものを表4に記載した。

◎：表3に示した3種類の印刷条件の全てで、綿棒にインクが全く付着しなかった。

○：表3に示した3種類の印刷条件のうち、印刷条件A及びBでは綿棒にインクが全く付着しなかったが、印刷条件Cでは綿棒にインクの付着が見られた。

△：表3に示した3種類の印刷条件のうち印刷条件Aでは綿棒にインクが全く付着しなかったが、印刷条件B及びCでは綿棒にインクの付着が見られた。

×：表3に示した3種類の印刷条件の全てで綿棒にインクの付着が見られた。

【0204】

＜前処理液の塗工むら評価＞

次いで、上記で作製した前処理液について、下記方法にて塗工むらの評価を行った。得られた評価結果は表4に示した。

視認性向上のため、前処理液10gにK a y a f e c t R e d P L i q u i d（日本化薬社製染料）を0.1g添加し、よく混合し溶解させた。前記染料を添加した前処理液を、印刷試験機イーザーブルーフ（松尾産業株式会社製）を用い、OKトップコート+紙（王子製紙株式会社製）に均一に塗布した。このとき、ローラとして線数140線/インチのセラミックローラを用い、塗工速度を調整することで、W E T塗布量が $6.0 \pm 0.3 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ になるようにした。前処理液を塗布したのち、OKトップコート+紙を50℃のエアオーブンにて3分間乾燥させることで、染料を添加した前処理液を付与した記録媒体を作成した。前記染料を添加した前処理液を付与した記録媒体を連続で10枚作成し、各記録媒体における色むらの程度を目視観察することで、前処理液の塗工適性を評価した。評価結果は以下の通りとし、△以上を前処理液の塗工むらが良好とした。

◎：10枚全てでまったく塗工むらが見られなかった。

○：10枚のうち1枚で塗工むらが見られた。

△：10枚のうち2枚で塗工むらが見られた。

×：10枚のうち3枚以上で塗工むらが見られた。

【0205】

＜インクジェットインキの吐出安定性の評価＞

次いで、上記で作製したインクジェットインキについて、下記方法にて吐出安定性の評価を行った。得られた評価結果は表4に示した。

インクジェットヘッドK J 4 B - Q A、またはK J 4 B - Z（京セラ社製）を搭載したインクジェット吐出装置を準備し、インクジェットインキを充填した。なお、インクジェットヘッドK J 4 B - Zは設計解像度が1200dpi、最大駆動周波数が64kHzであり、前記最大駆動周波数かつ印刷速度80m/分で印刷したとき、記録媒体搬送方向における記録解像度が1200dpiとなる。次いで、K J 4 B - Q Aを使用した場合はドロップボリューム5pL及び駆動周波数30kHz、K J 4 B - Zを使用した場合はドロップボリューム2pL及び駆動周波数64kHzの条件で、2時間連続で吐出を行ったあと、ノズルチェックパターンを印字してノズル抜け本数をカウントすることで、吐出安定性の評価を行った。評価基準は以下の通りとし、△以上を吐出安定性良好とした。

◎：印刷開始後2時間後のノズルチェックパターンにおいてノズル抜けが全くなかった

○：印刷開始後2時間後のノズルチェックパターンにおいてノズル抜けが1～4本

△：印刷開始後2時間後のノズルチェックパターンにおいてノズル抜けが5～9本

×：印刷開始後2時間後のノズルチェックパターンにおいてノズル抜けが10本以上

【産業上の利用可能性】

【0206】

本発明の前処理液、インキセット、及び印刷物の製造方法は、記録媒体によらず高画質な画像を得ることができるものであり、特に高速・高記録解像度のインクジェット印刷において、好適に利用することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA05 EA06 EA09 FC02 HA41 HA42
2H186 AB02 AB05 AB06 AB12 AB27 AB36 AB37 AB39 AB47 AB55
AB56 AB57 AB58 AB61 BA08 DA12 FB11 FB15 FB16 FB17
FB18 FB25 FB29 FB48 FB55 FB58
4J039 AD09 BC19 BC33 BE01 BE12 BE33 CA02 EA46 EA47 GA24