(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 1 月 31 日(31.01.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/015387 A1

(51) 国際特許分類:
B41M 5/00 (2006.01) *B41M 5/52* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01) *C09D 11/00* (2006.01)
B41M 5/50 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/069049

(22) 国際出願日: 2012 年 7 月 26 日(26.07.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-163584 2011 年 7 月 26 日(26.07.2011) JP
特願 2011-163585 2011 年 7 月 26 日(26.07.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋インキＳＣホールディングス株式会社 **(TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.)** [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目３番１３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 曽根田　裕士 **(SONETA, Yuji)** [JP/JP]; 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目３番１３号　東洋インキ株式会社内 Tokyo (JP). 山田　真輔 **(YAMADA, Shinsuke)** [JP/JP]; 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目３番１３号　東洋インキ株式会社内 Tokyo (JP). 浅井　太郎 **(ASAI, Taro)** [JP/JP]; 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目３番１３号　東洋インキ株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤　睦子 **(SATO, Mutsuko)** [JP/JP]; 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目３番１３号　東洋インキ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 三好　秀和, 外 **(MIYOSHI, Hidekazu** et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目２番８号　虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2013/015387 A1

(54) Title: COATING AGENT FOR FORMING INKJET INK-RECEIVING LAYER, RECORDING MEDIUM USING SAME, AND PRINTED MATTER

(54) 発明の名称 : インクジェットインキ受容層形成用コート剤、それを用いた記録媒体及び印刷物

(57) Abstract: For the purpose of obtaining printed matter that has excellent water resistance and is suppressed in white spots, white streaks and intercolor blurring in images, the present invention provides a coating agent for forming an inkjet ink-receiving layer, said coating agent being characterized by containing a water-soluble solvent and a crosslinked vinyl emulsion that is obtained by emulsion polymerizing a monomer mixture which contains (A) a monomer having two or more ethylenically unsaturated groups, (B) a monomer having a carboxyl group and one ethylenically unsaturated group and (C) a monomer having a hydrophobic group with 1-12 carbon atoms and one ethylenically unsaturated group.

(57) 要約: 画像の白抜け・白スジ、色間滲みが抑制され、かつ、耐水性に優れた印刷物を目的とし２つ以上のエチレン性不飽和基を有する単量体（Ａ）、カルボキシル基と１つのエチレン性不飽和基とを有する単量体（Ｂ）および炭素数１～１２の疎水基と１つのエチレン性不飽和基とを有する単量体（Ｃ）を含む単量体混合物を乳化重合してなる既架橋ビニル系エマルジョンと、水溶性溶剤とを含むことを特徴とする、インクジェットインキ受容層形成用コート剤を提供する。

明　細　書

発明の名称 ：

インクジェットインキ受容層形成用コート剤、それを用いた記録媒体及び印刷物

技術分野

[0001] 本発明は、インクジェットインキ受容層形成用コート剤、それを用いた記録媒体及び印刷物に関する。

背景技術

[0002] インクジェット印刷は騒音の発生が少なく、高速印字、多色印刷が可能であり、近年、急速に普及している。インクジェットインキを受容する記録媒体としては、従来、紙やプラスチックフィルムなどの基材表面にインキ受容層を設けたもの等が使用されている。また、近年の環境保護の意識の高まりから、インクジェットインキとしては、有機溶剤を含まない、あるいは含むとしても少量である、いわゆる水系インキが好ましく用いられるようになってきた。

[0003] インキ受容層には、インキの吸収、乾燥が速やかであるだけでなく、インキの定着性、発色性、鮮明性、画像階調性が優れていることが要求される。更に、記録媒体にインクジェット印刷を行った印刷物に対しては、画像の耐久性、特に、水系インキを用いる場合には耐水性に優れることが要求される。

[0004] インクジェット印刷方式は、非常に微細なノズルからインク液滴を吐出し、記録媒体上にインキのドットを付着させて文字や画像を得る記録方式である。従来から、インキ液滴の不吐出、インキドットの位置及び体積のずれ等により、記録媒体上にドット抜け（インキのドットが存在すべき箇所に、インキのドットが存在しない状態）が発生する問題があった。ドット抜けは、印刷領域をドットで埋め尽くすベタ印刷において特に問題となり、印刷画像に白抜け・白スジを生じさせ、高精細な画像を得ることができなかった。

[0005] 上記白抜け・白スジの防止手段としては、単位面積当たりのドット数を増加させる方法がある。しかし、この方法は、記録媒体に過剰な量のインキを付与することになるため、インキの乾燥性の悪化や滲みを招くおそれがあり、又、ランニングコストの点でも好ましくない。

[0006] 少ないインキ量で、白抜け・白スジの少ない印刷画像を提供し得る印刷技術は未だ提供されていない。

[0007] 画像の耐水性に優れ、かつ、できるだけ少ないインキ量で、白抜け・白スジが少ない印刷画像を提供するには、基材表面に、インキドットが他色のインキドットと接して滲まない程度に適度に拡がり、定着したインキドットが水によって剥がれることがないようなインキ受容層を形成しなければならない。

[0008] 即ち、インキのヌレが良く、適度に広がる親水部と、過度にインキが広がらず、乾燥後に耐水性を発現する疎水部とが、バランス良く、均一に配置された受容層を、基材表面に形成することが必要である。親水性成分と疎水性成分とを単に混合するだけでは、多色のインキドットにより形成される高精彩な画像が得られるインキ受容層を提供することはできない。

[0009] 又、インクジェットインキは、印刷物としての耐久性が要求される場合は、着色剤として顔料を配合したものが使用される。顔料インキは、顔料が溶媒に不溶であるため、インキ中での顔料分散を保つために顔料分散樹脂を用いて溶媒中での分散安定化を図っている。

[0010] 顔料分散樹脂は、一般に、アニオン性のものが多く使用されている。しかしながら、アニオン性の顔料分散樹脂を含むインクジェットインキを使用して、カチオン性の化合物からなる受容層に画像を形成した場合、受容層表面で顔料が凝集する。そのため、インキのドットが十分に拡がらず、白抜け・白スジが少ない印刷画像を提供することが困難であった。

[0011] 一方、特許文献１～４では、製紙の工程の中で、紙の表面サイジングを行うことを開示している。この表面サイジング剤として、スチレン－マレイン酸共重合物、カルボキシル基含有アクリル樹脂等のアニオン性化合物が提案

されている。これらはインキのヌレ性と吸収、乾燥性に優位に働くカルボキシル基を有しているため、インキのドットを拡げる効果がある。しかし、これらは耐水性に劣るという欠点があった。

[0012] また、特許文献５～６では、基材上に、特定のガラス転移温度と粒子径を有するアクリル樹脂エマルジョンを含む表面コート層を形成したインクジェット記録媒体や、特定の最低造膜温度と粒子径を有する水分散性樹脂粒子を含むコート層を形成した記録媒体が提案されている。しかし、これらはインキのヌレ性と吸収、乾燥性に優位に働くカルボキシル基を必須成分として含んでおらず、白抜け・白スジ、色間滲みが少ない印刷画像を提供することができないという欠点があった。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開２００９－１６１８８５号公報

特許文献2：特許第３８５４１６５号公報

特許文献3：特開２００１－２３２９３２号公報

特許文献4：特開２００３－２２７０９８号公報

特許文献5：特許第３７２１６５１号公報

特許文献6：特許第３９５０６８８号公報

発明の概要

[0014] 本発明の実施態様は、画像の白抜け・白スジが抑制され、優れた画像形成性を有するとともに、非常に優れた耐水性を有するインクジェットインキ受容層形成用コート剤を提供することを課題とする。

[0015] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、以下に示すインクジェットインキ受容層形成用コート剤により上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の実施態様は、２つ以上のエチレン性不飽和基を有する単量体（Ａ）、カルボキシル基と１つのエチレン性不飽和基とを有する単量体（Ｂ）および炭素数１～１２の疎水基と１つのエチレン性不飽和基とを有する単量体（Ｃ）を含む単量体混合物

を乳化重合してなる、既架橋ビニル系エマルジョンを含み、且つ水溶性溶剤（Ｇ）を含むことを特徴とする、インクジェットインキ受容層形成用コート剤に関する。

[0016] 乳化重合に供する単量体の合計１００重量％中、単量体（Ａ）の割合が０．１～５重量％であることが好ましい。乳化重合に供する単量体の合計１００重量％中、単量体（Ｂ）の割合が２０～８０重量％であることが好ましい。前記水溶性溶剤（Ｇ）として、溶解度パラメータ（ＳＰ値）が８．０～１６．０（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$であることが好ましい。

[0017] 前記水溶性溶剤（Ｇ）として、アルコール系溶剤ないし一般式（１）で表される溶剤ないし含窒素系または含硫黄系またはラクトン系溶剤のいずれか1つ以上を含むことが好ましい。

[0018] $R_1(OR_2)_zOR_3$・・・（１）

（式中、R_1、R_3はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数１以上のアルキル基、zは１以上の整数、R_2はエチレン基又はプロピレン基を表す。）

[0019] さらに、本発明の実施態様は、基材の少なくとも一方の面に、上記インクジェットインキ受容層形成用コート剤から形成されるインクジェットインキ受容層が設けられてなる画像形成用記録媒体に関する。

[0020] さらに、本発明の実施態様は、上記発明の画像形成用記録媒体上に、インクジェットインキにより画像が形成されてなる印刷物に関する。

[0021] 上記のインクジェットインキ受容層形成用コート剤を基材に塗布することにより、耐水性に優れるとともに、画像の白抜け・白スジが抑制され、優れた画像形成性を有する印刷記録媒体を提供することができる。

[0022] また、本発明の実施態様は、インクジェットインキ受容層上に水系インクジェットインキによって形成された画像の白抜け・白スジ、色間の滲みが抑制され、かつ、耐水性に優れた印刷物を提供することを課題とする。

[0023] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、以下に示すインクジェットインキ受容層上に水系インクジェットインキによって画像を形成することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成する

に至った。

[0024] 本発明の実施態様は、２つ以上のエチレン性不飽和基を有する単量体（Ａ）、カルボキシル基と１つのエチレン性不飽和基とを有する単量体（Ｂ）および炭素数１～１２の疎水基と１つのエチレン性不飽和基とを有する単量体（Ｃ）を少なくとも含む単量体混合物を乳化重合してなる既架橋ビニル系エマルジョンを含むインクジェットインキ受容層形成用コート剤を、基材の少なくとも一方の面に用いてインクジェットインキ受容層を形成する第１の工程及び前記インクジェットインキ受容層上に水系インクジェットインキによって画像を形成する第２の工程を含むことを特徴とする印刷物に関する。

[0025] 前記乳化重合に供する単量体の合計１００重量％中、前記単量体（Ａ）の割合が０．１～５重量％であり、前記単量体（Ｂ）の割合が２０～８０重量％であることが好ましい。前記既架橋ビニル系エマルジョンの樹脂粒子の酸価が、１００～５００ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましい。前記既架橋ビニル系エマルジョンの樹脂粒子のガラス転移温度が０～１００℃であることが好ましい。前記水系インクジェットインキは顔料、水溶性溶剤（Ｈ）、水及び顔料分散樹脂を含むことが好ましい。前記顔料分散樹脂は、炭素数が１０～２４のアルキル基の（メタ）アクリレートエステルを有する単量体（Ｄ）、スチレン、α－メチルスチレンもしくはベンジル（メタ）アクリレートを有する単量体（Ｅ）及び（メタ）アクリル酸を有する単量体（Ｆ）を共重合組成に含むコポリマー（共重合体）であることが好ましい。前記顔料分散樹脂の酸価が５０～４００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが好ましい。前記水溶性溶剤（Ｈ）が、グリコールエーテル類、ジオール類から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

[0026] 本発明の実施態様によれば、インクジェットインキ受容層上に水系インクジェットインキによって画像を形成することにより、画像の白抜け・白スジ、色間滲みが抑制され、かつ、耐水性に優れた印刷物を提供することができる。

[0027] 本発明の開示は、２０１１年７月２６日に出願された特願２０１１－１６

３５８４及び特願２０１１－１６３５８５の主題に関し、これらの明細書の開示は全体的に参照のため本明細書に組み込むものとする。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明の実施態様を更に詳しく説明する。しかし、本発明の技術的思想を逸脱しない限り、以下の説明あるいは実施の形態に限定されるものではない。

[0029] ＜既架橋ビニル系エマルジョン＞

既架橋ビニル系エマルジョンは、２つ以上のエチレン性不飽和基を有する単量体（Ａ）、カルボキシル基と１つのエチレン性不飽和基とを有する単量体（Ｂ）および炭素数１～１２の疎水基と１つのエチレン性不飽和基とを有する単量体（Ｃ）を含む単量体混合物を、乳化重合して作られる。

[0030] 単量体（Ａ）は、主にα，β-不飽和二重結合を有する、いわゆるビニル系化合物と称され、（メタ）アクリロイル基を有する（メタ）アクリル酸エステル系単量体や（メタ）アリル基、あるいはその他のビニル基を有する単量体を含むものである。

[0031] 本明細書において、「（メタ）アクリル酸」、「（メタ）アクリレート」、「（メタ）アリル」、及び「（メタ）アクリロイル」と表記した場合には、それぞれ、「アクリル酸及び／又はメタクリル酸」、「アクリレート及び／又はメタクリレート」、「アリル及び／又はメタリル」、及び「アクリロイル及び／又はメタクリロイル」を示すものとする。

[0032] 単量体（Ａ）は、乳化重合法により得られる、ビニル系エマルジョンの樹脂粒子内部に架橋構造を導入するものである。

[0033] 単量体（Ａ）としては、以下の例には限定されないが、例えば、エチレンオキサイド変性リン酸ジ(メタ)アクリレート、若しくはエチレンオキサイド変性リン酸トリ(メタ)アクリレートなどのエチレンオキサイド変性リン酸ポリ（メタ）アクリレート類；

エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポ

リエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート，ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコーループロピレングリコール）ジ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコールーテトラメチレングリコール）ジ（メタ）アクリレート、ポリ（プロピレングリコールーテトラメチレングリコール）ジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，３ーブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、１，６ーヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、１，９ーノナンジオールジ（メタ）アクリレート、若しくは２ーエチル，２ーブチループロパンジオールジ（メタ）アクリレート等などの（ポリ）アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート類；

トリメチロールプロパン（トリ）（メタ)アクリレート、若しくはグリセロール（トリ）（メタ）アクリレートなどのトリオールのポリ(メタ)アクリレート類；

ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ポリエステルポリオールポリ（メタ）アクリレート、ポリウレタンポリオールポリ（メタ）アクリレート、若しくはポリカーボネートポリオールポリ（メタ）アクリレート等のポリオールポリ（メタ）アクリレート類；

ジ（メタ）アクリル酸亜鉛などのポリ（メタ）アクリル酸金属塩類；

ブタジエン、イソプレン、若しくはクロロプレンなどのジエン類；

ジビニルベンゼンなどのジビニル化合物類；

ジアリルフタレートなどのジアリル化合物類、及び

アリル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸ビニル、クロトン酸ビニルなどの二つの異なる種類のエチレン性不飽和基を有する単量体類などが挙げられる。耐水性とエマルジ

ョンの樹脂粒子の安定性の観点から、ジビニルベンゼン、またはジアリルフタレートが好ましい。これらの単量体は１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0034] 単量体（Ａ）の含有量は、耐水性、およびエマルジョンの樹脂粒子の安定性の観点から、乳化重合に供する単量体の合計１００重量％中、０．１～５重量％が好ましく、０．１～４重量％がより好ましい。

[0035] 単量体（Ｂ）は、インキ受容層とインキとの濡れ性を増大させ、かつ、インキを速やかに吸収、基材表面を乾燥させる目的で用いられる。インクジェットインキにより高精細な画像を形成させるためには、インクジェットインキとインキ受容層表面との親和性を制御して、好ましいドット径、色濃度のインキドットを形成することが重要である。インキ液滴がインキ受容層表面に接触した瞬間に、適切に濡れ拡がり、速やかに吸収、乾燥することにより、好ましいドット径、色濃度のインキドットを形成することができる。

[0036] 単量体（Ｂ）を用いることにより、上記のような効果が著しく向上する。この機構は定かではないが、インクジェットインキに含まれる顔料分散樹脂や添加剤が有する官能基と、インキ受容層に含まれるエマルジョンの樹脂粒子が有するカルボキシル基の電気的な親和性と、インクジェットインキに含まれる親水性溶剤との組み合わせにより、好ましいドット径、色濃度のインキドットを形成することができる。

[0037] 単量体（Ｂ）の具体例としては、以下の例には限定されないが、例えば、アクリル酸、アクリル酸ダイマー、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルフタレート、２－（メタ）アクリロイルオキシプロピルフタレート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタレート、２－（メタ）アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフタレート、エチレンオキサイド変性コハク酸(メタ)アクリレート、β－カルボキシエチル（メタ）アクリレート、若しくはω－カルボキシポリカプロラクトン（メタ）アクリレート等のエチレン性不飽和カルボン酸類、

及びその無水物類や塩類が挙げられる。中でも、共重合性の観点からアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、若しくはマレイン酸が好ましい。これらの単量体は１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0038] 単量体（Ｂ）の含有量は、インキ受容層上のインキドットの拡がりおよび耐水性の観点から、乳化重合に供する単量体の合計１００重量％中、２０～８０重量％が好ましく、２５～８０重量％がより好ましい。２０重量％以上だと、インキの濡れ性と、インキの吸収・乾燥性が優れ、インキのドットがインキ受容層上で十分に広がり、白ぬけ・白スジが発生することがない。多色印刷の場合には、異なる色のインキ液滴どうしが接触して、色間の滲みが発生する問題がない。また、８０重量％以下だと、耐水性が十分である。

[0039] 単量体（C）は、炭素数１～１２の疎水基と１つのエチレン性不飽和基とを有し、インキ受容層の耐水性、及びインキの色間滲みの防止性を向上する目的で用いられる。

[0040] ここに、本発明においては、１つのエチレン性不飽和基とカルボキシル基と炭素数１～１２の疎水基とを有する単量体は、単量体（Ｂ）として取扱うものとする。

[0041] なお、ここでいう疎水基とは、極性が低く、水となじみにくい炭素数１～１２の炭化水素基を指す。

[0042] 単量体（Ｃ）の具体例としては、以下の例には限定されないが、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ｎ－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、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、若しくはラウリル（メタ）アクリレート等の鎖状アルキル（メタ）アクリレート；

シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、若しくはジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、等の環状アルキル(メタ

)アクリレート単量体類；

ベンジル（メタ）アクリレート等の芳香族系（メタ）アクリレート；及び、スチレン、α－メチルスチレン、２－メチルスチレン、３－メチルスチレン、４－メチルスチレン、２－メトキシスチレン、３－メトキシスチレン、４－メトキシスチレン、４－ｔ－ブトキシスチレン、４－ｔ－ブトキシ－α－メチルスチレン、４－（２－エチル－２－プロポキシ）スチレン、４－（２－エチル－２－プロポキシ）－α－メチルスチレン、４－（１－エトキシエトキシ）スチレン、４－（１－エトキシエトキシ）－α－メチルスチレン、１－ブチルスチレン、１－クロロ－４－イソプロペニルベンゼンなどの芳香族ビニル系単量体類が挙げられる。中でも、耐水性の観点から、芳香族系の単量体が好ましく、より好ましくは、α－メチルスチレン、スチレンである。エチルアクリレート、ブチルアクリレートも耐水性の観点から好ましい。これらの単量体は１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。疎水性基を有するエチレン性不飽和単量体の場合は、インキ受容層上におけるインキのヌレ性、及び共重合性を考慮すると、炭素数１２以下が好ましい。

[0043] 前記単量体（Ｃ）の含有量は、画像形成性と耐水性のバランスの観点から、乳化重合に供する単量体の合計１００重量％中、１９．９～７９．９重量％が好ましく、２５～７９．９重量％がより好ましい。

[0044] さらに、共重合性、他の成分との相溶性、造膜性、塗膜物性を調節するために、必要に応じて単量体（Ａ）～（Ｃ）以外の単量体を共重合することができる。

[0045] そのような単量体としては、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、２－アクリロイロキシエチル－２－ヒドロキシエチル（メタ）フタレート；

ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコー

ルモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート；

ポリテトラメチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコーループロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコールーテトラメチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリ（プロピレングリコールーテトラメチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、又はグリセロール（メタ）アクリレート等の水酸基を有する（メタ）アクリレート類；

２－メトキシエチル（メタ）アクリレート、２－エトキシエチル（メタ）アクリレート、３－メトキシブチル（メタ）アクリレート、２－メトキシプロピル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ－２－エチルヘキシルエーテル（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノラウリルエーテル（メタ）アクリレート、若しくはポリエチレングリコールモノステアリルエーテル（メタ）アクリレート等のエーテル構造を有する（メタ）アクリレート類；

グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート、３，２－グリシドキシエチル（メタ）アクリレート、３，４－エポキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、３，４-エポキシブチル（メタ）アクリレート、若しくは４，５－エポキシペンチル（メタ）アクリレート等のエポキシ基を有する（メタ）アクリレート類；

ビニルトリス（β－メトキシエトキシ）シラン、ビニルエトキシシラン、

若しくはビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン類；

γ－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、若しくはγ－（メタ）アクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン等の（メタ）アクリロイルオキシシラン類；

トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチル（メタ）アクリレート、若しくはテトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート等のフルオロアルキル（メタ）アクリレート類；

（メタ）アクリロイルオキシ変性ポリジメチルシロキサン（シリコーンマクロマー）類；及びアクリロニトリル等が挙げられるが、これらの単量体に限定されない。これらの単量体は１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0046] 単量体（Ａ）～（Ｃ）以外の単量体は、本願発明の目的を損なわない範囲で用いることができ、特に限定されないが、単量体の合計１００重量％中に、６０重量％以下が好ましく、０．１～６０重量％がより好ましい。

[0047] 乳化重合に供する単量体が、カチオン性官能基を有するエチレン性不飽和単量体を含まないことが好ましい。カチオン性官能基を有するエチレン性不飽和単量体を共重合すると、インキの顔料分散樹脂や、添加剤等に含まれる官能基と、相互作用を生じ、インキ受容層表面でインキが凝集したり、インキのドットの広がりを阻害したりする場合がある。また、単量体（Ｂ）のカルボキシル基と酸塩基結合を生じ、エマルジョンの重合時にブツを生じたり、極端な増粘がみられたりする場合がある。

[0048] 前記カチオン性官能基を有するエチレン性不飽和単量体の具体例としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、Ｎ－メチロール(メタ)アクリルアミド、若しくはＮ－ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド類が挙げられる。

[0049] 既架橋ビニル系エマルジョンは、従来既知の乳化重合法により合成される

。乳化重合法では、ポリマーの重合反応が水中、又は親水性の有機溶剤を含む水中で進行するため、疎水性と親水性のモノマーを共重合する場合には、エマルジョンの樹脂粒子の中心部は疎水性が高く、粒子の表面部は親水性が高い構造になる。即ち、エマルジョンの樹脂粒子の中心部は耐水性が高く、さらに、単量体（Ａ）を共重合することにより架橋構造が導入され、より耐水性を高めることができる。

[0050] 既架橋ビニル系エマルジョンは、エマルジョンの樹脂粒子内部に架橋構造が導入された疎水部を有し、エマルジョンの樹脂粒子表面部に親水基であるカルボキシル基を有する。そのため、塗膜になった時に、エマルジョンの樹脂粒子内部が架橋され、かつ疎水性が高くなる。したがって、印刷した際には、インキに含まれる水や水溶性溶剤（Ｈ）に対して、膨潤しにくい構造となり、また、樹脂粒子表面は、複数のカルボキシル基が存在し、樹脂粒子間で会合した構造をとるため、インキとの相互作用が大きく、インキの濡れ性に優位に働くが、耐水性は低下しない。このように、アニオン性の親水部と、疎水部との構造を形成することができるため、耐水性を損なうことなく、インキのドットを適度に広げ、滲みの無い高精彩な画像を提供できる。土台となるエマルジョン粒子内部の耐水性が優れていることから、親水基を有していても、画像の耐水性を損なうことがない。

[0051] エマルジョンの乳化重合の際に界面活性剤を用いることができる。界面活性剤としては、アニオン系、及びノニオン系が挙げられ、エチレン性不飽和基を有する反応性界面活性剤やエチレン性不飽和基を有しない非反応性界面活性剤等、従来公知のものを任意に使用することができる。

[0052] エチレン性不飽和基を有するアニオン系反応性界面活性剤としては、例えば、アルキルエーテル類（市販品としては、例えば、第一工業製薬株式会社製アクアロンＫＨ－０５、ＫＨ－１０、ＫＨ－２０、株式会社ＡＤＥＫＡ製アデカリアソープＳＲ－１０Ｎ、ＳＲ－２０Ｎ、花王株式会社製ラテムルＰＤ－１０４等）；

スルフォコハク酸エステル類（市販品としては、例えば、花王株式会社製

ラテムルＳ－１２０、Ｓ－１２０Ａ、Ｓ－１８０Ｐ、Ｓ－１８０Ａ、三洋化成株式会社製エレミノールＪＳ－２等）；

アルキルフェニルエーテル類若しくはアルキルフェニルエステル類（市販品としては、例えば、第一工業製薬株式会社製アクアロンＨ－２８５５Ａ、Ｈ－３８５５Ｂ、Ｈ－３８５５Ｃ、Ｈ－３８５６、ＨＳ－０５、ＨＳ－１０、ＨＳ－２０、ＨＳ－３０、株式会社ＡＤＥＫＡ製アデカリアソープＳＤＸ－２２２、ＳＤＸ－２２３、ＳＤＸ－２３２、ＳＤＸ－２３３、ＳＤＸ－２５９、ＳＥ－１０Ｎ、ＳＥ－２０Ｎ、等）；

（メタ）アクリレート硫酸エステル類（市販品としては、例えば、日本乳化剤株式会社製アントックスＭＳ－６０、ＭＳ－２Ｎ、三洋化成工業株式会社製エレミノールＲＳ－３０等）；及びリン酸エステル類（市販品としては、例えば、第一工業製薬株式会社製Ｈ－３３３０ＰＬ、株式会社ＡＤＥＫＡ製アデカリアソープＰＰ－７０等）が挙げられる。

[0053] ノニオン系反応性界面活性剤としては、例えば、アルキルエーテル類（市販品としては、例えば、株式会社ＡＤＥＫＡ製アデカリアソープＥＲ－１０、ＥＲ－２０、ＥＲ－３０、ＥＲ－４０、花王株式会社製ラテムルＰＤ－４２０、ＰＤ－４３０、ＰＤ－４５０等）；

アルキルフェニルエーテル類若しくはアルキルフェニルエステル類（市販品としては、例えば、第一工業製薬株式会社製アクアロンＲＮ－１０、ＲＮ－２０、ＲＮ－３０、ＲＮ－５０、株式会社ＡＤＥＫＡ製アデカリアソープＮＥ－１０、ＮＥ－２０、ＮＥ－３０、ＮＥ－４０等）；及び

（メタ）アクリレート硫酸エステル類（市販品としては、例えば、日本乳化剤株式会社製ＲＭＡ－５６４、ＲＭＡ－５６８、ＲＭＡ－１１１４等）が挙げられる。

[0054] 非反応性ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、若しくはポリオキシエチレンステアリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；

ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、若しくはポリオキシエチ

レンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、若しくはソルビタントリオレエート等のソルビタン高級脂肪酸エステル類；

ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等のポリオキシエチレンソルビタン高級脂肪酸エステル類；

ポリオキシエチレンモノラウレート若しくは、ポリオキシエチレンモノステアレート等のポリオキシエチレン高級脂肪酸エステル類；

オレイン酸モノグリセライド、若しくはステアリン酸モノグリセライド等のグリセリン高級脂肪酸エステル類；及びポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン・ブロックコポリマー、若しくはポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル等が挙げられる。

[0055] 又、非反応性アニオン系界面活性剤としては、例えば、オレイン酸ナトリウム等の高級脂肪酸塩類；

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルアリールスルホン酸塩類；

ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸エステル塩類；

ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類；

ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸エステル塩類；

モノオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、若しくはポリオキシエチレンラウリルスルホコハク酸ナトリウム等のアルキルスルホコハク酸エステル塩及びその誘導体類；及びポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル硫酸エステル塩類等が挙げられる。

[0056] これらの界面活性剤は、１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0057] 界面活性剤の使用量は、必ずしも限定されるものではなく、既架橋ビニル系エマルジョンが最終的にインキ受容層形成用コート剤として使用される際

に求められる物性に従って適宜選択できる。例えば、エチレン性不飽和単量体の合計１００重量部に対して、界面活性剤は通常０．１～３０重量部であることが好ましく、０．３～２０重量部であることがより好ましく、０．５～１０重量部の範囲内であることが更に好ましい。界面活性剤が０．１重量部以上だと、重合安定性及び機械安定性が良好である。一方、３０重量部以下だと、得られるインキ受容層の耐水性が優れる。

[0058] 乳化重合に際しては、水溶性保護コロイドを併用することもできる。水溶性保護コロイドとしては、例えば、部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、若しくは変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール類；

ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、若しくはカルボキシメチルセルロース塩等のセルロース誘導体；及びグアガム等の天然多糖類等が挙げられる。これらは、単独でも複数種併用の態様でも利用できる。水溶性保護コロイドの使用量としては、エチレン性不飽和単量体の合計１００重量部当り０．１～５重量部が好ましく、更に好ましくは０．５～２重量部である。

[0059] 既架橋ビニル系エマルジョンを得るに際して重合開始剤を用いることができる。重合開始剤としては、ラジカル重合を開始する能力を有するものであれば特に制限はなく、公知の油溶性重合開始剤や水溶性重合開始剤を使用することができる。

[0060] 油溶性重合開始剤としては特に限定されず、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｔｅｒｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ（２－エチルヘキサノエート）、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－３，５，５－トリメチルヘキサノエート、若しくはジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイド等の有機過酸化物；及び

２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス－２，４－ジメチルバレロニトリル、２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジ

メチルバレロニトリル）、若しくは１，１’－アゾビス－シクロヘキサン－１－カルボニトリル等のアゾビス化合物を挙げることができる。これらは１種類のみを用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。これら重合開始剤は、エチレン性不飽和単量体１００重量部に対して、０．１～１０．０重量部の量を用いるのが好ましい。

[0061] 水溶性重合開始剤を使用することが好ましく、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、若しくは２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオンアミジン）ジハイドロクロライド等、従来既知のものを好適に使用することができる。

[0062] 前記乳化重合を行うに際して、所望により重合開始剤とともに還元剤を併用することができる。これにより、乳化重合速度を促進したり、低温において乳化重合を行ったりすることが容易になる。このような還元剤としては、例えば、アスコルビン酸、エルソルビン酸、酒石酸、クエン酸、ブドウ糖、若しくはホルムアルデヒドスルホキシラート等の金属塩等の還元性有機化合物、

チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、若しくはメタ重亜硫酸ナトリウム等の還元性無機化合物、

塩化第一鉄、ロンガリット、又は、二酸化チオ尿素等を例示できる。

[0063] これら還元剤は、エチレン性不飽和単量体の合計１００重量部に対して、０．０５～５．０重量部の量を用いるのが好ましい。なお、前記した重合開始剤によらずとも、光化学反応や、放射線照射等によっても重合を行うことができる。重合温度は各重合開始剤の半減期温度以上とする。例えば、過酸化物系重合開始剤では、通常７０℃程度とすればよい。重合時間は特に制限されないが、通常２～２４時間である。

[0064] 乳化重合の際に使用される水性媒体としては、水が挙げられ、水溶性溶剤（Ｇ）も本発明の目的を損なわない範囲で使用できる。水溶性溶剤（Ｇ）については後述する。

[0065] 更に必要に応じて、緩衝剤及び連鎖移動剤を使用できる。緩衝剤として、

酢酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、及び重炭酸ナトリウム等が挙げられる。連鎖移動剤として、オクチルメルカプタン、チオグリコール酸２－エチルヘキシル、チオグリコール酸オクチル、ステアリルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、及びｔ－ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類が挙げられる。

[0066] 単量体（Ｂ）の酸性官能基の全部又は一部を、重合前や重合後に塩基性化合物で中和することができる。中和剤としては、アンモニア；トリメチルアミン、トリエチルアミン、若しくはブチルアミン等のアルキルアミン類；２－ジメチルアミノエタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、若しくはアミノメチルプロパノール等のアルコールアミン類；又は、モルホリン等の塩基を使用することができる。

[0067] 既架橋ビニル系エマルジョンの樹脂粒子の酸価は、重合に供するエチレン性不飽和単量体の組成により調節することができるが、１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以上５００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下の範囲であることが好ましい。１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以上だと、インキの濡れ性と、インキの吸収・乾燥性が優れ、インキのドットがインキ受容層上で十分に広がり、白抜け・白スジが発生しにくい。また、多色印刷の場合には、異なる色のインキ液滴どうしが接触して、色間滲みが発生することがない。また、５００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下だと、耐水性が優れる。

[0068] なお、ここでいう酸価は、下記の操作で測定される値である。

[0069] ＜酸価の測定方法＞

共栓三角フラスコ中に試料、約１ｇを精密に量り採り、トルエン／エタノール（容積比：トルエン／エタノール＝２／１）混合液１００ｍｌを加えて溶解する。これに、フェノールフタレイン試液を指示薬として加え、３０秒間保持した後、溶液が淡紅色を呈するまで０．１Ｎアルコール性水酸化カリウム溶液で滴定する。

[0070] 乾燥状態の樹脂の値として、酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）を次式により求める。酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）＝｛（５．６１１×ａ×Ｆ）／Ｓ｝／（不揮発分濃

度／１００）

ただし、Ｓ：試料の採取量（ｇ）

ａ：０．１Ｎアルコール性水酸化カリウム溶液の消費量（ｍｌ）

Ｆ：０．１Ｎアルコール性水酸化カリウム溶液の力価

[0071] 既架橋ビニル系エマルジョンの樹脂粒子のガラス転移温度（Ｔｇ）は、重合に供するエチレン性不飽和単量体の組成により調節することができるが、０～１００℃であることが好ましい。０℃以上だと、印刷物の積層時にブロッキング（印刷面と基材裏面とが融着して容易に剥がれない状態をいう）が生じない。１００℃以下だと、印刷物の質感が優れる。

[0072] なお、ここでいうガラス転移温度は、Ｆｏｘ法により計算することができる値である。ここで、Ｆｏｘ法（Ｔ．Ｇ．Ｆｏｘ，Ｐｈｙｓ．Ｒｅｖ．，８６，６５２（１９５２））とは、下記式で示される個々の単独重合体のＴｇから共重合体のＴｇを推算する方法である。

[0073] $1/Tg = W_1/Tg_1 + W_2/Tg_2 + \cdots + W_n/Tg_n$

［式中、Ｔｇは共重合体のガラス転移温度（絶対温度表示）、Tg_1、Tg_2・・・Tg_nは各単量体成分の単独重合体のガラス転移温度（絶対温度表示）、W_1、W_2・・・W_nは各単量体成分の重量分率を示す。］

[0074] 既架橋ビニル系エマルジョンの体積平均粒子径は、重合に供するエチレン性不飽和単量体の組成、重合時に使用する界面活性剤の種類と量、重合操作等により調節することができるが、粒子の安定性の点から、１０ｎｍ以上が好ましく、より好ましくは３０ｎｍ以上、さらに好ましくは４０ｎｍ以上である。また、５００ｎｍ以下が好ましく、４００ｎｍ以下がより好ましく、２５０ｎｍ以下がさらに好ましい。例えば、１０～５００ｎｍ、３０～２５０ｎｍ、４０～４００ｎｍ、４０～２５０ｎｍの範囲が好ましい。粒子の安定性を考慮すると、１μｍを超える粗大粒子は５重量％以下であることが好ましい。

[0075] なお、体積平均粒子径は、動的光散乱法により測定され、より具体的には

、下記の操作で測定される値である。

[0076] ＜体積平均粒子径の測定方法＞

既架橋ビニル系エマルジョンは固形分濃度に応じて２００～１０００倍に水希釈しておく。該希釈液約５ｍｌを測定装置［（株）日機装製　マイクロトラック］のセルに注入し、サンプルに応じた溶剤（本発明では水）及び樹脂の屈折率条件を入力後、測定を行う。この時得られた体積粒子径分布データ（ヒストグラム）のピークを体積平均粒子径とする。

[0077] 既架橋ビニル系エマルジョンの、固形分濃度１０重量％における粘度は、重合に供するエチレン性不飽和単量体の組成、重合時に使用する界面活性剤の種類と量、重合操作等により調節することができるが、０．１～３００ｍＰａ・ｓであることが好ましい。固形分濃度１０重量％における粘度が３００ｍＰａ・ｓ以下だと、インクジェットインキ受容層を形成するときに、希釈して塗工する必要がない。

[0078] なお、ここでいう粘度は、下記の操作で測定することができる値である。

[0079] ＜エマルジョンの粘度の測定方法＞

固形分濃度１０重量％に調整した試料をガラス瓶中に採り、振動式粘度計（セコニック社製　ＶＭ－１０Ａ）にて１分後の粘度を測定した。

[0080] 既架橋ビニル系エマルジョンの樹脂粒子の、Ｆｅｄｏｒ法によるＳＰ値〔Ｒ．Ｆ．Ｆｅｄｏｒ，Ｐｏｌｙｍ．Ｅｎｇ．Ｓｃｉ．，１４（２）　１４７（１９７４）〕は、重合に供するエチレン性不飽和単量体の組成により調節することができるが、３．９～６．８（Ｊ・ｃｍ$^{-3}$）$^{1/2}$であることが好ましく、４．９～５．９（Ｊ・ｃｍ$^{-3}$）$^{1/2}$であることがより好ましい。３．９（Ｊ・ｃｍ$^{-3}$）$^{1/2}$以上だと、インキの濡れ性と、インキの吸収・乾燥性が優れ、インキのドットがインキ受容層上で十分に拡がり、白抜け・白スジが発生しない。また、異なる色のインキ液滴同士が接触して、色間滲みが発生することもない。６．８（Ｊ・ｃｍ$^{-3}$）$^{1/2}$以下だと、耐水性が十分である。

[0081] 既架橋ビニル系エマルジョンの樹脂粒子の、Ｍａｃｌｅｏｄ－Ｓｕｇｄｅｎ法による表面張力〔Ｍａｃｌｅａｄ，Ｔｒａｎｓ，Ｆａｒａｄａｙ　Ｓｏ

ｃ．，１９，３８　（１９２３）〕は重合に供するエチレン性不飽和単量体の組成により調節することができるが、２２～３５×１０$^{-3}$（Ｎ／ｍ）であることが好ましい。２２×１０$^{-3}$（Ｎ／ｍ）以上だと、インキの濡れ性と、インキの吸収・乾燥性が優れ、インキのドットがインキ受容層上で十分に拡がり、白抜け・白スジが発生しない。また、異なる色のインキ液滴同士が接触して、色間滲みが発生することがない。３５×１０$^{-3}$（Ｎ／ｍ）以下だと、耐水性が優れる。

[0082] 本実施態様のインキ受容層は、後述する水系インキを使用して画像を形成するときに、インキ受容層表面の表面張力の値と、水系インキの動的表面張力の値が近い値になることが好ましい。インキ受容層表面の表面張力値と、使用する水系インキの動的表面張力の値が近いと、インキ受容層上のインキドットが適切に広がり、高精細な画像が得られる。

[0083] このように、既架橋ビニル系エマルジョンの樹脂粒子のＳＰ値と表面張力値は、水系インキとの間の相溶性（相互作用）を判断する基準となり、これらの値によって、画像の善し悪しが変化するため、高詳細な画像を得るためには、これらの数値を調整することができる。

[0084] ＜インキ受容層形成用コート剤＞

本実施態様におけるインキ受容層形成用コート剤は、前述の既架橋ビニル系エマルジョンの１種から構成されるか、あるいは２種以上を併用して構成される。特に、白抜け・白スジ、色間滲みといった画像形成性と耐水性のバランスの観点から、単量体（Ｃ）として芳香族系の単量体を用いてなる共重合体（Ｘ）と、単量体（Ｃ）として芳香族系以外の単量体のみを用いてなる共重合体（Ｙ）とを併用することが好ましい。ここに、共重合体（Ｘ）においては、単量体（Ｃ）として、芳香族の単量体と芳香族系以外の単量体とを併用してもよい。

[0085] なお、共重合体（Ｘ）において、芳香族系の単量体（Ｃ）は、乳化重合に供する単量体の合計１００重量％中、好ましくは１～７９．９重量％、より好ましくは１～５０重量％含まれる。また、芳香族系以外の単量体（Ｃ）は

、好ましくは０～７８．９重量％、より好ましくは０～７５重量％含まれる。

[0086] また、インキ受容層形成用コート剤には、必要に応じて、成膜助剤、粘性調整剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、ｐＨ調整剤、または他の化合物等を配合してもよい。これらの添加剤については従来公知の化合物から目的に応じて任意に選択することができる。

[0087] 成膜助剤は、塗膜の形成を助け、塗膜が形成された後においては比較的速やかに蒸発して塗膜の強度を向上させる一時的な可塑化機能を担うものである。成膜助剤として水溶性溶剤（Ｇ）を含むことにより、インクジェットインキ受容層形成用コート剤の表面張力が下がり、基材へのヌレ性向上から、塗膜の基材への密着性、塗膜の耐水性、耐擦性を向上させることができる。

[0088] 水溶性溶剤（Ｇ）としては、沸点が１１０～２００℃の有機溶剤が好適に用いられる。

[0089] 水溶性溶剤（Ｇ）として、溶解度パラメータ値（ＳＰ値）はＦｅｄｏｒｓの方法〔Ｒ．Ｆ．Ｆｅｄｏｒ，Ｐｏｌｙｍ．Ｅｎｇ．Ｓｃｉ．，１４（２）１４７　（１９７４）〕によって計算されたものであり、ＳＰ値が８．０～１６．０（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$であることが望ましい。ＳＰ値が８．０以上だと、疎水性が高すぎず、既架橋ビニル系エマルジョンが安定し、１６．０以下だと、親水性が高すぎず成膜助剤としての効果が高い。

[0090] 水溶性溶剤（Ｇ）としては、例えば、アルコール系溶剤、一般式（１）

$R_1(OR_2)_zOR_3$（式中、R_1、R_3はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数１以上のアルキル基、zは１以上の整数、R_2はエチレン基又はプロピレン基を表す。）で表される溶剤、含窒素系または含硫黄系またはラクトン系溶剤等が挙げられる。

[0091] 前記アルコール系溶剤に該当する水溶性溶剤（Ｇ）としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ｎ－アミルアルコール、等の直鎖又は分岐脂肪族アルコール等が挙げられる。

[0092] 前記一般式（１）に該当する水溶性溶剤（Ｇ）としては、例えば、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、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等のグリコール類、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールｎ－プロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジ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ジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類が挙げられる。

[0093] 前記含窒素系または含硫黄系またはラクトン系溶剤に該当する水溶性溶剤（Ｇ）としては、例えば、３－メチルオキサゾリジノン、３－エチルオキサゾリジノン、２－ピロリドン、１－メチル－２－ピロリドン、１－エチル－２－ピロリドン、γ－ブチロラクトン、γ－ブチロラクタム、ε－カプロラクトン、ε－カプロラクタム、δ－バレロラクトン、δ－バレロラクタム、ジメチルスルホキシドやβ－アルコキシプロピオンアミド類が挙げられる。

[0094] 中でも、エチレングリコールモノブチルエーテル、及びプロピレングリコールモノブチルエーテル、は少量で高い成膜助剤効果を有するため特に好ましい。水溶性溶剤（Ｇ）は、インクジェットインキ受容層形成用コート剤１００重量部中に、０．５重量部以上含まれることが好ましく、より好ましくは５重量部以上である。また、５０重量部以下が好ましく、より好ましくは２０重量部以下、さらに好ましくは１５重量部以下、特に好ましくは１０重量部以下である。この範囲内であれば、例えば、０．５～１５重量部含まれ

ていてもよい。

[0095] 前記粘性調整剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース等の多糖類、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（及びその塩）、酸化スターチ、リン酸化スターチ、又はカゼイン等が挙げられる。これら粘性調整剤は、既架橋ビニル系エマルジョン１００重量部に対して１～１００重量部用いてもよい。

[0096] インクジェットインキ受容層形成用コート剤は、前記既架橋ビニル系エマルジョン単独で構成されてもよく、あるいは、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、若しくはシリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、硫酸バリウム、酸化亜鉛、二酸化ケイ素、ケイ酸カルシウム、タルク、カオリン、焼成カオリン、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、セッコウ、ケイソウ土、ゼオライト、ベントナイトクレイ等の無機フィラーと併用してもよい。

[0097] 前記無機フィラーは、既架橋ビニル系エマルジョンに後から配合してもよく、既架橋ビニル系エマルジョンの合成時に、水性媒体中に無機フィラーの水分散体を配合しておいてもよい。

[0098] また、インクジェットインキ受容層形成用コート剤は、インキ受容層にグロスを付与するために、水性の光沢樹脂を配合しても良い。具体的には、ＢＡＳＦ社製ジョンクリル５２Ｊ、ジョンクリル６２Ｊ、ジョンクリル７０Ｊ、ジョンクリル７６６７、日本ポリマー社製ルシデン４００ＳＦ、ギフセラック社製エマポリーＳＧ－５１５７等が挙げられる。

[0099] インクジェットインキ受容層形成用コート剤は、更に、架橋剤を含んでいてもよく、例えば、メチロール化メラミン、メチロール化尿素、メチロール化ヒドロキシプロピレン尿素、多官能イソシアネート化合物、又は、多官能エポキシ化合物等が挙げられる。

[0100] 得られた既架橋ビニル系エマルジョンと、水溶性溶剤（Ｇ）と、必要により、その他の成分を混合することにより、インクジェットインキ受容層形成用

コート剤を調整することができる。

[0101] ＜基材＞

次に基材について説明する。インクジェットインキ受容層形成用コート剤を塗工する基材としては、特に限定されないが、例えば、上質紙、中質紙、コート紙、アート紙、光沢紙、新聞用紙、各種情報用紙、各種特殊紙、合成紙、若しくは板紙等の紙、又は、ポリエチレンテレフタレート、ジアセテート、トリアセテート、ポリアセテート、アセチルセルロース、セロハン、セルロイド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリビニルクロライド、ポリビニリデンクロライド、ポリアクリレート、ポリエチレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、ナイロン、若しくはポリプロピレン等の通常使用されるプラスチックからなるフィルム等を使用することができる。

[0102] これらの中では、優れた画像の形成を得る観点からは、コート紙、アート紙、光沢紙等の加工紙が好ましい。

[0103] さらにコート紙の場合は、平滑度の高いものほど、インクジェットインキ受容層と基材との密着がよいため好ましい。

[0104] また、上記以外にも、適度なサイジングが施された紙、無機物の充填もしくは微細な発泡により不透明化されたフィルムからなるシート状物質などを使用することもできる。また、ガラスまたは金属などからなるシートなどを使用しても良い。さらに、これらの基材とインキ受容層との密着強度を向上させるため、基材の表面にコロナ放電処理や各種アンダーコート処理を施すことも可能である。

[0105] 前記基材の表面は、滑らかな表面であっても、凹凸のついたものであっても良いし、透明、半透明、不透明のいずれであっても良い。又、これらの基材の２種以上を互いに張り合わせたものでも良い。更に印刷面の反対側に剥離粘着層等を設けても良く、又印刷後、印刷面に粘着層等を設けても良い。

[0106] ＜画像形成用記録媒体＞

本実施態様の画像形成用記録媒体は、基材の少なくとも一方の面に、イン

キジェットインキ受容層形成用コート剤から形成されるインクジェットインキ受容層を備える。

[0107] インクジェットインキ受容層（以下、インキ受容層とも言う。）は、インキ受容層形成用コート剤を前記基材に公知の方法で塗工及び印刷により行う事が好ましい。例えば、ロールコート法、ブレードコート法、エアナイフコート法、ゲートロールコート法、バーコート法、サイズプレス法、スプレーコート法、ダイコート法、リップコート法、コンマコート法、スピンコート法、又はグラビアコート法、カーテンコート法、フレキソ印刷、スクリーン印刷、ディスペンサー印刷、インクジェット印刷、等が挙げられる。

[0108] インキ受容層をインクジェット印刷により形成する際には、インキ受容層形成用コート剤を、インクジェットプリンターのインクカートリッジに充填し、印刷用インキと同時に、又は先んじて印刷することもできる。

[0109] インキ受容層形成用コート剤の乾燥方法には特に制限はなく、熱風乾燥、赤外線や減圧法を利用したものが挙げられる。乾燥条件としてはインキ受容層形成用コート剤の成膜性、塗工量、あるいは選択した添加剤にもよるが、通常６０～１８０℃程度の熱風加熱でよいし、２０～１６０℃程度の赤外線加熱でもよい。熱風乾燥と赤外線乾燥を併用してもよい。

[0110] インキ受容層形成用コート剤の塗工量としては、特に限定されないが、乾燥重量として、０．２～５０ｇ／m^2 が好ましく、より好ましくは０．５～３０ｇ／m^2 の範囲である。塗工量が０．２ｇ／m^2 以上だと、インキ受容層を設けなかった場合に比べてインキの発色性が優れる。一方、５０ｇ／m^2 以下だと、カールの発生を抑えることができる。

[0111] なお、インキ受容層は、基材の一方の面のみに設けられていてもよく、両方の面に設けられていてもよい。

[0112] 更に、必要に応じて、インキ受容層の平滑化、光沢向上あるいは表面強度向上のためにカレンダー処理やキャスト処理等を施すこともできる。

[0113] 以上説明したインキ受容層上に、水系インクジェットインキによって画像を形成することにより、画像の白スジ・白抜け、色間滲みが抑制され、かつ

、耐水性に優れた印刷物を好ましく得ることが出来る。

[0114] ＜印刷物＞

印刷物は、画像形成用記録媒体のインキ受容層上に、インクジェットインキによって画像が形成されたものである。

[0115] インクジェットインキとしては、例えば、水系インキ、溶剤系インキ、無用剤系インキ、又は、ＵＶ硬化性インキ、ＥＢ硬化性インキ等のラジエーション硬化性インキが挙げられ、使用される色材としては、染料及び顔料のいずれも使用する事ができ、単独で使用しても両者を併用してもよい。印刷物の耐久性の点から、色材として顔料を使用することが好ましく、さらに環境の観点から水系インキを使用することが好ましい。

[0116] 水系インキは、顔料、水溶性溶剤（Ｈ）、水および顔料分散樹脂を含むことが好ましい。以下、これらの各成分について説明する。

[0117] 水系インキに含まれる顔料としては、従来既知のものが使用できる。

[0118] 水系インキに含まれる黒色の顔料としては、ファーネス法、チャネル法で製造されたカーボンブラックが挙げられる。例えば、これらのカーボンブラックであって、一次粒子径が１１～４０ｎｍ、ＢＥＴ法による比表面積が５０～４００m2／ｇ、揮発分が０．５～１０質量%、ｐＨ値が２～１０等の特性を有するものが好適である。このような特性を有する市販品としては下記のものが挙げられる。例えば、Ｎｏ．３３、４０、４５、５２、９００、２２００Ｂ、２３００、ＭＡ７、ＭＡ８、ＭＣＦ８８（以上、三菱化学製）、ＲＡＶＥＮ１２５５（コロンビアンカーボン製）、ＲＥＧＡＬ３３０Ｒ、４００Ｒ、６６０Ｒ、ＭＯＧＵＬＬ、ＥＬＦＴＥＸ４１５（以上、キャボット製）、Ｎｉｐｅｘ９０、Ｎｉｐｅｘ１５０Ｔ、Ｎｉｐｅｘ １６０ＩＱ、Ｎｉｐｅｘ １７０ＩＱ、Ｎｉｐｅｘ ７５、Ｐｒｉｎｔｅｘ ８５、Ｐｒｉｎｔｅｘ ９５、Ｐｒｉｎｔｅｘ ９０、Ｐｒｉｎｔｅｘ ３５、Ｐｒｉｎｔｅｘ Ｕ（以上、エボニックデグサ製）等があり、何れも好ましく使用することができる。

[0119] 水系インキに含まれるイエローの顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇ

ｍｅｎｔＹｅｌｌｏｗ１、２、３、１２、１３、１４、１６、１７、２０、２４、７４、８３、８６、９３、９４、９５、１０９、１１０、１１７、１２０、１２５、１２８、１３７、１３８、１３９、１４７、１４８、１５０、１５１、１５４、１５５、１６６、１６８、１８０、１８５、２１３等が挙げられる。

[0120] 水系インキに含まれるマゼンタの顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ＰｉｇｍｅｎｔＲｅｄ５、７、９、１２、３１、４８、４９、５２、５３、５７、９７、１１２、１２２、１４７、１４９、１５０、１６８、１７７、１７８、１７９、２０２、２０６、２０７、２０９、２３８、２４２、２５４、２５５、２６９、Ｃ．Ｉ．ＰｉｇｍｅｎｔＶｉｏｌｅｔ １９、２３、２９、３０、３７、４０、５０等が挙げられる。

[0121] 水系インキに含まれるシアンの顔料としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ＰｉｇｍｅｎｔＢｌｕｅ１、２、３、１５：３、１５：４、１６、２２、Ｃ．Ｉ．Ｖａｔ Ｂｌｕｅ ４、６等が挙げられる。

[0122] 水系インキに含まれる顔料としては、上記以外の色の顔料、及び自己分散型顔料、等、新たに製造された顔料も使用することができる。これらの顔料は、各色インキにおいて、１種のみを用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0123] 水系インキに含まれる顔料の含有量としては、インキの全質量中に、重量比で、０．１重量％以上が好ましく、より好ましくは１重量％以上である。さらに好ましくは２重量％以上である。また、２０重量％以下が好ましく、より好ましくは１２重量％以下である。例えば、０．１～２０重量％、０．１～１２重量％、１～２０重量％、２～１２重量％が挙げられる。

[0124] 水系インキに含まれる好適な媒体は、水及び水溶性溶剤（Ｈ）の混合溶媒であるが、水としては、種々のイオンを含有する一般の水ではなく、イオン交換水（脱イオン水）を使用するのが好ましい。

[0125] 水溶性溶剤（Ｈ）としては、従来既知のものが使用できるが、グリコールエーテル類、ジオール類が好ましく使用される。

[0126] グリコールエーテル類の具体例としては、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プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノペンチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。中でも、インキ受容層への濡れ性、浸透性、インキの保湿性の観点から、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルを使用することが好ましい。

[0127] ジオール類の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、１，２－ペンタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，２－ヘキサンジオール、１，３－ヘキサンジオール、１，４－ヘキサンジオール、１，５－ヘキサンジオール、２，３－ヘキサンジオール、２，４－ヘキサンジオール、１，６－ヘキサンジオール、２－メチル－２，４－ペンタンジオール等が挙げられる。中でも、インキ受容層への濡れ性、浸透性、インキの保湿性の観点から、１，２－プロパンジオール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，２－ヘキサンジオール、２－メチル－２，４－ペンタンジオールが好ましい。

[0128] これらの水溶性溶剤（Ｈ）は、各色インキにおいて、単独で使用しても良く、複数を混合して使用することもできる。

[0129] さらに印刷する基材の種類によっては、その溶解性の向上を目的に、２－ピロリドン、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ－エチルピロリドン、Ｎ－メチルオキサゾリジノン、Ｎ－エチルオキサゾリジノンなどの水溶性の含窒素複素環化合物を添加することもできる。

[0130] 上記したような水溶性溶剤（Ｈ）のインキ中における含有量は、一般的には、インキの全質量の３質量％以上６０質量％以下の範囲であり、より好ましくは３質量％以上５０質量％以下の範囲である。また、水の含有量としては、インキの全質量の１０質量％以上９０質量％以下、更に好ましくは、３０質量％以上８０質量％以下の範囲である。

[0131] 顔料分散樹脂としては、従来既知のものが使用できるが、一般に、（メタ）アクリル酸共重合物が使用される。これは、顔料表面に吸着した（メタ）アクリル酸共重合物がイオン化した際の電荷反発により、水性溶媒中で、顔料同士の電荷反発が起こり、安定した顔料分散状態を保つことができるためと考えられる。

[0132] また、顔料分散樹脂は、炭素数１０以上２４以下のアルキル基の（メタ）アクリレートエステルを有する単量体（Ｄ）、スチレン、α－メチルスチレンもしくはベンジル（メタ）アクリレートを有する単量体（Ｅ）及び（メタ）アクリル酸を有する単量体（Ｆ）を共重合組成に含むコポリマー（共重合体）であることが好ましい。

[0133] このような顔料分散樹脂を使用した場合、水系インキとインキ受容層表面との親和性が適切に制御され、インキドットが適度に拡がるため、白抜け・白スジ、色間滲みの抑制された画像の形成、および印刷物の耐水性の点で有益であり、また、インキ自体の保存安定性の点でも有益である。

[0134] 炭素数１０以上２４以下のアルキル基の（メタ）アクリレートエステルを有する単量体（Ｄ）としては、例えば、デシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（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、テトラデシル（メタ）アクリレート、ペンタデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、ヘプタデシル

（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート等が挙げられる。中でも、保存安定性の向上をより高度に図るためには、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレートを使用することが好ましい。炭素数１０以上２４以下とするのは、保存安定性の観点からである。

[0135] 単量体（Ｅ）として、スチレン、α－メチルスチレンもしくはベンジル（メタ）アクリレートを有する単量体が挙げられるが、中でも、保存安定性の向上をより高度に図るためには、スチレンを使用することが好ましい。

[0136] 顔料分散樹脂は、上記したような単量体（Ｄ）、（Ｅ）及び（Ｆ）を共重合組成に含むコポリマーが好ましく、これらの単量体に加えて更に、単量体（Ｅ）以外の芳香族を有する単量体、および、単量体（Ｆ）以外の酸性官能基を有する単量体を共重合させてなるものであってもよい。

[0137] 単量体（Ｆ）以外の酸性官能基を有する単量体としては、下記のような酸性官能基を有するビニル化合物としては、例えば、メタクリル酸、マレイン酸、マレイン酸ハーフエステル、イタコン酸、イコタン酸ハーフエステル、フマル酸、フマル酸ハーフエステル、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸等が挙げられる。

[0138] さらに、単量体（Ｄ）、単量体（Ｅ）の比率（重量）は、単量体（Ｄ）／単量体（Ｅ）＝１／９～９／１であることが好ましく、単量体（Ｄ）／単量体（Ｅ）＝１／４～４／１であることがさらに好ましい。単量体（Ｄ）と単量体（Ｅ）の比率が１／９以上だと、顔料分散樹脂の疎水性が高く、顔料表面に対する顔料分散樹脂の付着力が高く、水系インクの保存安定性が優れる。単量体（Ｄ）と単量体（Ｅ）の比率が９／１以下だと、顔料分散樹脂の顔料表面との親和性が高く、顔料表面に対する顔料分散樹脂の付着力が高く、水系インクの保存安定性が優れる。単量体（Ｆ）の比率（重量）は、単量体（Ｄ）～（Ｆ）の合計を１００とした場合、１～６０が好ましい。

[0139] さらに、顔料分散樹脂全量中の単量体（Ｄ）、（Ｅ）、（Ｆ）の合計量の

比率は、７０～１００質量％が好ましい。

[0140] 顔料分散樹脂は、重量平均分子量が２，０００～３０，０００の範囲であることが好ましく、更には、重量平均分子量が５，０００～２０，０００の範囲のものであることがより好ましい。

[0141] 顔料分散樹脂の酸価は、重合に供するアニオン性官能基を有する単量体の組成により調節する事ができ、５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上４００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下の範囲であることが好ましく、更には、酸価が８０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上３００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下の範囲であることがより好ましい。前記顔料分散樹脂の酸価が５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上だと顔料インキの分散安定性が高く、吐出安定性が良好ある。また、前記顔料分散樹脂の酸価が４００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下だと、顔料表面に対する顔料分散樹脂の付着力が低下することなく、水系インクの保存安定性が高い。また、インキ受容層上に水系顔料インキによって画像を形成した時、白抜け・白スジ、色間滲みがなく、画像形成が良好で、印刷物の耐水性に優れる。

[0142] なお、ここでいう重量平均分子量や酸価は、定法によって測定される値であり、インクジェットインキ受容層の形成方法で述べた測定方法で得られる値である。

[0143] 顔料分散樹脂は、塩基性化合物で中和することが好ましい。中和することにより顔料分散樹脂が水性液媒体中に安定して分散又は溶解するためである。但し、アルカリ性が強過ぎると、インクジェット記録装置に使われている種々の部材の腐食の原因となる場合があるので、７～１０のｐＨ範囲とするのが好ましい。この際に使用される中和剤としては、アンモニア、ジメチルアミノエタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剤、有機酸や鉱酸等を使用することができる。

[0144] 前記顔料分散樹脂は、従来既知の溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法等により、合成することができる。

[0145] 上記で説明した顔料分散樹脂は、水系インキの全質量に対して、０．１質量％以上８質量％以下の範囲で含有させるのが好ましい。

[0146] 水系インキにおいては、必要に応じて、ロジン、シェラック及びデンプン等の天然樹脂や、前記した顔料分散樹脂でない合成樹脂も好ましく用いることができる。この場合の天然樹脂や合成樹脂は、前記した顔料分散樹脂の添加量を上回らない程度に含有させることが好ましい。

[0147] 水系インキには、印字した塗膜の耐性を向上させるために、水分散性樹脂粒子を含有する事が好ましい。水分散性樹脂粒子を含有することで、インキ粘度をあまり上昇させずに、印字した塗膜の耐性を向上させることができる。これにより、印刷物の耐水性、耐溶剤性、耐擦過性などが向上する。水溶性の樹脂を添加しても、ある程度耐性の向上は期待できるが、インキの粘度が上昇してしまう傾向にある。インクジェットインキの場合、ノズルからインキを吐出できる粘度には好適な範囲があり、あまり粘度が高いとインキを吐出することができなくなることがあるため、粘度の上昇を抑えることは重要である。

[0148] 水分散性樹脂粒子の水系インキ中における含有量は、エマルジョンの固形分濃度で、インキの全重量の２～３０重量％の範囲が好ましく、３～２０重量％の範囲がより好ましい。

[0149] 水分散性樹脂粒子としては、水分散性ワックスが挙げられ、例えば、天然ワックスおよび合成ワックスの水分散体を挙げることができる。天然ワックスとしては、石油系ワックスであるパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム等、あるいは植物系ワックスであるカルナバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、木ロウ等、さらにまた動物植物系ワックスであるラノリン、蜜蝋等を挙げることができる。また合成ワックスとしては、合成炭化水素系ワックスであるポリエチレンワックス、フィッシャー・トロブシュワックス等、あるいは変性ワックス系であるパラフィンワックス誘導体、モンタンワックス誘導体、マイクロクリスタリンワックス誘導体等を挙げることができる。これらの水分散性ワックスは、各色

インクにおいて、１種または２種以上を併用して使用することができる。水分散性ワックスの市販品としては、例えば、株式会社岐阜セラツク製造所製ＡＦ－４１、ＡＧ－７３（ＨＤＰＥ）、Ａ－５１４（ＬＤＰＥ）、Ａ－３２９、Ａ－２０６（マイクロクリスタリン）、ＡＤ－６２（パラフィン）、Ｘ－８５１２（ラノリン）、ＸＡ－３５（アマイド樹脂）、ＡＦ－２０（蜜蝋）、ＸＤ－０７５（カルナバ）、ビックケミー・ジャパン株式会社製ＡＱＵＡＣＥＲ５３１（ＨＤＰＥ）が挙げられる。

[0150] 上記したような水分散性ワックスの水系インク中における含有量は、固形分で、インキの全重量の０．２～５重量％の範囲であり、より好ましくは、０．３～２重量％の範囲である。

[0151] また、水系インキには、上記の成分の他に、必要に応じて所望の物性値を持つインキとするために、界面活性剤、消泡剤、防腐剤等の添加剤を適宜に添加することができる。これらの添加剤の添加量の例としては、水系インキの全質量に対して、０．０５質量％以上１０質量％以下、好ましくは０．２質量％以上５質量％以下が好適である。

実施例

[0152] 以下、実施例により、本発明の実施態様を更に具体的に説明する。なお、実施例中、「部」は、「重量部」を、「％」は、「重量％」を、それぞれ表す。

[0153] 実施例中の、酸価、ガラス転移温度、SP値は、本明細書に既に記載の方法により得られた。

[0154] ＜既架橋ビニル系エマルジョンの合成例１＞

攪拌機、温度計、滴下ロート、還流器を備えた反応容器に、イオン交換水１３６．２部、界面活性剤としてＲＡ－９６０７（日本乳化剤（株）製）の２４％水溶液１．６部、及び緩衝剤として重曹０．１３部を仕込んだ。別途、ジアリルフタレート０．５部、メタクリル酸４０部、エチルアクリレート３０部、ブチルアクリレート２９．５部、イオン交換水８０部、及び界面活性剤として前述のＲＡ－９６０７の２４％濃度の水溶液６．４部を混合し、

プレエマルジョンを調整した。次に、プレエマルジョンのうちの５％を、上記の反応容器に加えた。反応容器の内温を７５℃に昇温し十分に窒素置換した後、過硫酸カリウムの５％濃度の水溶液６部の１０％（つまり、０．６部）を添加し重合を開始した。反応系内を７５℃で５分間保持した後、内温を７５～８０℃に保ちながらプレエマルジョンの残りと過硫酸カリウムの５％濃度の水溶液の残り（つまり、５．４部）を２時間かけて滴下し、更に２時間攪拌を継続した。固形分濃度測定にて重合率が９８％を超えたことを確認後、温度を３０℃まで冷却した。イオン交換水で固形分濃度を３０％に調整して既架橋ビニル系エマルジョン１を得た。なお、固形分濃度は、１５０℃－２０分の条件下、熱風オーブンで乾燥し、その残分により求めた。

[0155] ＜既架橋ビニル系エマルジョンの合成例２～２６＞

表１に示す単量体組成で、合成例１と同様の方法で合成し、既架橋ビニル系エマルジョン２～２６を合成した。

[0156] 合成例１～２６で得られた既架橋ビニル系エマルジョンについて、酸価、ガラス転移温度（Ｔｇ）の結果を表１に示す。

[0157] ＜水系インクジェットインキの調整＞

（顔料分散樹脂の製造例１）

ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、トリエチレングリコールモノメチルエーテル９３．４部を仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を１１０℃に加熱して、ラウリルメタクリレート３５．０部、スチレン３５．０部、アクリル酸３０．０部、およびＶ－６０１（アゾ重合開始剤、ジメチル２，２’－アゾビス（２-メチルプロピオネート）和光純薬製）６．０部の混合物を２時間かけて滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、さらに１１０℃で３時間反応させた後、Ｖ－６０１（和光純薬製）０．６部を添加し、さらに１１０℃で１時間反応を続けて、顔料分散樹脂１の溶液を得た。顔料分散樹脂１の重量平均分子量は約１６０００であった。さらに、室温まで冷却した後、ジメチルアミノエタノール３７．１部添加し中和した。これは、アクリル酸を１００％中和する量である。さらに、水を

２００部添加し、水性化した。これを１ｇサンプリングして、１８０℃２０分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に水性化した樹脂溶液の不揮発分が２０％になるように水を加えた。これより、顔料分散樹脂１の不揮発分２０％の水性化溶液を得た。

[0158] （顔料分散樹脂の製造例２～５）

表２に記載した原料と仕込み量、反応温度を用いた以外は顔料分散樹脂の製造例１と同様にして合成を行い、顔料分散樹脂２～５の溶液を得た。顔料分散樹脂２～５の重量平均分子量はいずれも約１６０００であった。さらに、中和率１００％になるようにジメチルアミノエタノールを添加し、顔料分散樹脂の製造例１と同様にして水性化し、顔料分散樹脂２～５の水性化溶液を得た。

[0159] 顔料分散樹脂の製造例１～５で得られた顔料分散樹脂の酸価を表２に示す。

[0160] （水分散性樹脂微粒子の製造例）

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流器を備えた反応容器に、イオン交換水４０部と界面活性剤としてアクアロンＫＨ－１０（第一工業製薬株式会社製）０．２部とを仕込み、別途、２－エチルヘキシルアクリレート４０部、メチルメタクリレート５０部、スチレン７部、ジメチルアクリルアミド２部、メタクリル酸１部、イオン交換水５３部および界面活性剤としてアクアロンＫＨ－１０（第一工業製薬株式会社製）１．８部をあらかじめ混合しておいたプレエマルジョンのうちの１％をさらに加えた。内温を６０℃に昇温し十分に窒素置換した後、過硫酸カリウムの５％水溶液１０部、および無水重亜硫酸ナトリウムの１％水溶液２０部の１０％を添加し重合を開始した。反応系内を６０℃で５分間保持した後、内温を６０℃に保ちながらプレエマルジョンの残りと過硫酸カリウムの５％水溶液、および無水重亜硫酸ナトリウムの１％水溶液の残りを１．５時間かけて滴下し、さらに２時間攪拌を継続した。固形分測定にて転化率が９８％超えたことを確認後、温度を３０℃まで冷却した。ジエチルアミノエタノールを添加して、ｐＨを８．５とし、さら

にイオン交換水で固形分を４０％に調整して水分散性樹脂微粒子の水分散体を得た。なお、固形分は、１５０℃２０分焼き付け残分により求めた。

[0161] （水系インキの調整例１）

顔料としてＰｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ １５：３であるＬｉｏｎｏｌ Ｂｌｕｅ ＦＧ－７３５１（東洋インキ製造（株）製）を２０部、上記で得られた顔料分散樹脂１の水性化溶液を４２．９部、水３７．１部をディスパーで予備分散した後、直径０．５ｍｍのジルコニアビーズ１８００ｇを充填した容積０．６Ｌのダイノーミルを用いて２時間本分散を行い、顔料分散体を得た。このとき、顔料と顔料分散樹脂１の不揮発分の比率は、顔料／顔料分散樹脂（不揮発分）＝７／３となっている。得られた顔料分散体を２０部、トリエチレングリコールモノメチルエーテルを４０部、水を２７．５部、上記で得られた水分散性樹脂微粒子を１２．５部混合し、シアンインクを作製した。このとき、水系インキ１００部の中に、顔料４部、分散樹脂１．７部、水分散性定着樹脂粒子５部、が含まれている。

[0162] 顔料として、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌｕｅ １５：３の代わりに、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｒｅｄ １２２、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｙｅｌｌｏｗ ７４、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｂｌａｃｋ ７を使用することにより、それぞれマゼンタインキ、イエローインキ、ブラックインキを調整し、水系インキ１とした。

[0163] （水系インキの調整例２～６）

表３に記載した組成に従い、上記調整例と同様にして分散体の作製、４色水系インキの作製を行った。

[0164] ＜インキ受容層形成用コート剤の調製、印刷物の作成＞

（実施例１）

合成例１で得られたビニル系エマルジョン１００部に、イオン交換水２００部を配合し、固形分濃度１０％のインクジェットインキ受容層形成用コート剤を調製した。このコート剤を、コート紙［王子製紙（株）製、ＯＫトップコートプラス］に、ワイヤーバーＮｏ．２によって塗工し、６０℃の熱風

オーブンで２分間乾燥して、インクジェットインキ受容層を積層した記録媒体を作製した。

[0165] 次に、水系インキ調整例１で得られた４色水系インキをインクジェットプリンター（エプソン社製「ＰＭ－７５０Ｃ」）のカートリッジに充填して、パターン印刷を行い、評価用印刷物を作製した。

[0166] （実施例２～２２）（比較例１～４）

実施例１において、合成例１の既架橋ビニル系エマルジョンを表４に示す既架橋ビニル系エマルジョンに変えた他は同様にして、評価用印刷物を作製した。

[0167] （実施例２３～２８）

実施例１において、調整例１の４色水系インキを表４に示す４色水系インキに変えた他は同様にして、評価用印刷物を作製した。

[0168] 表４に、白抜け・白スジ、乾燥性、及び耐水性の評価結果を示す。以下に具体的な評価方法を説明する。

[0169] ＜白抜け・白スジ＞

印字率１００％のベタ印刷部において、目視で評価し、明らかに白抜け・白スジが発生しているものを×、若干白抜け・白スジが発生しているものを△、白抜け・白スジがないものを○とした。特に、白抜け・白スジがない上に、濃度ムラがなく均一なベタ印刷部が得られているものを◎とした。

[0170] ＜色間滲み＞

印字率１００％の単色ベタ印刷部を異なる色で掛け合わせた境界部において、目視で明らかに滲みが発生しているものを×、若干滲みが発生しているものを△、滲みがないものを○とした。特に、３色重ねにおいても滲みのない印刷部が得られているものを◎とした。

[0171] ＜乾燥性＞

印刷直後に、印字率２００％のベタ印刷部に、コピー用紙を指で押し当てて、色の転移が見られるものを×、わずかに色の転移が見られるものを△、色の転移が見られないものを○とした。

[0172] ＜耐水性＞

印字率１００％のベタ印刷部に、水をスポイトで一滴垂らし、１分後に水をティッシュペーパーでふき取った後、目視で評価し、インクジェットインキがとれてなくなっているものを×、インクジェットインキがわずかにとれているものを△、変化がないものを○とした。特に、目視での変化がなかったものの中で、さらに、水で濡らした綿棒で５回こすっても、目視での変化がないものを◎とした。

[0173]

[表1]

表1

	単量体(A)		単量体(B)			単量体(C)							その他の単量体			酸価	Tg
	DAP	DVB	MAA	AA	IA	MMA	EA	BA	2EHA	LMA	CHMA	ST	iso-SMA	2-MTA	Aam	mgKOH/g	℃
合成例1	0.5		40				30	29.5								265	9
合成例2		0.5	40				30	29.5								267	9
合成例3	0.5		35	5			30	29.5								275	8
合成例4	0.5		30		10		30	29.5								242	14
合成例5	0.5		40			16.5	43									263	44
合成例6	0.5		40				30	19.5	10							259	50
合成例7	0.5		40				30	19.5		10						269	7
合成例8	0.5		40				30	19.5			10					271	22
合成例9	0.5		40				30	9.5				20				253	42
合成例10	0.1		40				30	29.9								265	8
合成例11	4		40				30	26								255	14
合成例12	0.5		23			16.5	30	30								142	6
合成例13	0.5		77				5	17.5								498	69
合成例14	0.5		12			27.5	30	30								75	5
合成例15	0.5		82				8	9.5								540	84
合成例16	0.5		40				30	19.5					10			254	20
合成例17	0.5		40				30	19.5						10		275	10
合成例18			40				30	30								265	8
合成例19	0.5					30	59.5							10		n.d.	3
合成例20	0.5		40										59.5			257	70
合成例21	0.5		35	5			59.5									265	24
合成例22	0.5		35	5			39.5	15				5				267	23
合成例23	0.5						30	29.5				30			10	n.d.	5
合成例24	0.5		40				30	19.5				10				261	25
合成例25	0.5		35	5			49.5	7.5				2.5				267	22
合成例26	0.5		40	5		34.5		7.5				20				300	114

DAP :ジアリルフタレート
DVB :ジビニルベンゼン
MAA :メタクリル酸
AA :アクリル酸
IA :イタコン酸
MMA :メチルメタクリレート
EA :エチルアクリレート
BA :ブチルアクリレート
2EHA :2－エチルヘキシルアクリレート
LMA :ラウリルメタクリレート
CHMA :シクロヘキシルメタクリレート
ST :スチレン
iso-SMA :イソステアリルメタクリレート
2-MTA :2－メトキシエチルアクリレート
Aam :アクリルアマイド

n.d. :測定下限以下の意味

[0174] [表2]

表2

	顔料分散樹脂	単量体(D)	単量体(E)	単量体(F)	理論酸価
		LMA	ST	AA	mgKOH/g
製造例1	顔料分散樹脂1	35	35	30	234
製造例2	顔料分散樹脂2	70		30	234
製造例3	顔料分散樹脂3		70	30	234
製造例4	顔料分散樹脂4	47	47	6	47
製造例5	顔料分散樹脂5	23	23	54	421

LMA: ラウリルメタクリレート
ST: スチレン
AA: アクリル酸

[0175]

[表3]

表3

	顔料分散樹脂	インキ作製						
		顔料分散体	水	MTG	BDG	PDO	Gly	水分散性樹脂微粒子
調整例1	顔料分散樹脂1	20部	27.5部	40部				12.5部
調整例2	顔料分散樹脂1	20部	27.5部				40部	12.5部
調整例3	顔料分散樹脂2	20部	27.5部	40部				12.5部
調整例4	顔料分散樹脂3	20部	27.5部	40部				12.5部
調整例5	顔料分散樹脂4	20部	27.5部		5部	45部		12.5部
調整例6	顔料分散樹脂5	20部	27.5部		5部	45部		12.5部

MTG: トリエチレングリコールモノメチルエーテル
BDG: ジエチレングリコールモノブチルエーテル
PDO: 1, 2－プロパンジオール
Gly: グリセリン

[0176]

[表4]

表4

	インキ受容層コート剤に使用するエマルジョン	インキ	画像形成性		耐性	
			白スジ、白抜け	にじみ	乾燥性	耐水性
実施例1	合成例1	調整例1	○	○	○	○
実施例2	合成例2	調整例1	○	○	○	○
実施例3	合成例3	調整例1	○	○	○	○
実施例4	合成例4	調整例1	○	○	○	△
実施例5	合成例5	調整例1	○	○	○	○
実施例6	合成例6	調整例1	○	○	○	○
実施例7	合成例7	調整例1	○	○	○	○
実施例8	合成例8	調整例1	○	○	○	○
実施例9	合成例9	調整例1	○	○	○	◎
実施例10	合成例10	調整例1	○	○	○	△
実施例11	合成例11	調整例1	○	○	○	○
実施例12	合成例12	調整例1	○	○	○	○
実施例13	合成例13	調整例1	○	△	○	△
実施例14	合成例14	調整例1	△	△	○	○
実施例15	合成例15	調整例1	○	○	○	△
実施例16	合成例16	調整例1	○	○	○	○
実施例17	合成例17	調整例1	○	○	○	△
実施例18	合成例21	調整例1	○	○	○	○
実施例19	合成例22	調整例1	○	○	○	◎
実施例20	合成例24	調整例1	○	○	○	◎
実施例21	合成例25	調整例1	○	○	○	◎
実施例22	合成例26	調整例1	△	○	○	○
実施例23	合成例1	調整例2	△	△	○	○
実施例25	合成例1	調整例3	○	△	△	○
実施例26	合成例1	調整例4	○	△	△	○
実施例27	合成例1	調整例5	△	△	○	○
実施例28	合成例1	調整例6	△	△	○	○
比較例1	合成例18	調整例1	○	○	○	×
比較例2	合成例19	調整例1	×	△	×	○
比較例3	合成例20	調整例1	×	×	×	○
比較例4	合成例23	調整例1	×	△	△	○
比較例5	合成例1	市販油系	△	×	×	△
比較例6	合成例1	市販水性染料	×	×	×	×

[0177] 表４に示すように、実施例１～２８の本願発明のインキ受像層形成用コート剤によると、白スジ・白抜け、滲みがほとんどなく、乾燥性及び耐水性が優れる。

[0178] 中でも、単量体（Ｃ）として芳香族基を有する単量体を用いた実施例９、１９～２１のインキ受像層形成用コート剤によると、耐水性が非常に優れる。

[0179] これに対して、単量体（Ａ）を用いない比較例１のインキ受像層形成用コート剤によると、耐水性が非常に劣る。

[0180] また、単量体（Ｂ）を用いない比較例２及び４のインキ受像層形成用コー

ト剤によると、白スジ・白抜けの発生が多い。

[0181] さらに、単量体（Ｃ）を用いない比較例３のインキ受像層形成用コート剤によると、白スジ・白抜け、滲みの発生が多く、乾燥性が劣る。

[0182] さらに、以下の実施例により、本発明の実施態様を具体的に説明する。

[0183] ＜既架橋ビニル系エマルジョンの合成１０１＞

攪拌機、温度計、滴下ロート、還流器を備えた反応容器に、イオン交換水１３６．２部、界面活性剤としてＲＡ－９６０７（日本乳化剤（株）製）の２４％水溶液１．６部、及び緩衝剤として重曹０．１３部を仕込んだ。別途、ジアリルフタレート０．５部、メタクリル酸３５部、アクリル酸５部、エチルアクリレート３０部、ブチルアクリレート２９．５部、イオン交換水８０部、及び界面活性剤として前述のＲＡ－９６０７の２４％水溶液６．４部をあらかじめ混合しておいたプレエマルジョンのうちの５％を、上記の反応容器に更に加えた。内温を７５℃に昇温し十分に窒素置換した後、過硫酸カリウムの５％水溶液６部の１０％を添加し重合を開始した。反応系内を７５℃で５分間保持した後、内温を７５～８０℃に保ちながらプレエマルジョンの残りと過硫酸カリウムの５％水溶液の残りを２時間かけて滴下し、更に２時間攪拌を継続した。固形分測定にて転化率が９８％を超えたことを確認後、温度を３０℃まで冷却した。イオン交換水で固形分を３０％に調整してビニル系エマルジョンを得た。なお、固形分は、１５０℃２０分焼き付け残分により求めた。

[0184] 表５に示す単量体組成で、合成例１０１と同様の方法で合成し、合成例１０２～１０６のビニル系エマルジョンを得た。

[0185] ＜インクジェットインキ受容層形成用コート剤の調製例＞

（実施例１０１）

合成例１０１で得られたビニル系エマルジョン１００部に、精製水５０部を配合し、固形分２０％のビニル系エマルジョン液（Ｘ）を調製した。ジエチレングリコールモノブチルエーテル２０部に、精製水８０部を配合し、溶剤濃度１０％の水溶液（Ｙ）を調製した。Ｘ１００重量部に対して、Ｙが１

００重量部になるように混合した固形分１０％、ジエチレングリコールモノブチルエーテル濃度５％のインクジェットインキ受容層形成用コート剤を調製した。

[0186] （実施例１０２）

実施例１０１の、合成例１０１を合成例１０２に変えた他は同様にして、インクジェットインキ受容層形成用コート剤を調製した。

[0187] （実施例１０３）

実施例１０１の、合成例１０１を合成例１０３に変えた他は同様にして、インクジェットインキ受容層形成用コート剤を調製した。

[0188] （実施例１０４）

実施例１０１の、合成例１０１を合成例１０４に変えた他は同様にして、インクジェットインキ受容層形成用コート剤を調製した。

[0189] （実施例１０５）

実施例１０１の、合成例１０１を合成例１０５に変えた他は同様にして、インクジェットインキ受容層形成用コート剤を調製した。

[0190] （実施例１０６）

合成例１０１で得られたビニル系エマルジョン１００部に、精製水５０部を配合し、固形分２０％のビニル系エマルジョン液（Ｘ）を調製した。ジエチレングリコールモノブチルエーテル４０部に、精製水６０部を配合し、溶剤濃度２０％の水溶液（Ｙ）を調製した。Ｘ１００重量部に対して、Ｙが１００重量部になるように混合した固形分１０％、ジエチレングリコールモノブチルエーテル濃度１０％のインクジェットインキ受容層形成用コート剤を調製した。

[0191] （実施例１０７）

合成例１０１で得られたビニル系エマルジョン１００部に、精製水５０部を配合し、固形分２０％のビニル系エマルジョン液（Ｘ）を調製した。ジエチレングリコールモノブチルエーテル８０部に、精製水２０部を配合し、溶剤濃度４０％の水溶液（Ｙ）を調製した。Ｘ１００重量部に対して、Ｙが１

００重量部になるように混合した固形分１０％、ジエチレングリコールモノブチルエーテル濃度２０％のインクジェットインキ受容層形成用コート剤を調製した。

[0192] （実施例１０８）

実施例１０１の、水溶性溶剤（Ｇ）をジエチレングリコールモノブチルエーテルからイソプロパノールに変えた他は同様にして、インクジェットインキ受容層形成用コート剤を調製した。

[0193] （実施例１０９）

実施例１０１の、水溶性溶剤（Ｇ）をジエチレングリコールモノブチルエーテルからエチレングリコールモノブチルエーテルに変えた他は同様にして、インクジェットインキ受容層形成用コート剤を調製した。

[0194] （実施例１１０）

実施例１０１の、水溶性溶剤（Ｇ）をジエチレングリコールモノブチルエーテルからジエチレングリコールモノヘキシルエーテルに変えた他は同様にして、インクジェットインキ受容層形成用コート剤を調製した。

[0195] （実施例１１１）

実施例１０１の、水溶性溶剤（Ｇ）をジエチレングリコールモノブチルエーテルからプロピレングリコールモノブチルエーテルに変えた他は同様にして、インクジェットインキ受容層形成用コート剤を調製した。

[0196] （実施例１１２）

実施例１０１の、水溶性溶剤（Ｇ）をジエチレングリコールモノブチルエーテルから２－ピロリドンに変えた他は同様にして、インクジェットインキ受容層形成用コート剤を調製した。

[0197] （実施例１１３）

実施例１０１の、水溶性溶剤（Ｇ）をジエチレングリコールモノブチルエーテルからγ－ブチロラクトンに変えた他は同様にして、インクジェットインキ受容層形成用コート剤を調製した。

[0198] （実施例１１４）

実施例１０１の、水溶性溶剤（Ｇ）をジエチレングリコールモノブチルエーテルからジメチルスルホキシドに変えた他は同様にして、インクジェットインキ受容層形成用コート剤を調整した。

[0199] （比較例１０１）

合成例１０１で得られたビニル系エマルジョン１００部に、精製水２００部を配合し、固形分１０％のインクジェットインキ受容層形成用コート剤を調製した。

[0200] （比較例１０２）

比較例１０１の、合成例１０１を合成例１０３に変えた他は同様にして、インクジェットインキ受容層形成用コート剤を調製した。

[0201] （比較例１０３）

実施例１０１の、合成例１０１を合成例１０６に変えた他は同様にして、インクジェットインキ受容層形成用コート剤を調製した。

[0202] （比較例１０４）

ポリアクリル酸ナトリウム（日本触媒社製「アクアリックＹＳ１００」、重量平均分子量５０００、中和前理論酸価７７９、固形分４５％）１００部に、精製水１２５部を配合し、固形分２０％の水溶液（Ｘ）を調製した。ジエチレングリコールモノブチルエーテル２０部に、精製水８０部を配合し、溶剤濃度１０％の水溶液（Ｙ）を調製した。Ｘ１００重量部に対して、Ｙが１００重量部になるように混合した固形分１０％、ジエチレングリコールモノブチルエーテル濃度５％のインクジェットインキ受容層形成用コート剤を調製した。なお、上記「アクアリックＹＳ１００」は、アニオン性水溶性樹脂である。

[0203] （比較例１０５）

ジアリルジメチルアンモニウムクロリド重合体（日東紡社製「ＰＡＳ－Ｈ－１Ｌ」、重量平均分子量８５００、固形分２８％）１００部に、精製水４０部を配合し、固形分２０％の水溶液（Ｘ）を調製した。ジエチレングリコールモノブチルエーテル２０部に、精製水８０部を配合し、溶剤濃度１０％

の水溶液（Ｙ）を調製した。Ｘ１００重量部に対して、Ｙが１００重量部になるように混合した固形分１０％、ジエチレングリコールモノブチルエーテル濃度５％のインクジェットインキ受容層形成用コート剤を調製した。なお、上記「ＰＡＳ－Ｈ－１Ｌ」は、カチオン性水溶性樹脂である。

[0204] ＜水性顔料インキ＞

顔料分散体、及びインキの作製シアン顔料（東洋インキ製造社製「リオノールブルー７３５１」）１５部、アクリル樹脂系顔料分散剤（ジョンソンポリマー社製「ＰＤＸ－６１０１」）１．５部、グリセリン５．０部、精製水７８．５部をサンドミルにて２時間分散し、顔料の水性分散体を得た。得られた顔料分散体を含む下記の成分をディスパーで撹拌、混合した後、孔径０．４５μｍのニトロセルロース製メンブランフィルターで濾過し、シアン記録液を得た。

顔料分散体 ２０部

グリセリン １０部

１，３－プロパンジオール ５部

アクリル樹脂エマルジョン ２．３部

（日本ポリマー社製「Ｆ－１５７」、固形分４０％）

水 ６２．７部

[0205] ＜記録媒体、及びそれを用いた印刷物の作製例＞

各インクジェットインキ受容層形成用コート剤を、コート紙［王子製紙（株）製、ＯＫトップコートプラス］に、ワイヤーバーＮｏ．２によって塗工し、６０℃の熱風オーブンで２分間乾燥して、インクジェットインキ受容層を積層した記録媒体を作製した。次に、上記水性顔料インキをインクジェットプリンター（エプソン社製「ＰＭ－７５０Ｃ」）のカートリッジに充填して、パターン印字を行い、評価用印刷物を作製した。

[0206] 表６に、白抜け・白スジ及び耐水性の評価結果を示す。以下に具体的な評価方法を説明する。

[0207] ＜白抜け・白スジ＞

印字率１００％のベタ印刷部において、目視で、明らかに白抜け・白スジが発生しているものを×、若干白抜け・白スジが発生しているが使用可のものを△、白抜け・白スジがないものを○とした。特に、白抜け・白スジがない上に、濃度ムラがなく均一なベタ印刷部が得られているものを◎とした。

[0208] ＜耐水性＞

記録した記録物を乾燥後、２４時間水に浸漬した時のインクの滲み、流れだしの有無を水中にて指の腹で擦るいわゆるラビングテストを行い目視にて評価した。インキがとれてなくなっているものを×、インキがわずかにとれているものを△、変化がないものを○とした。特に、目視での変化がなかったものの中で、さらに、水で濡らした綿棒で５回こすっても、目視での変化がないものを◎とした。

[0209] [表5]

表5

	単量体(A)		単量体(B)			単量体(C)			合計
	DAP	DVB	MAA	AA	IA	EA	BA	ST	
合成例101	0.5		35	5		30	29.5		100
合成例102	0.5		30		10	30	29.5		100
合成例103	0.5		40			30	9.5	20	100
合成例104	0.5		77			5	17.5		100
合成例105		0.5	35	5		30	29.5		100
合成例106			35.5	5		30	29.5		100

DAP： ジアリルフタレート
DVB： ジビニルベンゼン
MAA： メタクリル酸
AA： アクリル酸
IA： イタコン酸
EA： エチルアクリレート
BA： ブチルアクリレート
ST： スチレン

[0210]

[表6]

表6

	エマルジョン	水溶性溶剤(G)	水溶性溶剤(G)のSP値	コート剤中の水溶性溶剤(重量%)	白抜け・白スジ	耐水性
実施例101	合成例101	BDG	9.5	5	◎	○
実施例102	合成例102	BDG	9.5	5	◎	○
実施例103	合成例103	BDG	9.5	5	○	◎
実施例104	合成例104	BDG	9.5	5	◎	○
実施例105	合成例105	BDG	9.5	5	◎	○
実施例106	合成例101	BDG	9.5	10	◎	◎
実施例107	合成例101	BDG	9.5	20	○	◎
実施例108	合成例101	IPA	11.9	5	○	△
実施例109	合成例101	BEG	9.8	5	◎	○
実施例110	合成例101	HeDG	9.7	5	◎	○
実施例111	合成例101	BPG	8.9	5	◎	○
実施例112	合成例101	2-ピロリドン	8.9	5	○	△
実施例113	合成例101	γ-ブチロラクトン	12.6	5	○	△
実施例114	合成例101	DMSO	12.9	5	○	△
比較例101	合成例101	なし	-	-	○	×
比較例102	合成例103	なし	-	-	○	×
比較例103	合成例106	BDG	9.5	5	△	×
比較例104	アクアリックYS100	BDG	9.5	5	△	×
比較例105	PAS-H-1L	BDG	9.5	5	×	△

IPA : イソプロパノール
BDG : ジエチレングリコールモノブチルエーテル
BEG : エチレングリコールモノブチルエーテル
HeDG : ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル
BPG : プロピレングリコールモノブチルエーテル
DMSO : ジメチルスルホキシド

[0211] 表６の結果より、比較例１０１および１０２は水溶性溶剤を有さないため高い耐水性をえることができなかった。また、比較例１０３では、エマルジョンが架橋を有さないため耐水性が得られないことが分かる。また、比較例１０４は、インクジェットインキ受容層形成用コート剤が水溶性樹脂であり

、耐水性が得られないことが分かる。さらに、比較例５は、インクジェットインキ受容層形成用コート剤がカチオン性樹脂であるため、インキの十分なヌレ性を得ることができず、白抜け・白スジが多く発生してしまうことが分かった。これに対して、本発明のインクジェットインキ受容層形成用コート剤は、白スジ白抜け、耐水性、及び光沢性が実用可能領域であり、優れていることが分かった。

請求の範囲

[請求項1] ２つ以上のエチレン性不飽和基を有する単量体（Ａ）、カルボキシル基と１つのエチレン性不飽和基とを有する単量体（Ｂ）および炭素数１～１２の疎水基と１つのエチレン性不飽和基とを有する単量体（Ｃ）を含む単量体混合物を乳化重合してなる既架橋ビニル系エマルジョンと、水溶性溶剤（Ｇ）とを含むことを特徴とする、インクジェットインキ受容層形成用コート剤。

[請求項2] 乳化重合に供する単量体の合計１００重量％中、単量体（Ａ）の割合が０．１～５重量％である、請求項１記載のインクジェットインキ受容層形成用コート剤。

[請求項3] 乳化重合に供する単量体の合計１００重量％中、単量体（Ｂ）の割合が２０～８０重量％である、請求項１又は２記載のインクジェットインキ受容層形成用コート剤。

[請求項4] 前記水溶性溶剤（Ｇ）の溶解度パラメータ（ＳＰ値）が８．０～１６．０（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$であることを特徴とする請求項１～３のいずれか記載のインクジェットインキ受容層形成用コート剤。

[請求項5] 前記水溶性溶剤（Ｇ）として、アルコール系溶剤、一般式（１）で表される溶剤、含窒素系溶剤、含硫黄系溶剤、及びラクトン系溶剤から選択される1つ以上の溶剤を含むことを特徴とする請求項１～４のいずれか記載のインクジェットインキ受容層形成用コート剤。

$R_1(OR_2)_zOR_3$・・・（１）

ただし、式中、R_1、R_3はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数１以上のアルキル基、zは１以上の整数、R_2はエチレン基又はプロピレン基を表す。

[請求項6] 前記既架橋ビニル系エマルジョンの樹脂粒子の酸価が、１００～５００ｍｇＫＯＨ／ｇであることを特徴とする請求項１～５のいずれか記載のインクジェットインキ受容層形成用コート剤。

[請求項7] 前記既架橋ビニル系エマルジョンの樹脂粒子のガラス転移温度が、

０～１００℃であることを特徴とする、請求項１～６いずれか記載のインクジェットインキ受容層形成用コート剤。

[請求項8] 基材の少なくとも一方の面に、請求項１～７いずれか記載のインクジェットインキ受容層形成用コート剤から形成されるインクジェットインキ受容層が設けられてなる画像形成用記録媒体。

[請求項9] 請求項８記載の画像形成用記録媒体上に、インクジェットインキにより画像が形成されてなる印刷物。

[請求項10] 前記インクジェットインキは顔料、水溶性溶剤（Ｈ）、水及び顔料分散樹脂を含む水系顔料インクジェットインキであることを特徴とする請求項９に記載の印刷物。

[請求項11] 前記顔料分散樹脂は、炭素数が１０～２４のアルキル基の（メタ）アクリレートエステルを有する単量体（Ｄ）と、スチレン、α－メチルスチレンもしくはベンジル（メタ）アクリレートを有する単量体（Ｅ）と、（メタ）アクリル酸を有する単量体（Ｆ）とを共重合組成に含むコポリマー（共重合体）であることを特徴とする、請求項１０に記載の印刷物。

[請求項12] 前記顔料分散樹脂の酸価が５０～４００ｍｇＫＯＨ／ｇであることを特徴とする請求項１０又は１１に記載の印刷物。

[請求項13] 前記水溶性溶剤（Ｈ）が、グリコールエーテル類及びジオール類からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項１０～１２のいずれか記載の印刷物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/069049

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B41M5/00(2006.01)i, *B41J2/01*(2006.01)i, *B41M5/50*(2006.01)i, *B41M5/52*(2006.01)i, *C09D11/00*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B41M5/00, B41J2/01, B41M5/50, B41M5/52, C09D11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-214318 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 24 September 2009 (24.09.2009), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2009-161885 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 23 July 2009 (23.07.2009), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2001-232932 A (Seiko Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 28 August 2001 (28.08.2001), entire text (Family: none)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 October, 2012 (10.10.12)	23 October, 2012 (23.10.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０６９０４９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B41M5/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/50(2006.01)i, B41M5/52(2006.01)i, C09D11/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B41M5/00, B41J2/01, B41M5/50, B41M5/52, C09D11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2009-214318 A (富士ゼロックス株式会社) 2009.09.24, 全文（ファミリーなし）	1-13
A	JP 2009-161885 A (荒川化学工業株式会社) 2009.07.23, 全文（ファミリーなし）	1-13
A	JP 2001-232932 A (星光化学工業株式会社) 2001.08.28, 全文（ファミリーなし）	1-13

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １０．１０．２０１２	国際調査報告の発送日 ２３．１０．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　2H　３４０７ 神尾　寧 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１