

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3786744号  
(P3786744)

(45) 発行日 平成18年6月14日(2006.6.14)

(24) 登録日 平成18年3月31日(2006.3.31)

(51) Int. Cl.		F I		
<b>G03G 7/00</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G 7/00		B
<b>G03G 15/10</b>	<b>(2006.01)</b>	G03G 7/00		M
		G03G 15/10		

請求項の数 5 (全 21 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平8-221165                  (22) 出願日 平成8年8月22日(1996.8.22)                  (65) 公開番号 特開平10-63030                  (43) 公開日 平成10年3月6日(1998.3.6)                  審査請求日 平成15年8月19日(2003.8.19)</p>	<p>(73) 特許権者 000122313                  株式会社ユポ・コーポレーション                  東京都千代田区神田駿河台4丁目3番地                  (74) 代理人 100064285                  弁理士 佐藤 一雄                  (74) 代理人 100067079                  弁理士 小野寺 捷洋                  (74) 代理人 100091487                  弁理士 中村 行孝                  (72) 発明者 高橋 友嗣                  東京都千代田区神田駿河台4丁目3番地                  王子油化合成紙株式会社 本社内                  (72) 発明者 大橋 隆                  東京都千代田区神田駿河台4丁目3番地                  王子油化合成紙株式会社 本社内                  最終頁に続く</p>
---	--

(54) 【発明の名称】 電子写真用印刷紙

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

コロナ放電処理によって感光体ドラム上に電荷を帯電させ、その表面にレーザー照射により静電潜像を作画し、該感光体ドラム上にインジェクターから液体トナーを吹き付けて現像し、この現像画像を該感光体ドラムと接して逆方向に回転する加熱されたブランケット胴上に転写し、転写した液体トナーをブランケット胴の熱により液体トナーの溶媒を飛散させると共にトナーを熱溶融させて粘着性のフィルム状物とし、次いで、前記ブランケット胴に回転する圧胴により給紙された印刷紙を接触させて前記フィルム状物を印刷紙の表面に二次転写し、この二次転写されたフィルム状物を定着させることによる液体トナーを用いる電子写真方式の印刷に用いられる印刷紙であって、該印刷紙は、熱可塑性樹脂フィルム基材の表面に、下記の変性グラフト共重合体(A)の層を設けた積層フィルムであることを特徴とする電子写真用印刷紙。

変性グラフト共重合体(A)： スチレン・共役ジエンブロック共重合体の水素添加物に、  
 - 不飽和ジカルボン酸をグラフト重合したグラフト共重合体中のグラフトした  
 - 不飽和ジカルボン酸の25モル%以上が、モノアルコールによりハーフエステル化及び/又はモノ2級アミンによりハーフアミド化されたもの。

【請求項2】

変性グラフト共重合体(A)の原料のスチレン・共役ジエンブロック共重合体の水素添加物が、スチレン重合体のブロック部と、ブタジエン及び/又はイソプレンの重合体のブロック部を有するブロック共重合体の水素添加物であり、  
 - 不飽和ジカルボン酸が

無水マレイン酸であり、モノアルコールが炭素数 1 ~ 8 の脂肪族又は脂環式アルコールであり、モノ 2 級アミンが N - メチルシクロヘキシルアミンである請求項 1 に記載の電子写真用印刷紙。

【請求項 3】

変性グラフト共重合体 ( A ) の原料の、スチレン・共役ジエンブロック共重合体の水素添加物に、  
- 不飽和ジカルボン酸をグラフト重合したグラフト共重合体に占める、  
- 不飽和ジカルボン酸に基づく単位濃度 ( グラフト率 ) が 0 . 1 ~ 1 0 重量 % である請求項 1 に記載の電子写真用印刷紙。

【請求項 4】

熱可塑性樹脂フィルム基材の裏面又は変性グラフト共重合体 ( A ) 層が積層される側の表面に帯電防止性樹脂層が設けられている請求項 1 に記載の電子写真用印刷紙。 10

【請求項 5】

印刷紙は、肉厚が 1 0 0 ~ 1 , 0 0 0 μ m で、そのクラーク剛度 ( S 値 ) ( J I S - P 8 1 4 3 ) が 6 0 ~ 5 0 0 、ベック平滑度が 1 0 0 ~ 1 , 0 0 0 秒である請求項 1 又は 4 に記載の電子写真用印刷紙。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は液体トナーを用いる電子写真方式を利用した印刷機にて印刷するのに適した電子写真用印刷紙に関するものである。 20

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来より、静電潜像は、乾燥トナー粒子により又は絶縁された無極性液体中に分散したトナー粒子により現像されている。

該乾燥トナー粒子は、これ等が周囲の大気中に逃散すると空気中に浮遊し人体に入ると健康に有害であることから、あまり微細にすることができなかつた。更に、乾燥トナー粒子は、高い温度で熔融することにより印刷紙に固定しなければならないことから、高エネルギー源を必要としている。従って、乾燥トナーによる静電潜像の現像では望ましい解像度を持たない像が生じる。

かかる欠点を改良する方法として、液体トナーを用いる印刷が提案され、実用化されている ( 特公平 5 - 8 7 8 2 5 号公報参照 ) 。 30

【 0 0 0 3 】

このような液体トナーを用いる電子写真方式の印刷は、図 1 の様な方式により行なわれる。具体的には、以下に示す方法で行なわれる。

( 1 ) 予め、データ入力機 2 の D T P 、 C E P S 等のプリプレスシステムで作製された印刷される画像のデジタルデータを直接オンライン 3 で電子写真方式の印刷機 1 のコントローラー 4 に読み込むか、或いは、ディスク、テープ等 5 によってコントローラー 4 のハードディスクに受け渡されたデータの中から印刷しようとするジョグをスクリーニング ( データのインプット ) し、イメージメモリー 6 に読み込む。

( 2 ) 次に、前記スクリーニングにより各色毎に 2 値化されているイメージメモリー上のデータを、レーザーキャナー 7 を用いてレーザー光で感光体ドラム 8 の表面に書き込み、静電潜像として記録する。 40

【 0 0 0 4 】

( 3 ) そして、感光体ドラム 8 と現像ロール 9 の対向する間隙に、液体トナータンク 1 0 より供給された液体トナー 1 1 をインジェクター 1 2 から噴出し、液体现像を行なう。

図 1 では 4 色フルカラー現像を 1 つの現像ロール 9 で行なうものを示すもので、この場合においては、1 色ずつ順次供給される液体トナー Y、M、C、B は液体 ( オイル ) L と混合され、現像ロール 9 上で各色毎にワイパーブレード 1 3 により掻き取られ、それぞれの色の液体トナータンク 2 0 へと回収される。 [ 現像 ]

( 4 ) 上記感光体ドラム 8 上の現像画像は、該ドラムと接して逆方向に回転する 6 0 ~ 50

120 に加熱されたブランケット胴14に転写され、このブランケット胴14の熱により溶媒が揮散し、トナーが熱溶解して、粘着性を有するフィルム状物となる。

【0005】

(5) そして、このブランケット胴14と接して回転する圧胴15との間に、印刷紙の収容トレイ16より印刷紙17を供給し、印刷紙17の表面に前記粘着性のフィルム状物を転写し、圧胴15の圧力で印刷紙17上に定着させる。

4色フルカラーの現像を行なう場合には、印刷紙17は圧胴15上に固定されたまま4回転して印刷紙17上に1色ずつ液体トナーY、M、C、Bの順に逐次転写される。[転写/定着]

(6) 上記転写/定着の工程によって印刷が行なわれた印刷紙17は圧胴15の回転により排紙され、自然落下(自重)により圧胴15の斜め下方に設けられた収納トレイ18上に蓄積される。

また、印刷が行なわれた印刷紙17はクーラー19で冷却され、印刷(トナー)は圧胴15及びクーラー19により冷却され、常温固化している。

この様に液体トナーは、液体(オイル)中に含まれるトナーが空中に浮遊するおそれがないことから、粒子の大きさを可能な限り微細にすることができるので、この様なトナーは粉体トナーよりも解像度の増した印刷を行なうことができる利点を有している。

また、液体トナーは、粉体トナーに比べて透明性が高いので、カラーOHP原稿にした際に、色彩を鮮やかに再現することができる。更に、色重ね時の2次色の再現性が良好であるとの利点も有している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従来、この様な液体トナーを用いる電子写真方式による印刷において用いられる印刷用紙としては、パルプ紙を基材とし、この表面にピグメントコート層を設けた肉厚が150~300 $\mu$ mの上質紙が用いられていた。

しかしながら、この上質紙の表面は、平滑性が低く(ベック平滑度:JIS P-8119で20秒以下)、トナーの転写性、密着性が低かったり、高速印刷すると未印刷の部分が生じたり、印刷後印刷面を擦ると印刷がぼける等の欠点があったために高速印刷することができないとの欠点があった。

また、印刷された上質紙が、連続印刷中に収納トレイ18に到達せずに途中で落下してしまったり、印刷機1の壁に付着するという排紙トラブルがしばしば生じていた。

本発明は、この様な給排紙トラブルが無く、液体トナーを用いた電子写真用印刷においても、印刷の転写、密着が良好で、高速印刷可能な印刷紙を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記問題点に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至ったものである。

すなわち、本発明の電子写真用印刷紙は、コロナ放電処理によって感光体ドラム上に電荷を帯電させ、その表面にレーザー照射により静電潜像を作画し、該感光体ドラム上にインジェクターから液体トナーを吹き付けて現像し、この現像画像を該感光体ドラムと接して逆方向に回転する加熱されたブランケット胴上に転写し、転写した液体トナーをブランケット胴の熱により液体トナーの溶媒を飛散させると共にトナーを熱溶解させて粘着性のフィルム状物とし、次いで、前記ブランケット胴に回転する圧胴により給紙された印刷紙を接触させて前記フィルム状物を印刷紙の表面に二次転写し、この二次転写されたフィルム状物を定着させることによる液体トナーを用いる電子写真方式の印刷に用いられる印刷紙であって、該印刷紙は、熱可塑性樹脂フィルム基材の表面に、下記の変性グラフト共重合体(A)の層を設けた積層フィルムであることを特徴とするものである。

変性グラフト共重合体(A): スチレン・共役ジエンブロック共重合体の水素添加物に、不飽和ジカルボン酸をグラフト重合したグラフト共重合体中のグラフトした

10

20

30

40

50

、不飽和ジカルボン酸の25モル%以上を、モノアルコールによりハーフエステル化及び/又はモノ2級アミンによりハーフアミド化されている、変性グラフト共重合体(A)。

【0008】

【作用】

電子写真用印刷紙の基材として、パルプ紙よりも表面の平滑度が優れている熱可塑性樹脂フィルムを用いることにより、トナーの転写性を向上させ、かつ、この基材の熱可塑性樹脂フィルム上に帯電防止性効果のある前記変性グラフト共重合体(A)の塗工層を設けることにより、トナーの定着性(密着性)をより強固なものとすると共に、帯電による給排紙のトラブルを解消することができる。

10

【0009】

【発明の実施の形態】

〔発明の具体的説明〕

〔I〕 電子写真用印刷紙

本発明の電子写真用印刷紙は、その基材として用いられている熱可塑性樹脂フィルム、特にポリオレフィン系合成紙層と、その表面に塗工され、乾燥して皮膜として形成された、前記変性グラフト共重合体(A)からなる塗工層とから構成されるものである。

【0010】

〔1〕 熱可塑性樹脂フィルム層

本発明の電子写真用印刷紙において、基材層として使用される熱可塑性樹脂フィルムとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン、プロピレン・エチレン共重合体等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスチレン、ナイロン6等の熱可塑性樹脂のフィルム、或いは、該熱可塑性樹脂と無機微細粉末又は有機フィラーとから形成されるフィルム層を表面に有するいわゆる合成紙を挙げることができる。

20

このような熱可塑性樹脂フィルム、特に合成紙自体は公知のものであり、その詳細については、特公昭49-1782号、特開昭56-118437号、特開昭57-12642号及び特開昭57-56224号の各公報等を参照することができる。

【0011】

具体的には、無機微細粉末、例えば、粒径が0.05~10 $\mu$ mの焼成クレー、珪藻土、酸化チタン、パーミキュライト、重質炭酸カルシウム、タルク、を8~65重量%含有するポリオレフィンフィルムを一軸延伸し、それによってこのフィルムの表面に無機微細粉末粒子を中心として微細の亀裂を生じさせると共に、フィルム内部に微細なボイドを多数(5個/mm<sup>2</sup>以上)形成した層を表面層として形成し、この表面層に無機微細粉末を5~40重量%含有する熱可塑性樹脂フィルムの二軸延伸物よりなる基材層が積層された構造の積層フィルムからなるもの(特公昭46-40794号公報参照)や、特開昭61-003748号公報や特公平1-6041号公報に記載されているような、前記積層フィルムの表面に、更に無機微粉末を実質的に含有しない肉厚0.5~3 $\mu$ mのポリオレフィンのフィルム層を形成した複層の合成紙、或いは、無機微細粉末を10~40重量%含有する熱可塑性樹脂フィルムの二軸延伸物よりなるパール調の合成紙、等を挙げることができる。

30

40

【0012】

表面処理

このような熱可塑性樹脂フィルム、特にポリオレフィン系フィルム、合成紙は、その表面に塗布剤を施す前に、コロナ放電処理、フレイム処理、プラズマ処理、オゾン処理、その他の表面処理を付すことにより塗工層の密着を強固とすることができる。

【0013】

〔2〕 変性グラフト共重合体(A)層(塗工層)

(A) 変性グラフト共重合体

帯電防止性とプライマー的性質を有する変性グラフト共重合体(A)は、スチレン・共役

50

ジエンブロック共重合体の水素添加物に、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸をグラフト重合したグラフト共重合体中のグラフトした $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸の25モル%以上、好ましくは40~100モル%を、モノアルコールによりハーフエステル化及び/又はモノ2級アミンによりハーフアミド化されているものである。

この変性グラフト共重合体(A)は、スチレン・共役ジエンブロック共重合体の水素添加物に、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸及び/又はその酸無水物をグラフト重合し、次いでグラフト共重合体とモノアルコール及び/又はモノ2級アミンを反応させることにより好適に製造される。

変性グラフト共重合体(A)は、また、予めハーフエステル化及び/又はハーフアミド化された $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸を、単独或いは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸と共にスチレン・共役ジエンブロック共重合体の水素添加物にグラフト重合させることによっても得られる。その場合のグラフト重合は、後述の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸のグラフト重合と同様の条件で実施できる。

#### 【0014】

(a) スチレン・共役ジエンブロック共重合体の水素添加物

スチレン・共役ジエンブロック共重合体の水素添加物としては、スチレン・ブタジエンのジブロック共重合体、トリブロック共重合体、或いは、テトラ以上のマルチブロック共重合体の水素添加物、スチレン・イソプレンのジブロック共重合体、トリブロック共重合体、或いは、テトラ以上のマルチブロック共重合体の水素添加物等を挙げることができる(特開昭52-15464号、特開平8-72204号の各公報参照)。

これらのブロック共重合体は、例えば、シェル化学(株)より「クレイトン」の商品名で、旭化成(株)より「タフテック」の商品名で、クラレ(株)より「セプトン」、「ハイプラー」の商品名で販売されているものを好適に使用することができる。

#### 【0015】

(b) グラフト共重合

スチレン・共役ジエンブロック共重合体の水素添加物に、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸をグラフト重合されてなるグラフト共重合体の製造に関しては、例えば、特開昭61-192743号、特公平5-75016号、特開平6-10926号の各公報等に開示されており、スチレン・共役ジエンブロック共重合体の水素添加物に、ラジカル重合開始剤の存在下、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸をグラフト重合することにより得られる。また、ハーフエステル及び/又はハーフアミドのグラフト重合についても、同様な条件で実施することができる。

グラフト重合方法としては、押出機を用いてこれらの原料を溶融混練し、150~300℃でグラフト重合させる方法や、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の有機溶媒中にこれらを加熱溶解して50~200℃の温度でグラフト重合させる方法が良い。

#### 【0016】

ラジカル重合開始剤としては、通常ラジカル重合開始剤のいずれでも良く、ジターシャリーブチルパーオキシド、ターシャリーブチルヒドロパーオキシド等のアルキルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、クミルヒドロパーオキシド等のアリルパーオキシド、ジラウロイルパーオキシド等のアシルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド等のアロイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド等のケトンパーオキシド、パーオキシカーボネート、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾニトリル等を挙げることができる。

未反応の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸は、反応混合物を加熱溶融下に減圧処理するか、或いは、反応混合物をアセトン等の溶剤で繰り返し洗浄することによって容易に除去できるが、また、未精製のままハーフエステル化及び/又はハーフアミド化を行なっても良い。

$\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸としては、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロロマレイン酸、ジメチルマレイン酸、及び、これらの酸無水物が用いられる。

変性グラフト共重合体(A)中のグラフトされてなる $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸に基

10

20

30

40

50

づく単位濃度（グラフト率）は0.1～10重量%の範囲にあるのが好ましい。

グラフト率が0.1重量%未満の場合は、ポリオレフィンへの付着性は良いが、トナーの密着性、給排紙性に劣り、一方、グラフト率が10重量%を超えてもそれ以上のトナーの付着性の向上は望めず、コスト高となる。

【0017】

(c) ハーフエステル化及び/又はハーフアミド化

グラフト共重合体にグラフトしている、 $\alpha$ -不飽和ジカルボン酸の酸無水物のモノアルコールによるハーフエステル化及び/又はモノ2級アミンによるハーフアミド化の方法としては、グラフト共重合体、モノアルコール及び/又はモノ2級アミン、及び、必要により触媒を、押出機を用いて溶融混練して、150～300の温度で反応させる方法や、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の有機溶媒中にこれらの原料を溶解して、0～200の温度で反応させる方法が好ましい。

10

【0018】

ハーフエステル化及び/又はハーフアミド化反応に用いるグラフト共重合体は、未反応の $\alpha$ -不飽和ジカルボン酸を除去したものをを用いても、或いは、除去していないものをを用いても良い。

ハーフエステル化及び/又はハーフアミド化反応においては、触媒は必ずしも必須ではないが、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ベンジルメチルアミン等のアミン類、臭化テトラメチルアンモニウム、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム等の4級アンモニウム塩、塩酸、硫酸、パラトルエンスルホン酸等の強酸、酸化亜鉛等の金属酸化物等の各種触媒を使用しても良い。

20

ただし、強酸を用いる場合には、ハーフエステル化のみならず、ジエステル化も容易に起こるために、ハーフエステルがジエステルになってハーフエステル化率が逆に低下する場合があるので注意を要する。

【0019】

ハーフエステル化に用いるモノアルコールとしては、特に制約はないが、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、N,N-ジメチルアミノエタノール及びこれらのアルキレンオキシド付加物等を挙げることができる。

ハーフアミド化に用いるモノ2級アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、N-メチルシクロヘキシルアミン、N-メチルアニリン等を挙げることができる。

30

モノアルコール及び/又はモノ2級アミンの使用量は、 $\alpha$ -不飽和ジカルボン酸及び/又はその酸無水物の合計に対して25モル%以上使用する必要がある。上限に関しては特に制限はないが、これらは一般にグラフト共重合体の貧溶媒であることから、固体が析出しにくい程度に用いるのが望ましい。

【0020】

変性グラフト共重合体(A)中にグラフトされている $\alpha$ -不飽和ジカルボン酸の合計の25モル%以上が、ハーフエステル化及び/又はハーフアミド化されるのが好ましい。

ハーフエステル化及び/又はハーフアミド化された $\alpha$ -不飽和ジカルボン酸の合計の25モル%未満の場合は、貯蔵安定性及びトナーの密着性が不十分である。

40

ハーフエステル化率及び/又はハーフアミド化率とは、グラフトした全 $\alpha$ -不飽和ジカルボン酸、ハーフエステル又はハーフアミド、及び、ジエステル又はジアミドの合計に占めるハーフエステル又はハーフアミド量をモル%で示したものである。

【0021】

(B) 塗工剤

基材の熱可塑性樹脂フィルム上に、変性グラフト共重合体(A)の層を設けるには、この変性グラフト共重合体を溶媒に溶解させて塗工剤とし、これを塗布し、乾燥させて形成する。

(a) 溶媒(B)

50

ハーフエステル化及び/又はハーフアミド化されてなる上記変性グラフト共重合体(A)を溶解又は分散させ得る溶媒(B)としては、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素、テトラリン、ミネラルスピリット、ヘプタン、テトラヒドロフラン等が溶解性溶媒として使用される。また、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールジメチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、セロソルブ、エタノール、プロパノール、水等の各種極性溶媒が分散溶媒或いは前記極性溶媒と併用する希釈剤として使用することができる。

これらの(A)成分を溶解又は分散させ得る溶媒成分(B)の使用量に特に制限はないが、取扱いの容易性や作業性等から、通常(A)成分の濃度が1~60重量%、好ましくは4~50重量%、(B)成分が99~40重量%、好ましくは96~50重量%の割合で使用するのが望ましいが、もちろんこの範囲以外の濃度で使用しても差支えがない。

#### 【0022】

##### (b) 付加的添加剤

上記塗工剤組成物には、顔料、染料、充填剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、チクソトロピー付与剤、レベリング剤、ブロッキング防止剤、スリップ剤、帯電防止剤等の各種添加剤を使用することができる。

変性グラフト共重合体(A)を含有する上記塗工剤は、基材の熱可塑性樹脂フィルム表面又は表裏面上に乾燥皮膜の厚みが0.01~15 $\mu$ m、好ましくは0.02~2 $\mu$ mとなるように、スプレー、刷毛、コーター、印刷機等を用いて塗布され、乾燥されて皮膜を形成する。

#### 【0023】

##### [3] 塗布剤

上記変性グラフト共重合体(A)の皮膜は、それ自身、帯電防止機能を有し(表面固有抵抗値が $1 \times 10^{10} \sim 9 \times 10^{11}$  / )、給排紙性を良好とするが、これが基材層の片面にしか設けられないときは、基材の熱可塑性樹脂フィルムとして帯電防止剤を練り込んだものを使用するか、該基材フィルムの裏面又は表裏面に帯電防止剤を含有する塗布剤を塗布したものをを用いるのが好ましい。

#### 【0024】

##### (A) 塗布剤層成分

特に、次の<1>、<2>、<3>及び<4>成分を含有する帯電防止剤がトナー印刷される反対面に配合されていることが給排紙性及び多色オフセット印刷、多色スクリーン印刷性の面から好ましい。

<1>成分： 水溶性の第四級窒素含有ポリマーよりなる帯電防止剤

100重量部

<2>成分： ポリエチレンイミン、アルキル変性ポリエチレンイミン、ポリ(エチレンイミン-尿素)及びポリアミンポリアミドのエチレンイミン付加物からなる群より選ばれたポリエチレンイミン系重合体

10~200重量部

<3>成分： ポリアミンポリアミドのエピクロルヒドリン付加物

10~200重量部

必要により、

<4>成分： アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩  
を配合してなるもの。

80重量部以下

#### 【0025】

##### (a) 帯電防止剤

<1> 水溶性の第四級窒素含有ポリマーよりなる帯電防止剤(<1>成分)

上記<1>成分として用いられる帯電防止剤の具体例としては、例えば、特開昭59-43065号公報に記載されるように、対応含窒素単量体の重合及び必要な場合に生成した三級窒素含有重合体を四級化することによって製造することができる。

本発明において用いられる好適な四級含窒素単量体の具体例を挙げれば、例えば、下記の(イ)~(ニ)の化学式で表わされるものを挙げるることができる。

10

20

30

40

50



## 【0030】

〔上記(イ)～(ニ)の各化学式中で、 $R^1$ は水素原子又はメチル基、 $R^2$ 及び $R^3$ はそれぞれ低級アルキル基(特に炭素数が1～4、就中炭素数が1～2)、 $R^4$ は炭素数1～22の飽和又は不飽和アルキル基若しくはシクロアルキル基、 $X^-$ は四級化された $N^+$ の対アニオン(例えば、ハライド(特にクロライド)、 $M$ はアルカリ金属イオン(特にナトリウム、カリウム又はリチウム)、 $A$ は炭素数2～6のアルキレン基を表わす。〕

上記化学式(イ)、(ロ)、(ハ)、(ニ)で表わされる四級窒素含有単量体の重合体は、その前駆体の四級窒素含有単量体を重合させてから、アルキルハライド、ジメチル硫酸、モノクロロ酢酸エステル等のカチオン化剤により四級化することによって重合体中に存在させることができることはいうまでもない。

10

本発明では帯電防止剤は水溶性であることが必要であるが、過度に水溶性であることは望ましくない。従って、<1>成分の四級窒素含有重合体は、疎水性単量体との共重合体であることが望ましい。疎水性単量体としては、スチレン又はその核ないし側鎖置換体、アクリルないしメタクリル酸エステル、ハロゲン化ビニル、その他がある。

## 【0031】

好適な帯電防止剤重合体

本発明において、特に好ましい<1>成分の帯電防止剤重合体は、下記の(i)～(iii)成分の共重合体からなるものである。

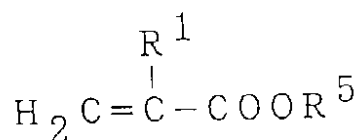
(i)成分：化学式(イ)～(ニ)で表わされる四級窒素含有単量体

20～40重量%

20

## 【0032】

## 【化5】



## 【0033】

で表わされる単量体

6～80重量%

30

〔式中、 $R^1$ は水素原子又はメチル基、 $R^5$ は炭素数が1～22のアルキル基、炭素数が7～22のアラルキル基、若しくは炭素数が5～22のシクロアルキル基を、それぞれ表わす。〕

(iii)成分：他の疎水性ビニル単量体

0～20重量%

## 【0034】

最も好適な帯電防止剤重合体

本発明において、最も好適な<1>成分の帯電防止剤重合体は、(a)成分の四級窒素含有単量体が前記の単量体(イ)において $X^-$ が $Cl^-$ であるものである。

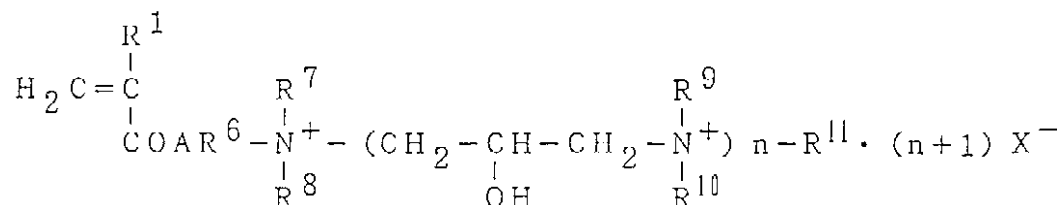
また、<1>成分は特開平6-25447号号公報に記載されるように、

(i') 一般式

40

## 【0035】

## 【化6】



## 【0036】

50

で表わされる単量体

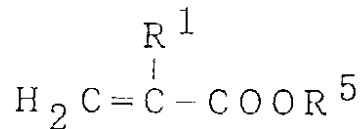
30 ~ 70 重量%

〔式中、Aは-O-若しくは-NH-を表わし、R<sup>1</sup>は水素原子若しくはメチル基を表わし、R<sup>6</sup>は炭素数が2~4のアルキレン基若しくは-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-を表わし、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は同一であっても、異なっても良い炭素数が1~3のアルキル基を表わし、R<sup>11</sup>は炭素数が1~10のアルキル基若しくは炭素数が7~10のアラルキル基を表わし、nは1~3の整数を表わし、Xは塩素原子、臭素原子又は沃素原子を表わす。〕、

(ii) 一般式

【0037】

【化7】



10

【0038】

で表わされる単量体

30 ~ 70 重量%

〔式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基、R<sup>5</sup>は炭素数が1~22のアルキル基、炭素数が7~22のアラルキル基、若しくは炭素数が5~22のシクロアルキル基を表わす。〕

20

及び、

(iii) 他の疎水性ビニル単量体

0 ~ 40 重量%

を共重合させて得られた第四級アンモニウム塩型共重合体も好ましい。

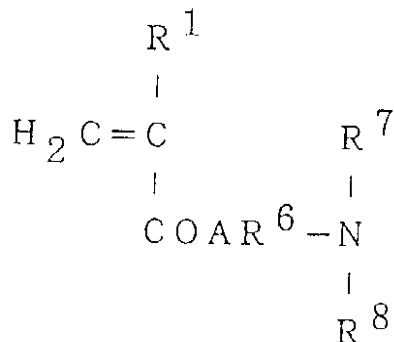
上記(i)の単量体の具体例としては、例えば、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、及び、これらのメタクリレート相当物、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、及び、これらのメタクリレート相当物等の下記一般式[IV]で示される第三級アミン含有単量体を、3クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド等の下記一般式[VI]で表わされる変性剤で、重合前に若しくは重合後に変性することによって得ることができる。

一般式[IV]

30

【0039】

【化8】



40

【0040】

〔式中、A、R<sup>1</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>はそれぞれ下記の意味を持つ。〕

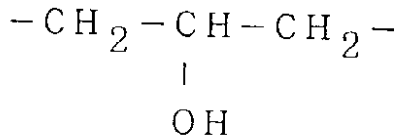
Aは-O-若しくは-NH-で表わされるもの、

R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基で表わされるもの、R<sup>6</sup>は炭素数が2~4のアルキレン基若しくは一般式[V]

【0041】

【化9】

50



## 【0042】

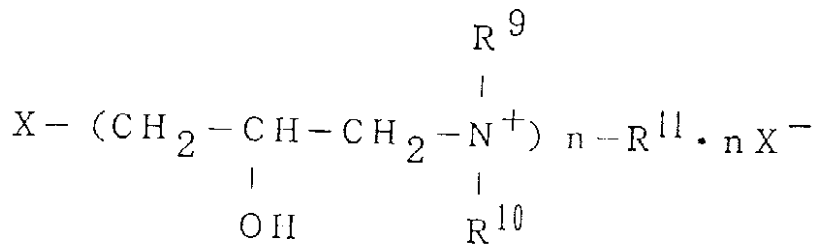
で表わされるもの、

R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は同一であっても、異なっても良く、炭素数が1～3のアルキル基で表わされるものである。) 10

一般式【VI】

## 【0043】

【化10】



20

## 【0044】

(式中、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、nはそれぞれ下記の意味を持つ。

R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>は同一であっても、異なっても良く炭素数が1～3のアルキル基で表わされるもの、

R<sup>11</sup>は炭素数が1～10のアルキル基もしくはアラルキル基で表わされるもの、

nは1～3の整数、

Xは塩素原子、臭素原子又は沃素原子で表わされるものである。) 30

上記(i i)成分の疎水性単量体単位としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ターシャリーブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレートを挙げることができる。

また、必要によって使用される上記(i)又は(i')及び(i i)成分と共重合可能な(i i i)成分の他の単量体単位としては、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル等の疎水性単量体や、ビニルピロリドン、(メタ)アクリルアミド等の親水性単量体を挙げることができる。

## 【0045】

<1>成分の水溶性帯電防止剤である共重合体を得るための重合方法としては、ラジカル重合開始剤を用いた、塊状重合、溶液重合、乳化重合等の公知の重合方法を採用することができる。これらの中で好ましい重合方法としては溶液重合法であり、該重合は各単量体を溶媒に溶解し、ラジカル重合開始剤を添加して窒素気流下において加熱攪拌することにより実施される。溶媒は水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類等が好ましく、また、これらの溶媒を混合使用して実施しても良い。重合開始剤は過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスパレロニトリル等のアゾ化合物が好適に用いられる。単量体濃度は通常10～60重量%であり、重合開始剤の濃度は単量体に対して通常0.1～10重量%である。

40

第四級アンモニウム塩型共重合体の分子量は、重合温度、重合開始剤の種類及び量、溶 50

剤使用量、連鎖移動剤等の重合条件により任意のレベルとすることができる。一般には得られる重合体の分子量は1,000~1,000,000であるが、中でも1,000~500,000の範囲が好ましい。

#### 【0046】

##### <2> ポリエチレンイミン系重合体 (<2>成分)

上記塗布剤層には、上記第四級窒素含有ポリマーに加えて、インキの密着性、特に紫外線硬化型オフセット印刷インキの密着性に寄与する成分として、ポリエチレンイミン系重合体が添加される。

このようなポリエチレンイミン系重合体としては、ポリエチレンイミン、ポリ(エチレンイミン-尿素)、ポリアミンポリアミドのポリエチレンイミン付加体、ポリエチレンイミンのアルキル(好ましくは炭素数が1~8のアルキル基)化物(特開平1-141736号公報参照)等を挙げることができる。

これらの中でも、ポリエチレンイミン或いはポリアミンポリアミドのポリエチレンイミン付加体に炭素数が1~24のハロゲン化アルキル、ハロゲン化アルケニル、ハロゲン化シクロアルキル、ハロゲン化ベンジルによって変性した変性ポリエチレンイミンを使用することが、オフセットインキとの密着性、転移性の向上の観点から好ましい。

ここで、ポリエチレンイミンの重合度は任意のものが使用されるが、好ましくは20~300のものである。

#### 【0047】

##### <3> ポリアミンポリアミドのエピクロルヒドリン付加物 (<3>成分)

<3>成分のポリアミンポリアミドのエピクロルヒドリン付加物としては、炭素数が3~10の飽和二塩基性カルボン酸とポリアルキレンポリアミンとからなるポリアミドをエピクロルヒドリンと反応させて得た水溶性の熱硬化性樹脂である。

このような樹脂の詳細については特公昭35-3547号公報等に詳細に述べられている。

炭素数が3~10の飽和二塩基性カルボン酸の具体例としては、炭素数が4~8のジカルボン酸、特にアジピン酸であり、ポリアルキレンポリアミンの具体例としてはポリエチレンポリアミン、特にエチレンジアミン、ジエチレントリアミン及びトリエチレントラミン、就中ジエチレントリアミンである。

ポリアミド生成反応でのポリアルキレンポリアミン対二塩基酸のモル比は0.9:1~1.2程度が普通である。このポリアミンポリアミドとエピクロルヒドリンとの反応では、ポリアミド中の各第二アミン基に対してエピクロルヒドリンを約0.5~約1.8モル使用するのが普通である。

このものはインキとの耐水接着性の改良に寄与することができる。

#### 【0048】

##### <4> アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩 (<4>成分)

任意成分である<4>成分のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩からなる水溶性無機塩としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、亜硫酸ナトリウム、その他のアルカリ性塩、及び、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、その他の中性塩等のアルカリ金属塩や、塩化ベリリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ストロンチウム、硝酸バリウム等のアルカリ土類金属塩を挙げることができる。

塗布剤層が無機塩を含んでいるときは、帯電防止性が向上し、またトナーの乾燥速度が大きくなる。ただし、水溶性の無機塩の存在はインキの耐水密着性を低下させるので、過度に多く存在させることは好ましくない。

#### 【0049】

##### (b) その他の任意成分 (<5>成分)

塗布剤層は、更に、界面活性剤、水溶性或いは水分散性重合体、微細粉末物質、その他の補助材を含むことができる。

#### 【0050】

10

20

30

40

50

## (B) 塗布剤層成分の組成

上記構成成分からなる塗布剤層の組成は、< 1 > 成分 100 重量部に対する < 2 > 成分、< 3 > 成分、< 4 > 成分及び < 5 > 成分の使用量比が以下の通りである。

< 1 > 成分：100 重量部

< 2 > 成分：10 ~ 100 重量部、好ましくは 50 ~ 100 重量部、

< 3 > 成分：10 ~ 100 重量部、好ましくは 50 ~ 80 重量部、

< 4 > 成分：0 ~ 80 重量部、好ましくは 10 ~ 30 重量部、

< 5 > 成分：0 ~ 100 重量部、好ましくは 5 ~ 70 重量部、

## 【0051】

## (C) 塗布剤層の形成

上記熱可塑性樹脂フィルム層に塗工される塗布剤は、水、或いは、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の親水性溶剤に溶解させてから用いられるものであるが、中でも水溶液の形態で用いるのが普通である。溶液濃度は通常 0.5 ~ 3 重量%、好ましくは 1 ~ 2 重量%程度である。

## 【0052】

## (D) 塗工方法

上記基材の熱可塑性樹脂フィルム層の裏面又は表裏面に塗布される塗布剤の塗工方法としては、ロールコーター、ブレードコーター、エアナイフコーター、サイズプレスコーター等により行なわれ、それを乾燥することにより皮膜が形成される。

塗布量は、固形分として一般に 0.01 ~ 8 g/m<sup>2</sup>、好ましくは 0.05 ~ 3 g/m<sup>2</sup>で、ある。

## 【0053】

## 〔II〕 電子写真用印刷紙の製造

## [1] 肉厚

電子写真用印刷紙の肉厚は、一般に 100 ~ 1,000 μm、好ましくは 200 ~ 400 μm で、そのクラーク剛度 (JIS - P 8143 に準拠) が 60 ~ 500、好ましくは 80 ~ 300 のものが給排紙性の面で好ましい。

## [2] 平滑度

また、変性グラフト共重合体 (A) を含有する塗工層のベック平滑度 (JIS - P 8119) は 100 ~ 1,000 秒、好ましくは 200 ~ 800 秒がトナーの密着力の面から好ましい。

## 【0054】

## 〔III〕 液体トナー

上記電子写真用印刷紙を現像するための液体トナーとしては、トルエン、ミネラルスピリット等の無極性有機溶媒中に、電気泳動により移動できるトナー粒子を 0.2 ~ 20 重量%の割合で含むもので、該トナーは顔料、染料を重合体中に分散したものである。

## 【0055】

顔料

上記顔料としては、カーボンブラック、モナトスラル・ブルー G (C. I. ピグメント・ブルー 15 C. I. 74160 番)、トルイジン・レッド Y (C. I. ピグメント・レッド 3)、キンド・マゼランタ (ピグメント・レッド 122)、インドウ・プリリアント・スカーレット・トナー (ピグメント・レッド 123 C. I. 71145 番)、トルイジン・レッド B (C. I. ピグメント・レッド 3)、ウオッチング・レッド B (C. I. ピグメント・レッド 48)、パーマメント・ルーバイン F 6 B 13 - 1731 (ピグメント・レッド 184)、ハンサ・イエロー (ピグメント・レッド 98)、グラマー・イエロー (ピグメント・イエロー 74、C. I. 11741 番)、トルイジン・イエロー G (C. I. ピグメント・イエロー 1)、モナトスラル・ブルー B (C. I. ピグメント・ブルー 15)、モナトスラル・グリーン B (C. I. ピグメント・グリーン 7)、ピグメント・スカーレット (C. I. ピグメント・レッド 60)、オーリック・ブラウン (C. I. ピグメント・ブラウン 6)、モナトスラル・グリーン G (ピグメント・グリーン 7)、カ

10

20

30

40

50

ーボンブラック及びスターリングNSN774（ピグメント・ブラック7、C.I.77266番）がある。

【0056】

所望によって微細に粉碎した強磁性材料を顔料として使っても良い。約40ないし約80重量%のマピコ・ブラックが好適であり、65%のマピコ・ブラックが最適であるが、他の適当な材料、例えば、鉄とコバルトトナーニッケルと $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ 及びその他の磁性酸化物からなる数種の磁性酸化物とを含む金属、又は、亜鉛、カドミウム、バリウム、マンガンのような若干のフェライト、又は、二酸化クロム、又は、コバルト-燐、コバルト-ニッケル及びその類似物のような数種のパーマロイ及びその他の合金、又は、これらのうちの任意のものの混合物を使っても良い。

重合体としては、エチレン・ビニルアセテート共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体、ポリプロピレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチルメタクリレート等であり、必要により、ジオクチルテレフタレートの様な可塑剤、カルナウバ臘、シリカ粉末を加えても良い。

液体トナー中の分散しているトナー粒子の粒径は、一般に0.1~5 $\mu m$ が好ましい。液体トナーの詳しい製造方法としては、特公平5-87825号公報に記載されている。市場からはイスラエル国のインディゴ社よりE-Print INKのブラック、マゼンダ、シアン、ユエロー又は東洋インキ製造（株）より電子写真方式印刷機用の液体トナー「Electro ink」（商品名）のブラック、マゼンダ、シアン、ユエローとして入手可能である。

【0057】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明する。

〔I〕 基材層の製造

合成紙の製造

例1 合成紙（P-1）

(1) メルトフローレート（MFR）0.8g/10分のポリプロピレン（融点164）84重量部に、平均粒径1.5 $\mu m$ の重質炭酸カルシウム16重量部（ポリプロピレンとの合計重量基準）を混合した組成物を、270 に設定した押出機にて混練した後、シート状に押し出してから、冷却ロールにより冷却して、無延伸シートを得た。

このシートを再度150 の温度に加熱した後、縦方向に5倍延伸させた。

(2) MFRが4.0g/10分のポリプロピレン49重量部とマレイン酸含量が0.5%のマレイン酸（改質単量体）変性ポリプロピレン5重量部と、酸化チタン1重量部、平均粒径1.5 $\mu m$ の炭酸カルシウム45重量部とを混合した組成物（A）を、270 に設定した押出機により熔融混練したものをダイよりシート状に押し出し、上記（1）で得られた縦方向5倍延伸シートの両側に共押し出して3層積層物（A/B/A）を得た。

次いで、この3層の積層物を158 に加熱した後、横方向に7.5倍の延伸を行ない、

次いで、両面をコロナ放電処理して、3層の延伸積層物である合成紙（P-1）を得た。

このものの密度は1.01g/cm<sup>3</sup>、ベック平滑度は220秒で、各層の肉厚は（A/B/A=50 $\mu m$ /100 $\mu m$ /50 $\mu m$ ）であった。また、クラーク剛度（S値）は縦方向190、横方向260であった。

【0058】

例2 合成紙（P-2）

(1) メルトフローレート（MFR）1g/10分のポリプロピレン（融点164）84重量部に、平均粒径1.5 $\mu m$ の重質炭酸カルシウム16重量部（ポリプロピレンとの合計重量基準）を混合した組成物（B）を、270 に設定した押出機にて混練した後、シート状に押し出してから、冷却ロールにより冷却して、無延伸シートを得た。

このシートを再度140 の温度に加熱した後、縦方向に5倍延伸させた。

(2) MFR4.0g/10分のポリプロピレン49重量部と高密度ポリエチレン5重量部と、酸化チタン1重量部、平均粒径1.5 $\mu m$ の炭酸カルシウム45重量部とを混合し

10

20

30

40

50

た組成物(A)を、270 に設定した押出機により熔融混練したものをダイよりシート状に押し出し、上記(1)で得られた縦方向5倍延伸シートの両側に共押し出して3層積層物(A/B/A)を得た。

次いで、この3層の積層物を155 に加熱した後、横方向に7.5倍の延伸を行なった後、コロナ放電処理して、3層の延伸積層物である合成紙(P-2)を得た。

このものの密度は0.76 g/cm<sup>3</sup>、ベック平滑度は450秒で、各層の肉厚は(A/B/A = 50 μm / 100 μm / 50 μm)であった。また、クラーク剛度(S値)は縦方向128、横方向260であった。

【0059】

#### 塗工剤の調製

##### 製造例1

攪拌機、還流冷却管、滴下ロート及び温度計を取り付けたガラスフラスコに水添スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体(以下、単に「SEBS」と略記する。)100重量部(クレイトンG-1652、シェル化学(株)製)、キシレン300重量部を仕込み、系内を窒素置換し125 に昇温した後、無水マレイン酸10重量部とジクミルパーオキシド1gをキシレン200重量部に溶解した溶液を10時間かけて滴下した。

反応終了後、系を室温付近まで冷却し、アセトンを加えてマレイン化SEBSを再沈殿し、続いて、濾別及び乾燥すると白色粉状のグラフト樹脂が得られた。このグラフト変性樹脂の赤外線吸収スペクトル測定及び中和滴定の結果からして、無水マレイン酸の含有量は4.2重量%であった。

次いで、このグラフト樹脂20重量部をトルエン60重量部、キシレン10重量部及びメチルエチルケトン10重量部の混合溶媒に溶解してグラフト共重合体の20%溶液を得た。

この無水マレイン酸グラフト共重合体の20%溶液100重量部とエタノール2重量部を反応器に仕込み、約80 の温度で12時間加熱反応させることにより、ハーフエステル化反応を行なった。

反応終了後、反応液に大量のアセトンを加えて、析出した固体を濾過、乾燥することにより無水マレイン酸の約85%がハーフエステル化された変性グラフト共重合体(A-1)を得た。なお、ハーフエステル化率は(A-1)の赤外線吸収スペクトル測定により測定した。

次に、変性グラフト共重合体(A-1)20重量部をトルエン60重量部、キシレン10重量部、メチルエチルケトン10重量部の混合溶媒中に加熱溶解することにより、固形分20重量%の塗工用樹脂溶液(A-1-I)を得た。

【0060】

##### 製造例2

水添スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体を水添スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体(以下、単に「SEPS」と略記する。)(「セプトン2002」、クラレ(株)製)100重量部に代え、また、無水マレイン酸の量を5重量部に変更した以外は製造例1と同じ方法で合成して、無水マレイン酸が2.4%グラフトしたグラフト共重合体の40%溶液が得られた。

このグラフト共重合体100重量部にN-メチルシクロヘキシルアミン3重量部を加え十分に混合の後、室温下に3日間放置して、無水マレイン酸のグラフト率が2.4%で、無水マレイン酸の約95%がハーフアミド化された変性グラフト共重合体(A-2)が40%の塗工用樹脂溶液(A-2-I)を得た。

【0061】

##### 製造例3

製造例1で用いたSEBSを水添スチレン・ブタジエンブロック共重合体(以下、単に「SEB」と略記する。)を主成分とする樹脂(シェル化学(株)製「クレイトンG1726」)に、無水マレイン酸の量を20重量部に変えて製造例1と同様にグラフト反応を行なった。

10

20

30

40

50

反応液の少量を取り出しグラフト共重合体を精製し分析したところ、無水マレイン酸のグラフト率は5.8%であった。

次いで、この反応液中に、n-ブタノール30重量部を加えて、更に100~105の温度で2時間反応させた。その後、製造例1と同様の後処理を行なって、グラフトしていない無水マレイン酸及びマレイン酸モノブチルエステルが除去された。無水マレイン酸のグラフト率が5.8%で、その内の約40%がハーフエステル化された変性グラフト共重合体(A-3)が30%の塗工用樹脂溶液(A-3-I)を得た。

【0062】

〔III〕 塗布剤の調製

(i) 第四級アンモニウム塩型共重合体の製造

10

(i-1)の製造

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管、及び攪拌装置を取り付けた4つ口フラスコに、ジメチルアミノエチルメタクリレート：35重量部、エチルメタクリレート：20重量部、シクロヘキシルメタクリレート20重量部、ステアリルメタクリレート：25重量部、エチルアルコール150重量部と、アゾビスイソブチロニトリル1重量部を添加し、窒素気流下に80の温度で6時間重合反応を行なった。

次いで、3クロロ2ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドの60%水溶液：70重量部を加え、更に80の温度で15時間反応させた後、水を滴下しながらエチルアルコールを留去し、最終固形分として20%の第四級アンモニウム塩型共重合体(i-1)を得た。

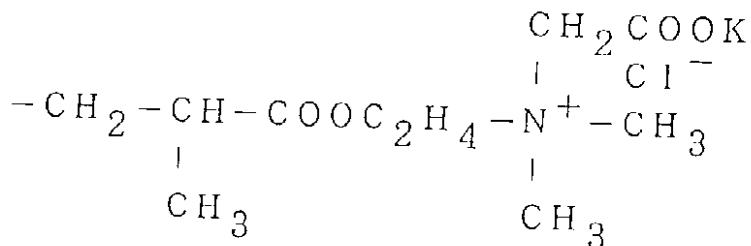
20

(i-2)の製造

三菱化学(株)製の下記の基を有する水溶性アクリル系帯電防止剤“サフトマーST 1100B”(商品名)を用いた。

【0063】

【化11】



30

【0064】

(ii) ポリエチレンイミン系重合体

ポリエチレンイミン系重合体として、BASF社製“ポリミンSN”(ポリアミドアミンのポリエチレンイミン付加体)を使用した。

(iii) ポリアミンポリアミド・エピクロルヒドリン付加物

ポリアミンポリアミド・エピクロルヒドリン付加物として、日本PMC(株)製「WS-570」(商品名)を使用した。

40

(iv) アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩

アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩として、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を使用した。

上記方法により製造した配合成分を、塗布液100重量部中に配合し、各成分の有効成分量が下記の配合組成になるように水で希釈し、充分攪拌して塗布液を調製した。

【0065】

【表1】

表 1

配 合 成 分	塗布液 ( I )	塗布液 ( I I )
i - 1	0. 5	-
i - 2	-	1. 0
i i (ポリミンSN)	0. 4	0. 25
i i i (WS-570)	0. 5	0. 3
i v (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	0. 1	0. 15

## 【 0 0 6 6 】

## 実施例 1

合成紙 ( P - 1 ) の両表面に上記塗布液 ( I ) を固形分で  $0. 2 \text{ g} / \text{m}^2$  となるようにロールで塗布した後、65 の温度で乾燥して皮膜を形成せしめ、更に、この被膜の表面に塗工剤 ( A - 1 - I ) を乾燥固形量で  $0. 25 \text{ g} / \text{m}^2$  となるようにロールで塗布した後、80 の温度で乾燥して皮膜を形成せしめ、これを巻き取り印刷紙とした (ベック平滑度 230 秒、クラーク剛度は縦方向 190、横方向 260)。

この印刷紙 [ ( A - 1 - I ) / ( I ) / ( P - 1 ) / ( I ) ] を用い、インディゴ社製の電子写真方式のデジタルオフセットカラー印刷機「E - Print 100」(商品名) を用い、かつ、液体トナーとして東洋インキ製造 (株) 製の「Electro ink、イエロー ( Y )、マゼンダ ( M )、シアン ( C )、ブラック ( B )」を用い、風景写真をイメージで読み取り文字をパソコンで入植したファイルをメモリーにインプットしたもののフルカラー印刷を行なった ( 1 , 000 枚 / 時間 )。

得られた印刷の転写性、トナーの密着性、給排紙性の結果を表 2 に示す。

## 【 0 0 6 7 】

## [ 評価方法 ]

転写性

： 四色を用いた印刷が印刷紙全面になされ、印刷の光沢も高く、高精細な画像となっている。

： 四色を用いた印刷が印刷紙全面になされているが、印刷の光沢が低く、かつ、線の太い部分と細い部分があるが、実用上は問題がない。

： 四色の印刷がなされているが、ところどころ白抜きの部分があり、実用上問題がある。

× : 最初の黄色のトナーしか転写されず、実用上問題がある。

密着性

： 印刷面を指で擦っても印刷が剥げ落ちない。

× : 印刷面を指で擦ると、トナー面が引き伸ばされ、印刷がぼける。

耐水密着性

トナー印刷面に水滴を落とし、この水滴面を指で擦った時、

： 印刷が剥げ落ちない。

× : トナー面が引き伸ばされ、印刷がぼける。

給排紙性

： 1時間の連続印刷で、印刷紙の給排紙がスムーズに行なわれた。

×： 1時間の連続印刷で、印刷紙の給紙或いは印刷後の排紙が十分でなく、運転が中断された（1時間に3～12回の中断）。

【0068】

比較例1～2

印刷紙として、市販のピグメント塗工パルプ紙（上質紙：坪量 $230\text{ g/m}^2$ ：比較例1）又は塗工層を設けなかったパルプ紙（普通紙：坪量 $210\text{ g/m}^2$ ：比較例2）を用いる以外は実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。

【0069】

比較例3

合成紙（P-1）の両表面に塗布液（II）を固形分で $0.2\text{ g/m}^2$ となるようにロールで塗布した後、65の温度で乾燥して皮膜を形成せしめ、これを巻き取り印刷紙とした（ベック平滑度230秒、クラーク剛度は縦方向190、横方向260）。

この印刷紙〔（II）/（P-1）/（II）〕を用い、インディゴ社製の電子写真方式のデジタルオフセットカラー印刷機「E-Print 100」（商品名）を用い、かつ、液体トナーとして東洋インキ製造（株）製の「Electro ink、イエロー（Y）、マゼンダ（M）、シアン（C）、ブラック（B）」を用い、風景写真をイメージで読み取り文字をパソコンで入植したファイルをメモリーにインプットしたもののフルカラー印刷を行なった（1,000枚/時間）。

得られた印刷の転写性、トナーの密着性、給排紙性の結果を表2に示す。

【0070】

実施例2

実施例1において、塗工剤（A-1-I）を塗布量を乾燥固形量で $0.045\text{ g/m}^2$ となるように変更した以外は実施例1と同様の方法で印刷紙を得た。

これを評価した。その結果を表2に示す。

【0071】

実施例3～9、比較例4

実施例1において、合成紙としてP-1又はP-2を用い、この両面又は片面に、塗工剤IかIIを乾燥固形量で $0.2\text{ g/m}^2$ となるように塗布し、更に、表2に示す塗工層を設け、電子写真用印刷紙を得て、これを評価した。その結果を表2に示す。

なお、塗工剤、塗布剤を塗布しても表面のベック平滑度、印刷紙のクラーク剛度はほとんど変化がなかった。

【0072】

【表2】

10

20

30

表 2

	印刷紙の構造		印刷紙評価			
	← 表層側 (印刷)	裏面側 →	転写性	密着性	耐水密着性	給紙性
実施例 1	(A-1-I) / (I) / (P-1) / (I)		◎	○	○	○
比較例 1	ビグメント塗工紙 (上質紙) 普通紙 (I I) / (P-1) / (I I)		○△×	○××	×××	××○
比較例 2			◎◎◎◎◎◎◎◎	○○○○○○○○○○	○○○○○○○○○○	○○○○○○○○○○
比較例 3			◎◎◎◎◎◎◎◎	○○○○○○○○○○	○○○○○○○○○○	○○○○○○○○○○
実施例 2	(A-1-I) / (I) / (P-1) / (I)	(I) / (I)	◎	○	○	○
実施例 3	(A-1-I) / (I) / (P-1) / (I)	(I) / (I)	◎	○	○	○
実施例 4	(A-1-I) / (I) / (P-1) / (I)	(I) / (I)	◎	○	○	○
実施例 5	(A-1-I) / (I) / (P-1) / (I)	(I) / (I)	◎	○	○	○
実施例 6	(A-1-I) / (I) / (P-1) / (I)	(I) / (I)	◎	○	○	○
実施例 7	(A-1-I) / (I) / (P-1) / (I)	(I) / (I)	◎	○	○	○
実施例 8	(A-1-I) / (I) / (P-1) / (I)	(I) / (I)	◎	○	○	○
実施例 9	(A-1-I) / (I) / (P-1) / (I)	(I) / (I)	◎	○	○	○
比較例 4	合 成 紙 (P-1)		×	×	×	×

10

20

30

40

【0073】

【発明の効果】

本発明の電子写真用印刷紙は、液体トナーを用いる電子写真方式を利用した印刷機にて印刷を行なった場合でも、トナーの転写性や密着性に優れ、給排紙のトラブルも無く、トナー粒子の大きさを微細にすることができるので画像が繊細で、高い光沢の印刷を行なうことができる。

【図面の簡単な説明】

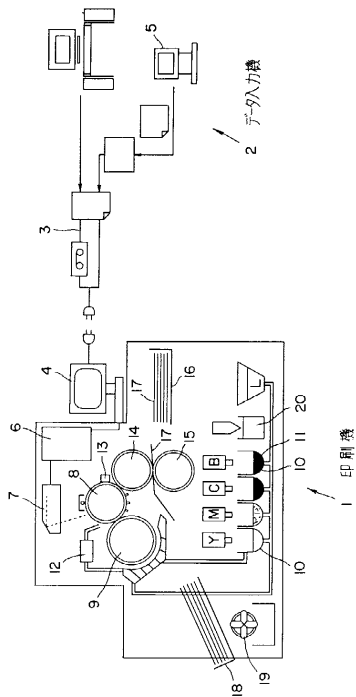
【図1】図1は、液体トナーを用いる電子写真方式の印刷機を用いてフルカラー印刷を行なうためのデータ入力機と電子写真用印刷機の概略図である。

【符号の説明】

50

- 1 電子写真用印刷機
- 2 データ入力機
- 3 オンライン
- 4 コントローラー
- 5 ディスク、テープ
- 6 イメージメモリー
- 7 レーザースキャナー
- 8 感光体ドラム
- 9 現像ロール
- 10 液体トナータンク
- 11 液体トナー
- 12 インジェクター
- 13 ワイパーブレード
- 14 ブラケット胴
- 15 圧胴
- 16 収容トレイ
- 17 印刷紙
- 18 収納トレイ
- 19 クーラー
- 20 液体トナータンク

【図1】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 木谷安生  
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社 四日市総合研究所内
- (72)発明者 葉山和秀  
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社 四日市総合研究所内

審査官 浅野 美奈

- (56)参考文献 特開昭55-135852(JP,A)  
特開平04-089830(JP,A)  
特開昭61-192743(JP,A)  
特開平05-075016(JP,A)  
特開昭58-187442(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G 7/00  
G03G 15/10