

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6071163号
(P6071163)

(45) 発行日 平成29年2月1日(2017.2.1)

(24) 登録日 平成29年1月13日(2017.1.13)

(51) Int.Cl.

F 1

C09D 11/30	(2014.01)	C09D 11/30
B41J 2/01	(2006.01)	B41J 2/01 129
B41M 5/00	(2006.01)	B41J 2/01 501
		B41M 5/00 A
		B41M 5/00 E

請求項の数 11 (全 22 頁)

(21) 出願番号

特願2010-224946 (P2010-224946)

(22) 出願日

平成22年10月4日 (2010.10.4)

(65) 公開番号

特開2011-116946 (P2011-116946A)

(43) 公開日

平成23年6月16日 (2011.6.16)

審査請求日

平成25年10月3日 (2013.10.3)

審判番号

不服2015-10849 (P2015-10849/J1)

審判請求日

平成27年6月9日 (2015.6.9)

(31) 優先権主張番号

特願2009-250939 (P2009-250939)

(32) 優先日

平成21年10月30日 (2009.10.30)

(33) 優先権主張国

日本国 (JP)

(73) 特許権者 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

(74) 代理人 100135987

弁理士 菅野 重慶

(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

(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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】液体組成物、インクジェット記録方法、インクジェット記録装置、及び記録画像

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水溶性モノマー、光重合開始剤及び水性媒体を含有し、かつ、色材を含有しない液体組成物であって、

前記液体組成物はさらにポリマーエマルションを含有し、

前記光重合開始剤が、水溶性のアシルフオスフィンオキシド化合物であり、

前記水溶性モノマーが、2以上のエチレン性不飽和結合及び少なくとも一つの水酸基を有し、活性エネルギー線で硬化可能なモノマーであり、かつ、下記式(1)の関係を満たす分子構造のものであり、

前記水溶性モノマーの分子量が200以上2,000以下であり、

前記液体組成物中における前記水溶性モノマーの含有量が、前記液体組成物全質量を基準として、5.0質量%以上18.5質量%以下であることを特徴とする液体組成物。

式(1)

$$\frac{3.57}{3.57} \text{ 水溶性モノマーの分子量} \div (28.05 \times \text{分子構造中の不飽和二重結合の数}) = 7.61$$

【請求項 2】

前記ポリマーエマルション(固形分)と前記水溶性モノマーとの総量が、液体組成物全質量を基準として、10質量%以上70質量%以下である請求項1に記載の液体組成物。

【請求項 3】

水溶性モノマー、光重合開始剤、水性媒体、及び色材を含有する液体組成物であって、

10

20

前記液体組成物はさらにポリマーEマルションを含有し、

前記光重合開始剤が、水溶性のアシルフォスフィンオキシド化合物であり、

前記水溶性モノマーが、2以上のエチレン性不飽和結合及び少なくとも一つの水酸基を有し、活性エネルギー線で硬化可能なモノマーであり、かつ、下記式(1)の関係を満たす分子構造のものであり、

前記水溶性モノマーの分子量が200以上2,000以下であり、

前記液体組成物中における前記水溶性モノマーの含有量が、前記液体組成物全質量を基準として、5.0質量%以上18.5質量%以下であることを特徴とする液体組成物。

式(1)

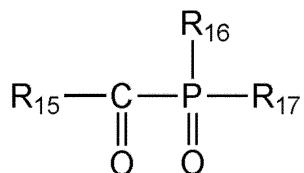
$$\frac{3.57}{3.57} \text{ 水溶性モノマーの分子量} \div (28.05 \times \text{分子構造中の不飽和二重結合の数}) \quad 10$$

$$) \quad 7.61$$

【請求項4】

前記水溶性のアシルフォスフィンオキシド化合物が、下記一般式(1)で表される化合物である請求項1乃至3のいずれか1項に記載の液体組成物。

一般式(1)

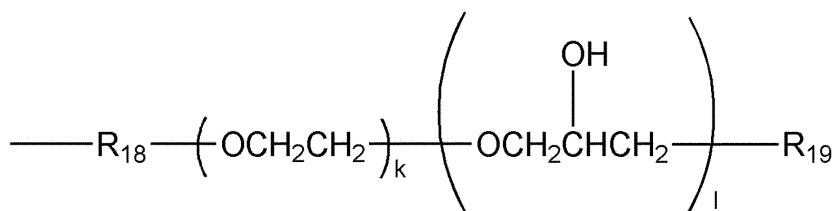


20

(一般式(1)中、R₁₅は、炭素数1乃至5のアルキル基、フェニル基を表す。該フェニル基は、非置換、又は、ハロゲン原子、炭素数1乃至5のアルキル基、炭素数1乃至5のアルキルオキシ基、スルホン酸基、カルボキシル基、ヒドロキシル基及びそれらの塩；-SO₃⁻M⁺、-CO₂⁻M⁺、-O⁻M⁺、下記原子団(E)から選ばれる任意の置換基により1乃至4回置換されていてもよい。R₁₆は、炭素数1乃至5のアルキルオキシ基、又はフェニル基を表す。該フェニル基は、非置換、又は、ハロゲン原子、炭素数1乃至5のアルキル基、炭素数1乃至5のアルキルオキシ基から選ばれる任意の置換基により1乃至4回置換されていてもよい。R₁₇は下記原子団(E)を表す。)

30

原子団(E)



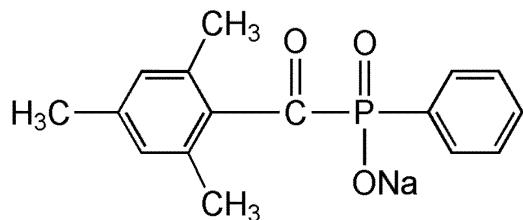
(原子団(E)中、R₁₈は、-[CH₂]_{X2}- (X₂は0又は1)、又は置換若しくは非置換のフェニレン基を表す。R₁₉は、水素原子、又はスルホン酸基、カルボキシル基、ヒドロキシル基及びそれらの塩；-SO₃⁻M⁺、-CO₂⁻M⁺、-O⁻M⁺を表す。kは0乃至10の整数、l(エル)は0又は1を表す。また、上記M⁺はそれぞれ独立に、水素イオン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンの当量、又はHNR₂₀R₂₁R₂₂で表されるアンモニウムイオンを表す。該アンモニウムイオン中、R₂₀、R₂₁、R₂₂はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1乃至5のアルキル基、モノヒドロキシル置換炭素数1乃至5のアルキル基、又はモノヒドロキシル置換フェニル基を表す。)

40

【請求項5】

前記水溶性のアシルフォスフィンオキシド化合物が、下記例示化合物Aである請求項1乃至3のいずれか1項に記載の液体組成物。

例示化合物 A

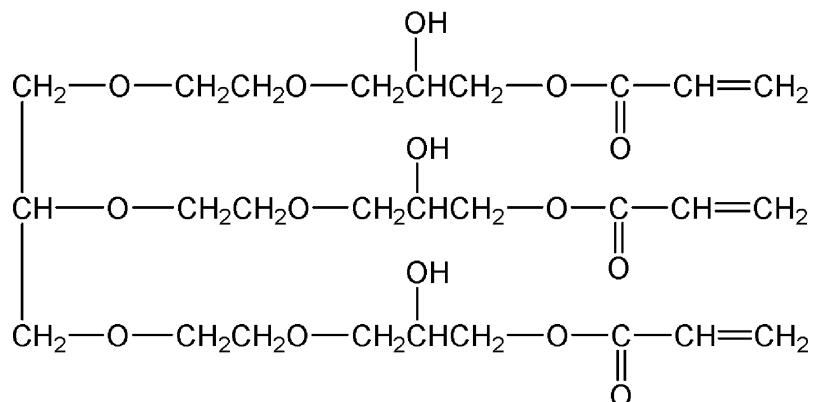


【請求項 6】

10

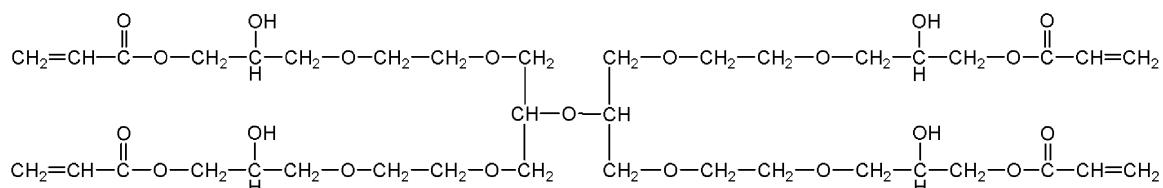
前記水溶性モノマーが、下記の例示化合物 1、6、7、及び 9 から選択される少なくとも 1 種である請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の液体組成物。

例示化合物 1



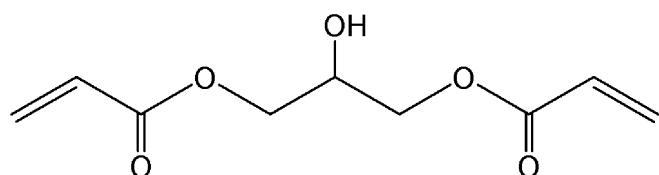
20

例示化合物 6



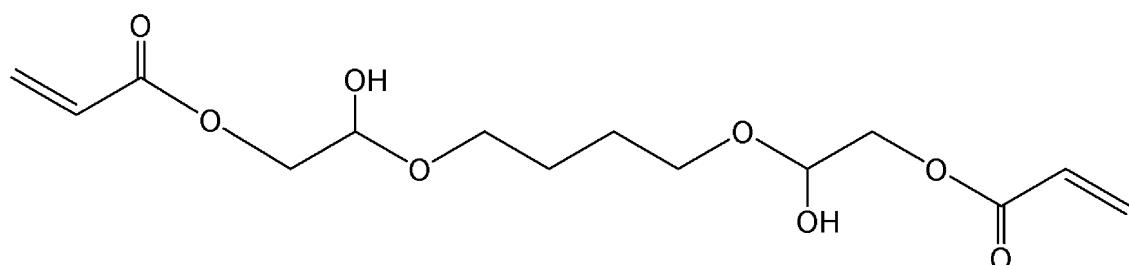
30

例示化合物 7



40

例示化合物 9



50

【請求項 7】

前記ポリマーエマルションと前記水溶性モノマーの固形分質量比が、5：1～1：10である請求項1乃至6のいずれか1項に記載の液体組成物。

【請求項 8】

インクジェット用である請求項1乃至7のいずれか1項に記載の液体組成物。

【請求項 9】

液体組成物を用いたインクジェット記録方法であって、

前記液体組成物は、請求項1乃至8のいずれか1項に記載の液体組成物であり、

前記液体組成物を記録媒体に吐出する吐出工程、及び前記液体組成物が付与された記録媒体に活性エネルギー線を照射して前記水溶性モノマーを硬化させる硬化工程を有することを特徴とするインクジェット記録方法。10

【請求項 10】

請求項8に記載の液体組成物を記録媒体に付与する手段、及び前記記録媒体に付与された前記液体組成物に対して活性エネルギー線を照射する手段を具備していることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項 11】

請求項9に記載のインクジェット記録方法により形成されてなることを特徴とする記録画像。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

20

【0001】

本発明は、液体組成物、インクジェット記録方法、インクジェット記録装置、及び記録画像に関する。

【背景技術】**【0002】**

インクジェット記録画像、特に水性インクで形成された記録画像は、記録画像の耐水性や耐擦過性などの堅牢性に課題がある。この課題を解決する手段として、近年、エマルションを含有するインクジェット用インクを用いることが知られている。

【0003】

一方、堅牢な画像を形成する技術として、エマルション状態で存在する水不溶性のポリマーを含む水性の液体組成物を用いる技術が挙げられる。エマルション状態で液体組成物中に存在する水不溶性のポリマー（以下、ポリマーエマルションともいう）が記録媒体に付与されると、ポリマーエマルション周囲の水分が少なくなるにつれて凝集し、皮膜を形成する。そして、形成された皮膜は記録媒体に形成された画像を保護することで、画像の堅牢性を向上させることができる。30

【0004】

しかし、上記の技術においては、以下のような課題が生じる場合があった。水系溶媒中でポリマーをエマルション状態にしたタイプのものでは、苛酷な環境（高温・振動）下での保存、長期保存、液体組成物中に色材を加えた際の色材のpHの影響などによってエマルション構造が崩れ、ポリマー成分が析出してしまった。また、ポリマーエマルションを含む液体組成物を記録媒体に付与した際に、ポリマーエマルションの皮膜化（凝集）が急激に進行し、形成される皮膜が不均一になり、結果的に画像品位が不十分となり、さらに堅牢性も期待するほど向上しない場合があった。40

【0005】

これに対し、エマルションを利用した水性インクにおいて、エマルションの皮膜化の急激な進行を抑えることで、エマルションが形成する皮膜の均一性を高める助剤を添加する技術が知られている。係る助剤として、可塑剤や高沸点アルコール系溶媒が一般的に用いられている。しかし、このような助剤は、形成した皮膜中に残りやすく、結果的に堅牢性が改善できない場合がある。これに対し、近年、画像形成技術においては、顧客の個々のニーズに応じる多様性と、高い画像品位の必要性が劇的に強まってきている。50

【0006】

エマルションを含有する液体組成物を用いて画像を形成する技術としては、具体的には、特許文献1の技術が挙げられる。特許文献1には、アクリルモルフォリンを含む液体組成物を用いて、画像の堅牢性を向上させる技術が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】国際公開第01/057145号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0008】

しかし、上述した従来技術においては、それぞれ以下のような課題があった。具体的には、本発明者等が検討したところ、特許文献1に開示の技術では液体組成物の安定性、皮膜の均一性及び皮膜の強度が十分に得られない場合があった。

【0009】

したがって本発明の目的は、活性エネルギー線の照射により硬化する水性の液体組成物であって、色材を含むインクとしても好適に用いることができ、さらには安定性に優れ、かつ均一な皮膜の形成が可能で、画像に高い堅牢性を付与することができる液体組成物を提供することにある。また、本発明の別の目的は、係る液体組成物を用いた、インクジェット記録方法、インクジェット記録装置、及び記録画像を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記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、水溶性モノマー、光重合開始剤及び水性媒体を含有し、かつ、色材を含有しない液体組成物であって、前記液体組成物はさらにポリマーエマルションを含有し、前記光重合開始剤が、水溶性のアシルフォスフィンオキシド化合物であり、前記水溶性モノマーが、2以上のエチレン性不飽和結合及び少なくとも一つの水酸基を有し、活性エネルギー線で硬化可能なモノマーであり、かつ、下記式(1)の関係を満たす分子構造のものであり、前記水溶性モノマーの分子量が200以上2,000以下であり、前記液体組成物中における前記水溶性モノマーの含有量が、前記液体組成物全質量を基準として、5.0質量%以上18.5質量%以下であることを特徴とする液体組成物である。さらに、本発明は、水溶性モノマー、光重合開始剤、水性媒体、及び色材を含有する液体組成物であって、前記液体組成物はさらにポリマーエマルションを含有し、前記光重合開始剤が、水溶性のアシルフォスフィンオキシド化合物であり、前記水溶性モノマーが、2以上のエチレン性不飽和結合及び少なくとも一つの水酸基を有し、活性エネルギー線で硬化可能なモノマーであり、かつ、下記式(1)の関係を満たす分子構造のものであり、前記水溶性モノマーの分子量が200以上2,000以下であり、前記液体組成物中における前記水溶性モノマーの含有量が、前記液体組成物全質量を基準として、5.0質量%以上18.5質量%以下であることを特徴とする液体組成物である。また、本発明は、係る液体組成物を用いたインクジェット記録方法、インクジェット記録装置、係るインクジェット記録方法によって形成されてなる記録画像である。

30

式(1)

$$\frac{3.57}{7.61} \text{ 水溶性モノマーの分子量} \div (28.05 \times \text{分子構造中の不飽和二重結合の数})$$

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、活性エネルギー線の照射により硬化する水性の液体組成物であって、色材を含むインクとしても好適に用いることができ、さらには安定性に優れ、かつ、均一な皮膜の形成が可能で、画像に高い堅牢性を付与することができる液体組成物が提供される。また、本発明によれば、係る液体組成物を用いた、インクジェット記録方法、インク

40

50

ジェット記録装置、及び記録画像を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。本発明者らは検討の結果、ポリマーエマルションと、2以上の中性不飽和結合を有し、かつ、活性エネルギー線で硬化可能である水溶性モノマーとを含有する水性の液体組成物は、下記の点に優れることを見出して本発明に至った。すなわち、該液体組成物は、活性エネルギー線の照射により得られた画像において、均一な皮膜形成が行われ、かつ、水溶性モノマーの硬化物の架橋度や係る硬化物とポリマーエマルションによって形成された皮膜との接着性といった堅牢性に優れ、さらには、インクジェット記録用途に要求される低粘度の水準をも満たす。これに加えて、特に水性の液体組成物に要求される、経時保存安定性や吐出安定性（単に安定性という場合がある）に優れる。

10

【0013】

上記した特定の水溶性モノマーが含有されてなる本発明の液体組成物が、均一な皮膜を形成でき、また、硬化性能、及び安定性において優れた結果が得られる理由は明らかでないが、本発明者らは以下のように推測している。先ず、本発明の液体組成物を用いることで、均一な皮膜を形成できるメカニズムは、次のように推定している。本発明で用いるモノマーは、水酸基やエチレンオキサイド基などをもつことで、特定の水溶性（親水性）を示す。したがって、水溶性モノマーは、高沸点アルコール系溶媒のように液体組成物中で水を保持することができる。加えて、水溶性のモノマーは、ポリマーエマルションによる皮膜形成時に、保持していた水分を徐々に放出することができるため、理想的な助剤として機能し、ポリマーエマルションの急激な凝集を抑制でき、徐々に皮膜が形成されると考えられる。

20

【0014】

また、本発明の液体組成物の硬化性能が向上するメカニズムは、次のように推定している。本発明で用いる水溶性モノマーは、皮膜中に液体の状態で残存しやすい従来の助剤と違い、活性エネルギー線が照射された際に、エマルションが形成する皮膜中で硬化するため、ポリマーエマルションから得られた皮膜の堅牢性を向上させることができる。言い換えると、水溶性モノマーは、ポリマーエマルションと共に皮膜を形成することができるため、水溶性モノマーのみ、或いはポリマーエマルションのみを用いた場合に比べて極めて堅牢な皮膜を形成することができる。

30

【0015】

以下に、本発明の液体組成物の主たる応用例である水性インクジェット記録における作用・効果について説明する。なお、本発明に用いられる活性エネルギー線としては紫外線や電子線などを用いることができるが、以下においては、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を進める。ただし、これは本発明の適用範囲を何ら限定するものではない。

【0016】

本発明の液体組成物は、とりわけ、吸液性はあるが、顔料の色彩や耐擦過性を向上させることが難しい普通紙のような記録媒体で、特に顕著な効果を発揮することができる。しかし、本発明では水性の液体組成物の吸液性がより小さい記録媒体や、金属やプラスチック製の非吸収性の記録媒体を用いてもよい。

40

【0017】

次に上記した優れた作用・効果を有する本発明の活性エネルギー線硬化型の液体組成物の各構成材料などについて説明する。

【0018】

(ポリマーエマルション)

本発明の液体組成物は、ポリマーエマルションを含む。本発明においてポリマーエマルションとは、液体組成物中でエマルションの状態で存在する水不溶性のポリマーを指す。なお、水不溶性のポリマーとは、標準状態（常温、常圧、常湿）の水に対する溶解度が1

50

質量%以下のポリマーを指す。本発明に用いるポリマーエマルションは、皮膜を形成することができる熱可塑性樹脂で構成されることが好ましい。また、ポリマーの重量平均分子量(M_w)は、5,000以上10,000,000以下の範囲であることが好ましい。

【0019】

本発明のポリマーエマルションを得るために用いることのできるモノマーは特に限定されないが、以下に示すモノマーを好適に用いることができる。具体的には、スチレンアクリル酸メチル、アクリル酸エチルなどのアクリル酸エステルや、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。

【0020】

また、ポリマーエマルションの平均粒子径は0.01μm以上2μm以下の範囲であることが好ましい。本発明において、ポリマーエマルションの平均粒子径は、レーザー光散乱型の粒子径測定装置を行い、メジアン径であるd₅₀粒径を測定することで求めることができる。

10

【0021】

また、ポリマーエマルションを構成するポリマーは、活性エネルギー線の照射で重合可能な基を複数有する構造のものであることが好ましい。

本発明のポリマーエマルションとして、市販されているポリマーエマルションを用いてもよい。市販のポリマーエマルションとしては、例えば、ビニプラン277(日信化学工業(株)製の塩化ビニル・アクリル酸エステル系共重合体のエマルション)、ジョンクリル537J(BASF(株)製のスチレン・アクリル酸共重合体のエマルション)UC ECOAT7655(ダイセルサイテック(株)製の活性エネルギー線の照射で重合可能な基を複数有するポリマーエマルション)などが挙げられる。

20

【0022】

また、本発明で用いるポリマーエマルションは、液体組成物全質量を基準として、1.0質量%以上40.0質量%以下の範囲で含有させることが好ましい。

【0023】

(水溶性モノマー)

本発明のモノマーは水溶性である。本発明の水溶性モノマーにおける水溶性とは、標準状態(常温、常圧、常湿下)の水に該モノマーが5質量%以上溶解することとする。したがって、本発明における水溶性の意味するところは、いわゆる親水性という程の意味である。モノマーがこの程度の親水性を示せば、水性の液体組成物中に安定に存在し得る。

30

【0024】

本発明においては、水溶性を呈するモノマーとして、水酸基を一つ以上有するモノマーを用いることが好ましい。詳細な理由は不明であるが、水酸基によって水溶性を得ているモノマーを用いると、エチレンオキサイド基を有するモノマーなどの水酸基以外の基のみによって水溶性を得ているモノマーを用いた場合に比べて、より強固な皮膜を形成することができ、画像により高い堅牢性を付与することができる。

【0025】

また、本発明で用いる水溶性モノマーは、その構造中に、2以上のエチレン性不飽和結合を有し、さらに、活性エネルギー線で硬化可能なモノマーである。エチレン性不飽和結合を有し、かつ、活性エネルギー線で硬化可能なモノマーとしては、(メタ)アクリル基、(メタ)アクリルアミド基などの官能基を有するモノマーが挙げられる。本発明の水溶性モノマーはエチレン性不飽和結合を2以上有するため、上記したような官能基を2つ以上有する。本発明の液体組成物は、上記した特定の水溶性モノマーを含むが、他のモノマー以外のモノマーをさらに含んでもよい。

40

【0026】

本発明で用いる水溶性モノマーは、さらには、下記式(1)の関係を満たす分子構造のものであることが好ましい。

式(1)

$$3.5 \text{ 水溶性モノマーの分子量} \div (28.05 \times \text{分子構造中の不飽和二重結合の数})$$

50

8 . 0

式(1)は、水溶性モノマーに占める、エチレン性不飽和結合を構成する分子の割合を意味する。一般的にエチレン性不飽和結合を構成する基といった場合、係る基は $C R_1 R_2 = C R_3 R_4$ ($R_1 \sim R_4$ は任意の基) を指すため、エチレン性不飽和結合に寄与している分子の合計の分子量を、モノマー毎の分子構造に依らずに算出することは困難である。そこで、本発明ではエチレン性不飽和結合を構成する基の最小の分子量、すなわち、 $R_1 \sim R_4$ がいずれも H であるエチレンの分子量 (28.05) を用いて、水溶性モノマーに対する、水溶性モノマー中で実質的にエチレン性不飽和結合に寄与していると考えられる分子の割合を分子量基準で算出した。本発明者などの検討によれば、式(1)の値を下記式の範囲内とすることで、硬化した皮膜の強度をより高めることができる。

10

【0027】

本発明の水溶性モノマーは、上記した水酸基、エチレンオキサイド基、不飽和二重結合を構造内に有する基以外の官能基をさらに有してもよい。このような官能基としては、具体的には、カルボキシル基、スルホン酸基、磷酸基、アミノ基及びこれらの塩、アミド基、アミド結合基、エーテル結合基、スルホン結合基が挙げられる。

【0028】

本発明の水溶性モノマーの分子量は、200以上2,000以下の範囲であることが好ましい。また、上記した通り、本発明の水溶性モノマーは、5質量%以上水に溶解するものであるが、20質量%以上溶解するものであることがより好ましい。

【0029】

20

上述したように、本発明で使用する水溶性モノマー中のエチレン性不飽和結合の数は2以上であればよい。また、数が多いほどより強固な皮膜を形成することができるため、上限は特に制限されるものではない。しかしながら、水溶性モノマー中のエチレン性不飽和結合の数が多くなるにつれて液体組成物の粘度が上昇する傾向があるため、エチレン性不飽和結合の数は2乃至6であることが好ましい。水溶性モノマー中のエチレン性不飽和結合の数は、3乃至4であることがより好ましい。

【0030】

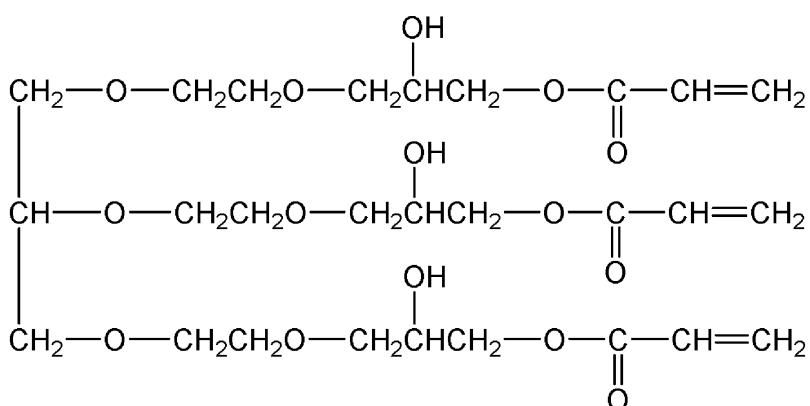
以下に、本発明で使用する水溶性モノマーの特に好ましい具体例である例示化合物1～9を示す。もちろん、本発明の範囲がこれらに限定されるものではない。

【0031】

30

「水溶性モノマーの具体例」

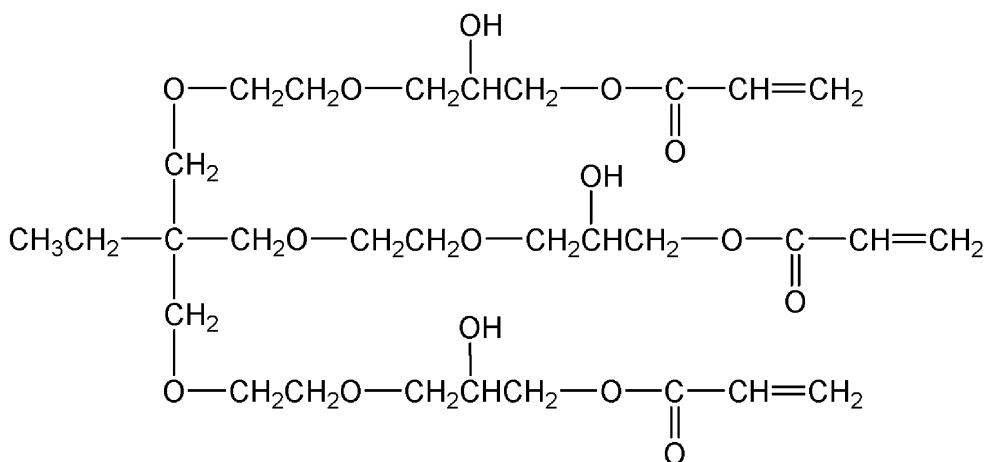
例示化合物1



40

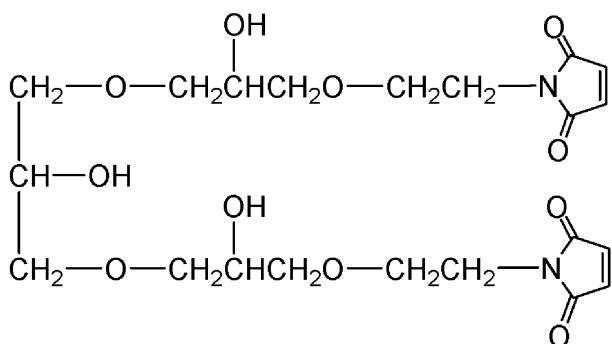
【0032】

例示化合物 2



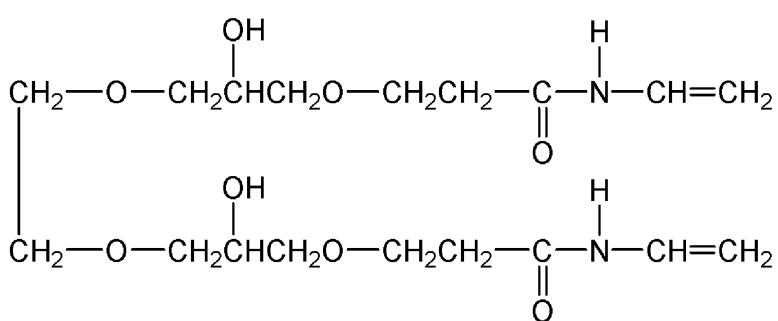
【 0 0 3 3 】

例示化合物 3



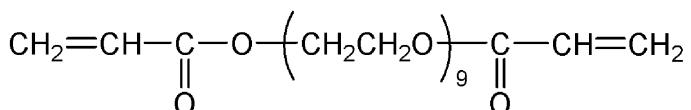
【 0 0 3 4 】

例示化合物 4



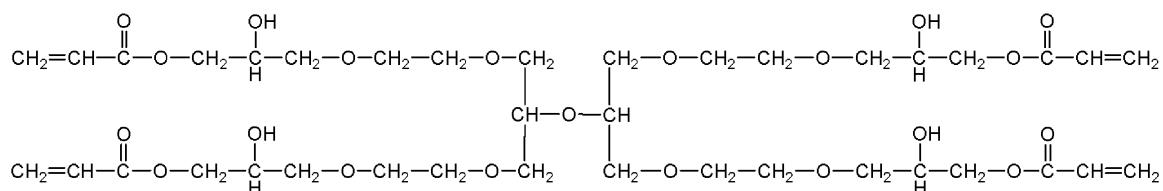
【 0 0 3 5 】

例示化合物 5 新中村化学工業（株）製 NK エステル A-400



【 0 0 3 6 】

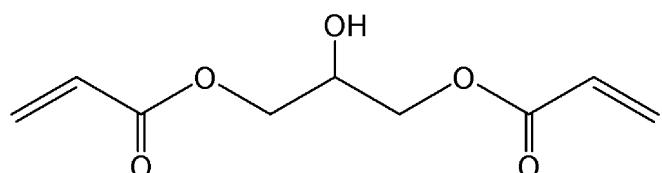
例示化合物 6



【 0 0 3 7 】

例示化合物7 グリセロールジアクリレート

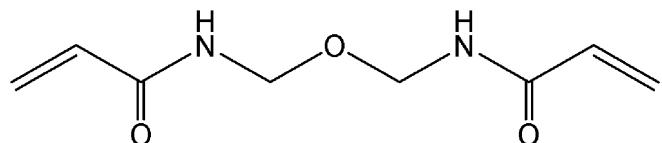
10



[0 0 3 8]

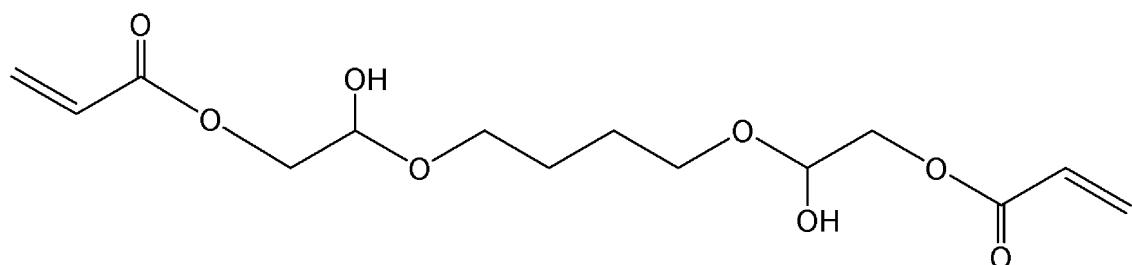
例示化合物 8 N, N' - (オキシビスメチレン) ビスアクリルアミド

20



〔 0 0 3 9 〕

例示化合物9 NKオリゴEA5521



【 0 0 4 0 】

本発明に用いる水溶性モノマーの合成方法については、何ら限定されるものではなく、従前公知のどのような方法も用いることができる。一例として、上記のようなアミド化合物の合成方法は、例えば、特開2007-119449号公報に記載されている。また、上記のようなN-ビニルアミド化合物の合成方法は、例えば、特開平8-81428号公報、特開2002-167369号公報に記載されている。また、上記で構造を示した例示化合物や、合成方法を示したアミド化合物の他に、市販の化合物を用いることもできる。

40

[0 0 4 1]

本発明において、液体組成物中における水溶性モノマーの含有量は、液体組成物全質量を基準として、1.0質量%以上40.0質量%以下であることが好ましい。本発明で組み合わせる、上記したようなポリマーエマルションと水溶性モノマーの液体組成物中における質量比率は、5:1乃至1:10の範囲であることが好ましい。質量比率を上記範囲とすることで、皮膜の光沢性と、皮膜の堅牢性とを極めて好適に両立することができる。

(0 0 4 2)

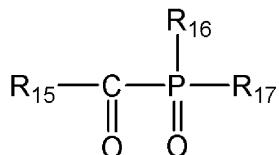
50

(光重合開始剤)

本発明に用いられる光重合開始剤は、親水性の光重合開始剤であることが好ましい。また、活性エネルギー線によってラジカルを生成する化合物であることが好ましい。また、活性エネルギー線として紫外線を用いた際にラジカルを生成する光重合開始剤であることが好ましい。これら好ましい条件を満たす親水性の光重合開始剤としては、具体的には、下記一般式(1)～(5)に表される化合物が挙げられる。

【0043】

一般式(1)

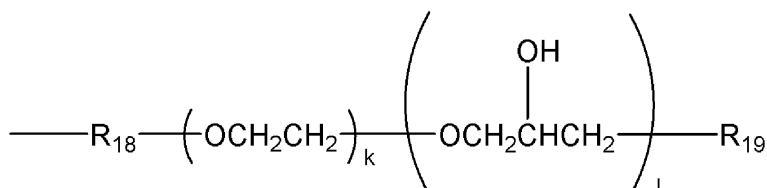


10

(一般式(1)中、R₁₅は、炭素数1乃至5のアルキル基、フェニル基を表す。該フェニル基は、非置換、又は、ハロゲン原子、炭素数1乃至5のアルキル基、炭素数1乃至5のアルキルオキシ基、スルホン酸基、カルボキシル基、ヒドロキシル基及びそれらの塩；-SO₃⁻M⁺、-CO₂⁻M⁺、-O⁻M⁺、下記原子団(E)から選ばれる任意の置換基により1乃至4回置換されていてもよい。R₁₆は、炭素数1乃至5のアルキルオキシ基、又はフェニル基を表す。該フェニル基は、非置換、又は、ハロゲン原子、炭素数1乃至5のアルキル基、炭素数1乃至5のアルキルオキシ基から選ばれる任意の置換基により1乃至4回置換されていてもよい。R₁₇は下記原子団(E)を表す。)

20

原子団(E)



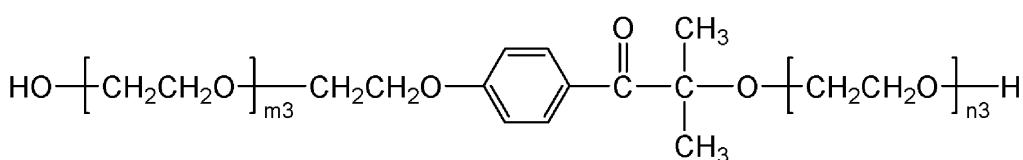
30

(原子団(E)中、R₁₈は、-[CH₂]_{X2}- (X₂は0又は1)、又は置換若しくは非置換のフェニレン基を表す。R₁₉は、水素原子、又はスルホン酸基、カルボキシル基、ヒドロキシル基及びそれらの塩；-SO₃⁻M⁺、-CO₂⁻M⁺、-O⁻M⁺を表す。kは0乃至10の整数、l(エル)は0又は1を表す。また、上記M⁺はそれぞれ独立に、水素イオン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンの当量、又はHN R₂₀R₂₁R₂₂で表されるアンモニウムイオンを表す。該アンモニウムイオン中、R₂₀、R₂₁、R₂₂はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1乃至5のアルキル基、モノヒドロキシル置換炭素数1乃至5のアルキル基、又はモノヒドロキシル置換フェニル基を表す。)

【0044】

40

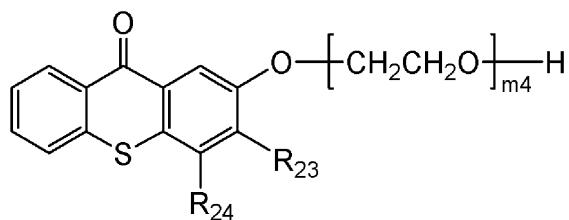
一般式(2)



(一般式(2)中のm₃は1以上の整数を表し、n₃は0以上の整数を表し、m₃+n₃は1乃至8の整数を表す。)

【0045】

一般式(3)

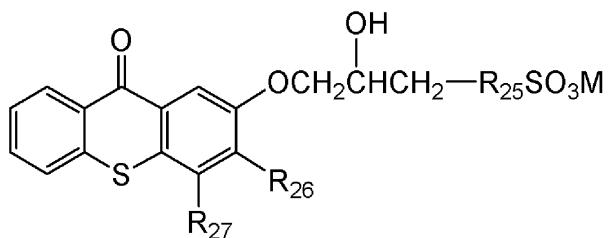


(一般式(3)中のR₂₃及びR₂₄はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1乃至5のアルキル基を表し、m4は5乃至10の整数を表す。)

10

【0046】

一般式(4)

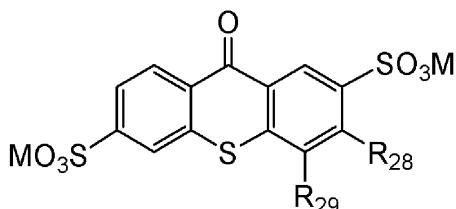


20

(一般式(4)中のR₂₆及びR₂₇はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1乃至5のアルキル基を表し、R₂₅は、-(CH₂)_x- (xは0又は1)、-O-(CH₂)_y- (yは1又は2)又はフェニレン基を表し、Mは水素原子又はアルカリ金属を表す。)

【0047】

一般式(5)



30

(一般式(5)中のR₂₈及びR₂₉はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1乃至5のアルキル基を表し、Mは水素原子又はアルカリ金属を表す。)

【0048】

また、上記一般式(1)におけるR₁₅のアルキル基及びフェニル基、及びR₁₈のフェニレン基は、置換基を有していてもよい。かかる置換基としては、以下のものが挙げられる。具体的には、例えば、ハロゲン原子、炭素数1乃至5のアルキル基、炭素数1乃至5のアルキルオキシ基、上記原子団(E)で表される基、スルホン酸基、カルボキシル基、ヒドロキシル基及びスルホン酸基、カルボキシル基、ヒドロキシル基の塩(-SO₃M、-CO₂M、-OM)が挙げられる。特に好ましいR₁₅は、炭素数1乃至5のアルキル基を置換基として有するフェニル基である。また、Mは、それぞれ独立に、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はHN R₃₀R₃₁R₃₂で表されるアンモニウム(R₃₀、R₃₁、R₃₂はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1乃至5のアルキル基、モノヒドロキシル置換炭素数1乃至5のアルキル基、又はモノヒドロキシル置換フェニル基を表す。)である。

40

【0049】

上記一般式(1)におけるR₁₅の塩としては、-SO₃M、-CO₂M及びOMが挙げられる。かかるMは、それぞれ独立に、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はHN R₃₀R₃₁R₃₂で表されるアンモニウム(R₃₀、R₃₁、R₃₂はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1乃至5のアルキル基、モノヒドロキシル置換炭素数1乃至5のアルキル基、又

50

はモノヒドロキシル置換フェニル基を表す。)である。

【0050】

上記一般式(1)におけるR₁₆のアルキルオキシ基及びフェニル基は置換基を有してもよく、かかる置換基としては、ハロゲン原子、炭素数1乃至5のアルキル基、炭素数1乃至5のアルキルオキシ基が挙げられる。特に好ましいR₁₆は、フェニル基又はアルキルオキシ基であり、特に-OCH₂H₅及び-OCH(C₂H₅)₃である。

【0051】

上記一般式(3)～(5)におけるR₂₃～R₂₄及びR₂₆～R₂₉のアルキル基は置換基を有してもよい。かかる置換基としては、以下のものが挙げられる。具体的には、例えば、ハロゲン原子、スルホン酸基、カルボキシル基、ヒドロキシル基及びスルホン酸基、カルボキシル基、ヒドロキシル基の塩(-SO₃M、-CO₂M、-OM)が挙げられる。また、Mは、それぞれ独立に、水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はHNR₃₆R₃₇R₃₈で表されるアンモニウム(R₃₆、R₃₇、R₃₈はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1乃至5のアルキル基、モノヒドロキシル置換炭素数1乃至5のアルキル基、又はモノヒドロキシル置換フェニル基を表す。)である。

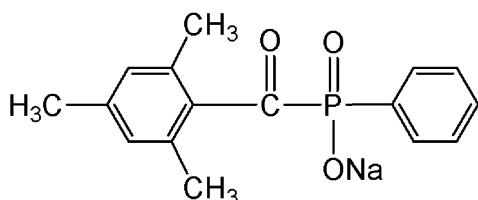
10

【0052】

これらの中でも特に、一般式(1)で表される水溶性のアシリルフォスフィンオキシド化合物が好ましい。より具体的には、光重合開始剤として、下記例示化合物Aを用いることが好ましい。下記例示化合物Aの合成方法としては、特開2005-307199号公報に記載されている方法を好適に用いることができる。

20

例示化合物A



【0053】

本発明において、親水性の光重合開始剤としてチオキサントン系の親水性光重合開始剤などを用いる場合は、水素供与剤を添加することが好ましい。本発明で用いることのできる水素供与剤としては、例えば、トリエタノールアミン、モノエタノールアミンなどが挙げられる。

30

【0054】

また、本発明においては、2種類以上の光重合開始剤を組み合わせて使用してもよい。2種類以上の光重合開始剤を用いることで、1種類の光重合開始剤では有効に利用できない波長の光を利用して、さらなるラジカルの発生を促し硬化特性を向上させるなどということも期待できる。

【0055】

(水性媒体)

40

本発明の液体組成物は水性媒体を含む。本発明においては、水性媒体として水を好適に用いることができるが、水性媒体として水と水溶性有機溶剤との混合溶媒を用いることがより好ましい。水溶性有機溶剤としては、水に可溶で、吐出安定性などのインクジェット特性を満足することができるものであれば特に好適であり、従前公知のものが全て適用できる。ただし、環境に与える影響や作業上の臭気などの点から、全溶媒中の50質量%以上を水とする構成が好ましく、全溶媒中の90質量%以上を水とする構成がより好ましい。

【0056】

本発明に用いることのできる水溶性有機溶剤の例を以下に挙げる。エチレングリコールモノメチルエーテル、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

50

イソプロピルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、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、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メチルエーテルなどのグリコールエーテル類、グリセリンなどの多価アルコール類、2-ピロリドンなどの水溶性アミド化合物など。しかしながら、前述したように水溶性有機溶剤、特に高沸点の水溶性有機溶剤は皮膜中に取り込まれ、画像の堅牢性を低下させる場合があるため、水溶性有機溶剤の含有量は液体組成物全質量を基準として、10.0質量%未満であることが好ましい。

【0057】

(色材を含有しない液体組成物)

10

また、本発明にかかる活性エネルギー線硬化型の液体組成物は、後述するような色材を含有させることなく、無色なまま用いることができる。特に、インクジェット記録特性を有するように調製すれば、活性エネルギー線硬化型のインクジェット用の透明な液体組成物が得られる。かかる形態の液体組成物を用いれば、色材を含有していないので、クリアな皮膜を得ることができる。色材を含有しない形態の液体組成物の用途としては、以下のものが挙げられる。例えば、画像記録への適性を記録媒体に付与するためのアンダーコート用としたり、又は通常のインクで形成した画像の表面保護、さらなる装飾や光沢付与などを目的としたオーバーコート用としての用途などが挙げられる。かかる形態の液体組成物には、酸化防止や退色防止などの用途に応じて、着色を目的としない無色の顔料や微粒子などを分散して含有させることもできる。これらを添加することによって、アンダーコート、オーバーコートのいずれにおいても、記録物の画質、堅牢性、施工性(ハンドリング性)などの諸特性を向上させることができる。

20

【0058】

上記用途に適用可能な透明な液体組成物とする場合、ポリマーエマルションと水溶性モノマーとの総量は、液体組成物全質量を基準として、10.0質量%以上70.0質量%以下であることが好ましい。また、光重合開始剤が、ポリマーエマルションと水溶性モノマーの総量100.0質量部に対して、1.0質量部以上10.0質量部以下含有され、同時に、液体組成物100.0質量部に対して、光重合開始剤が最低0.5質量部含有されているように調製することが好ましい。

30

【0059】

本発明の液体組成物を、色材を含有させない形態で利用する場合には、重合反応性の低粘度モノマーを溶媒として含有させることができが好ましい。通常の溶媒ではなく、こうした物質を用いる利点は、これらの物質は、活性エネルギー線で硬化させた反応後の固体中に可塑剤として残留することができないので、固体物性への影響が低減されることにある。重合反応性の低粘度モノマーとしては、具体的には、アクリロイルモルホリン、アクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、単糖類のモノアクリレート、オリゴエチレンオキシドのモノアクリル酸エステル、及び2塩基酸のモノアクリル酸エステルなどの化合物が挙げられる。

【0060】

さらに、本発明の液体組成物を、色材を含有させない形態で利用する場合には、後述するような、保湿性を与える添加剤は使用しないことが好ましい。それは、この場合には、顔料などの固体の成分が含有されていないので、増粘は少なく、かつ仮に若干の増粘があつても容易に回復することができるからである。勿論、後述するような、より保湿性の高い添加剤類を必要最低限度に添加することはできる。また、界面活性剤などの各種添加剤を添加してもよい。これらは、従来、インクジェット用の水性の液体に汎用されている多数の化合物から選ぶことができる。

40

【0061】

次に、本発明の液体組成物を、色材を含有させた形態(インク)として利用する場合について説明する。以下、インクと呼ぶ。

【0062】

50

(色材・顔料)

本発明にかかる液体組成物は、以上で説明した成分に加えて顔料などの色材を含有させることができる。この際には顔料を水性媒体中に均一に分散させた顔料分散体を色材として使用することが好ましい。顔料分散体としては、特に、アニオン性基の作用によって水中に顔料が安定に分散されている顔料分散体を使用することが好ましい。

【0063】

顔料粒子の平均粒子径は、25nm以上350nm以下程度の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは70nm以上200nm以下の範囲である。顔料粒子の平均粒子径を上記好ましい範囲とすることで、顔料粒子を可視光線の波長よりも十分に小さくすることができ、光散乱が少ない、鮮明な記録画像を得ることができる。なお、顔料粒子の平均粒子径は、レーザー光散乱型の粒子径測定装置を用い、メジアン径であるd₅₀粒径を測定することで求めることができる。

【0064】

色材として顔料を含有させる場合には、液体組成物中における顔料の濃度は、インク全質量を基準として、0.3質量%以上10.0質量%以下とすることが好ましい。顔料の着色力や顔料粒子の分散状態にもよるが、顔料の濃度が、約0.3質量%以上1.0質量%以下であると、淡色のインクとして利用される範囲となる。また、それ以上になると、一般的のカラー着色用に用いられる濃度を与える。

【0065】

(色材・染料)

本発明のインクは、上記したような顔料に限らず、色材として、従来公知の染料を用い、水溶性染料を溶解状態で含有する態様のインクとすることも、活性エネルギー線照射による退色が実用上問題にならない範囲であれば可能である。また、分散染料、油溶性染料などを分散状態で含有させた色材分散体も、上記した顔料分散体と同様に適用可能である。これらは、用途にしたがって適宜選択することができる。

【0066】

染料のインク中の好ましい含有量は、インク全質量を基準として、0.1質量%以上10.0質量%以下の範囲である。染料の含有量が低い場合には、所謂淡色インクに好適に適用できる。

【0067】

(その他の添加剤)

本発明の液体組成物を、色材を含むインクとして利用する場合には、インク中に水溶性有機溶剤や界面活性剤などの各種添加剤を加えることができる。添加剤は、インクの揮発性を抑える、粘度を低下させる、印刷基材への濡れ性を制御する、などの目的で用いられる。

【0068】

添加剤をインク中に10.0質量%以上添加させた場合、添加剤自身が皮膜中に取り込まれる場合がある。そのため、添加剤による皮膜強度の低下を抑制するために吸液性の高い記録媒体を用い、かつインクを活性エネルギー線で硬化させた後に自然又は強制の乾燥処置を施すことが好ましい。なお、本発明のインクのモノマーは水溶性であるため、水に対する親和性が高く、それ自身が一定の保湿性を有する。そのため、本発明のインクは組成にもよるが添加剤を含まなくてもよい。

【0069】

また、記録媒体として非吸液性の記録媒体を用いた場合、記録媒体には添加剤の吸収能が期待できないため、添加剤の量を最低限に抑制することが好ましい。具体的には、添加剤の含有量をインク全質量を基準として10質量%未満とすることが好ましく、5質量%未満とすることがより好ましい。また、上記した記録媒体を用いる場合、可能であればインクに添加剤を添加しないことが好ましい。

【0070】

本発明の液体組成物を、色材を含むインクとして利用する場合において、好適に用いら

10

20

30

40

50

れる添加剤の例としては、先に本発明で使用できる水溶性有機溶剤として列挙したような、種々のグリコールエーテル類やグリセリンなどの多価アルコール類などが挙げられる。

【0071】

本発明にかかる液体組成物を色材を含有するインクとして利用する場合には、色材の吸収特性に合わせて、水性媒体の含有量や、光重合開始剤の含有量や、ポリマーEマルションと水溶性モノマーとの総量を調節することが好ましい。具体的には、水性媒体の含有量を、液体組成物全質量を基準として、40.0質量%以上90.0質量%以下とすることが好ましく、60.0質量%以上75.0質量%以下とすることがより好ましい。また、液体組成物中におけるポリマーEマルションと水溶性モノマーの総量は、液体組成物全質量を基準として、1.0質量%以上35.0質量%以下であることが好ましく、10.0質量%以上25.0質量%以下であることがより好ましい。また、光重合開始剤の含有量は、ポリマーEマルションと水溶性モノマーの総量にもよるが、液体組成物全質量を基準として、0.1質量%以上7.0質量%以下とすることが好ましく、0.3質量%以上5.0質量%以下とすることがより好ましい。10

【0072】

(インクジェット記録装置)

本発明においては、液体組成物を記録媒体上に付与する手段と、記録媒体に付与された液体組成物に対して活性エネルギー線を照射する手段とを具備したインクジェット記録装置を好適に用いることができる。また、本発明においては、上記したインクジェット記録装置として、UVランプが排紙部前面に配されたものや、給紙・排紙が回転ドラムに巻きつけられて行われるもの、乾燥部を別途設けたものなどを適宜選択することができる。20

【0073】

本発明においては、活性エネルギー線を照射する手段として、紫外線照射装置を用いることが好ましい。紫外線照射装置は、水銀の蒸気圧が点灯中に1Pa以上10Pa以下の水銀ランプであることが好ましい。水銀ランプの光源の紫外線領域発光スペクトルは、450nm以下、特に184nm以上450nm以下の範囲であるため、液体組成物やインク中に含まれるポリマーEマルションや水溶性モノマーを効率的に反応させるのに適している。水銀ランプとしては、具体的には、メタルハライドランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンフラッシュランプ、ディープUVランプ、マイクロ波を用いた無電極のUVランプ、UVレーザーなどを好適に用いることができる。30

【0074】

また、発光ダイオード方式のUV-LEDを用いた紫外線照射装置や、UVエキシマランプなども好適に用いることができる。発光ダイオード方式のUV-LEDを用いた紫外線照射装置や、UVエキシマランプなどの紫外線照射装置の紫外線強度は、500mW/cm²以上5,000mW/cm²以下であることが重合速度の観点から好ましい。紫外線照射強度が不足していると、皮膜の強度を十分に得ることができない場合がある。また照射強度が強すぎると、記録媒体がダメージを受けたり、色材の退色が発生したりする場合がある。

【0075】

本発明のインクジェット記録方法は、上記した液体組成物を記録媒体に吐出する吐出工程、及び液体組成物が付与された記録媒体に活性エネルギー線を照射して水溶性モノマーを硬化する硬化工程とを有する。本発明のインクジェット記録方法を実施するために、上記したインクジェット記録装置を用いることが好ましい。40

【実施例】

【0076】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。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。

【0077】

(実施例1、2、4、5、7、8、10、14～16、18、参考例3、6、9、11、12、比較例1～9)50

表1に示す成分を各々混合し、十分攪拌した後、ポアサイズが5ミクロンのフィルターにて加圧濾過を行い、実施例1、2、4、5、7、8、10、14～16、18、参考例3、6、9、11、12、比較例1～9の活性エネルギー線硬化型水性液体組成物を調製した。なお、表中の、実施例及び参考例の液体組成物において使用する例示化合物1、5～9及びAの構造は上記した通りであり、また、表中の比較化合物の構造は後述する通りである。また、水は全量が100.0質量%となる残量で配合した。例示化合物1、5～9は2以上のエチレン性不飽和結合を有する水溶性モノマーであるが、これらの化合物については、上記式(1)の値を括弧内に示した。

【0078】

表1-1:液体組成物の組成

(単位:質量%)

10

		実施例		参考 例	実施例		参考 例	実施例		参考 例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
色材 (固形分量)	顔料分散体(*1)				3.0	3.0	3.0			
ポリマーエマルジョン (固形分量)	ビニブラン 277(*2)	10.0			10.0			10.0	10.0	10.0
	USECOAT7655(*3)		10.0	10.0		10.0	10.0			
	ジョンクリル 537J(*5)									
水溶性モノマー	例示化合物1[7.2]	10.0	10.0		10.0	10.0				
	例示化合物5[9.3]			10.0			10.0			
	例示化合物6[7.61]							10.0		
	例示化合物7[3.57]								10.0	
	例示化合物8[3.28]									10.0
	例示化合物9[5.67]									
	比較化合物1									
	比較化合物2									
重合開始剤	例示化合物A	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0
界面活性剤	SN ウェット 125(*4)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水溶性有機 溶剤	グリセリン									
水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量

【0079】

20

30

表1-2:液体組成物の組成

(単位:質量%)

		実施例	参考例		実施例			
			10	11	12	14	15	18
色材 (固形分量)	顔料分散体(*1)							
ポリマー-エマルジョン (固形分量)	ビニブラン 277(*2)	10.0	16.7	17.1	1.5	15.0	2.5	
	USECOAT7655(*3)							
	ジョンクリル 537J(*5)							10.0
水溶性モノマー	例示化合物 1[7.2]		3.3	2.9	18.5	5.0	17.5	10.0
	例示化合物 5[9.3]							
	例示化合物 6[7.61]							
	例示化合物 7[3.57]							
	例示化合物 8[3.28]							
	例示化合物 9[5.67]	10.0						
	比較化合物 1							
重合開始剤	比較化合物 2							
	例示化合物 A	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
界面活性剤	SN ウェット 125(*4)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水溶性有機溶剤	グリセリン							
水		残量						

【 0 0 8 0 】

10

20

表1-3:液体組成物の組成

(単位:質量%)

		比較例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
色材 (固形分量)	顔料分散体(*1)				3.0	3.0	3.0	3.0		
ポリマーエマルション (固形分量)	ビニプラン 277(*2)	10.0			10.0	10.0			10.0	
	USECOAT7655(*3)		10.0	10.0			10.0	10.0		
	ジヨンクリル 537J(*5)									
水溶性モノマー	例示化合物 1[7.2]									
	例示化合物 5[9.3]									10.0
	例示化合物 6[7.61]									
	例示化合物 7[3.57]									
	例示化合物 8[3.28]									
	例示化合物 9[5.67]									
	比較化合物 1	10.0			10.0					
	比較化合物 2		10.0			10.0				
重合開始剤	例示化合物 A	1.0	1.0	1.0		2.0	2.0	2.0		1.0
界面活性剤	SN ウェット 125(*4)	0.1	0.1	0.1		0.1	0.1	0.1		0.1
水溶性有機溶剤	グリセリン				10.0				10.0	
水		残量								

【0081】

(*1) 顔料分散体は下記の方法にて調製したものを、顔料固形分の含有量が表1に示す値となるように用いた。

顔料としてC.I.ピグメントブルー15:3を用い、分散剤としてはスチレン/アクリル酸/エチルアクリレートのランダムポリマー(重量平均分子量: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、最終的に、顔料固形分10.0質量%で、顔料と樹脂の質量比率(P/B)=3:1であるシアノ顔料分散体を得た。用いた顔料の平均粒子径は120nmであった。顔料の平均粒子径はレーザー光散乱型の粒子径測定装置である、Nanotrac 150(Microtrac Inc.製)を用い、メジアン径であるd50粒子径を測定することで求めた。

(*2) 日信化学工業(株)製

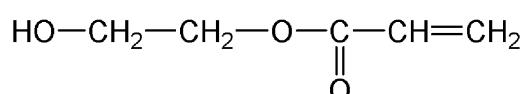
(*3) ダイセルサイテック(株)製 反応性ポリマー

(*4) サンノプコ(株)製

(*5) BASF(株)製

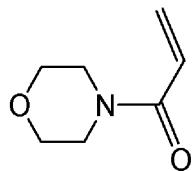
【0082】

比較化合物1 2-ヒドロキシエチルアクリレート



【0083】

比較化合物 2 N-アクリロイルモルフォリン



【0084】

例示化合物 5、7 及び 8、比較化合物 1 及び 2 は、市販のものをそのまま用いた。例示化合物 6 は、以下の方法により合成した。具体的には、ジグリセリンに酸化エチレンを付加反応によって付加させた後、エピクロロヒドリンをさらに反応させてグリシジルエーテルの誘導体得た。その後、得られた誘導体にアクリル酸を付加反応により付加することで、例示化合物 6 を得た。また、特開 2005-307199 号公報の合成例 1 に記載の方法にしたがって合成を行うことで、例示化合物 A を得た。

10

【0085】

(成膜性評価)

表 1 に示した組成からなる各液体組成物を使用して、下記のように成膜性を評価した。先ず、市販の PET (ポリエチレンテレフタレート) フィルムに、BJF9000 (キヤノン (株) 製) を用いて、各液体組成物を 10 g / m² となるように記録ヘッドから各液体組成物を吐出させた。次に、このように塗工した PET フィルムを直ぐに紫外線 (UV) 照射装置にかけた。この際、マイクロ波を用いた無電極の UV ランプとして FUSION UV System Inc. 社製 UV 硬化性評価装置 モデル LH6B を使用した。照射強度は 5,000 mW / cm²、搬送速度は 0.4 m / 秒であった。このように形成した皮膜の成膜性を示すために 20° 光沢度を測定した。本発明においては、20° 光沢度の値が高ければ高いほど、均一な皮膜が形成されていることを表す。また、皮膜の鉛筆硬度を市販の鉛筆硬度試験機にて測定した。これらの測定結果を表 2 に示す。なお、鉛筆硬度測定は JIS に準拠しており、表 2 中の鉛筆の硬度が高ければ高いほど、強固な皮膜が形成されていることを表す。

20

【0086】

(液体組成物の経時保存安定性評価)

30

実施例 1、2、4、5、7、8、10、14～16、18、参考例 3、6、9、11、12 及び比較例 1～9 の液体組成物を、フッ素系樹脂製の密閉容器に入れて 60 ℃ にて 1 ヶ月間保存した。保存前後の液体組成物の状態（粘度や顔料の平均粒子径）を比較して下記基準で評価した。評価結果を表 2 に示す。

A : 保存後においても、初期状態と変化がない。

B : 保存後において、粘度や平均粒子径に変化があった。

【0087】

表2:評価結果

	成膜性		経時保存 安定性
	造膜性 (20° 光沢度)	鉛筆硬度	
実施例 1	40	3H	A
実施例 2	35	2H	A
参考例 3	35	HB	A
実施例 4	40	2H	A
実施例 5	35	H	A
参考例 6	35	HB	A
実施例 7	35	4H	A
実施例 8	30	3H	A
参考例 9	20	3H	A
実施例 10	40	H	A
参考例 11	40	F	A
参考例 12	45	HB	A
実施例 14	45	H	A
実施例 15	35	2H	A
実施例 16	40	2H	A
実施例 18	40	4H	A
比較例 1	30	2B	B
比較例 2	30	2B	B
比較例 3	(*6)	4B 以下	B
比較例 4	40	4B 以下	A
比較例 5	30	3B	B
比較例 6	30	2B	B
比較例 7	(*6)	4B 以下	B
比較例 8	40	4B 以下	A
比較例 9	10	2B	A

(*6) 前記した作成条件では造膜しなかった。

フロントページの続き

(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

合議体

審判長 豊永 茂弘

審判官 富士 良宏

審判官 岩田 行剛

(56)参考文献 国際公開第2008/010393(WO,A1)

特開2005-307199(JP,A)

特開2005-023299(JP,A)

特開2008-247940(JP,A)

特開2010-070693(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D1/00-201/10, B41J2/01-2/21, B41M5/00