

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7067071号  
(P7067071)

(45)発行日 令和4年5月16日(2022.5.16)

(24)登録日 令和4年5月6日(2022.5.6)

(51)国際特許分類	F I
B 4 1 M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 1 3 2
C 0 9 D 11/54 (2014.01)	C 0 9 D 11/54
C 0 9 D 11/322 (2014.01)	C 0 9 D 11/322
B 4 1 J 2/01 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 1 2 0
	B 4 1 J 2/01 1 2 3
請求項の数 14 (全51頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号	特願2018-3676(P2018-3676)	(73)特許権者	000222118 東洋インキ S C ホールディングス株式会社 東京都中央区京橋二丁目 2 番 1 号
(22)出願日	平成30年1月12日(2018.1.12)	(73)特許権者	591183153 トーヨーカラー株式会社 東京都中央区京橋二丁目 2 番 1 号
(65)公開番号	特開2018-114751(P2018-114751 A)	(72)発明者	岡本 真由子 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
(43)公開日	平成30年7月26日(2018.7.26)	(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
審査請求日	令和2年8月4日(2020.8.4)	(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
(31)優先権主張番号	特願2017-5135(P2017-5135)		
(32)優先日	平成29年1月16日(2017.1.16)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(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)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材に対し当接させて印刷する方式で使用される前処理液と、水性インクジェットインキとからなる、紙基材またはフィルム基材用のインキセットであって、前記水性インクジェットインキが、顔料、水溶性有機溶剤、水溶性バインダー樹脂、及び、水を含み、前記前処理液は、溶解状態の無機金属塩及び/または有機金属塩と、有機溶剤と、水溶性バインダー樹脂と、界面活性剤と、水とを含み、前記無機金属塩及び/または有機金属塩由来の金属イオンが多価金属イオンを含み、かつ、前記多価金属イオンの含有量が、前処理液全量に対し2重量%以上8重量%以下であり、前記有機溶剤が、分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含む化合物(ただし、界面活性剤であるものを除く)を含み、かつ、沸点が180 以上の有機溶剤の含有量が前処理液全量に対し15重量%以下であり、前記分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含む化合物が、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、1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2-ヘブタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-

プロパンジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、2-メチルペンタン-2,4-ジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、1,2-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール#200、ポリエチレングリコール#400、ポリエチレングリコール#600、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、グリセリン、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からなる群から選択される1種以上の化合物であり、

10

前記前処理液に含まれる前記水溶性バインダー樹脂の数平均分子量(Mn)が、3,000~90,000であり、

20

前記界面活性剤が、シロキサン系及び/またはアセチレン系の界面活性剤であり、

前記水性インクジェットインキに含まれる前記水溶性バインダー樹脂の酸価が、1.0~8.0mgKOH/gであることを特徴とする、インキセット。

【請求項2】

基材に対して非接触で印刷する方式で使用される前処理液と、水性インクジェットインキとからなる、紙基材またはフィルム基材用のインキセットであって、

前記水性インクジェットインキが、顔料、水溶性有機溶剤、水溶性バインダー樹脂、及び水を含み、

30

前記前処理液は、溶解状態の無機金属塩及び/または有機金属塩と、有機溶剤と、水溶性バインダー樹脂と、界面活性剤と、水とを含み、

前記無機金属塩及び/または有機金属塩由来の金属イオンが多価金属イオンを含み、かつ、前記多価金属イオンの含有量が、前処理液全量に対し2重量%以上8重量%以下であり、前記有機溶剤が、分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含む化合物(ただし、界面活性剤であるものを除く)を含み、かつ、沸点が180以上の有機溶剤の含有量が前処理液全量に対し15重量%以下であり、

前記分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含む化合物が、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、1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2-ヘプタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、2-メチルペンタン-2,4-ジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、1,2-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール#200、ポリエチレングリコール#400、ポリエチレングリコール#600、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール

40

50

ジブチレングリコール、グリセリン、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からなる群から選択される1種以上の化合物であり、

前記前処理液に含まれる前記水溶性バインダー樹脂の重量平均分子量(Mw)が、3,000~50,000であり、

前記界面活性剤が、シロキサン系及び/またはアセチレン系の界面活性剤であり、前記水性インクジェットインキに含まれる前記水溶性バインダー樹脂の酸価が、1.0~8.0 mg KOH/gであることを特徴とする、インキセット。

【請求項3】

前記前処理液に含まれる前記水溶性バインダー樹脂が、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1記載のインキセット。

【請求項4】

前記分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含む化合物が、1価アルコール類を含むことを特徴とする、請求項1または3記載のインキセット。

【請求項5】

前記前処理液中の、25における表面張力が2.0~3.2 mN/mである有機溶剤の含有量が、前記前処理液中の有機溶剤全量に対して3.5~10.0重量%であることを特徴とする、請求項1~4いずれか記載のインキセット。

【請求項6】

前記無機金属塩及び/または有機金属塩由来の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、0.2を超えて2.0未満であることを特徴とする、請求項1~5いずれか記載のインキセット。

【請求項7】

前記前処理液の表面張力が2.0~4.5 mN/mであることを特徴とする、請求項1~6いずれか記載のインキセット。

【請求項8】

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250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1~7いずれか記載のインキセット。

【請求項9】

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1~8いずれか記載のインキセット。

【請求項10】

前記水性インクジェットインキが、重合性モノマーを実質的に含有しないことを特徴とする、請求項1~9いずれか記載のインキセット。

【請求項11】

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210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20重量%未満含有す

10

20

30

40

50

ることを特徴とする、請求項 1 ~ 10 いずれか記載のインキセット。

【請求項 1 2】

前記水性インクジェットインキが、顔料を、前記水性インクジェットインキ全量に対し 2 重量%以上 15 重量%未満含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 11 いずれか記載のインキセット。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 12 いずれかに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、30 m / 分以上の速度で搬送される基材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み、前記基材が紙基材またはフィルム基材であることを特徴とする、水性インクジェットインキ印刷物の製造方法。

10

【請求項 1 4】

前記前処理液の塗布量が 1 ~ 25 g / m<sup>2</sup>であることを特徴とする、請求項 1 3 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、基材によらず、にじみ、色むらといった画像の欠陥やワレを起こすことなく、十分な濃度をもった高画質画像を得ることができ、塗工装置内への付着や、印刷後の基材を重ねた際の裏移りが起きることがなく、かつ、保存安定性に優れた前処理液、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基材に直接付与し、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、基材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基材上に印刷(付与)すると、液体成分が基材中に浸透、及び/または基材上から蒸発することで乾燥し、前記基材上に定着される。

40

【0005】

一方、インクジェット印刷で使用される基材としては、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。一般的に水性(型)インクジェットインキは、上質紙や再生紙のような浸透性の高いものに対してはある程度実用可能な画質の印刷が可能であるのに対し、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)ものに対しては色間でのにじみが発生してしまい画質の低下が発生してしまうことから実用可能なレベルの画質を得ることが難しかった。インクジェット印刷の需要を更に拡大するためにも、様々な基材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。

50

## 【0006】

上記課題に対する方策として、基材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や色むら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基材の波打ち・カール（丸まり）・画像のワレ、受容可能量超過によるにじみや色むら、受容層へのインキ成分の吸収による濃度低下が発生する可能性がある。逆にインキ凝集層の場合は、基本的に液体成分の吸収が起きないことから、これらの現象は発生しづらい一方で、インキ凝集層が均一の膜厚になっていない場合は、画質の低下や、乾燥性の部分的悪化に伴う問題が起きる恐れがある。すなわち、インキ凝集層の膜厚が小さい領域では、インキの凝集効果が小さく、にじみや色むらが発生してしまう。逆に膜厚が大きい領域では、にじみや色むらは抑制できるものの、前処理液や、その上に付与されるインキの乾燥性が低下することで、塗工装置内に前処理液やインキが付着したり、印刷後基材を重ねた際に裏移りが起きてしまう。特に、高速・高記録解像度の印刷の場合はこれらの問題が起きやすく、大きな品質悪化につながる恐れがある。したがって、インキ凝集層を形成する前処理液を採用する場合は、その均一塗布が重要な課題となる。

## 【0008】

前処理液の均一塗布性確保のため、従来は、有機溶剤の添加による基材濡れ性の向上が図られてきたが、十分なものとはいえなかった。例えば特許文献5には、多価金属イオンと、有機溶剤を含有する前処理液が開示されている。しかしながら前記文献で用いられている有機溶剤は、グリセリンなどの表面張力が高いものであるため、特に高速・高記録解像度の印刷を行った場合、前処理液が均一に塗布できず、上記の画質低下や乾燥性不良が生じる恐れがある。

## 【0009】

以上のように従来の技術では、高速・高記録解像度のインクジェット印刷であっても、使用する基材によらず高画質な画質が得られ、かつ、塗工装置内への付着や、印刷後の基材を重ねた際の裏移りが起きることのない前処理液は存在しない状況であった。

## 【0010】

またこれまで、金属塩を含むインキ凝集層を形成する前処理液の保存安定性については、ほとんど着目されてこなかった。例えば特許文献6には、多価金属イオンと有機溶剤とを含む前処理液が開示されており、その効果の一つとして保存安定性が挙げられている。しかしながら前記文献には、具体的に保存安定性を向上させる方法や根拠に関する記載はない。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0011】

【文献】特開2000-238422号公報

特開2000-335084号公報

特開2012-131108号公報

特開2009-241304号公報

特開平11-010856号公報

特開2004-276253号公報

## 【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、使用する基材によら

10

20

30

40

50

ず、かつ、高速・高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の欠陥やワレを起こすことなく、十分な濃度をもった高画質画像を得ることができ、塗工装置内への付着や、印刷後の基材を重ねた際の裏移りが起きることがなく、かつ、保存安定性に優れた前処理液、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。本発明は更に、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、特定の材料を特定量含む前処理液、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、基材に対し当接させて印刷する方式で使用される前処理液と、水性インクジェットインキとからなる、紙基材またはフィルム基材用のインキセットであって、前記水性インクジェットインキが、顔料、水溶性有機溶剤、水溶性バインダー樹脂、及び、水を含み、

前記前処理液は、溶解状態の無機金属塩及び/または有機金属塩と、有機溶剤と、水溶性バインダー樹脂と、界面活性剤と、水とを含み、

前記無機金属塩及び/または有機金属塩由来の金属イオンが多価金属イオンを含み、かつ、前記多価金属イオンの含有量が、前処理液全量に対し2重量%以上8重量%以下であり、前記有機溶剤が、分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含む化合物(ただし、界面活性剤であるものを除く)を含み、かつ、沸点が180 以上の有機溶剤の含有量が前処理液全量に対し15重量%以下であり、

20

前記分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含む化合物が、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、1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール、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、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、ポリエチレングリコール#200、ポリエチレングリコール#400、ポリエチレングリコール#600、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、グリセリン、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からなる群から選択される1種以上の化合物であり、

30

40

50

前記前処理液に含まれる前記水溶性バインダー樹脂の数平均分子量 (Mn) が、 $3,000 \sim 90,000$  であり、

前記界面活性剤が、シロキサン系及び/またはアセチレン系の界面活性剤であり、  
前記水性インクジェットインキに含まれる前記水溶性バインダー樹脂の酸価が、 $10 \sim 80 \text{ mg KOH/g}$  であることを特徴とする、インキセットに関する。

【0015】

また本発明は、基材に対して非接触で印刷する方式で使用される前処理液と、水性インクジェットインキとからなる、紙基材またはフィルム基材用のインキセットであって、  
前記水性インクジェットインキが、顔料、水溶性有機溶剤、水溶性バインダー樹脂、及び、  
水を含み、

前記前処理液は、溶解状態の無機金属塩及び/または有機金属塩と、有機溶剤と、水溶性バインダー樹脂と、界面活性剤と、水とを含み、

前記無機金属塩及び/または有機金属塩由来の金属イオンが多価金属イオンを含み、かつ、  
前記多価金属イオンの含有量が、前処理液全量に対し2重量%以上8重量%以下であり、  
前記有機溶剤が、分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含む化合物(ただし、界面活性剤であるものを除く)を含み、かつ、沸点が180 以上の有機溶剤の含有量が前処理液全量に対し15重量%以下であり、

前記分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含む化合物が、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、1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2-ヘプタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、2-メチルペンタン-2,4-ジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、1,2-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール#200、ポリエチレングリコール#400、ポリエチレングリコール#600、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、グリセリン、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からなる群から選択される1種以上の化合物であり、

前記前処理液に含まれる前記水溶性バインダー樹脂の重量平均分子量 (Mw) が、 $3,000 \sim 50,000$  であり、

前記界面活性剤が、シロキサン系及び/またはアセチレン系の界面活性剤であり、  
前記水性インクジェットインキに含まれる前記水溶性バインダー樹脂の酸価が、 $10 \sim 80 \text{ mg KOH/g}$  であることを特徴とする、インキセットに関する。

【0017】

10

20

30

40

50

また本発明は、前記前処理液に含まれる前記水溶性バインダー樹脂が、ノニオン性水溶性樹脂を含有することを特徴とする、上記インキセットに関する。

また本発明は、前記分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含む化合物が、1価アルコール類を含むことを特徴とする、上記インキセットに関する。

また本発明は、前記前処理液中の、25における表面張力が20～32 mN/mである有機溶剤の含有量が、前記前処理液中の有機溶剤全量に対して35～100重量%であることを特徴とする、上記インキセットに関する。

【0018】

また本発明は、前記無機金属塩及び/または有機金属塩由来の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20未満であることを特徴とする、上記インキセットに関する。

10

【0019】

また本発明は、前記前処理液の表面張力が20～45 mN/mであることを特徴とする、上記インキセットに関する。

【0022】

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250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。

【0023】

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。

20

【0024】

また本発明は、前記水性インクジェットインキが、重合性モノマーを実質的に含有しないことを特徴とする、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、1気圧下における沸点が210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20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。

【0026】

また本発明は、前記水性インクジェットインキが、顔料を、前記水性インクジェットインキ全量に対し2重量%以上15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。

30

【0029】

また本発明は、上記に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、30 m/分以上の速度で搬送される基材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み、前記基材が紙基材またはフィルム基材であることを特徴とする、水性インクジェットインキ印刷物の製造方法に関する。

【0030】

また本発明は、前記前処理液の塗布量が1～25 g/m<sup>2</sup>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。

40

【発明の効果】

【0031】

本発明により、使用する基材によらず、にじみ、色むらといった画像の欠陥やワレを起こすことなく、十分な濃度をもった高画質画像を得ることができ、塗工装置内への付着や、印刷後の基材を重ねた際の裏移りが起きることがなく、かつ、保存安定性に優れた前処理液、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。更に、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。

50

**【発明を実施するための形態】****【0032】**

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。

**【0033】**

本発明の前処理液は、溶解状態の無機金属塩及び/または有機金属塩を含むと共に、前記無機金属塩及び/または有機金属塩由来の金属イオンが多価金属イオンを含み、かつ、前記多価金属イオンの含有量が、前処理液全量に対し2重量%以上8重量%以下であること、及び、分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含む化合物を含む有機溶剤を含み、かつ、沸点が180以上10の有機溶剤の含有量が15重量%以下であることを特徴とする。従来技術で説明したように、無機金属塩及び/または有機金属塩と有機溶剤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、特定量の多価金属イオンを含み、かつ、併用する有機溶剤の構造や、高沸点有機溶剤の上限量が規定されていることに、その特徴がある。以下に、その効果について説明する。

**【0034】**

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基材上に付与されるものであり、前記基材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、水や、分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含む化合物の存在下にて電離し、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金属カチオン成分が存在することとなる。この金属カチオン成分が、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、顔料同士の混色を抑制する。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。

**【0035】**

本発明で用いる、無機金属塩及び/または有機金属塩由来の金属イオンは、多価金属イオンを含み、かつ、前記多価金属イオンの含有量が、前処理液全量に対し2重量%以上8重量%以下である。金属イオンの中でも多価金属イオンは、1価金属イオンと比べて、アニオン-カチオン間相互作用や吸着平衡移動の反応速度が大きく、またその能力も高い。ただし当然ながら、多価金属イオンの含有量が少なすぎる場合は、前記アニオン-カチオン間相互作用や吸着平衡移動を起こす能力に乏しいため、にじみや色むらが発生してしまう。にじみや色むらは、多価金属イオンの含有量を増やすことで抑えることができるが、一方で本発明者らは、多価金属イオンの含有量が過剰な場合、用いる基材によっては、印刷物の画質や乾燥性が悪化することを見出した。詳細な理由は定かではないが、過剰量の多価金属イオンにより、基材に対する前処理液の濡れ性が悪化することで塗工むらが発生し、印刷面内での凝集の程度がばらついたこと、及び、無機金属塩及び/または有機金属塩に起因する沸点上昇現象が発生したことが考えられる。

**【0036】**

そこで本発明では、多価金属イオンの含有量を、2重量%以上8重量%以下にすることで、上記問題の解決を図っている。すなわち、多価金属イオンの含有量を上記範囲に収めることで、にじみや色むらを抑制しながらも、基材に対する前処理液の濡れ性を確保すると共に、無機金属塩及び/または有機金属塩に起因する沸点上昇も最小限に抑えている。

**【0037】**

一方、基材種によらず本発明の前処理液が好適に機能するようにするためには、様々な基材に対し前処理液の濡れ性を確保すると共に、基材の吸液特性によらず、優れた乾燥性を発現させる必要がある。そこで本発明の前処理液では、有機溶剤を必須成分とすることで、前記前処理液の表面張力を低下させ、表面エネルギーの小さい基材に対する均一塗工を

10

20

30

40

50

可能としている。また、沸点が180以上の有機溶剤の含有量を15重量%以下にすることで、印刷物中の高沸点有機溶剤の残留を防止している。これにより、塗工装置内部への付着や、基材を重ねた際の裏移りを抑制し、基材によらない高速印刷が可能となる。

【0038】

しかしながら、多価金属イオンを含む無機金属塩及び/または有機金属塩は、1価金属イオンを含む塩に比べて溶解性に劣る。また一般に、有機溶剤は水に比べて極性が小さく、塩が溶解しにくいことから、多価金属イオンを含む無機金属塩及び/または有機金属塩と、有機溶剤とを単に組み合わせただけでは、保存安定性に劣る前処理液となってしまう。

【0039】

そこで本発明では有機溶剤として、分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含む化合物を用いることで、前記問題の解決を図っている。詳細な要因は不明であるが、多価金属イオンに対し、水分子に加えて、分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含む化合物分子も溶媒和を起こし、前記分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含む化合物分子を介して、前記多価金属イオンが他の有機溶剤と親和することで、系全体を安定化させ、もって前処理液の保存安定性を向上できると考えられる。

10

【0040】

以上のように、高速・高記録解像度のインクジェット印刷であっても、基材によらず高画質な画像を得ることができ、塗工装置内への付着や、印刷後の基材を重ねた際の裏移りが起きることがなく、かつ、保存安定性に優れた前処理液を得るためには、本発明の構成要素の組み合わせが必須となる。

20

【0041】

一方、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、異なる色のインキ同士のにじみ、色むらや、乾燥性の低下による、塗工装置内への付着・基材を重ねた際の裏移りを招く可能性がある。また高速印刷であっても高画質な画像を得るためには、インキの着弾精度や吐出安定性に優れ、また、ベタ印刷部の埋まり性が良好である必要がある。そこで本発明では、インクジェットインキの構成を、前処理液に対し好適なものとするすることで、上記課題の解決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、塗工装置内への付着や基材を重ねた際の裏移りを抑制すると共に、にじみや色むらの発生を抑制する。

30

【0042】

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。

【0043】

<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、前記基材上におけるインクジェットインキ中の固体成分の溶解及び/または分散機能を低下させ、前記固体成分の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り、また水に瞬時に溶解し、固体成分の凝集を引き起こすカチオン成分を発生させることから、前処理液を塗布した基材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ができる。その結果、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

【0044】

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/また

50

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製し、評価を行う。

【0045】

金属塩は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。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。また多価金属イオンとして、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ から選択される少なくとも1種を含むことが、顔料や樹脂などの固形成分との相互作用を起こしやすい点から好ましい。更にその中でも $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ から選択される多価金属イオンは、イオン化傾向が大きくカチオン成分を発生しやすいため、凝集効果が大きいという利点を有し、より好ましく用いられる。特に $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ から選択される多価金属イオンは、イオン半径が小さくインクジェットインキ層内で移動しやすいことから、極めて好ましく選択される。

10

【0046】

無機金属塩の具体例としては、例えば、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、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウム、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や硝酸塩がより好ましい。更に、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、硝酸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。

20

【0047】

本発明の前処理液における、上記金属塩の含有量は、前処理液全量に対し多価金属イオンとして2～8重量%であることが好ましく、2.5～5重量%であることが特に好ましい。金属イオンの含有量を上記範囲内に収めることで、上記の通り、にじみや色むらを抑制しながらも、基材に対する前処理液の濡れ性を確保すると共に、無機金属塩及び/または有機金属塩に起因する沸点上昇も最低限に抑えることができる。多価金属イオンの含有量が2重量%未満の場合には前記インキ凝集を瞬時に起こす能力を十分に発揮できず、にじみや色むらが発生してしまうため好ましくない。逆に、8重量%を超える場合には、基材に対する前処理液の濡れ性が悪化することで塗工むらが発生したり、無機金属塩及び/または有機金属塩に起因する沸点上昇現象が発生し、乾燥性が悪化してしまうため、好ましくない。なお、前処理液全量に対する多価金属イオンの含有量は、下記式(1)によって求められる。

30

【0048】

式(1)：

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

40

【0049】

一般式(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含有量を表し、MMは、無機金属塩及び/または有機金属塩を構成する多価金属イオンの分子量を表し、MCは、無機金属塩及び/または有機金属塩の分子量を表す。

【0050】

<有機溶剤>

本発明の前処理液は、無機金属塩及び/または有機金属塩に加えて、更に、分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含む化合物を含む有機溶剤を含むことを特徴とする。有機溶剤

50

を併用することで、前処理液の乾燥性を制御すると同時に、高速印刷時の基材への濡れ性をより好適なものに調整することができ、均一な塗工を行うことができる。また上記の通り、分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含む化合物を用いることで、前処理液の保存安定性の向上を図っている。

【0051】

なお本発明において「有機溶剤」とは、25において液体であるものを指す。また、後述する界面活性剤は、「分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含む化合物を含む有機溶剤」には含まれないものとする。

【0052】

本発明の前処理液に使用できる有機溶剤として必須となる、分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含む化合物を例示すると、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(エチレングリコール)、1,2-プロパンジオール(プロピレングリコール)、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2-ヘプタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、2-メチルペンタン-2,4-ジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、1,2-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール#200、ポリエチレングリコール#400、ポリエチレングリコール#600、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、

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を挙げることができる。

本発明では、多価金属イオン、水分子、他の有機溶剤との親和性に優れることから、上記例示化合物のうちアルコール類を選択することが好ましい。中でも、当接させる方式によって基材上に付与される前処理液の場合は、前記アルコール類として1価アルコール類を使用することが好ましく、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-ブタノールから選択される1種以上を含むことが特に好ましい。また、非接触で印刷する方式によって基材上に付与される前処理液の場合は、前記アルコール類として2価アルコール(グリコール)類を使用することが好ましく、1,2-エタンジオール(エチレングリコール)、1,2-プロパンジオール(プロピレングリコール)、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオールが

10

20

30

40

50

ら選択される1種以上を含むことが特に好ましい。

【0053】

上記の分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含む化合物は、単独で用いてもよいし2種以上を併用してもよい。

【0054】

本発明の前処理液が、非接触で印刷する方式によって基材上に付与される印刷方式で用いられる場合、分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含む化合物の含有量は、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。前記化合物の含有量を上記範囲内に収めることで、乾燥性、濡れ性、保存安定性が両立した前処理液を得ることができると共に、長期にわたり安定した印刷が可能となる。

10

また、非接触で印刷する方式によって基材上に付与される印刷方式で用いられる前処理液の場合、上記と同様の観点から、分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含む化合物の含有量は、前処理液全量に対し0.1~40重量%であることが好ましく、1~35重量%であることがより好ましく、2~30重量%であることが特に好ましい。

【0055】

本発明の前処理液では他にも、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、

20

2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、 $\epsilon$ -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- $\epsilon$ -メトキシプロピオンアミド、N,N-ジメチル- $\epsilon$ -エトキシプロピオンアミド、N,N-ジメチル- $\epsilon$ -ブトキシプロピオンアミド、N,N-ジメチル- $\epsilon$ -ペントキシプロピオンアミド、N,N-ジメチル- $\epsilon$ -ヘキソキシプロピオンアミド、N,N-ジメチル- $\epsilon$ -ヘプトキシプロピオンアミド、N,N-ジメチル- $\epsilon$ -2-エチルヘキソキシプロピオンアミド、N,N-ジメチル- $\epsilon$ -オクトキシプロピオンアミド、N,N-ジエチル- $\epsilon$ -ブトキシプロピオンアミド、N,N-ジエチル- $\epsilon$ -ペントキシプロピオンアミド、N,N-ジエチル- $\epsilon$ -ヘキソキシプロピオンアミド、N,N-ジエチル- $\epsilon$ -ヘプトキシプロピオンアミド、N,N-ジエチル- $\epsilon$ -オクトキシプロピオンアミドなどの含窒素系溶剤、

30

$\epsilon$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -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。

【0056】

本発明の前処理液に含まれる有機溶剤の含有量の総量としては、前処理液全量に対し0.1~50重量%であることが好ましい。有機溶剤の含有量を上記範囲内に収めることで、前処理液の乾燥性、基材への濡れ性による均一塗布、保存安定性を両立させることが可能となる。中でも、当接させる方式によって基材上に付与される前処理液の場合は、有機溶剤の含有量の総量が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。また、非接触で印刷する方式によって基材上に付与される前処理液の場合は、有機溶剤の含有量の総量が1~40重量%であることがより好ましく、2~30重量%であることが特に好ましい。

40

【0057】

また、本発明の前処理液は、沸点が180℃以上の有機溶剤の含有量が、前処理液の全重量を基準として15重量%以下であることを特徴とする。なお「含有量が15重量%以下

50

」とは、沸点が180以上の有機溶剤を含まないか、含む場合は、その含有量が15重量%以下であることを意味する。180以上の有機溶剤の含有量を上記範囲内に収めることで、前処理液の乾燥性を好適なものとすると共に、後から付与されるインキの乾燥性に悪影響を及ぼすことがなくなり、また印刷物中の有機溶剤の残留がなくなることで、塗工装置内への付着や基材を重ねた際の裏移りを抑制し、もって高速印刷の実現が可能となる。また詳細な要因は不明であるが、上記条件を満たす前処理液を用いて作成したインキ凝集層上にインクジェット印刷を行った際、後から付与されるインキに多価金属イオンが瞬時に溶解し、十分ににじみ・色むら抑制効果を発現させることができる。なお上記に例示した有機溶剤のうち、沸点が180以上のものとして、1,2-エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2-ヘプタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、1,2-オクタジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール#200、ポリエチレングリコール#400、ポリエチレングリコール#600、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価アルコール類、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。

更に、上記と同様の観点から、本発明の前処理液は、上記条件に加えて、沸点が240以下である有機溶剤の含有量が、前処理液の全重量を基準として10重量%以下であることが好ましく、5重量%以下であることが極めて好ましい。

#### 【0058】

また、本発明の前処理液を、様々な基材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有機溶剤は、表面張力の低い有機溶剤を含むことが好ましい。上記の通り本発明では、高速印刷において高画質な印刷物を得るためには、基材の吸液性や凹凸によらず均一に塗布できることが重要であり、表面張力の小さい有機溶剤を用いることで、多価金属塩を含む前処理液の濡れ性を飛躍的に向上できると考えられる。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、下記に記載の界面活性剤とを併用し、前処理液の表面張力をコントロールすることが特に好ましい。

#### 【0059】

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20~32mN/mであることが好ましく、20~30mN/mであることがより好ましく、20~28mN/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

10

20

30

40

50

、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。

【0060】

また、前記表面張力の小さい有機溶剤の含有量は、前処理液中の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含有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。

【0061】

上記に例示した有機溶剤のうち、25における表面張力が20～32mN/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個以上含む化合物を選択することがより好ましく、少なくともアルコール類を含むことがより好ましく、少なくとも1価アルコール類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。

【0062】

<バインダー樹脂>

本発明の前処理液には、更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前処理液の反応に関与しない高分子であり、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、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。

【0063】

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20

10

20

30

40

50

未満であることが好ましく、更には0超過10未満であることが好ましく、特に0超過4未満であることが好ましい。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、塗膜ワレが発生せず、多価金属塩の溶解も阻害しないため、高画質・高品質な印刷物が得られる。

#### 【0064】

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。中でも、当接させる方式によって基材上に付与される前処理液の場合、金属塩と混合した際に長期的に増粘や沈降を起こさず安定である点、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、塗膜形成までの乾燥性に優れる点から、バインダー樹脂として水溶性樹脂を選択することが好ましい。更にもその中でも、ノニオン性水溶性樹脂を用いると、耐水性向上、ワレ抑制に効果的であると共に、増粘や沈降を発生せず前処理液としての安定性が良好であることから好ましい。また、前処理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、アニオンユニット若しくは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。

10

#### 【0065】

本発明において、当接させる方式によって基材上に付与される前処理液で好適に使用できるバインダー樹脂の種類具体例としては、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(ただし、下記方法によって測定される重量平均分子量が1,000以上であるもの)、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。

20

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(ただし、下記方法によって測定される重量平均分子量が1,000以上であるもの)、水溶性セルロース及びこれらの変性物の少なくとも1種を選択することが好ましい。

30

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。

更には、経時でのpH変化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、耐水性向上・塗膜ワレ抑制に加え、光沢、透明性に優れたインクジェット凝集層が得られ、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。

40

また特に、ポリビニルアルコールの変性物、中でも疎水性基で変性されたポリビニルアルコールは、液の保存安定性向上と、さらなる耐水性向上につながるため極めて好ましく選択される。

#### 【0066】

本発明の前処理液が、当接させる方式によって基材上に付与される印刷方式で用いられる場合、バインダー樹脂の数平均分子量(Mn)は、3,000～90,000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。上記範囲の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、インキ凝集層の膨潤に起因するインキ塗膜のワレが起こらない上に、多価金属イオンの移動が十分行えることから凝

50

集効果を阻害することがないため、好ましく選択される。更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。

【0067】

なお、本発明における数平均分子量や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数平均分子量として測定することができる。

【0068】

一方、非接触で印刷する方式によって基材上に付与される前処理液の場合も、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。その形態についても、水溶性樹脂と樹脂微粒子のどちらであってもよいが、上記の、当接させる方式によって基材上に付与される前処理液の場合と同様の理由に基づき、水溶性樹脂を選択することが好ましい。

10

【0069】

本発明において、非接触で印刷する方式によって基材上に付与される前処理液で好適に使用できるバインダー樹脂の種類具体例として、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、オレフィン樹脂、ビニルピロリドン樹脂（ポリビニルピロリドン）、アルキレンオキサイド樹脂（ただし、重量平均分子量が1,000以上であるもの）などが挙げられるが、これらに限定されないのはいうまでもない。

20

中でも、部分的に膜厚が変化したりすることなく、均一な塗工が可能となり、印刷物の埋まり不良やにじみが抑制できる点から、上記に列挙した樹脂種のうち、アクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂、スチレンマレイン酸樹脂、オレフィン樹脂、ビニルピロリドン樹脂から選択される少なくとも1種を選択することが好ましい。

【0070】

本発明の前処理液が、非接触で印刷する方式によって基材上に付与される印刷方式で用いられる場合、バインダー樹脂の重量平均分子量（Mw）は、1,000～50,000であることが好ましく、3,000～45,000であることが特に好ましい。上記範囲のバインダー樹脂は、前処理液層内での多価金属イオンの移動を阻害することなく、印刷物の耐水性・耐擦性を向上することができ、前処理液の吐出安定性や保存安定性も良好であるため、好ましく選択される。更には上記重量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。

30

【0071】

<界面活性剤>

本発明の前処理液は、表面張力を調整し、基材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、基材上への濡れ性、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。

40

【0072】

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、Te

50

g o w e t 2 7 0、T e g o w e t 2 8 0 (エポニックデグサ社製)、S A G - 0 0 2、S A G - 5 0 3 A (日信化学工業社製)、B Y K - 3 3 1、B Y K - 3 3 3、B Y K - 3 4 5、B Y K - 3 4 6、B Y K - 3 4 7、B Y K - 3 4 8、B Y K - 3 4 9、B Y K U V 3 5 0 0、B Y K - U V 3 5 1 0 (ビックケミー社製)、K F - 3 5 1 A、K F - 3 5 2 A、K F - 3 5 3、K F - 3 5 4 L、K F 3 5 5 A、K F - 6 1 5 A、K F - 6 4 0、K F - 6 4 2、K F - 6 4 3 (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。

#### 【0073】

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含有量は、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。

#### 【0074】

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。前処理液の表面張力をインクジェットインキの表面張力よりも大きくすることで、前処理液を基材に付与した際に、後から印刷されるインクジェットインキの濡れ広がりを阻害しない程度に、界面活性剤が塗膜表面に適度に配向するため好ましい。

#### 【0075】

また、本発明の前処理液を、様々な基材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のものを採用することが好ましい。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、基材に塗布された直後に、前記界面活性剤が、基材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であるものを採用することが特に好ましい。

#### 【0076】

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℃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。

#### 【0077】

式(2)：

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

#### 【0078】

<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く、20~85重量%であることがより好ましく、30~80

10

20

30

40

50

重量%であることが更に好ましい。

【0079】

<その他の材料>

本発明の前処理液は、塗工装置に使用される部材へのダメージを抑制し、またインキ凝集層としてのにじみ抑制効果を最大限に発揮し、更には経時でのpH変動を抑え前処理液としての性能を長期的に維持することなどを目的として、前処理液に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、ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、などのアルカノールアミン；アンモニア水；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などを使用することができる。

10

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。

上記のpH調整剤は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。pHを厳密に制御し所望の物性を最大限に発現させるためには、2種以上を併用することが好ましい。

【0080】

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、0.1~4.5重量%であることがより好ましい。pH調整剤は添加量が少なすぎると二酸化炭素の溶解など外部刺激によってすぐにpH変化を起こす一方で、pH調整剤を過剰に含有してしまうと、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、その配合量は上記範囲に収めることが好ましい。

20

【0081】

<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く、0.01重量%以上5重量%以下とすることが更に好ましい。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、添加量は上記範囲にすることが好ましい。

30

【0082】

<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、水、有機溶剤、及び、必要に応じてバインダー樹脂、界面活性剤、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。なお上記バインダー樹脂は、あらかじめ水や有機溶剤に溶解または分散させ、バインダー樹脂溶解/分散液の形で添加してもよい。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。

【0083】

またバインダー樹脂の溶解、及び/または前処理液の攪拌・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。

40

【0084】

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れば特に制限されないが、好ましくは0.3~10 $\mu$ m、より好ましくは0.5~5 $\mu$ 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。

【0085】

<前処理液の特性>

本発明の前処理液のpHは、特に限定するものではないが、4 pH 9であれば無機金

50

属塩及び/または有機金属塩の凝集効果が高くなるため好ましい。特に好ましいpH範囲は5～8である。

【0086】

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。

【0087】

本発明の前処理液が、当接させる方式によって基材上に付与される印刷方式で用いられる場合、25における粘度を9mPa・sより高く30mPa・s以下に調整することが好ましい。粘度を上記範囲内に収めることで、乾燥時に前処理液が流れたり、部分的に膜厚が変化したりすることなく、均一な塗工が可能となる。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、高速での均一塗工性に優れ、かつ、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における粘度は9.5～29mPa・sであることがより好ましく、10～28mPa・sであることが最も好ましい。一方、本発明の前処理液が、非接触で印刷する方式によって基材上に付与される印刷方式で用いられる場合、インクジェットヘッドの構造や種類によらず、安定した吐出特性を有する前処理液が得られる観点から、25における粘度を3～20mPa・sに調整することが好ましく、4～10mPa・sとすることがより好ましく、6～10mPa・sとすることが更に好ましい。

【0088】

本発明における前処理液の粘度は、例えば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。

【0089】

本発明の前処理液の25における表面張力は、20～45mN/mであることが好ましい。前処理液の表面張力を上記範囲に収めることで、瞬間的な濡れ性を好適なものとし、特に高速印刷時において塗工むらの発生を抑え均一な塗工を実現できる。また上に付与されるインキの濡れ性も良好となる。すなわち、高速印刷時においても印刷物の埋まりや均一塗工性が良好となり、高画質な印刷物が得られる。100m/分近い超高速印刷にも適用できる前処理液が得られる観点から、前記前処理液の25における表面張力は、21～43mN/mであることがより好ましく、22～42mN/mであることが特に好ましく、23～40mN/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、上に付与されるインキの濡れ性が良好になり、またにじみや色むらも低減できることから好ましい。

【0090】

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。

【0091】

<前処理液の塗布量>

基材に対し本発明の前処理液を塗布し塗布膜を得るときの、本発明の前処理液の塗布量は、1～25g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。塗布量を上記範囲に収めることで、にじみ、ワレを抑えると共に、塗布後の前処理液層の乾燥性が良好なものとなり、塗工装置内部への付着や、印刷後の基材を重ねた際の裏移りなどを防止し、タック感(べたつき)のない印刷物を得ることができる。

【0092】

基材に対する前処理液の塗布量は、例えば、基材中の所定面積に対し全面塗工を行った際の重量増分をもとに、下記式(3)によって求められる。

【0093】

式(3)：

$$(前処理液の塗布量)(g/m^2) = (A \quad B) \times 10000 \div C \div D$$

【0094】

式(3)中、Aは、前記前処理液の全面塗工を行った後の基材の重量(g)を表し、Bは、塗工を行う前の基材のみの重量を表し、Cは、塗工を行った基材の面積(cm<sup>2</sup>)を表し、Dは、前記前処理液の比重(g/cm<sup>3</sup>)を表す。

【0095】

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。

【0096】

<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く高画質の画像が得られるという観点から、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2重量%以上15重量%以下の範囲で含まれることが好ましく、2.5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、3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2重量%以上にすることで、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15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ると共に、インクジェットインキの長期安定性も良好なまま維持でき、結果として長期の印字安定性を確保することができる。

【0097】

本発明で使用する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。

【0098】

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2011及び欧州の色標準であるFOGRA39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。

【0099】

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。

【0100】

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。

【0101】

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

10

20

30

40

50

、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。

【0102】

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。

【0103】

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11~50nm、BET法による比表面積が50~400m<sup>2</sup>/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)、RAVEN760UP、780UP、860UP、900P、1000P、1060UP、1080UP、1255(コロンビアンカーボン社製)、REGAL330R、400R、660R、MOGULL(キャボット社製)、Nipex160IQ、170IQ、35、75;Printex30、35、40、45、55、75、80、85、90、95、300;SpecialBlack350、550;Nerox305、500、505、600、605(オリオンエンジニアドカーボンス社製)などがあり、いずれも好ましく使用することができる。

【0104】

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。

【0105】

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。

【0106】

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。

【0107】

<顔料分散樹脂>

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。

【0108】

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。

【0109】

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。

【0110】

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、更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。

【0111】

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。

【0112】

また本発明では、顔料に対する吸着能を向上すると共に、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-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。

【0113】

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。

【0114】

本発明では、顔料分散樹脂の酸価が30～400mg 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共に、顔料分散体の粘度を抑えることができるため好ましい。顔料分散樹脂の酸価が30mg KOH/gよりも小さい場合、水に対する溶解性が低すぎて顔料に濡れず、顔料分散体が不安定になってしまうのに加え、前記前処理液と組み合わせた際にアニオン-カチオン間相互作用や吸着平衡移動を引き起こしづらく、顔料同士の混色を抑制する効果が低下してしまう。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50～350mg KOH/gであり、更に好ましくは100～300mg KOH/gである。

【0115】

10

20

30

40

50

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 A T - 6 1 0 」を用いて電位差滴定法により測定することができる。

【 0 1 1 6 】

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 1 0 重量 % 水溶液を作製し、前記水溶液の p H 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 p H が 7 ~ 1 1 であることが好ましく、7 . 5 ~ 1 0 . 5 であることがより好ましい。

10

【 0 1 1 7 】

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。

【 0 1 1 8 】

顔料分散樹脂の分子量に関して、重量平均分子量が 1 , 0 0 0 以上 1 0 0 , 0 0 0 以下の範囲内であることが好ましく、5 , 0 0 0 以上 5 0 , 0 0 0 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 , 0 0 0 以下であると、インキ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 1 0 0 , 0 0 0 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。

20

【 0 1 1 9 】

本発明の顔料分散樹脂の含有量は、顔料に対し 1 ~ 5 0 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 ~ 5 0 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共に、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。顔料分散樹脂の含有量としてより好ましくは顔料に対し 2 ~ 4 5 重量 % 、更に好ましくは顔料に対し 4 ~ 4 0 重量 % であり、最も好ましくは顔料に対し 5 ~ 3 5 重量 % である。

30

【 0 1 2 0 】

< 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 1 8 0 以上 2 8 0 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、1 8 3 以上 2 7 0 以下の範囲内であることが好ましく、1 8 5 以上 2 5 0 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。

40

【 0 1 2 1 】

なお、本発明における 1 気圧下での沸点は、D S C ( 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。

【 0 1 2 2 】

本発明で好適に用いられる、1 気圧下の沸点が 1 8 0 以上 2 8 0 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

50

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；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。

10

#### 【0123】

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、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。

20

#### 【0124】

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、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2-ヘプタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、2-メチルペンタン-2,4-ジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、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。

30

#### 【0125】

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-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2-ヘプタンジオールを選択することが好ましい。

40

#### 【0126】

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

50

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。

【0127】

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、前処理液で使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。

【0128】

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。

10

【0129】

本発明では更に、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、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、及び/または、1気圧下における沸点が210以上である水溶性有機溶剤を、水性インクジェットインキ全量に対し0重量%以上20重量%未満含有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。

20

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以上である水溶性有機溶剤の含有量は、水性インクジェットインキ全量に対し0重量%以上7重量%未満含有することがより好ましく、0重量%以上5重量%未満含有することが特に好ましい。

また同様の理由により、1気圧下における沸点が210以上である水溶性有機溶剤の含有量は、水性インクジェットインキ全量に対し0重量%以上18重量%未満含有することがより好ましく、0重量%以上16重量%未満含有することが特に好ましい。

なお上記において「0重量%含有する」とは、条件を満たす水溶性有機溶剤を含まないことを意味するものである。

【0130】

<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、アクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂、ウレタン樹脂、スチレンブタジエン樹脂、塩化ビニル樹脂、オレフィン樹脂などが挙げられる。中でも、インキの安定性、印刷物の耐性の面を考慮するとアクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂の樹脂微粒子が好ましく使用される。

40

【0131】

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が更に低下し、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。

【0132】

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

50

る。具体的には、フィルム上にW E T膜厚300 μm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M F Tとする。

#### 【0133】

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。

10

#### 【0134】

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10~80 mg KOH/gであることが好ましく、酸価が20~50 mg KOH/gであることがより好ましい。酸価が10 mg KOH/g未満では、固化したインクジェットインキの再溶解性が悪く、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することで、印刷安定性が著しく低下すること、前処理液と組み合わせた際、アニオン-カチオン間相互作用によるインキの増粘・凝集を引き起こしづらいため、にじみや色むらを抑制する効果が低下してしまうことから、好ましくない。また酸価が80 mg KOH/g以上であると、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。

20

#### 【0135】

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。

#### 【0136】

<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%以下が更に好ましい。

30

#### 【0137】

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、耐擦性や耐溶剤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。

40

#### 【0138】

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、前処理液で使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 TBS、FSP、FSA、FSN-100、FSN、FSO-100、FSO、FS-300、Capstone FS-

50

30、FS-31(DuPont社)、PF-151N、PF-154N(オムノバ社製)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く、2種以上を併用してもよい。ただし、前処理液層上にインキを付与した際、インキ中に高濃度の多価金属イオンがインキ層に混入することで、インキの表面張力が大きく変動し、混色にじみ等が発生する可能性があることから、インキの表面張力の変動を抑制すべく、界面活性剤は2種以上併用することが好ましい。

【0139】

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。

【0140】

<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。

【0141】

本発明で 사용할 ことができる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。

【0142】

<その他の成分>

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る。塩基性化させる場合は、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；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。上記のpH調整剤は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0143】

pH調整剤の配合量は、インクジェットインキ全量に対し0.01~5重量%であることが好ましく、0.1~3重量%であることがより好ましく、0.2~1.5重量%であることが最も好ましい。上記範囲内に収めることで、空気中の二酸化炭素の溶解などによるpH変化を起こすことなく、また、前処理液とインキとが接触した際に、多価金属イオンによる固形成分凝集効果を阻害することなく、本発明の効果を好適に発現させることができるため、好ましい。

【0144】

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。

【0145】

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。具体的には、前記重合性モノマーの配合量が、インクジェットインキ全量中3重量%以下であることが好ましく、1重量%以下であることがより好ましく、0.5重量%以下であることが特に好ましい。なお本明細書において「重合性モノマー」とは重合性不飽和二重結合を有する化合物を指し、例えばアクリレートモノマー、メタクリレートモノマー、

10

20

30

40

50

アクリルアミドモノマー、スチレンモノマー等が挙げられる。

【0146】

<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。更にオレンジ、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.ピグメントバイオレッド19を有することが特に好ましい。

10

【0147】

<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。

【0148】

(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

【0149】

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。

【0150】

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、サンドグラインダー、アジテータミル、グレンミル、ダイノーミル、パールミル及びコボルミルなどの商品名で市販されている。

30

【0151】

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。

【0152】

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

【0153】

(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。

【0154】

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

50

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。

【0155】

(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0.3~5 $\mu$ m、より好ましくは0.5~3 $\mu$ 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。

【0156】

<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における粘度を3~20mPa·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4~10kHzの周波数を有するヘッドから10~70kHz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における粘度を4~10mPa·sとすることで、600dpi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。

【0157】

本発明におけるインクジェットインキの25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1mLを使用して測定することができる。

【0158】

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(D50)を40nm~500nmとすることが好ましく、より好ましくは50nm~400nmであり、特に好ましくは60nm~300nmである。平均二次粒子径を上記好適な範囲内に収めるためには、上記のように顔料分散処理工程を制御すればよい。

【0159】

<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、30m/分以上の速度で搬送される基材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。

【0160】

「1パス印刷方式」とは、停止している基材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基材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。

【0161】

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30m/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、更に600dpi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、基材の搬送方向における記録解像度、及び前記基材面内で搬送方向に対し垂直方向(

10

20

30

40

50

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。

【0162】

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、基材への浸透及び/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、また基材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、基材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。

10

【0163】

本発明では、これまでに説明した、溶解状態の無機金属塩及び/または有機金属塩を含むと共に、前記無機金属塩及び/または有機金属塩由来の金属イオンが多価金属イオンを含み、かつ、前記多価金属イオンの含有量が、前処理液全量に対し2重量%以上8重量%以下であること、及び、分子構造中にヒドロキシル基を1個以上含む化合物を含む有機溶剤を含み、かつ、沸点が180以上の有機溶剤の含有量が前処理液全量に対し15重量%以下であ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基材上に前処理液を付与し、前記基材上にインキ凝集層を形成することで、基材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、基材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。

20

【0164】

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。

【0165】

<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基材上に前処理液が付与される。基材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基材に対して非接触で印刷する方式と、基材に対し前処理液を当接させて印刷する方式のどちらを採用してもよい。

30

【0166】

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、非印字部において基材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。

【0167】

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、基材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、基材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、フレキシコター、ロールコーターなどがある。

40

【0168】

<前処理液付与後の熱エネルギー作用>

50

本発明では、前処理液を基材に付与したのち、インクジェットインキを付与する前に、前記基材に熱エネルギーを作用させ、基材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、基材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、基材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。

【0169】

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。

10

【0170】

本発明では、基材へのダメージや前処理液中の液体成分の突沸を防止する観点から、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

【0171】

<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。

【0172】

<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基材に対し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、停止している基材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基材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基材を走査する方法が好ましく用いられる。その際、基材の搬送速度は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基材がそのままインクジェット印刷部へ搬送されてくるのが好ましい。

30

【0173】

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等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。

40

【0174】

<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基材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600dpi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600dpi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

50

が600dpi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600dpi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基材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600dpi以上を実現することができる。

【0175】

また、基材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600dpi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基材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。

10

【0176】

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が、高品質の画像を実現するため1~30pL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。

【0177】

<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基材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、前記基材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。

20

【0178】

<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、基材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。

30

【0179】

<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基材の風合いの変化や、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。

40

【0180】

<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より好ましく、100m/分以上であることが特に好ましい。

【0181】

<基材>

本発明のインキセットを用いて印刷する際、使用する基材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

50

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。更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基材の形状は、ロール状でも枚葉状でもよい。

#### 【0182】

本発明では、前処理液の機能を十分に発現させるために、前記基材が紙または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。

10

#### 【0183】

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1000~10000ミリ秒の間で得られた水の吸液量( $\text{ml/m}^2$ )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。

20

#### 【実施例】

#### 【0184】

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

#### 【0185】

##### <樹脂ワニスAの製造例>

下記材料を攪拌しながら1時間混合したのち90℃に加熱し、更に1時間混合した。その後室温まで放冷することで、樹脂ワニスAを得た。

30

・PVA103 25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300)

・イオン交換水 75部

#### 【0186】

##### <樹脂ワニスBの製造例>

下記材料を攪拌しながら1時間混合したのち90℃に加熱し、更に1時間混合した。その後室温まで放冷することで、樹脂ワニスBを得た。

・PVA103 25部

・PVA217 10部

40

(クラレ社製ポリビニルアルコール、けん化度87-89%(部分けん化)、重合度1700)

・イオン交換水 75部

#### 【0187】

##### <樹脂ワニスCの製造例>

下記材料を攪拌しながら1時間混合したのち90℃に加熱し、更に1時間混合した。その後室温まで放冷することで、樹脂ワニスCを得た。

・RS1113 25部

(クラレ社製変性ポリビニルアルコール、けん化度97-98%(完全けん化))

・イオン交換水 75部

50

## 【 0 1 8 8 】

< 樹脂ワニス D の製造例 >

下記材料を攪拌しながら 1 時間混合したのち 9 0 に加温し、更に 1 時間混合した。その後室温まで放冷することで、樹脂ワニス D を得た。

- ・ P V A 1 0 3 5 5 . 4 部
- ・ イオン交換水 4 4 . 6 部

## 【 0 1 8 9 】

< 前処理液 1 の製造例 >

下記材料を攪拌しながら順次添加した。室温にて 1 時間混合し、6 0 に加温して更に 1 時間混合したのち、室温まで放冷させ、孔径 1 μ m のメンブランフィルターで濾過を行うことで、前処理液 1 を得た。

- ・ 樹脂ワニス A 2 0 部
- ・ 塩化カルシウム 2 水和物 7 . 5 部 ( トクヤマ社製 )
- ・ 2 - プロパノール 4 部
- ・ サーフィノール 4 6 5 ( エアープロダクツ社製アセチレン系界面活性剤 ) 0 . 5 部
- ・ プロキセル G X L 0 . 0 5 部  
( 防腐剤、アーケケミカルズ社製 1 , 2 - ベンゾイソチアゾール - 3 - オン溶液 )
- ・ イオン交換水 6 7 . 9 5 部

## 【 0 1 9 0 】

< 前処理液 2 ~ 4 8 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 ~ 4 8 を得た。

## 【 0 1 9 1 】

10

20

30

40

50

【表 1】

【表 1】		前処理液No.															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
金属塩	CaCl <sub>2</sub> ・2H <sub>2</sub> O	7.5	15	29													
	MgCl <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O				20												
	MgSO <sub>4</sub>					20											
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ・4H <sub>2</sub> O					20	30										
	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ・2H <sub>2</sub> O							20									
	[Al <sub>2</sub> (OH) <sub>n</sub> Cl <sub>6-n</sub> ] <sub>m</sub>								40								
	FeSO <sub>4</sub> ・7H <sub>2</sub> O									20							
	YNO <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O										10						
	Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ・H <sub>2</sub> O											20					
	Ca(CH <sub>3</sub> CH(OH)COO) <sub>2</sub> ・5H <sub>2</sub> O												20				
有機塩																	
バインター樹脂	NH <sub>4</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH)COO)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	樹脂ワニスA																
	樹脂ワニスB																
	樹脂ワニスC																
	樹脂ワニスD																
有機溶剤	シヨクリル1674																30
	ハトランOP-7020																
	iPrOH (沸点82°C)	4	4		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	MB (沸点161°C)	10	10	15	10	10	20	10	10	10	10	10	10	10	20	10	10
	1,2-PD (沸点188°C)																
	1,2-HexD (沸点224°C)																
	EDG (沸点196°C)																
	サ-フイ-ル465	0.5	1.2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	タイノール607																
	TegoWet280																
界面活性剤	ZonylFS-300																
	防腐剤																
	プロキセルGXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	水	67.95	49.75	35.45	45.45	45.45	35.45	35.45	45.45	45.45	25.45	45.45	55.45	43.45	60.45	70.45	40.45
	粘度	14.5	19.8	27.5	19.5	19.8	19.4	22.5	20.4	18.4	20.0	16.7	18.9	24.2	10.3	8.9	17.2
金属イオン配合量 (%)	表面張力	27.1	26.5	26.6	26.8	26.6	26.5	26.5	26.9	26.2	26.3	26.8	26.5	26.4	25.8	26.5	26.6
	金属イオン配合量 (%)	2.0	4.1	7.9	2.4	4.0	3.4	5.1	6.0	2.1	4.0	2.3	4.5	2.6	4.1	4.1	4.1

【 0 1 9 2 】

10

20

30

40

50

【表2】

【表2】		前処理液No.															
		17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	
金属塩	CaCl <sub>2</sub> ・2H <sub>2</sub> O																
	MgCl <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O																
	MgSO <sub>4</sub>																
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ・4H <sub>2</sub> O																
	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ・2H <sub>2</sub> O																
	[Al <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl <sub>6-n</sub> ] <sup>m-</sup>																
	FeSO <sub>4</sub> ・7H <sub>2</sub> O																
	YNO <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O																
	Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ・H <sub>2</sub> O																
	Ca(CH <sub>3</sub> CH(OH)COO) <sub>2</sub> ・5H <sub>2</sub> O																
無機金属塩	NH <sub>4</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH)COO)																
	樹脂ワニスA																
	樹脂ワニスB																
	樹脂ワニスC																
	樹脂ワニスD																
	シモンカール1674																
	ハイトランCP-7020																
	iPrOH (沸点82°C)																
	MB (沸点161°C)																
	1,2-PD (沸点188°C)																
有機溶剤	1,2-HexD (沸点224°C)																
	EDG (沸点196°C)																
	サ-フェイ-ル465																
	ダイヤ-ル607																
	TegoWet280																
	ZonylFS-300																
	フロキセルGXL																
	水																
	粘度																
	表面張力																
金属イオン配合量(%)																	

【 0 1 9 3 】

10

20

30

40

50

【表 3】

成分	前処理液No.																
	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
金属塩	CaCl <sub>2</sub> ・2H <sub>2</sub> O	7.5	15	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	MgCl <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O																
	MgSO <sub>4</sub>																
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ・4H <sub>2</sub> O									20							
	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ・2H <sub>2</sub> O																
無機金属塩	[Al <sub>2</sub> (OH) <sub>n</sub> Cl <sub>6-n</sub> ]m																
	FeSO <sub>4</sub> ・7H <sub>2</sub> O																
	YNO <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O																
	樹脂ワニスA														15		
	樹脂ワニスB																
樹脂ワニス	樹脂ワニスC															5	
	樹脂ワニスD																
	シヨクソル1674					15	30	30	30	15	30	30	30				
	ハイトランOP-7020																3
	BYK-190	15	15	30	15												
1価アルコール	ヒツコールK-30						5										
	IPtOH (沸点82°C)	4	4	4													
	MB (沸点161°C)																
	1,2-PD (沸点188°C)	14	14	14													
	1,2-BuD (沸点194°C)				15	15	15	15	5	5	15			15	15	15	15
有機溶剤	1,2-HexD (沸点224°C)																
	EDG (沸点196°C)																
	PEG#600 (沸点250°C)																
	グリセリン (沸点290°C)																
	サージアル465	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
界面活性剤	ダイール607																
	TegoWet280																
	ZonylFS-300																
	防腐剤																
	フロキセルGXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
水	水	58.95	51.45	43.95	61.95	61.95	46.95	71.95	52.95	48.95	49.45	49.95	46.95	76.95	61.95	71.95	73.95
	粘度	6.7	9.0	8.0	8.5	7.5	8.0	9.3	7.4	7.9	7.2	8.0	8.2	7.9	6.5	8.5	7.4
	表面張力	25.8	25.7	26.0	25.5	25.4	25.6	25.3	26.4	26.0	25.4	25.8	26.6	26.3	26.0	24.4	25.2
	金属イオン配合量 (%)	2.0	4.1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.4	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

【 0 1 9 4 】

なお、表 1 ~ 3 に記載された材料は、以下の通りである。

- ・ CaCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O : 塩化カルシウム 2 水和物
- ・ MgCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O : 塩化マグネシウム 6 水和物
- ・ MgSO<sub>4</sub> : 硫酸マグネシウム
- ・ Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O : 硝酸カルシウム 4 水和物
- ・ Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O : 酢酸亜鉛 2 水和物
- ・ [Al<sub>2</sub>(OH)<sub>n</sub>Cl<sub>6-n</sub>]m : ポリ塩化アルミニウム (多木化学社製)
- ・ FeSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O : 硫酸鉄 7 水和物

10

20

30

40

50

- ・  $\text{YNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  : 硝酸イットリウム 6 水和物
- ・  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$  : 酢酸カルシウム 1 水和物
- ・  $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2\text{Ca} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  : DL 乳酸カルシウム五水和物
- ・  $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{COO})$  : 乳酸アンモニウム
- ・ ジョンクリル 1674 : BASF 社製アクリル樹脂エマルジョン (固形分 45%)
- ・ ハイドラン CP - 7020 : 大日本インキ化学工業社製カチオン性ウレタン樹脂エマルジョン (固形分 40%)
- ・ BYK - 190 : BASF 社製スチレンマレイン酸水溶性樹脂 (固形分 45%、重量平均分子量 15,000)
- ・ ピッツコール K - 30 : 第一工業製薬社製ビニルピロリドン水溶性樹脂 (粉末、重量平均分子量 45,000)
- ・ iPrOH : 2 - プロパノール
- ・ MB : 3 - メトキシブタノール
- ・ 1, 2 - PD : 1, 2 - プロパンジオール
- ・ 1, 2 - BuD : 1, 2 - ブタンジオール
- ・ 1, 2 - HexD : 1, 2 - ヘキサジオール
- ・ EDG : ジエチレングリコールモノエチルエーテル
- ・ PEG # 600 : ポリエチレングリコール # 600
- ・ サーフィノール 465 (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
- ・ Tego Wet 280 : エボニックデグサ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
- ・ プロキセル GXL (防腐剤、アーケケミカルズ社製 1, 2 - ベンゾイソチアゾール - 3 - オン溶液)

10

20

## 【0195】

## &lt; 顔料分散樹脂 1 の製造例 &gt;

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、更に 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、更に 110 で 1 時間反応を続けて、分散樹脂 1 の溶液を得た。更に、室温まで冷却した後、ジメチルアミノエタノール 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 - 8120 GPC 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。

30

## 【0196】

## &lt; 顔料分散樹脂 2 の製造例 &gt;

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。

40

## 【0197】

## &lt; 顔料分散液 1 の製造例 &gt;

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 0.5 mm のジルコニアビーズ 1800 g を充填した容積 0.6 L 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

50

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L I O N O L B L U E 7 3 5 8 G

(C . I . ピグメントブルー15 : 3)

Magenta：クラリアント社製I n k j e t M a g e n t a E 5 B 0 2

(C . I . ピグメントバイオレッド19)

Yellow：トーヨーカラー社製L I O N O L Y E L L O W T T - 1 4 0 5 G

(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ンス社製P r i n t e X 8 5

(カーボンブラック)

【0198】

< 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。

【0199】

< 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、ジヨンクリル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。

【0200】

< 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、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	30
・ 水溶性樹脂ワニス	13部	
・ 1,2-ブタンジオール	30部	
・ サーフィノール465	0.2部	
・ TegoWet280	0.5部	
・ トリエタノールアミン	0.5部	
・ プロキセルGXL	0.05部	
・ イオン交換水	25.75部	

【0201】

< インクジェットインキセット2~12の製造例 >

下記表4に記載の材料を使用し、インクジェットインキセット1と同様の方法により、インクジェットインキセット2~12を得た。

【0202】

10

20

30

40

50

【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
顔料分散体	顔料分散液1	30	50	15	30	8	77	15		20	30		
	顔料分散液2								30	5		30	40
ハイドラ-樹脂	水性樹脂エマルジョン	13	13	13	13	13			30	13	25	30	
	シヨウクリル538							20					15
有機溶剤	1,2-PG (沸点188°C)						10			15			15
	1,2-BuD (沸点194°C)	30			10				25		20		
	1,2-PenD (沸点210°C)			10									
	1,5-PenD (沸点214°C)				15								
	1,2-HexD (沸点223°C)				18				18		5	25	
	DEG (沸点244°C)		5										
	TEG (沸点288°C)			8									
	グリセリン (沸点290°C)		10					5					
	MFG (沸点121°C)								10				
	EDG (沸点196°C)							5		5			
界面活性剤	IPDG (沸点207°C)						5						15
	BDG (沸点230°C)			5					5				
	サ-フィール465	0.2	0.2	1	0.4	0.4	0.2	0.2	0.6	0.5	1	1	0.5
	TegoWet280	0.5	0.8	0.4	0.1	1	0.5	2	0.1	0.5	1	1	0.5
pH調整剤	TEA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	NaOHaq					0.01			0.01				
防腐剤	プロキセルGXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	水	25.75	20.45	47.05	27.95	57.04	1.75	33.85	3.84	40.45	17.45	13.45	13.45
表面張力		24.0	23.7	24.2	25.6	22.3	25.3	21.5	24.8	26.6	22.2	23.7	25.2

【0203】

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。

- ・シヨウクリル538：BASF社製アクリル樹脂エマルジョン、固形分46%
- ・1,2-PG：1,2-プロパンジオール
- ・1,2-PenD：1,2-ペンタンジオール
- ・1,5-PenD：1,5-ペンタンジオール
- ・DEG：ジエチレングリコール
- ・TEG：トリエチレングリコール
- ・MFG：プロピレングリコールモノメチルエーテル

10

20

30

40

50

- ・ 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
- ・ N a O H a q : 4 重量 % 水酸化ナトリウム水溶液

## 【 0 2 0 4 】

< 前処理液を付与した基材の製造例 1 >

上記で作製した前処理液 1 ~ 3 1 を、印刷試験機 K ロックスブルーファーマー（松尾産業株式会社製）を用い、表 6 記載の塗工速度で、O K 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、線数の異なるセラミックローラを用い、必要に応じて複数回塗布を行うことで、W E T 塗布量が表 6 記載の前処理液塗布量  $\pm 0.1 \text{ g} / \text{m}^2$  になるようにした。

## 【 0 2 0 5 】

前処理液を塗布したのち速やかに、基材を搬送できるコンベヤ上に固定した。その後、表 6 に示した所定の速度でコンベヤを稼働させ、搬送経路中にある、内部で 1 0 0 の熱風が発生する機構を備えたボックス内を通過させることで、前処理液を乾燥させ、前処理液を付与した基材を作成した。なおコンベヤ上の基材が、ボックス内で熱風にさらされた時間は、以下のとおりであった。

- ・ 搬送速度 7 5 m / 分の場合 : 0 . 8 秒
- ・ 搬送速度 5 0 m / 分の場合 : 1 . 2 秒

## 【 0 2 0 6 】

< 前処理液を付与した基材の製造例 2 >

基材を搬送できるコンベヤの上部にインクジェットヘッド K J 4 B - Q A （京セラ社製）を 1 個設置し、上記で作製した前処理液 3 2 ~ 4 8 をそれぞれ充填した。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、基材搬送方向における記録解像度が 6 0 0 d p i となる。

## 【 0 2 0 7 】

次いで、コンベヤ上に前処理液を付与した基材を固定したのち、前記コンベヤを表 7 記載の速度で駆動させ、前記インクジェットヘッドの設置部を通過する際に、前処理液をドロップボリューム 1 2 p L で吐出し、印字率 1 0 0 % のベタ前処理液層を作製した。なお、このときの W E T 塗布量はいずれも  $6 \pm 0.2 \text{ g} / \text{m}^2$  であった。

その後、表 7 に示した速度でコンベヤを稼働させ、搬送経路中にある、内部で 1 0 0 の熱風が発生する機構を備えたボックス内を通過させることで、前処理液を乾燥させ、前処理液を付与した基材を作成した。

## 【 0 2 0 8 】

< インクジェットインキ印刷物の製造例 >

基材を搬送できるコンベヤの上部にインクジェットヘッド K J 4 B - Q A （京セラ社製）を 4 個設置し、インクジェットインキセットを、上流側から C M Y K の順番に並ぶようにそれぞれ充填した。

次いで、コンベヤ上に、前処理液を付与した基材を固定したのち、前記コンベヤを表 8 記載の速度で駆動させ、前記インクジェットヘッドの設置部を通過する際に、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。印刷後速やかに、基材を搬送できるコンベヤ上に固定した。その後、表 8 に示した速度でコンベヤを稼働させ、搬送経路中にある、内部で 1 0 0 の熱風が発生する機構を備えたボックス内を通過させることで、インクジェットインキ印刷物を作成した。

## 【 0 2 0 9 】

なお、上記印刷物の作製で使用した、前処理液とインクジェットインキとの組み合わせは、下表 8 に示した通りである。

## 【 0 2 1 0 】

10

20

30

40

50

ここで、上記のインクジェット方式で行った、前処理液の付与およびインクジェットインキセットの印刷における、コンベヤの搬送速度とインクジェットヘッドの駆動周波数との関係は下記表 5 の通りである。

【 0 2 1 1 】

【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]
A	50	20
B	75	30

10

【 0 2 1 2 】

< 染料を添加した前処理液を付与した基材の製造例 >

視認性向上のため、上記で作成した前処理液 1 ~ 3 1 それぞれ 1 0 g に対し、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 . 1 g 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 K ロックスブルーファーマ (松尾産業株式会社製) を用い、O K 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、線数の異なるセラミックローラを用い、必要に応じて複数回塗布を行うことで、W E T 塗布量が表 6 記載の前処理液塗布量  $\pm 0 . 1 \text{ g} / \text{m}^2$  になるようにすると共に、1

20

つの前処理液に対し、3 0 m / 分、5 0 m / 分、7 5 m / 分の 3 種類の塗工速度にて塗工を行った。

【 0 2 1 3 】

染料を添加した前処理液を塗布したのち速やかに、その後、基材を 5 0 のエアオープンに入れ、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基材を作成した。

【 0 2 1 4 】

< 評価 >

上記で作製した、前処理液を付与した基材、インクジェットインキ印刷物、及び染料を添加した前処理液を付与した基材について、以下に示す評価を行った。評価の結果は表 6 ~ 8 に示す通りであった。

30

【 0 2 1 5 】

40

50

【表 6】

【表6】

実施例/ 比較例	サンプル 前処理液	搬送速度 m/分 (塗工/乾燥)	前処理液 塗布量 g/m <sup>2</sup>	前処理液に関する評価結果			
				塗工ムラ	前処理液 乾燥性	タック	へり塗工 ムラ
実施例1	1	50	4	◎	◎	◎	◎
実施例2	2	50	4	◎	◎	◎	◎
実施例3	3	50	4	◎	◎	◎	◎
実施例4	4	50	4	◎	◎	◎	◎
実施例5	5	50	4	◎	◎	◎	◎
実施例6	6	50	4	◎	◎	◎	◎
実施例7	7	50	4	◎	◎	◎	◎
実施例8	8	50	4	◎	◎	◎	◎
実施例9	9	50	4	◎	◎	◎	◎
実施例10	10	50	4	◎	◎	◎	◎
実施例11	11	50	4	◎	◎	◎	◎
実施例12	12	50	4	◎	◎	◎	◎
実施例13	13	50	4	◎	◎	◎	◎
実施例14	14	50	4	◎	◎	◎	◎
実施例15	15	50	4	○	◎	◎	◎
実施例16	16	50	4	◎	◎	◎	◎
実施例17	17	50	4	◎	◎	△	△
実施例18	18	50	4	◎	◎	◎	◎
実施例19	19	50	4	○	◎	◎	△
実施例20	20	50	4	○	◎	◎	◎
実施例21	21	50	4	○	◎	◎	△
実施例22	22	50	4	◎	◎	◎	△
実施例23	23	50	4	◎	◎	◎	△
実施例24	18	50	0.5	◎	◎	◎	◎
実施例25	18	50	35	◎	○	△	◎
実施例26	4	75	4	◎	◎	○	◎
実施例27	18	75	4	◎	◎	◎	◎
比較例1	24	50	4	×	◎	◎	◎
比較例2	25	50	4	×	◎	◎	◎
比較例3	26	50	4	◎	×	×	◎
比較例4	27	50	4	◎	×	×	◎
比較例5	28	50	4	◎	×	×	◎
比較例6	29	50	4	◎	×	×	◎
比較例7	30	50	4	◎	×	◎	×
比較例8	31	50	4	×	◎	◎	◎

【 0 2 1 6 】

10

20

30

40

50

【表 7】

【表7】

実施例/ 比較例	サンプル 前処理液	搬送速度 m/分 (印刷/乾燥)	前処理液 塗布量 g/m <sup>2</sup>	前処理液に関する評価結果		
				吐出 安定性	前処理液 乾燥性	タック
実施例28	32	50	6	◎	◎	◎
実施例29	33	50	6	◎	◎	◎
実施例30	34	50	6	◎	◎	◎
実施例31	35	50	6	◎	◎	◎
実施例32	36	50	6	◎	◎	◎
実施例33	37	50	6	◎	◎	◎
実施例34	38	50	6	◎	◎	◎
実施例35	39	50	6	◎	○	◎
実施例36	40	50	6	◎	○	◎
実施例37	41	50	6	◎	◎	◎
実施例38	42	50	6	◎	△	◎
実施例39	43	50	6	◎	△	◎
実施例40	44	50	6	◎	△	◎
実施例41	45	50	6	◎	◎	◎
実施例42	46	50	6	△	◎	◎
実施例43	47	50	6	△	◎	◎
実施例44	48	50	6	○	◎	△

10

20

## 【0217】

&lt; 前処理液の塗工むら評価 &gt;

塗工速度を変えて作成した、染料を添加した前処理液を付与した基材について、色むらの程度を目視観察することで、前処理液 1 ~ 3 1 の塗工（印刷）適性を評価した。評価結果は以下の通りとし、 ◎ 以上を良好とした。

：いずれの速度で塗工したのも、塗工むらが見られなかった。

：50 m / 分以下では塗工むらが見られず、75 m / 分で塗工むらが見られた。

：30 m / 分では塗工むらが見られず、50 m / 分以上で塗工むらが見られた。

×：いずれの速度で塗工したのも、塗工むらが見られた。

30

## 【0218】

&lt; 前処理液の吐出安定性の評価 &gt;

前処理液 3 2 ~ 4 8 については、下記方法により吐出安定性を評価することで、印刷適性を評価した。視認性向上のため、前処理液 3 2 ~ 4 8 それぞれ 10 g に対し、K a y a f e c t R e d P L i q u i d を 0 . 1 g 添加し、よく混合し溶解させたのち、インクジェットヘッド K J 4 B - Q A (京セラ社製) を搭載したインクジェット吐出装置に充填した。ノズル抜けがないことを確認したのち、ドロップボリューム 5 p L 及び駆動周波数 3 0 k H z 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、ノズル抜け本数をカウントすることで、前処理液 3 2 ~ 4 8 の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 ~ 2 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 3 ~ 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 本以上

40

## 【0219】

&lt; 前処理液乾燥性の評価 &gt;

上記で作製した前処理液を付与した基材に、別の OK トップコート + 紙を重ね、その上から 200 g の荷重をかけ、25 °C 以下で 24 時間静置した。その後、重ねた OK トップコー

50

ト + 紙をはがし、前処理液層の裏移りを確認した。また、作成直後の前処理液を付与した基材を綿棒で10往復こすり、裏移りの結果とあわせて基材の乾燥性の評価を行った。評価結果は以下の通りとし、以上を良好とした。

：10往復こすり綿棒に前処理液が全く付着せず、かつ裏移りも見られなかった。

：5往復こすり綿棒に前処理液の付着が見られたが、裏移りは見られなかった。

：1往復こすり綿棒に前処理液の付着が見られたが、裏移りは見られなかった。

×：綿棒への前処理液の付着、及び裏移りの両方が見られた。

【0220】

<タックの評価>

上記で作製した前処理液を付与した基材に、別のOKトップコート + 紙を重ね、その上から200gの荷重をかけ、35～80%の加温加湿条件下で24時間静置した。その後、重ねたOKトップコート + 紙をはがし前処理液の裏移りを確認した。また、加温加湿条件下で静置した後の、前処理液を付与した基材を綿棒で10往復こすり、裏移りの結果とあわせて基材のタックの評価を行った。評価結果は以下の通りとし、以上を良好とした。

：10往復こすり綿棒に前処理液が全く付着せず、かつ裏移りも見られなかった。

：5往復こすり綿棒に前処理液の付着が見られたが、裏移りは見られなかった。

：1往復こすり綿棒に前処理液の付着が見られたが、裏移りは見られなかった。

×：綿棒への前処理液の付着及び裏移りのいずれも見られた。

【0221】

<ヘリ塗工むらの評価>

前処理液1～31については、下記方法によりヘリ塗工むら进行评估した。塗工速度を変えて作成した、染料を添加した前処理液を付与した基材について、ヘリの塗工むらの程度を目視観察することで、塗工部のヘリの膜厚均一性を評価した。評価結果は以下の通りとし、以上を良好とした。

：いずれの速度で塗工したのも、ヘリ塗工むらが見られなかった。

：50m/分以下ではヘリ塗工むらが見られず、75m/分で塗工むらが見られた。

：30m/分ではヘリ塗工むらが見られず、50m/分以上で塗工むらが見られた。

×：いずれの速度で塗工したのも、ヘリ塗工むらが見られた。

【0222】

10

20

30

40

50

【表 8】

実施例/ 比較例	サンプル		搬送速度 m/分 (塗工/印刷/乾燥)	前処理液 塗布量 g/m <sup>2</sup>	評価結果							
	前処理液	CMYKインクジェット インキジェット			にじみ	インキ 乾燥性	フレ	べた埋まり	耐水性	濃度	吐出 安定性	
実施例45	1	10	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例46	2	10	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例47	3	10	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例48	4	10	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例49	5	10	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例50	6	10	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例51	7	10	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例52	8	10	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例53	9	10	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例54	10	10	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例55	11	10	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例56	12	10	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例57	13	10	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例58	14	10	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例59	15	10	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例60	16	10	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例61	17	10	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例62	18	10	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例63	19	10	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例64	20	10	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例65	21	10	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例66	22	10	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例67	23	10	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例68	18	1	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例69	18	2	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例70	18	3	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例71	18	4	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例72	18	5	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例73	18	6	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例74	18	7	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例75	18	8	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例76	18	9	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例77	18	11	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例78	18	12	50	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例79	18	10	50	0.5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例80	18	10	50	35	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例81	18	10	75	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例82	4	10	75	4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【 0 2 2 3 】

10

20

30

40

50

【表 8】

【表8】(続き) 実施例/ 比較例	サンプル		搬送速度 m/分 (印刷/乾燥)	前処理液 塗布量 g/m <sup>2</sup>	評価結果								
	前処理液	CMYKインキジェット インキセット			にじみ	インキ 乾燥性	フレ	べた埋まり	耐水性	濃度	吐出 安定性		
実施例83	32	10	50	6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例84	33	10	50	6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例85	34	10	50	6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例86	35	10	50	6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例87	36	10	50	6	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例88	37	10	50	6	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例89	38	10	50	6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例90	39	10	50	6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例91	40	10	50	6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例92	41	10	50	6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例93	42	10	50	6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例94	43	10	50	6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例95	44	10	50	6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例96	45	10	50	6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎
実施例97	46	10	50	6	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例98	47	10	50	6	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例99	48	10	50	6	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例9	24	10	50	4	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例10	25	10	50	4	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例11	26	10	50	4	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例12	27	10	50	4	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例13	28	10	50	4	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例14	29	10	50	4	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例15	30	10	50	4	×	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較例16	31	10	50	4	×	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

10

20

30

40

【0224】

< にじみの評価 >

インクジェットインキ印刷物の4C(CMYK)印刷部(高精細カラーデジタル標準画像データ(サンプル番号5)の印刷物中に存在する時計の画像)の画質を目視で観察すると共に、ドット形状を顕微鏡で200倍に拡大して観察し、にじみの評価を行った。評価結果は以下の通りとし、以上を良好とした。

：目視でにじみが観察されず、顕微鏡でもドットが独立しており、にじみが見られなかった。

：目視でにじみが観察されず、顕微鏡では3C(CMY)のドットまでは独立している

50

が、最上部に吐出されたKのみ、やや楕円状でにじみが見られた。

：目視でにじみが観察されず、顕微鏡では2C(CM)のドットまでは独立しているが、YとKはやや楕円状でにじみが見られた。

x：目視でにじみが見られ、4C印刷部のドットはMとYとKが円の形状を留めず混色が発生していた。

#### 【0225】

<インキ乾燥性の評価>

インクジェットインキ印刷物上に別のOKトップコート+紙を重ね、その上から200gの荷重をかけ、25℃で24時間静置した。その後、重ねたOKトップコート+紙をはがしインキの裏移りを確認した。また作成直後の、インクジェットインキ印刷物の4C(CMYK)印刷部(高精細カラーデジタル標準画像データ(サンプル番号5)の印刷物中に存在する時計の画像)を綿棒で10往復こすり、裏移りの結果とあわせて印刷物の乾燥性の評価を行った。評価結果は以下の通りとし、以上を良好とした。

：10往復こすり綿棒にインクが全く付着せず、かつ裏移りも見られなかった。

：5往復こすり綿棒にインクの付着が見られたが、裏移りは見られなかった。

：1往復こすり綿棒にインクの付着が見られたが、裏移りは見られなかった。

x：綿棒へのインクの付着及び裏移りの両方が見られた。

#### 【0226】

<ワレの評価>

インクジェットインキ印刷物の4C(CMYK)印刷部(高精細カラーデジタル標準画像データ(サンプル番号5)の印刷物中に存在する時計の画像)の塗膜ワレを目視で観察すると同時に、微細なワレの有無を顕微鏡で200倍で観察し、ワレの評価を行った。評価結果は以下の通りとし、以上をワレ良好とした。

：目視でワレが観察されず、かつ顕微鏡でもワレが見られなかった。

：目視でワレが観察されず、かつ顕微鏡では微細なワレが1~2点見られた。

：目視でワレが観察されず、かつ顕微鏡では微細なワレが3~5点見られた。

x：目視でも確認できる大きなワレが観察された。

#### 【0227】

<ベタ埋まりの評価>

上記インクジェットインキ印刷物の製造で用いた装置を使用し、シアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)、ブラック(K)インキを1色ずつ用いて、OKトップコート+紙(王子製紙株式会社製)にドロップボリューム12pLで吐出し、ベタ印刷物を作製した。

上記で作成した各色のベタ印刷物について、埋まりが不十分で基材が露出している箇所がないか、目視及び顕微鏡で観察し、ベタ埋まりの評価を行った。評価結果は以下の通りとし、以上を良好とした。なお評価はCMYK全色で行い、最も評価の悪いものを表8に記載した。

：目視でも顕微鏡観察でも、ベタ部がすべて埋まっていた

：顕微鏡で観察すると一部色の薄い部分が観察されるが、目視では十分に埋まっていた

：顕微鏡で観察すると一部基材の見える部分が観察されるが、目視では十分に埋まっていた

x：目視で濃度のむらが観察された、もしくは基材が露出していた

#### 【0228】

<耐水性の評価>

上記各色のベタ印刷物を、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、以上を良好とした。なお評価はCMYK全色で行い、最も評価の悪いものを表8に記載した。

：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。

10

20

30

40

50

：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。

【0229】

<濃度の評価>

上記各色のベタ印刷物について、分光測色計X-RITE 528を用い、光源D50、視野角2°、CIE表色系にてステータスEでOD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2011と比較した際に、濃度が高いかどうかを評価した。評価結果は以下の通りとし、以上を実用レベルと判断した。

：マゼンタ、イエロー、シアン全てで濃度がジャパンカラー2011よりも0.1以上高かった

10

：マゼンタ、イエロー、シアンいずれか1つの領域で濃度がジャパンカラー2011より0~0.1の範囲で高く、いずれか2つの領域でジャパンカラー2011よりも0.1以上高かった

：マゼンタ、イエロー、シアンいずれか2つの領域で濃度がジャパンカラー2011より0~0.1の範囲で高く、いずれか1つの領域でジャパンカラー2011よりも0.1以上高かった

×：マゼンタ、イエロー、シアン全てで濃度がジャパンカラー2011よりも低かった

【0230】

<吐出安定性の評価>

20

インクジェットヘッドKJ4B-QA(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、ブラックのインクジェットインキを充填した。ノズル抜けがないことを確認したのち、ドロップボリューム5pL及び駆動周波数30kHz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1~2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3~4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本以上

【産業上の利用可能性】

30

【0231】

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、基材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。

40

50

## フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I  
B 4 1 J 2/01 5 0 1

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

審査官 野田 定文

(56)参考文献

特開2009-196351(JP,A)

特開2011-056884(JP,A)

特開2015-030224(JP,A)

特開2012-007148(JP,A)

特開2011-156740(JP,A)

特開2009-125940(JP,A)

特開2010-023339(JP,A)

国際公開第2017/122818(WO,A1)

国際公開第2017/060153(WO,A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B 4 1 M 5 / 0 0 - 5 / 5 2

B 4 1 J 2 / 0 1 - 2 / 2 1 5

C 0 9 D 1 1 / 0 0 - 1 1 / 5 4