

(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2011-241384

(P2011-241384A)

(43) 公開日 平成23年12月1日(2011.12.1)

| (51) Int.Cl.                  | F I            | テーマコード (参考) |
|-------------------------------|----------------|-------------|
| <b>C09D 11/00 (2006.01)</b>   | C09D 11/00     | 2C056       |
| <b>B41M 5/00 (2006.01)</b>    | B41M 5/00 E    | 2H186       |
| <b>B41J 2/01 (2006.01)</b>    | B41M 5/00 A    | 4J039       |
|                               | B41J 3/04 1O1Y |             |
|                               | B41J 3/04 1O1Z |             |
| 審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁) |                |             |

(21) 出願番号 特願2011-77049 (P2011-77049)  
 (22) 出願日 平成23年3月31日 (2011. 3. 31)  
 (31) 優先権主張番号 特願2010-98781 (P2010-98781)  
 (32) 優先日 平成22年4月22日 (2010. 4. 22)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (74) 代理人 100098707  
 弁理士 近藤 利英子  
 (72) 発明者 原田 浩司  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
 ヤノン株式会社内  
 (72) 発明者 倉林 豊  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
 ヤノン株式会社内  
 (72) 発明者 新庄 健司  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
 ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型のインクジェット記録用液体組成物、及びそれを用いたインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】極めて優れた耐擦過性、耐水性を示す画像が得られる、活性エネルギー線硬化型の液体組成物を提供すること。また、該活性エネルギー線硬化型液体組成物を用いることで、耐擦過性及び耐水性に優れた画像形成を可能にするインクジェット記録方法を提供すること。

【解決手段】少なくとも(1)重合性化合物、(2)活性エネルギー線ラジカル重合開始剤、(3)ワックス、及び(4)水を含むこととなり、かつ、前記ワックスの融点が40以上120以下であることを特徴とする活性エネルギー線硬化型のインクジェット記録用液体組成物。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

少なくとも

- (1) ラジカル重合性化合物、
- (2) 活性エネルギー線ラジカル重合開始剤、
- (3) ワックス、及び
- (4) 水

を含有してなり、かつ、前記ワックスの融点が 40 以上 120 以下であることを特徴とする活性エネルギー線硬化型のインクジェット記録用液体組成物。

**【請求項 2】**

前記ワックスが炭素及び水素のみからなる請求項 1 に記載のインクジェット記録用液体組成物。

**【請求項 3】**

さらに色材を含んでなる請求項 1 又は 2 に記載のインクジェット記録用液体組成物。

**【請求項 4】**

インクジェット記録用液体組成物を記録媒体に付与するインクジェット記録方法であって、

前記インクジェット記録用液体組成物が請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用液体組成物であり、

インクジェット方式で前記インクジェット記録用液体組成物を記録媒体に付与する付与工程と、

前記インクジェット記録用液体組成物に含まれるワックスの融点以上の温度で前記記録媒体を加熱する加熱工程と、

前記記録媒体にエネルギー線を照射することにより前記インクジェット記録用液体組成物を硬化する硬化工程と、を有し、

前記加熱工程及び前記硬化工程を、前記付与工程の後に行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、活性エネルギー線硬化型のインクジェット記録用液体組成物に関する。また、該液体組成物を用いたインクジェット記録方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

近年、記録媒体に水性のインクジェット記録用インクを付与した後に、記録媒体に活性エネルギー線を照射するインクジェット記録方法、及び係る記録方法に用いる活性エネルギー線硬化型のインクの開発が求められている。特許文献 1 では、活性エネルギー線照射により硬化する不飽和二重結合を有する基を含有するポリウレタン化合物、塩基性化合物、着色剤、水溶性有機溶剤、及び水を含有する水性の活性エネルギー線硬化型インクジェット記録用インク組成物が提案されている。さらに、このインク組成物を用いて画像の耐擦過性及び耐水性を高める技術が提案されている。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0003】**

【特許文献 1】特開 2002 - 80767 号公報

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

しかし、上記特許文献 1 に記載の手法を用いて調製されたインクを用いて形成された画像では、本発明者等が求めるレベルの耐擦過性及び耐水性が得られない場合があった。例え

10

20

30

40

50

ば、水分が付着した状態で擦られるというような、過酷な擦過に対して十分な耐性を得ることができない場合があった。

【0005】

したがって、本発明の目的は、画像に極めて優れた耐擦過性及び耐水性を与える活性エネルギー線硬化型のインクジェット記録用液体組成物を提供することにある。また、本発明の目的は、活性エネルギー線硬化型のインクジェット記録用液体組成物を用いることで、耐擦過性及び耐水性に優れた画像形成を可能にする優れたインクジェット記録方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記の目的は以下の本発明によって達成される。すなわち、本発明は、少なくとも(1)ラジカル重合性化合物、(2)活性エネルギー線ラジカル重合開始剤、(3)ワックス、及び(4)水を含む含有してなり、かつ、前記ワックスの融点が40以上120以下であることを特徴とする活性エネルギー線硬化型のインクジェット記録用液体組成物である。

【0007】

また、本発明の別の実施形態は、インクジェット記録用液体組成物を記録媒体に付与するインクジェット記録方法であって、前記液体組成物が上記したワックスを有する液体組成物であり、インクジェット方式で前記液体組成物を記録媒体に付与する付与工程と、前記液体組成物中のワックスの融点以上の温度で前記記録媒体を加熱する加熱工程と、前記記録媒体にエネルギー線を照射することにより液体組成物を硬化する硬化工程とを有し、前記加熱工程及び前記硬化工程を、前記付与工程の後に行うことを特徴とする。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、優れた耐擦過性及び耐水性を有するインクジェット記録物(画像)の作成を可能とする活性エネルギー線硬化型のインクジェット記録用液体組成物を提供することができる。また、本発明の別の実施形態によれば、さらに色材を含む活性エネルギー線硬化型のインクジェット記録用液体組成物、及びその記録方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明のインクジェット記録用液体組成物(以下、単に「液体組成物」とも記す)を用いることで、優れた耐擦過性及び耐水性を有する画像を提供できた理由について、本発明者等は以下のように推測している。

本発明の液体組成物はワックスを含む。ワックスは滑りに優れる、即ち、表面の摩擦係数が少ない化合物である。そのため、ワックスを添加することにより、液体組成物が形成する画像(塗膜)の耐擦過性を向上させることができる。

また、本発明の液体組成物はラジカル重合性化合物を含むが、ラジカル重合性化合物においては、ラジカル重合性化合物同士の反応速度よりも、ラジカル重合性化合物と酸素との反応速度の方が速い場合がある。そのため、ラジカル反応を行う系中に酸素が存在していると、酸素とラジカル重合性化合物との反応が優先的に行われ、ラジカル反応が停止してしまう場合がある。一方、ワックスの比重は水よりも軽いことが一般的であるため、液体組成物が記録媒体に付与されると、ワックスは液体組成物中の他の成分よりも相対的に記録媒体の表面側に存在する。これ等により、外気から記録媒体に導入される酸素とラジカル重合性化合物との物理的な接触を妨げることができ、ラジカル反応を円滑に進行させることができる。その結果、ラジカル重合性化合物がより強固な膜を形成することができ、耐水性、耐擦過性をより向上させることができる。

【0010】

以下に好ましい実施の形態を挙げて本発明を詳細に説明する。なお、本発明においては、活性エネルギー線として、紫外線や電子線を用いることができる。ただし、以下におい

10

20

30

40

50

ては、紫外線によってラジカル重合し硬化するタイプの液体組成物を代表例に挙げて説明する。

【0011】

<ラジカル重合性化合物>

本発明において使用する(1)のラジカル重合性化合物は、分子内に不飽和二重結合を有し、ラジカル反応によって重合する化合物であれば、特に限定なく使用することができる。なお、ラジカル重合性化合物の300nm以上450nm以下の範囲でのグラム吸光係数の最大値Aは、5,000以下であることが好ましい。より好ましくは、3,000以下、最も好ましくは1,000以下である。

【0012】

グラム吸光係数は下記式(1)を用いて算出することができる。具体的には、ラジカル重合性化合物を既知の濃度で水に溶解させた溶液を光路長1cmのセルに入れて透過率を測定し、下記式(1)に透過率及び濃度を代入することで、ラジカル重合性化合物のグラム吸光定数を求めることができる。

$$\text{式(1)} \quad \text{Log}(T/100) = -E \times C$$

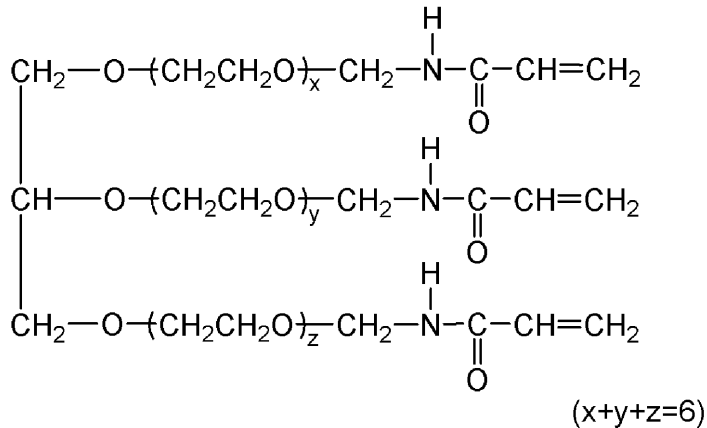
(式(1)中、Tは溶液の透過率(%)であり、Eはラジカル重合性化合物のグラム吸光係数であり、Cは水溶液中のラジカル重合性化合物の濃度(g/cc)である)

【0013】

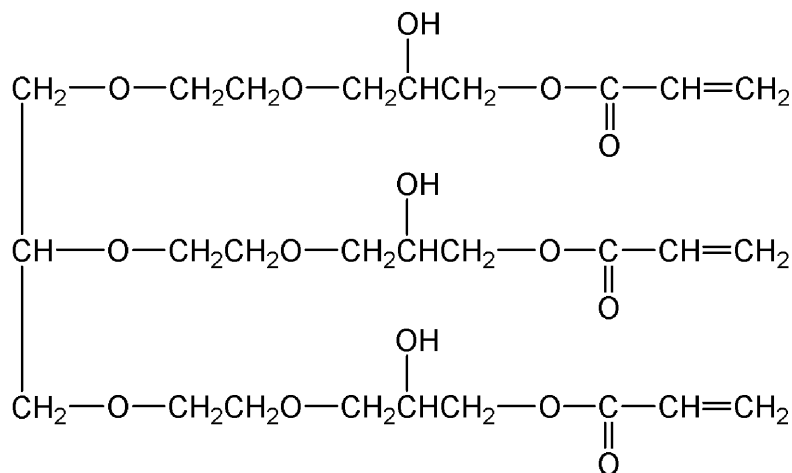
ラジカル重合性化合物としては水溶性のものが好ましい。本発明では、下記の文献などに開示されているような公知の水溶性のラジカル重合性化合物を用いることができる。例えば、特開2000-117960号公報、特開2000-186243号公報、特開2002-187918号公報、特開2007-245630号公報に記載の化合物。また、特開2007-314610号公報、特開2007-314611号公報、特開2007-314612号公報などに記載の化合物。さらに、特開2003-40923号公報、特開2008-024830号公報に開示されるような、分子量1,000を超える高分子化合物などが挙げられる。水溶性のラジカル重合性化合物の中でも、下記例示化合物4に示すようなアミド結合を有する化合物や、下記例示化合物5に示すようなエステル結合を有する化合物を用いることが好ましい。ラジカル重合性化合物の含有量としては、特に限定なく用いることができるが、インクの総量に対して、30質量%以下であることが吐出性能の観点からは好ましく、5質量%以上20質量%以下であることがより好ましい。

【0014】

例示化合物4



## 例示化合物 5



10

## 【0015】

< 活性エネルギー線ラジカル重合開始剤 >

本発明において使用する(2)の活性エネルギー線ラジカル重合開始剤(以下、単に「重合開始剤」とも記す)は、光の授受によりラジカル重合性化合物の重合を開始させる活性種であるラジカルを生成するものであれば、特に限定なく用いることができる。光の授受によりラジカルを生成する重合開始剤は、ラジカルを生成する速度が速く、液体組成物の硬化反応を速やかに進行させることができるため、好ましい。

20

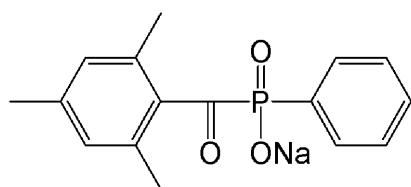
## 【0016】

本発明の液体組成物の構成が、色材を含有してなるインク組成物である場合には、構造中に水溶性を示す基を有する重合開始剤を用いることが好ましい。水溶性を示す基としては、具体的には、水酸基、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸塩基、スルホン酸塩基、リン酸塩基、エーテル基、アミド基が挙げられる。なお、色材がアニオン性基を有する色材である場合には、加水分解を抑制するために、エステル基以外の水溶性を示す基を有する重合開始剤を用いることが好ましい。本発明において用いられる好適な重合開始剤の具体的な構造(例示化合物1~3)を以下に示すが、本発明において用いられる重合開始剤はこれらの構造に限られるものではない。

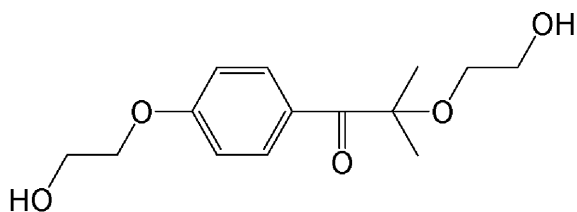
30

## 【0017】

## 例示化合物 1

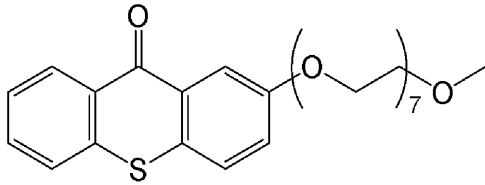


## 例示化合物 2



40

## 例示化合物 3



## 【0018】

上記したような重合開始剤の含有量としては、液体組成物の総量に対し0.01質量%以上20質量%以下であることが好ましく、0.01質量%以上10質量%以下であることがより好ましい。さらに、0.01質量%以上5質量%以下であることが最も好ましい。液体組成物中における重合開始剤の含有量が20質量%より多い場合には、未反応の重合開始剤が硬化膜中に残存して、硬化膜の強度が低下する場合がある。

10

## 【0019】

<ワックス>

本発明において使用する(3)のワックスとは、常温で、固体かつ融点を持つ有機物を意味する。具体的には、炭化水素、高級脂肪酸、高級アルコール、高級脂肪酸エステル、高級アミン、及び高級アミドのいずれかを主成分とする固形物である。

## 【0020】

より詳細には、天然ワックス類として、カルナウバ蠟、木蠟、オウリキュリー蠟、エスパル蠟などの植物蠟；蜜蠟、昆虫蠟、セラック蠟などの動物蠟；パラフィンワックス、マイクロクリスタルワックスなどの石油蠟；及びモンタン蠟、オゾケライト、セレシンなどの鉱物蠟などを含む固形物が挙げられる。また、合成ワックス類として、フィッシャー・トロプシュ(Fischer-Tropsch)ワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの炭化水素系ワックスや、パラフィンワックスに極性基を含む酸化ワックス類が挙げられる。すなわち、パルミチン酸、ステアリン酸、マルガリン酸、ベヘン酸などの高級脂肪酸；パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、マルガニルアルコール、ミリシルアルコール、エイコサノールなどの高級アルコール；パルミチン酸セチル、パルミチン酸ミリシル、ステアリン酸セチル、ステアリン酸ミリシルなどの高級脂肪酸エステル；アセトアミド、プロピオン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、アミドワックスなどのアミド類；及びステアリルアミン、ベヘニルアミン、パルミチルアミンなどの高級アミン類、さらには、エチレン-酢酸ビニル共重合体などの合成ワックスを含む固形物が挙げられる。

20

30

## 【0021】

本発明の液体組成物は、上記に挙げたようなワックスの中で、融点が40以上120以下のものを用いることを特徴とする。なかでも、融点が60以上90以下の範囲にあるワックスがより好適である。すなわち、融点が40を下回るワックスでは、高温時における安定性が悪いため、色材などを含有させた場合は、経時により色材の分散性が劣化する。一方、融点が120を超えるワックスは、塗膜の加熱工程において、水分の蒸発が競争して起こり、液自体の流動性が著しく低下し、表面に偏析しにくい場合がある。しかも、融点が120を超えるワックスを用いると、ワックス粒子が粗大化する傾向にあり、分散性が悪くなる、ひいては表面の滑り性の低下が見られる。総じて、形成したインク画像などの耐擦過性を悪化させる場合がある。

40

## 【0022】

さらに、本発明では、上記に列挙したワックスの中でも、炭素及び水素のみからなるものを用いることが好ましい。このようなものとしては、例えば、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、マイクロクリスタルワックス、フィッシャー・トロプシュ(Fischer-Tropsch)ワックスなどが挙げられる。炭素及び水素以外の元素を含んで構成されるワックスは極性が高い傾向にある。このため、係

50

るワックスを含む液体組成物を用いると、形成された画像の耐水性が低下する場合がある。ワックスは、通常ワックス成分（固形分）と分散媒とを含むワックス分散液として上市されている。係るワックス分散液を用いる場合、ワックス分散液の含有量としては、液体組成物の総質量を100質量部とした場合、0.5質量部以上5質量部以下の範囲で含有させることが好ましく、1質量部以上3質量部以下の範囲で含有させることがより好ましい。また、ワックス分散液中のワックス成分の含有量としては、ワックス分散液全質量を基準として20質量%以上50質量%以下であることが好ましい。

#### 【0023】

##### < 溶媒 >

本発明の液体組成物は、溶媒成分として水を含含有してなる。水の含有量は、用途や様式により異なるため一概には言えないが、液体組成物全質量に対し、10質量%以上90質量%以下であることが好ましい。特に、インクジェット記録方式に適応する場合には、30質量%以上90質量%以下であることが好ましく、50質量%以上90質量%以下であることがより好ましい。また、本発明の液体組成物は、水以外にも、各種有機溶剤を含むこともできる。有機溶剤としては、トリエチレングリコールなどの公知の有機溶剤を用いることができる。有機溶剤の含有量としては、液体組成物全質量に対し3質量%以上70質量%以下であることが好ましい。

10

#### 【0024】

##### < その他の成分 >

本発明の液体組成物は、色材を含まない場合には、活性エネルギー線などの照射によって硬化するクリアインクとして用いることができる。該クリアインクは、(a)画像記録への種々の適性を記録媒体に付与するためのアンダーコート、(b)通常のインクで形成した画像の表面保護、さらには、(c)装飾や光沢付与などを目的としたオーバーコートなどの用途に用いることができる。

20

#### 【0025】

本発明の液体組成物は、上記に挙げた成分に加えて色材を含む構成としてもよい。その場合の構成と用いる色材について以下に述べる。本発明の液体組成物は、色材を含含有させることで、活性エネルギー線などの照射によって硬化する着色インクとして利用できるものになる。この結果、例えば、該着色インクを用いてインクジェット方式で、非吸収/難吸収媒体へ記録を行った場合に、極めて優れた耐擦過性や耐水性を示すインク画像の形成が可能になる。この場合に用いる色材としては、特に限定されず、公知の顔料、染料を適用することができる。公知の顔料、染料としては、C・I・(カラーインデックス)ナンバーで示されるものが挙げられる。黒色の顔料を用いる場合には、カーボンブラックを用いることが好ましい。なお、顔料を用いる場合には、分散剤を併用してもよい。分散剤は、スチレン-アクリル酸共重合体などの疎水性モノマーと、親水性モノマーとからなる共重合体であることが好ましい。液体組成物中の色材の含有量は、液体組成物全質量に対し1質量%以上10質量%以下であることが好ましい。

30

#### 【0026】

##### < インクジェット記録方法 >

本発明のインクジェット記録方法は、インクジェット方式で本発明の液体組成物を記録媒体に付与する付与工程と、前記液体組成物中のワックスの融点以上の温度で前記記録媒体を加熱する加熱工程とを有する。さらに、前記記録媒体にエネルギー線を照射することにより液体組成物を硬化させる硬化工程を有する。なお、本発明のインクジェット記録方法では、前記加熱工程及び前記硬化工程を前記付与工程の後に行う。本発明では、ワックスを融解させることで、記録媒体に付与された液体組成物の平滑性を高めることができる。加熱工程と硬化工程とはどちらを先に行ってもよいが、融解したワックスが流動性をもち、その流動性によって液体組成物の平滑性を高めるため、加熱工程を先に行い、硬化工程を後に行う方が、ワックスの流動性を阻害しにくいので好ましい。

40

#### 【実施例】

#### 【0027】

50

以下、本発明の活性エネルギー線硬化型のインクジェット記録用液体組成物のより具体的な実施例及びその比較例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。本発明はその要旨を超えない限り、下記実施例により限定されるものではない。なお、実施例では、水溶性の活性エネルギー線ラジカル重合開始剤として先に構造を示した例示化合物 1 を用い、ラジカル重合性化合物として先に構造を示した例示化合物 4 及び 5 を用いた。

【0028】

また、ワックスには、下記に挙げる市販のワックス分散液をそれぞれ用いた。

- ・ワックス分散液 1：マイクロクリスタリンワックス（日本精鑛製、EMUSTAR - 0001、固形分濃度：40%、融点 = 84）
- ・ワックス分散液 2：カルナウバワックス（日本精鑛製、EMUSTAR - 0413、固形分濃度 = 40%、融点 = 80）
- ・ワックス分散液 3：フィッシャー・トロプシュワックス（日本精鑛製、EMUSTAR - 6315D、固形分濃度 = 40%、融点 = 115）
- ・ワックス分散液 4：パラフィンワックス（日本精鑛製、EMUSTAR - 1115、固形分濃度 = 40%、融点 = 47）

また、比較例においては、ワックスの融点が 120 を超える下記のワックス分散液 5 を用いた。

- ・ワックス分散液 5：ステアリン酸カルシウム（サンノブコ製、ノブコ 1097 - AH、固形分濃度 = 55%、融点 = 150）

【0029】

表 1 に記載した各成分を混合し、十分攪拌した後、ポアサイズ 5.0  $\mu\text{m}$  のフィルターにて加圧濾過を行い、実施組成物 1 ~ 8 と比較組成物 1 ~ 2 を調製した。なお、特に指定のない限り、インク成分は「質量部」を意味する。

【0030】

10

20



表1:液体組成物の組成

|           | 融点<br>(°C)      | 実施<br>組成物 |      |      |      |      |      |      |      | 比較<br>組成物 |      |      |
|-----------|-----------------|-----------|------|------|------|------|------|------|------|-----------|------|------|
|           |                 | 1         | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 1         | 2    |      |
| 重合性化合物    | 例示化合物 4         |           | 20   | 20   | 20   | 20   |      |      |      |           | 20   |      |
|           | 例示化合物 5         |           |      |      |      | 20   | 20   | 20   | 20   |           |      | 20   |
| 重合開始剤     | 例示化合物 1         |           | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4         | 4    | 4    |
| ワックス      | ワックス分散液 1(*1)   | 84        | 1.5  |      |      | 1.5  |      |      |      |           |      |      |
|           | ワックス分散液 2(*2)   | 80        |      | 1.5  |      |      | 1.5  |      |      |           |      |      |
|           | ワックス分散液 3(*3)   | 115       |      |      | 1.5  |      |      | 1.5  |      |           |      |      |
|           | ワックス分散液 4(*4)   | 47        |      |      |      | 1.5  |      |      | 1.5  |           |      |      |
|           | ワックス分散液 5(*5)   | 150       |      |      |      |      |      |      |      |           | 1.1  | 1.1  |
| 有機溶剤      | トリエチレン<br>グリコール |           | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10        | 10   | 10   |
| 界面活性剤     | シリコン系           |           | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1       | 0.1  | 0.1  |
| 水(イオン交換水) |                 |           | 64.4 | 64.4 | 64.4 | 64.4 | 64.4 | 64.4 | 64.4 | 64.4      | 64.8 | 64.8 |

(\*1)マイクロクリスタリンワックス(日本精錬製 EMUSTAR-0001)

(\*2)カルナウバワックス(日本精錬製 EMUSTAR-0413)

(\*3)フィッシャー・トロプシュワックス(日本精錬製 EMUSTAR-6315D)

(\*4)パラフィンワックス(日本精錬製 EMUSTAR-1115)

(\*5)ステアリン酸カルシウム(サンノプコ製 ノプコ 1097-AH)

### 【 0 0 3 1 】

[ 特性評価 ]

[ 画像の形成 ]

先ず、画像形成装置として、記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出するオンデマンド型インクジェット記録装置 P I X U S 9 1 0 0 i (キヤノン製)を用意した。実施組成物及び比較組成物を充填したインクカートリッジは、イエローの位置、また、顔料インク(BCI-3eBk、キヤノン製)を充填したインクカートリッジはブラックの位置として前記インクジェット記録装置に各インクカートリッジをセットした。また、加熱装置として、記録直後に記録物を熱風による加熱ができるように改造した装置を用いた。加熱時の熱風の風速は 9 m / s e c に調整した。さらに、この装置は活性エネルギー線の照射が可能ないように改造を施した装置であり、具体的には、加熱装置に隣接する部分に、マイクロ波を用いて外部から無電極で水銀灯を励起する UV ランプを搭載した。UV ランプは D パルプを用いた。UV ランプの強度は 1 , 5 0 0 m W / c m <sup>2</sup> に調整した。この記録物の硬化膜特性を下記(1)~(3)に記載する評価方法及び評価基準にしたがって評価した。

### 【 0 0 3 2 】

[ 硬化膜特性評価 ]

(1)耐擦過性

(P M M A 樹脂ボールでの耐擦過性)

実施組成物 1 ~ 8 及び比較組成物 1 ~ 2、並びに前記インクジェット記録装置を用いて、10枚のオフセット紙 OK 金藤(三菱製紙製)の印字領域全面に顔料インクを 100% D u t y で付与した。顔料インクにより形成された画像の上に、更に実施組成物 1 ~ 8 及

10

20

30

40

50

び比較組成物 1 ~ 2 をオフセット紙毎に 100% Duty で付与した。その後、得られた記録物を、各組成物中のワックスの融点 + 5 の温度の熱風で加熱し、ワックスを溶解した。具体的には、実施組成物 1 が付与された記録媒体には 89 の熱風による加熱を行い、実施組成物 2 が付与された記録媒体には 85 の熱風による加熱を行った。その後、前述の照射条件で、記録媒体中の実施組成物 1 ~ 8 及び比較組成物 1 ~ 2 が付与された領域に紫外線を照射し塗膜（画像）を得た。

塗膜形成の 10 分後に、上記で得られた記録物のコート層が形成された領域に力を加えて耐擦過性の試験を行った。すなわち、顔料インクと、実施組成物又は比較組成物とが付与された領域に表面性試験機（製品名：ヘイドン トライボギア TYPE 14 DR；新東科学製）を用いて力を加えることで、耐擦過性の試験を行った。具体的には、上記表面性試験機のボール圧子フォルダーに 4 mm の樹脂ボール {ポリメチルメタクリル酸 (PMMA)} を固定し、記録物に垂直に樹脂ボールを押し当て、樹脂ボールを速度 40 mm / sec で記録物の表面を移動させた。樹脂ボールに付加される垂直荷重を、10 g から段階的に最大 2,000 g まで上げた時の傷の状態を目視にて評価した。

#### 【0033】

PMMA 樹脂ボールでの耐擦過性の評価基準は下記の通りである。評価結果を表 2 に示した。

- A：最大垂直荷重 2,000 g まで、剥がれによる傷が発生しない。
- B：垂直荷重 1,000 g 以上 2,000 g 未満で、剥がれによる傷が発生した。
- C：垂直荷重 200 g 以上 1,000 g 未満で、剥がれによる傷が発生した。
- D：垂直荷重 200 g 未満で、剥がれによる傷が発生した。

#### 【0034】

（爪での耐擦過性）

PMMA 樹脂ボールでの耐擦過性と同様の方法によって得られた各記録物を用い、各記録物の爪での耐擦過性を評価した。具体的には、各記録物のコート層が形成された領域を、実際に人の爪により引掻き、傷の状態を目視にて評価した。爪での耐擦過性の評価基準は下記の通りである。評価結果を表 2 に示す。

- A：繰り返し爪で引掻いても、剥がれによる傷や細かい表面傷が発生しない。
- B：繰り返し爪で引掻いた際に、剥がれによる傷は発生しないが表面傷が発生した。
- C：爪で数回繰り返し引掻くと剥がれによる傷が多少発生した。
- D：爪で 1 回引掻くと剥がれによる傷が多少発生した。

#### 【0035】

（2）耐水性（耐水擦過性）

PMMA 樹脂ボールでの耐擦過性と同様の方法によって得られた各記録物を用い、各記録物の耐水性を評価した。具体的には、各記録物の塗膜（画像）上に 0.2 ml の水滴を滴下し、1 分放置した後、水滴が滴下された領域に形成された画像をシルボン紙で擦った。その後、記録媒体に形成されている塗膜の状態を目視で観察して評価を行った。耐水性の評価基準は以下の通りである。評価結果を表 2 に示す。

- A：シルボン紙によって擦られた領域に、画像の擦れが全く見られない。
- B：シルボン紙によって擦られた領域に、わずかに画像の擦れが見られる。
- C：シルボン紙によって擦られた領域に、画像の擦れが見られる。
- D：シルボン紙によって擦られた領域に発生する画像の擦れが顕著である。

#### 【0036】

10

20

30

40

表2:評価結果

|       |                      | 実施組成物 |   |   |   |   |   |   |   | 比較組成物 |   |
|-------|----------------------|-------|---|---|---|---|---|---|---|-------|---|
|       |                      | 1     | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 1     | 2 |
| 硬化膜特性 | 耐擦過性<br>(PMMA 樹脂ボール) | A     | A | A | B | A | A | A | B | C     | C |
|       | 耐擦過性<br>(爪引掻き)       | A     | A | A | B | A | A | A | B | C     | C |
|       | 耐水擦過性                | A     | B | A | A | A | B | B | A | C     | C |

10

## 【0037】

上記評価結果の通り、実施組成物1～8は、インクジェット記録用クリアインクとして使用し、画像上に塗布する形態で、記録物のコート層を形成した場合に、従来の比較組成物に比べ有意差のある、高い耐擦過性と耐水性を示すことが明らかとなった。

## 【0038】

続いて、色材を含んだ着色インクを用いて、硬化膜特性評価を行った。まず、シアンの顔料分散体を以下のように調製した。顔料としてC・I・ピグメントブルー15:3を用い、分散剤として、スチレン/アクリル酸/エチルアクリレートのランダムポリマー(平均分子量=3,500、酸価=150mg KOH/g)を用いた。これらをビーズミルにて分散し、顔料固形分が10質量%で、P/B比(顔料とバインダーの比率)が3:1であるシアン顔料分散体を得た。次に、表3に示す成分を各々混合して充分攪拌した後、ポアサイズ5.0μmのフィルターを用いて加圧濾過を行い、実施組成物9～16、並びに比較組成物3～4の各活性エネルギー線硬化型液体組成物(シアンインク形態)を得た。

20

実施組成物1～8で用いたものと同じインクジェット記録装置を用い、オフセット記録用紙OK金藤(三菱製紙製)のそれぞれに実施組成物9～16及び比較組成物3～4を100% Dutyで付与した。それ以外は、実施組成物1～8と同様の評価方法及び評価基準を用いて硬化膜特性を評価した。結果を表4に示す。

## 【0039】

表3: インク組成物の組成

|           | 融点<br>(°C)      | 実施<br>組成物 |      |      |      |      |      |      |      | 比較<br>組成物 |      |      |
|-----------|-----------------|-----------|------|------|------|------|------|------|------|-----------|------|------|
|           |                 | 9         | 10   | 11   | 12   | 13   | 14   | 15   | 16   | 3         | 4    |      |
| 顔料分散体     |                 | 30        | 30   | 30   | 30   | 30   | 30   | 30   | 30   | 30        | 30   | 30   |
| 重合性化合物    | 例示化合物 4         | 20        | 20   | 20   | 20   |      |      |      |      |           | 20   |      |
|           | 例示化合物 5         |           |      |      |      | 20   | 20   | 20   | 20   |           |      | 20   |
| 重合開始剤     | 例示化合物 1         | 4         | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4         | 4    | 4    |
| ワックス      | ワックス分散液 1(*1)   | 84        | 1.5  |      |      | 1.5  |      |      |      |           |      |      |
|           | ワックス分散液 2(*2)   | 80        |      | 1.5  |      |      |      | 1.5  |      |           |      |      |
|           | ワックス分散液 3(*3)   | 115       |      |      | 1.5  |      |      |      | 1.5  |           |      |      |
|           | ワックス分散液 4(*4)   | 47        |      |      |      | 1.5  |      |      |      | 1.5       |      |      |
|           | ワックス分散液 5(*5)   | 150       |      |      |      |      |      |      |      |           | 1.1  | 1.1  |
| 有機溶剤      | トリエチレン<br>グリコール |           | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10        | 10   | 10   |
| 界面活性剤     | シリコン系           |           | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1       | 0.1  | 0.1  |
| 水(イオン交換水) |                 | 34.4      | 34.4 | 34.4 | 34.4 | 34.4 | 34.4 | 34.4 | 34.4 | 34.4      | 34.8 | 34.8 |

(\*1) マイクロクリスタリンワックス(日本精鑛製 EMUSTAR-0001)

(\*2) カルナウバワックス(日本精鑛製 EMUSTAR-0413)

(\*3) フィッシャー・トロプシュワックス(日本精鑛製 EMUSTAR-6315D)

(\*4) パラフィンワックス(日本精鑛製 EMUSTAR-1115)

(\*5) ステアリン酸カルシウム(サンプロコ製 ノプロ 1097-AH)

10

20

30

40

50

【 0 0 4 0 】

表4: 評価結果

|           |                      | 実施<br>組成物 |    |    |    |    |    |    |    | 比較<br>組成物 |   |
|-----------|----------------------|-----------|----|----|----|----|----|----|----|-----------|---|
|           |                      | 9         | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 3         | 4 |
| 硬化膜<br>特性 | 耐擦過性<br>(PMMA 樹脂ボール) | A         | A  | A  | B  | A  | A  | A  | B  | C         | D |
|           | 耐擦過性<br>(爪引搔き)       | A         | A  | A  | B  | A  | A  | A  | B  | C         | D |
|           | 耐水擦過性                | A         | B  | A  | B  | B  | B  | B  | B  | D         | D |

【 0 0 4 1 】

次に、実施組成物 9 に用いたシアン顔料分散体を調製する場合に行った方法と同様の方法で、下記のごとくイエロー顔料分散体及びマゼンタ顔料分散体を調製した。

【 0 0 4 2 】

顔料として C . I . ピグメントイエロー 1 3 を用いたこと以外は、実施組成物 9 の調製方法と同様の方法を用いて、顔料固形分 1 0 質量 %、P / B 比 = 3 : 1、平均粒子径 1 3 0 nm のイエロー顔料分散体を調製した。

【 0 0 4 3 】

顔料として C . I . ピグメントレッド 1 2 2 を用いたこと以外は、実施組成物 9 の調製

方法と同様の方法を用いて、顔料固形分 10 質量%、P / B 比 = 3 : 1、平均粒子径 125 nm のマゼンタ顔料分散体を調製した。

【0044】

次に、各々の顔料分散体を用い、上記実施組成物 9 のシアンインクと同様の工程でイエローインク、及びマゼンタインクを調製した。

【0045】

上記で得られたイエローインク及びマゼンタインクに加えて、実施組成物 9 のシアンインクを組み合わせて、インクセットとした。このインクセットを用いて、実施組成物 9 で用いたものと同じインクジェット記録装置を用い、オフセット記録用紙 OK 金藤（三菱製紙製）に画像を記録した。具体的には、イエローインクを印字領域の全面に 100% Duty で付与した画像、マゼンタインクを印字領域の全面に 100% Duty で付与した画像、及びイエローインクとマゼンタインクとを 1 画素おきに交互に 50% Duty ずつ印字することで印字領域全面に合計 100% Duty のインクを付与した画像（2 次色レッド）を形成した。このように形成した画像のイエロー、マゼンタ、及びレッドの部分について、実施組成物 9 と同様の方法及び評価基準で耐擦過性と耐水性の評価を行った。上記した方法によって形成された画像を、それぞれ 9Y、9M、及び 9R とした。評価結果を表 5 に示した。

10

【0046】

表5: 評価結果

|           |                      | 9Y | 9M | 9R |
|-----------|----------------------|----|----|----|
| 硬化膜<br>特性 | 耐擦過性<br>(PMMA 樹脂ホール) | A  | A  | A  |
|           | 耐擦過性(爪引掻き)           | A  | A  | A  |
|           | 耐水擦過性                | A  | A  | A  |

20

---

フロントページの続き

(72)発明者 辻 新祐

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA13 EC14 EC37 FA02 FC01 FD20 HA44 HA46

2H186 AB11 AB12 AB23 BA08 DA12 FB04 FB11 FB28 FB36 FB38

FB44 FB46 FB54

4J039 AB12 AD21 BE26 BE27 CA06 EA06 EA36 EA38 GA24