

(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2010-125816

(P2010-125816A)

(43) 公開日 平成22年6月10日(2010.6.10)

(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 A	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01 (2006.01)	B 4 1 J 3/04 1 O 1 Z	2 H 1 8 6

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-306161 (P2008-306161)	(71) 出願人	000006747
(22) 出願日	平成20年12月1日 (2008. 12. 1)		株式会社リコー
			東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
		(74) 代理人	100094466
			弁理士 友松 英爾
		(74) 代理人	100116481
			弁理士 岡本 利郎
		(72) 発明者	葛城 弘二
			東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式
			会社リコー内
		F ターム (参考)	2C056 HA42
			2H186 AB02 AB33 AB54 BA10 DA14

(54) 【発明の名称】 前処理液とこれを用いたカートリッジ、液体吐出装置、記録方法

(57) 【要約】

【課題】水性インクを用いた場合の印刷媒体のカールを抑制することができる前処理液、これを容器中に収容したカートリッジ、該カートリッジを搭載した液体吐出装置、前記前処理液を用いた記録方法の提供。

【解決手段】(1) 水性インクを吐出する前に印刷媒体表面を処理するための前処理液であって、水酸基を有する油を含有することを特徴とする前処理液。

(2) 前記油が、水酸基を有する植物油又は水酸基を有する植物油系オイルである(1)に記載の前処理液。

(3) 前記植物油系オイルが、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル又はヒマシ油脂肪酸ブチルエステルである(2)に記載の前処理液。

(4) 更に、水酸基を有する油溶性界面活性剤を含有する(1)~(3)の何れかに記載の前処理液。

(5) 更に、アルキド樹脂を含有する(1)~(4)の何れかに記載の前処理液。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

水性インクを吐出する前に印刷媒体表面を処理するための前処理液であって、水酸基を有する油を含有することを特徴とする前処理液。

【請求項 2】

前記油が、水酸基を有する植物油又は水酸基を有する植物油系オイルであることを特徴とする請求項 1 に記載の前処理液。

【請求項 3】

前記植物油系オイルが、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル又はヒマシ油脂肪酸ブチルエステルであることを特徴とする請求項 2 に記載の前処理液。

【請求項 4】

更に、水酸基を有する油溶性界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れかに記載の前処理液。

【請求項 5】

前記油溶性界面活性剤が、ポリグリセリン脂肪酸エステルであることを特徴とする請求項 4 に記載の前処理液。

【請求項 6】

更に、アルキド樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れかに記載の前処理液。

【請求項 7】

前記アルキド樹脂が植物油変性アルキド樹脂であることを特徴とする請求項 6 に記載の前処理液。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 の何れかに記載の前処理液を容器中に収容したことを特徴とするカートリッジ。

【請求項 9】

請求項 8 に記載のカートリッジを搭載し、カートリッジに収容された前処理液で印刷媒体表面を処理する手段と、前処理された印刷媒体表面に水性インクを吐出する手段とを備えたことを特徴とする液体吐出装置。

【請求項 10】

印刷媒体表面を請求項 1 ~ 7 の何れかに記載の前処理液で処理した後、その上に水性インクを吐出することを特徴とする記録方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、水性インクを吐出する前に印刷媒体表面を処理するための前処理液、これを容器中に収容したカートリッジ、該カートリッジを搭載した液体吐出装置、前記前処理液を用いた記録方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

特許文献 1 には、水系インク又は油系インクを吐出した後、時間差を持って油系インク又は水系インクを吐出させることが提案されている。しかし、水系インクを前処理液として吐出させるとカールが発生してしまう。一方、油系インクを前処理液として吐出させる場合には、印刷媒体上で油系インクと水系インクが接触した際に、水系インクに含まれている水溶性界面活性剤の影響により O/W エマルジョンを形成してしまい、結果的にセルロース中の水素結合を切断してしまう恐れがある。また、エマルジョン化しなかった場合には、水系インクが油系インクに完全にはじかれる結果となってしまう、定着成分も一切入っていないため、印刷後の定着性の面で大きな問題が発生してしまう。

【0003】

【特許文献 1】特開 2007 - 268845 号公報

10

20

30

40

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、水性インクを用いた場合の印刷媒体のカールを抑制することができる前処理液、これを容器中に収容したカートリッジ、該カートリッジを搭載した液体吐出装置、前記前処理液を用いた記録方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記課題は、次の1)～10)の発明によって解決される。

1) 水性インクを吐出する前に印刷媒体表面を処理するための前処理液であって、水酸基を有する油を含有することを特徴とする前処理液。 10

2) 前記油が、水酸基を有する植物油又は水酸基を有する植物油系オイルであることを特徴とする1)に記載の前処理液。

3) 前記植物油系オイルが、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル又はヒマシ油脂肪酸ブチルエステルであることを特徴とする2)に記載の前処理液。

4) 更に、水酸基を有する油溶性界面活性剤を含有することを特徴とする1)～3)の何れかに記載の前処理液。

5) 前記油溶性界面活性剤が、ポリグリセリン脂肪酸エステルであることを特徴とする4)に記載の前処理液。

6) 更に、アルキド樹脂を含有することを特徴とする1)～5)の何れかに記載の前処理液。 20

7) 前記アルキド樹脂が植物油変性アルキド樹脂であることを特徴とする6)に記載の前処理液。

8) 1)～7)の何れかに記載の前処理液を容器中に収容したことを特徴とするカートリッジ。

9) 8)に記載のカートリッジを搭載し、カートリッジに収容された前処理液で印刷媒体表面を処理する手段と、前処理された印刷媒体表面に水性インクを吐出する手段とを備えたことを特徴とする液体吐出装置。

10) 印刷媒体表面を1)～7)の何れかに記載の前処理液で処理した後、その上に水性インクを吐出することを特徴とする記録方法。 30

【0006】

以下、上記本発明について詳しく説明する。

インクジェット記録において、水性インクを用いた際に発生する印刷媒体のカールは、インク中の水により印刷媒体（印刷用紙）を構成するセルロース中の水素結合が切断されるため発生するものである。

そこで本発明では、印刷媒体上に水性インクを吐出する前に、油性材料を含む前処理液で処理し、印刷媒体のセルロース表面を親油性成分で覆うことにより、後から吐出される水性インク中の水が、直接セルロースと接触することを抑制できるようにした。前処理液による処理は、通常の場合、前処理液を、インクジェット方式により吐出するか、ローラやワイヤーバーにより塗布することにより行う。この手法は特に高速印字の際に有効であり、高速搬送及び高速両面印刷を可能とする。 40

【0007】

<前処理液について>

前処理液の役割は、印刷媒体のカールの抑制であるが、水酸基を有する油を用いると、該水酸基が印刷媒体のセルロース中の水素結合近傍に配位するので、後から吐出される水性インク中の水による水素結合の切断を抑制できる。

油は、水酸基を有すること以外に特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、好ましい例として、水酸基を有する植物油や該植物油をエステル化した植物油系オイル等が挙げられる。なお、乾燥性向上等の目的で揮発性の異なる油を混合して用いることがあるが、揮発性の油は地球環境に対して悪影響を及ぼす可能性があるため、なる 50

べく用いない方がよい。

【0008】

水酸基を有する植物油の例としては、ヒマシ油、脱水ヒマシ油等が挙げられる。

また、上記植物油をエステル化した植物油系オイルとしては、リシノール酸を主成分として含むヒマシ油脂肪酸のエステルが好ましい。具体例としては、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル（主成分はリシノール酸メチル）、ヒマシ油脂肪酸ブチルエステル（主成分はリシノール酸ブチル）が挙げられる。ヒマシ油自体は非常に粘度が高く吐出性に問題があるが、エステル化によって油自体の粘度が下がり、ヨウ素価も下げることができる。また、該エステルを蒸留することにより、油の粘度を下げることもでき、かつより透明な色相のものを得ることができる。

10

【0009】

前記水酸基を有する植物油系エステルの市販品としては、カネダ社製のベジソルシリーズ（MM、CM、MO、PR、MT、Wなど）、伊藤製油社製のCO-FAMethylエステル、CO-FAMethylエステルD、CO-FAButhylエステル、CO-FAButhylエステルD、EGMR、PGMR、TMPMR、SBMR、MAR、CW-FAMethylエステル、A-100D等が挙げられる。

なお、前記植物油又は植物油系オイルはその構造中に不飽和結合を有するため、空気と接触すると酸化重合を起こす。この酸化重合による増粘作用は擦化性の向上などに寄与するが、一方で吐出不良等の問題を発生させる。よって、その場合には、パラフィン系オイル、ナフテン系オイル、石油系溶剤等を併用してオイルの増粘のタイミングを調整するとよい。

20

【0010】

前処理液における油の添加量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前処理液全体の50重量%以上が好ましく、80重量%以上がより好ましい。

また、前処理液の吐出性を考慮すると、ヨウ素価が100以上の油、つまり一般に乾性油又は半乾性油と呼ばれるものに酸化防止剤等を添加して使用することになるが、油の安定性を考慮すると、ヨウ素価が100以下のものが好ましい。

油に添加する酸化防止剤としては特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択して用いることができるが、例えば、ノルジヒドログアヤレチック酸（NDGA）、クエン酸エステル、抽出トコフェロール、トコフェロール、ブチルヒドロキシトルエン、没食子酸、ジブチルヒドロキシトルエン、没食子プロピル、ブチルヒドロキシアニソール、亜硫酸塩類、チオ硫酸塩、アスコルビン酸、アスコルビン酸塩、アスコルビン酸誘導体等が挙げられる。これらは、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

30

前処理液における酸化防止剤の添加量は、2重量%以下が好ましく、0.1～1重量%がより好ましい。また、植物油に対し極めて少量の酸化防止剤を添加した場合には、適切な酸化防止効果は期待できない。逆に多量の酸化防止剤を一度に添加すると、酸化促進剤として作用してしまうこともあるし、コスト面でも不利になってしまう。よって、少量の酸化防止剤で植物油の酸化を抑えるためには相乗剤を加えることが好ましい。

【0011】

この相乗剤とは、それ自身は酸化防止機能を殆ど有さないが、酸化防止剤と併用すると、その作用を増強する成分である。相乗剤は通常、酸性物質であり、いくつかの水酸基又はカルボキシル基を有する多官能性化合物である。

40

相乗剤としては特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択して用いることができるが、例えば、メチオニン、トレオニン、ロイシン、牛乳タンパク質加水分解物、ノルバリン、パルミチン酸アスコルビル、フェニルアラニン、シスチン、トリプトファン、プロリン、アラニン、グルタミン酸、バリン、膵臓タンパクのペプシン消化液、アスパラギン、アルギニン、バルビツール酸、アスフェナミン、ニンヒドリン、プロパニジン、ヒスチジン、ノルロイシン、グリセロリン酸、カゼインのトリプシン加水分解液、カゼインの塩酸加水分解液等が挙げられる、これらは、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

50

相乗剤の添加量は、酸化防止剤の重量の 0.5 ~ 1.5 倍が好ましい。

【0012】

更に、本発明の前処理液には、水酸基を有する油溶性界面活性剤を含有させてもよい。水酸基の果す機能は前記油の場合と同様であり、印刷媒体のセルロース中の水素結合近傍に配位することで、水性インクの水によるセルロール中の水素結合の切断を抑えることができる。更に、界面活性剤が油溶性である（HLBが低い）ことから、前処理液と水性インクとが記録媒体上で混合した際にエマルジョン化したとしても、W/Oエマルジョンとなるため、水性インクの水によるセルロール中の水素結合の切断を抑えることができる。

油溶性界面活性剤のHLBは5以下が好ましく、2~4がより好ましい。

前処理液における油溶性界面活性剤の添加量は、1~10重量%が好ましく、2~4重量%がより好ましい。

10

油溶性界面活性剤は、目的に応じて適宜選択することができ、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤の何れであってもよく、印刷適性に問題が無ければ、低分子界面活性剤でも高分子界面活性剤でもよいが、これらの中でも非イオン性界面活性剤が好ましい。

【0013】

非イオン性界面活性剤の例としては、ソルビタンモノオレート、ソルビタンセスキオレート、ソルビタントリオレート、ソルビタンモノステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル；グリセリルモノステアレート、デカグリセリルトリオレート、ヘキサグリセリンポリリシノレート等のポリグリセリン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン植物油脂肪酸エステル等のポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル；ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンひまし油、ポリオキシエチレン硬化ひまし油及び高級アルコール等が挙げられる。これらの油溶性界面活性剤は、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。これらの中でもポリグリセリン脂肪酸エステルは、側鎖に水酸基がいくつか存在する上に、市販されている非イオン性界面活性剤の中で比較的大きな親水基を持ち、該親水基が印刷媒体のセルロース中の水素結合近傍に配位し、後から吐出される水性インク中の水がセルロースに付着するのを効果的に抑制できるので特に好ましい。

20

30

【0014】

本発明の前処理液には、インクの定着性等を向上させるためアルキド樹脂を含有させることが好ましい。アルキド樹脂として植物油変性アルキド樹脂を用いると、酸化重合による擦化性向上効果も見込めるのでより好ましい。

植物油変性アルキド樹脂は、油脂と多塩基酸と多価アルコールで構成される。油脂の例としては、ヤシ油、パーム油、オリーブ油、ひまし油、米糠油、綿実油、大豆油、アマニ油、キリ油等が挙げられ、これらの中でも大豆油が特に好ましい。多塩基酸としては飽和多塩基酸と不飽和多塩基酸の何れでもよい。飽和多塩基酸の例としては、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、テトラヒドロフタル酸等が挙げられる。不飽和多塩基酸の例としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。多価アルコールの例としては、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、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、ジグリセリン、トリグリセリン、ペンタエリスリット、ジペンタエリスリット、マンニット、ソルビット等が挙げられる。

40

植物油変性アルキド樹脂の酸価は15以下が好ましく、10以下がより好ましい。またヨウ素価は80程度が好ましく、80~110がより好ましい。また、その油長は、前記油脂中の脂肪酸がトリグリセライドで存在した時の樹脂中の重量%で表され、通常60~

50

90重量%が好ましい。また、その重量平均分子量は3万以下が好ましく、1万以下がより好ましい。

【0015】

油溶性樹脂の重量平均分子量は、定着性及び印刷適性から、3万～15万が好ましく、5.5万～15万がより好ましい。更に、油溶性樹脂は、日石0号ソルベントに対し溶解性を有するトレランスが1g/g以上、即ち、1gの油溶性樹脂に1g以上の日石0号ソルベントが相溶可能であることが好ましい。

前処理液における油溶性樹脂の添加量は、インクのコスト及び印刷適性の点から、2～50重量%が好ましく、5～20重量%がより好ましい。

油溶性樹脂の重量平均分子量が低い場合及び添加量が少ない場合には、定着性への効果が小さいことがあり、一方、重量平均分子量が高すぎたり、添加量が多い場合には、印刷媒体への吐出性で問題が生じることがある。

上記油溶性樹脂としては市販品を用いることができる。

【0016】

また、油、油溶性界面活性剤、油溶性樹脂等を含有する前処理液は、これらの材料の組み合わせで適宜物性を調整することができる。印刷媒体への浸透に関してはLucas-Washbum式に基づき、前処理液の粘度と表面張力を規定することによって、浸透レベルをコントロールし、印刷媒体のカールや画像品質を向上させることができる。

印刷媒体に対する前処理液の浸透性が高すぎると、特に印刷媒体の表層部分の前処理液による濡れが不十分となり、その部分に後から吐出される水性インクが集中してしまい、逆に表層部分のカールが悪化してしまう。よって、少なくとも後から吐出される水性インクよりも浸透性が悪く、かつ印刷媒体の表層部付近に前処理液が留まるようなインク物性を有することが好ましい。このような観点から、前処理液の25℃での粘度は10mPa・s以上が好ましく、15～30mPa・sがより好ましい。また、最大泡圧法による前処理液の25℃でのライフタイム100msにおける動的表面張力は、30mN/m以上が好ましく、30～40mN/mがより好ましい。

【0017】

<水性インクについて>

水性インクは、少なくとも着色剤、水溶性有機溶剤、界面活性剤及び水を含有し、更に必要に応じて、浸透剤、ポリマー粒子、pH調整剤、その他の成分を含有する。

着色剤は特に限定されず、無機及び有機の顔料や染料を用いることができる。中でも、無機顔料粒子を色材である有機顔料又はカーボンブラックで被覆した着色剤が好ましい。このような着色剤は、無機顔料粒子の存在下で有機顔料を析出する方法、無機顔料と有機顔料を機械的に混摩砕する方法等により作成することができる。この場合、例えば、熱安定性に優れた有機顔料で被覆する場合には化学的蒸着技術を用いることができる。更に必要に応じて、ポリシロキサン、アルキルシランから生成されるオルガノシラン化合物層を、無機顔料粒子と有機顔料との間に設けることにより、両者の接着性を向上させることができる。

【0018】

無機顔料粒子の例としては、二酸化チタン粒子、シリカ粒子、アルミナ粒子、酸化鉄粒子、水酸化鉄粒子、酸化スズ粒子等が挙げられる。無機顔料粒子の形状はアスペクト比が小さいものが好ましく、球状が特に好ましい。また、無機顔料粒子の色は、カラーの色材を表面に吸着させる場合は、透明又は白色であることが好ましいが、黒の色材を表面に吸着させる場合は、黒色の無機顔料を用いても構わない。

無機顔料粒子の1次粒径は、100nm以下が好ましく、5～50nmがより好ましい。

【0019】

有機顔料は、ブラック顔料としては、アニリンブラックが挙げられる。

また、カラー顔料としては、例えば、アントラキノン、フタロシアニンプルー、フタロシアニングリーン、ジアゾ、モノアゾ、ピラントロン、ペリレン、複素環式イエロー、キ

10

20

30

40

50

ナクリドン及び(チオ)インジゴイド等が挙げられる。これらの中でも、発色性の面から、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、モノアゾイエロー系顔料、ジスアゾイエロー系顔料、複素環式イエロー顔料が特に好ましい。

フタロシアニン系顔料の例としては、銅フタロシアニンブルー又はその誘導体(C・Iピグメントブルー15:3、C・Iピグメントブルー15:4)、アルミニウムフタロシアニン等が挙げられる。

キナクリドン系顔料の例としては、C・Iピグメントオレンジ48、C・Iピグメントオレンジ49、C・Iピグメントレッド122、C・Iピグメントレッド192、C・Iピグメントレッド202、C・Iピグメントレッド206、C・Iピグメントレッド207、C・Iピグメントレッド209、C・Iピグメントバイオレット19、C・Iピグメントバイオレット42等が挙げられる。

モノアゾイエロー系顔料の例としては、C・Iピグメントイエロー74、C・Iピグメントイエロー109、C・Iピグメントイエロー128、C・Iピグメントイエロー151等が挙げられる。

ジスアゾイエロー系顔料の例としては、C・Iピグメントイエロー14、C・Iピグメントイエロー16、C・Iピグメントイエロー17等が挙げられる。

複素環式イエロー顔料の例としては、C・Iピグメントイエロー117、C・Iピグメントイエロー138等が挙げられる。

【0020】

無機顔料粒子と、有機顔料又はカーボンブラックの重量比(無機顔料粒子:色材)は、3:1~1:3が好ましく、3:2~1:2がより好ましい。色材の重量比が小さいと、発色性や着色力が低下することがあり、色材の重量比が大きくなると、透明性や色調が悪くなることがある。

無機顔料粒子を有機顔料又はカーボンブラックで被覆した着色剤の例としては、戸田工業社製のシリカ/カーボンブラック複合材料、シリカ/フタロシアニンC・I PB15:3複合材料、シリカ/ジスアゾイエロー複合材料、シリカ/キナクリドンC・I PR122複合材料等が挙げられ、これらは1次粒径が小さく好適に用いることができる。

例えば、1次粒径が20nmの無機顔料粒子を等量の有機顔料で被覆した場合、この着色剤の1次粒径は25nm程度になる。これを適当な分散剤を用いて1次粒子の状態まで分散できれば、分散粒子径が25nmの非常に微細な顔料分散インクを作成することができる。

【0021】

着色剤粒子の1次粒径は、水性インク中において5~100nmが好ましく、30~80nmがより好ましい。1次粒径が5nm未満では、インクの長期保存時に増粘したり、着色剤粒子が凝集することがあり、100nmを超えると、インクを紙やフィルムなどの媒体に印刷する場合、印刷部の彩度及び明度が低下した印刷物となることがある。

ここでいう着色剤粒子の1次粒径とは、機械的せん断ではこれ以上細かく粉碎できない着色剤粒子の最小単位を意味する。

また、水性インク中の着色剤の含有量は、1~20重量%が好ましく、2~15重量%がより好ましい。

【0022】

前記水溶性有機溶剤は、インクの乾燥を防止するため、分散安定性を向上するため等の目的で用いる。水溶性有機溶剤は複数混合して使用してもよい。

水溶性有機溶剤の例としては、多価アルコール類、多価アルコールアルキルエーテル類、多価アルコールアリールエーテル類、含窒素複素環化合物、アミド類、アミン類、含硫黄化合物類、プロピレンカーボネート、炭酸エチレン等が挙げられる。

多価アルコール類の例としては、1,3-ブタンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、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、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレン

10

20

30

40

50

グリコール、ポリプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、グリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 2, 3 - ブタントリオール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、ペトリオール等が挙げられる。

【0023】

多価アルコールアルキルエーテル類の例としては、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、プロピレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられる。

10

多価アルコールアリールエーテル類の例としては、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等が挙げられる。

含窒素複素環化合物の例としては、2 - ピロリドン、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - ヒドロキシエチル - 2 - ピロリドン、1, 3 - ジメチルイミダゾリジノン、 ϵ - カプロラクタム、 γ - ブチロラクトン等が挙げられる。

【0024】

アミド類の例としては、ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

アミン類の例としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等が挙げられる。

20

含硫黄化合物類の例としては、ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジエタノール等が挙げられる。

これらの水溶性有機溶剤の中でも、グリセリン、ジエチレングリコール、1, 3 - ブタンジオール、3 - メチル - 1, 3 - ブタンジオールが特に好ましい。これらは溶解性と水分蒸発による噴射特性不良の防止に対して優れた効果を奏し、保存安定性、吐出安定性に優れた水性インクを作成することができる。

【0025】

水性インクには、上記水溶性有機溶剤以外に、必要に応じてその他の水溶性有機溶剤を併用することもできる。その他の水溶性有機溶剤としては、糖類が好ましい。

糖類としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類、四糖類も含む）、多糖類が挙げられる。具体的には、グルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キロース、トレハロース、マルトトリオース等が挙げられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、 α - シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む。

30

また、これらの糖類の誘導體でもよく、糖アルコール、還元糖、酸化糖等が挙げられる。これらの中でも、糖アルコールが好ましく、具体的には、マルチール、ソルビット等が挙げられる。

糖類の含有量は、水性インクに対して、0.1 ~ 40 重量%が好ましく、0.5 ~ 30 重量%がより好ましい。

着色剤と水溶性有機溶剤との混合比は、インクジェットヘッドからのインク吐出安定性に非常に影響がある。着色剤の固形分が多いのに、水溶性有機溶剤の配合量が少ないと、ノズルのインクメニスカス付近の水分蒸発が進み、吐出不良をもたらすことになる。

40

【0026】

前記界面活性剤としては、特に制限はなく、着色剤の種類や湿潤剤、浸透剤などの組み合わせによって、分散安定性を損なわない界面活性剤の中から目的に応じて適宜選択することができるが、特に、印刷用紙に印刷する場合には、表面張力が低く、レベリング性の高いものが好ましく、シリコン系界面活性剤及びフッ素系界面活性剤から選択される少なくとも1種が好適である。これらの中でも、特にフッ素系界面活性剤が好ましい。

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

50

フッ素系界面活性剤の例としては、パーフルオロアルキルスルホン酸化合物、パーフルオロアルキルカルボン酸化合物、パーフルオロアルキルリン酸エステル化合物、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物及びパーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物等が挙げられる。これらの中でも、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物は起泡性が少なく特に好ましい。

【0027】

パーフルオロアルキルスルホン酸化合物の例としては、パーフルオロアルキルスルホン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸塩等が挙げられる。

パーフルオロアルキルカルボン酸化合物の例としては、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸塩等が挙げられる。

パーフルオロアルキルリン酸エステル化合物の例としては、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルリン酸エステルの塩等が挙げられる。

パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物の例としては、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマーの硫酸エステル塩、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマーの塩等が挙げられる。

これらのフッ素系界面活性剤における塩の対イオンとしては、 Li 、 Na 、 K 、 NH_4 、 $NH_3CH_2CH_2OH$ 、 $NH_2(CH_2CH_2OH)_2$ 、 $NH(CH_2CH_2OH)_3$ 等が挙げられる。

なお、上記フッ素系界面活性剤としては市販品を使用してもよい。

【0028】

シリコーン系界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、高pHでも分解しないものが好ましく、例えば、側鎖変性ポリジメチルシロキサン、両末端変性ポリジメチルシロキサン、片末端変性ポリジメチルシロキサン、側鎖両末端変性ポリジメチルシロキサン等が挙げられる。変性基としては、ポリオキシエチレン基、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン基を有するものが、水系界面活性剤として良好な性質を示すので特に好ましい。

このような界面活性剤としては、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。

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

ポリエーテル変性シリコーン化合物としては、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。

【0029】

また、フッ素系界面活性剤及びシリコーン系界面活性剤以外にも、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤等を用いることができる。

アニオン性界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、コハク酸エステルスルホン酸塩、ラウリル酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートの塩等が挙げられる。

ノニオン系界面活性剤の例としては、アセチレングリコール系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等が挙げられる。

アセチレングリコール系界面活性剤の例としては、2, 4, 7, 9 - テトラメチル - 5 - デシン - 4, 7 - ジオール、3, 6 - ジメチル - 4 - オクチン - 3, 6 - ジオール、3, 5 - ジメチル - 1 - ヘキシン - 3 - オール等が挙げられる。これらは市販品として容易に入手できる。

10

20

30

40

50

【0030】

両性界面活性剤の例としては、ラウリルアミノプロピオン酸塩、ラウリルジメチルベタイン、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタイン、ラウリルジメチルアミンオキシド、ミリスチルジメチルアミンオキシド、ステアリルジメチルアミンオキシド、ジヒドロエチルラウリルアミンオキシド、ポリオキシエチレンヤシ油アルキルジメチルアミンオキシド、ジメチルアルキル(ヤシ)ベタイン、ジメチルラウリルベタイン等が挙げられる。これらは市販品として容易に入手できる。

界面活性剤は単独で用いても複数混合して用いてもよい。単独では水性インク中で容易に溶解しない場合でも、混合することにより可溶化され、安定に存在することができる。

記録用インク中における界面活性剤の含有量は、0.01~3重量%が好ましく、0.5~2重量%がより好ましい。ただし、水よりも高沸点の25℃のインク中で液体である成分の合計含有量は20重量%以下が好ましく、15重量%以下がより好ましい。合計含有量が0.01重量%未満であると、界面活性剤を添加した効果が無くなることもあり、3重量%を超えると、印刷媒体への浸透性が必要以上に高くなり、画像濃度の低下や裏抜けが発生することがある。

10

【0031】

前記浸透剤としては、炭素数8~11のポリオール化合物又はグリコールエーテル化合物が用いられる。これらポリオール化合物とグリコールエーテル化合物の少なくとも一方は、印刷媒体への浸透速度を速めると共にブリードを防止する効果を有し、25℃の水中において、0.1~4.5重量%の溶解度を有する部分的に水溶性の化合物を用いる。

20

炭素数8~11のポリオール化合物の例としては、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオール等が挙げられる。

グリコールエーテル化合物の例としては、多価アルコールアルキルエーテル化合物、多価アルコールアリールエーテル化合物等が挙げられる。

多価アルコールアルキルエーテル化合物の例としては、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、プロピレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられる。

多価アルコールアリールエーテル化合物の例としては、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等が挙げられる。

30

浸透剤は前述した水よりも高沸点の25℃のインク中で液体である成分に該当するが、その水性インクにおける含有量は、10重量%以下が好ましく、0.5~5重量%がより好ましい。

【0032】

前記ポリマー粒子は造膜性の向上のために添加する。ここでいう造膜性とは、ポリマー粒子を水に分散させてエマルジョンの形態とした時、この水性エマルジョンの水分を蒸発させていくと、樹脂皮膜が形成される性質のことを意味する。ポリマー粒子が添加された水性インクは、揮発成分を蒸発させていくと皮膜が形成され、インク中の着色剤を強固に印刷媒体に固着する役割を担っている。これにより耐擦化性、耐水性に優れた画像を実現することができる。

40

ポリマー粒子は、室温で皮膜を形成させるため、30℃以下の最低造膜温度を有するのが好ましく、10℃以下のものがより好ましい。ここでいう最低造膜温度とは、ポリマー粒子を水に分散させて得られたポリマーエマルジョンを、アルミニウム等の金属板の上に薄く流延し、温度を上げていった時に透明な連続したフィルムが形成される最低の温度のことを意味する。

ポリマー粒子の体積平均粒径は、5~200nmが好ましく、10~100nmがより好ましい。

【0033】

ポリマー粒子としては、単粒子構造のものを使用することができる。例えば、エマルジ

50

オン粒子内にアルコキシシリル基を有することにより、塗膜形成過程での水分蒸発によるエマルジョン同士の融着に伴って、残存する水分と接触し、加水分解してシラノール基を形成する。また、シラノール基を残存するアルコキシシリル基、又はシラノール基同士が反応して、シロキサン結合による強固な架橋構造を形成することができる。このようなポリマー微粒子内に反応性の官能基を共存させ、硬化剤を添加しなくても造膜時にそれらの基を反応させ、網目構造を形成する。

【0034】

一方、本発明においては、コア部とそれを囲むシェル部からなるコアシェル構造を有するポリマー微粒子を利用することも可能である。ここでいうコアシェル構造とは、組成の異なる2種以上のポリマーが粒子中に相分離して存在する形態を意味する。従って、シェル部がコア部を完全に被覆している形態のみならず、コア部の一部を被覆しているものであってもよい。また、シェル部のポリマーの一部がコア粒子内にドメインなどを形成しているものであってもよい。更に、コア部とシェル部の間に、1層以上の組成の異なる層を含む3層以上の多層構造を持つものであってもよい。

ポリマー粒子は、不飽和ビニル単量体（不飽和ビニルポリマー）を、重合触媒及び乳化剤を存在させた水中において乳化重合するなどの公知の方法により得ることができる。

ポリマー粒子の水性インクにおける含有量は、0.5～20重量%が好ましく、1～5重量%がより好ましい。含有量が0.5重量%未満では、十分な耐擦化性、耐水性が得られないことがあり、20重量%を超えると、乾燥による粘度上昇やポリマー成分の固着により、インクの吐出が安定しなくなり、ノズルの目詰まりが発生してしまうことがある。

【0035】

水性インクのpHは7以上11未満であることが好ましい。pHが11以上では、インクジェットヘッドやインク供給ユニットの材質を溶かし出す量が大きく、インクの変質や漏洩、吐出不良等の問題が発生してしまう。

また、前述した無機顔料粒子を色材で被覆した着色剤の場合、アニオン系分散剤とともに水に混練分散すると酸性を示す傾向が強い。水等の媒体に分散している該着色剤粒子の表面は、アニオン系分散剤に包まれているため負電荷を帯びているが、インク全体が酸性を示すことから、媒体自体は正電荷を帯びており、着色剤粒子表面の負電荷が中和され易い状態にある。この状態では分散粒子は凝集し、吐出不良を起こす原因となるため、pH調整剤を加えてアルカリ性に保つことにより分散状態を安定化し、吐出を安定化することが好ましい。

pH調整剤は、着色剤を分散剤とともに水に混練分散する際に加えておく方が、湿潤剤、浸透剤等の添加剤とともに加えるよりも好ましい。これは、pH調整剤によっては添加することで分散を破壊する場合もあるためである。

【0036】

pH調整剤の例としては、アルコールアミン類、アルカリ金属水酸化物、アンモニウム水酸化物、ホスホニウム水酸化物、アルカリ金属炭酸塩等が挙げられる。

アルコールアミン類の例としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール等が挙げられる。

アルカリ金属元素の水酸化物の例としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

アンモニウムの水酸化物の例としては、水酸化アンモニウム、第4級アンモニウム水酸化物、第4級ホスホニウム水酸化物等が挙げられる。

アルカリ金属の炭酸塩の例としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。

【0037】

前記水性インクに添加するその他の成分としては、特に制限はなく、必要に応じて適宜選択することができ、例えば、防腐防黴剤、防錆剤等が挙げられる。

防腐防黴剤の例としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノー

10

20

30

40

50

ルナトリウム等が挙げられる。

防錆剤の例としては、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオジグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト等が挙げられる。

【0038】

<カートリッジ>

本発明のカートリッジは、本発明の前処理液を容器内に収容したものであり、更に必要に応じて適宜選択したその他の部材等を有する。

容器としては特に制限はなく、目的に応じてその形状、構造、大きさ、材質等を適宜選択することができ、例えば、プラスチック製容器、アルミニウムラミネートフィルムや樹脂フィルム等で形成されたインク袋などを有するものが好ましい。

【0039】

<液体吐出装置>

本発明の液体吐出装置は、カートリッジを搭載するカートリッジ搭載部と、搭載されたカートリッジに収容された前処理液で印刷媒体表面を塗布するワイヤーバーと、前処理された印刷媒体表面に水性インクを吐出するインクジェットヘッドと、を備えている。前処理液で印刷媒体表面を処理する手段としては、ワイヤーバーのほか、例えば、塗布ローラやインクジェットヘッドを用いてもよい。そして、ワイヤーバーにより前処理液を印刷媒体上に塗布した後、前処理液が塗布された印刷媒体表面に対してインクジェットヘッドにより水性インクを吐出することにより、カールが発生することなく好適な印刷を行うことができる。

【0040】

<記録方法>

本発明の記録方法は、印刷媒体表面を本発明の前処理液で処理した後、その上に水性インクを吐出する方法である。

【発明の効果】

【0041】

本発明によれば、水性インクを用いた場合の印刷媒体のカールを抑制することができる前処理液、これを容器中に収容したカートリッジ、該カートリッジを搭載した液体吐出装置、前記前処理液を用いた記録方法を提供できる。

【実施例】

【0042】

以下、実施例及び比較例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0043】

実施例1～15、比較例1～3

表1に示す処方材料を混合して実施例及び比較例の各前処理液を調製した。

次いで、該前処理液を、小林製作所社製のワイヤーバー（巻線径：0.02mm）を用いて、印刷媒体（リコー社製の乾式PPC用紙マイペーパー）上に均一に吐出した。

続いて、リコー社製のインクジェットプリンター（IPSI O GX5000）により水性インク（リコー社製のマゼンタインク）を用いて、上記印刷媒体に印刷を行った後、下記のようにしてカール及び擦化性を測定し評価した。

【0044】

〔カール〕

前処理液を吐出した印刷媒体上に、所定のベタ画像を前記インクジェットプリンターで印刷した後、平らな面に静置させ、30秒後のカール量を5段階にランク分けして評価した。結果を表1に示す。なお、評価基準は次の通りである。

- 1：極度のカールが見られ、排紙に影響を及ぼすレベル
- 2：大きなカールが見られ、排紙に影響を及ぼすレベル
- 3：カールが見られ、用紙の種類等によっては排紙に影響を及ぼすレベル

10

20

30

40

50

- 4：軽微のカールは見られるが、問題になるレベルではない
- 5：カールは全く見られない

【 0 0 4 5 】

〔 擦化性 〕

前処理液を吐出した印刷媒体上に、所定の画像を前記インクジェットプリンターで印刷した後、24時間後の印刷サンプルのベタ部を東洋精機製作所社製のクロックメーターで擦り、擦化前後の濃度差を5段階にランク分けして評価した。結果を表1に示す。なお、評価基準は次の通りである。

- 1：極度の擦れが見られ、画像に影響を及ぼすレベル
- 2：大きな擦れが見られ、画像に影響を及ぼすレベル
- 3：擦れは見られるが、画像上大きな問題になるレベルではない
- 4：軽微の擦れは見られるが、問題になるレベルではない
- 5：擦れによる影響は全くない

【 0 0 4 6 】

表 1 中の材料の会社名、製品名は、次のとおりである。

- ・石油系溶剤：エクソン化学社製 アイソパー M
- ・パラフィン系オイル：日本サン石油社製 SUNPAR107
- ・ヒマシ油メチルエステル：伊藤精油社製 CO-FAMethylエステル
(ヨウ素価：80～90)
- ・ヒマシ油メチルエステル(蒸留品)：伊藤精油社製 CO-FAMethylエステルD
(ヨウ素価：80～90)
- ・ヒマシ油ブチルエステル：伊藤精油社製 CO-FA-ブチルエステル
(ヨウ素価：72～82)
- ・ヒマシ油ブチルエステル(蒸留品)：伊藤精油社製 CO-FA-ブチルエステルD 10
(ヨウ素価：72～82)
- ・ポリグリセリン脂肪酸エステル：阪本薬品工業社製 Sフェイス IS-202P
(HLB：3.2)
- ・アルコールエトキシレート：日本触媒社製 ソフトノールM
(HLB：約4)
- ・大豆油脂肪酸アルキド：荒川化学社製 アラキード251
- ・トール油脂肪酸アルキド：荒川化学社製 アラキード4502
- ・アマニ油脂肪酸アルキド：荒川化学社製 アラキード310
- ・ロジン変性フェノール樹脂：荒川化学社製 タマノル353

【0048】

20

表 1 から分かるように、前処理を行わない比較例 1 ではカールレベルが 1 であり、石油系溶剤やパラフィン系オイルで前処理を行った比較例 2、3 ではカールレベルが 2 であったのに対し、実施例ではカールレベルが 3 以上に上がった。特に植物油系オイルとポリグリセリン脂肪酸エステルを併用した実施例 5、6、9～15 ではカールレベルが 4 に上がった。

また、油溶性樹脂としてアルキド樹脂を併用した実施例 7、8、10～15 では、擦化性のレベルが 3 になり、他の実施例よりも定着性が向上した。