

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年4月24日 (24.04.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/047592 A1

- (51) 国際特許分類:
B41M 5/00 (2006.01) *C09D 5/02* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01) *C09D 11/00* (2006.01)
B41M 5/50 (2006.01) *C09D 155/00* (2006.01)
B41M 5/52 (2006.01) *C09D 183/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/069199
- (22) 国際出願日: 2007年10月1日 (01.10.2007)
- (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2006-273975 2006年10月5日 (05.10.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目14番1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): 神戸 慎哉 (KANBE, Shinya) [JP/JP]; 〒4550027 愛知県名古屋市中区船見町1番地の1 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 牧 隆之 (MAKI, Takayuki) [JP/JP]; 〒4550027 愛知県名古屋市中区船見町1番地の1 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 浅井 洋輔 (ASAI, Yousuke) [JP/JP]; 〒4550027 愛知県名古屋市中区船見町1番地の1 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 松永 守功 (MATSUNAGA, Morikatsu) [JP/JP]; 〒4550027 愛知県名古屋市中区船見町1番地の1 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 森 嘉男 (MORI, Yoshio) [JP/JP]; 〒4550027 愛知県名古屋市中区船見町1番地の1 東亜合成株式会社内 Aichi (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, JP, KE, KG, KM, KN, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
 — 国際調査報告書

(54) Title: AQUEOUS COATING AGENT

(54) 発明の名称: 水性コーティング剤

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide an aqueous coating agent which can be coated on a recording medium in an ink-jet mode and enables to form a film having excellent scratch resistance, water resistance and gloss on the image surface, and also provide an aqueous coating solution comprising the coating agent. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] An aqueous coating agent for pigment ink-jet, comprising a graft copolymer having a silicone side chain and, as the main chain, a copolymer essentially composed of a monomer containing an ethylenically unsaturated carboxylic acid, and having an acid value of 40 to 200 mg-KOH/g (solid) and a weight average molecular weight of 5,000 to 30,000; and an aqueous coating solution for pigment ink-jet, which comprises an aqueous coating agent comprising the graft copolymer and which is intended to be charged in a tank different from one for a pigment ink in an ink-jet mode, to be ejected from a separate nozzle and to be coated on a recorded article.

(57) 要約: 【課題】 インクジェット方式によって記録媒体に塗布され、耐擦過性、耐水性、光沢に優れた膜を画像表面に形成し得る水性コーティング剤、および該コーティング剤を含有する水性コーティング液を提供する。【解決手段】 シリコン系側鎖を有し、主鎖にはエチレン性不飽和カルボン酸含有モノマーを必須構成成分とする共重合体からなる、酸価が40~200mg-KOH/g(固形分)であり、重量平均分子量が5,000~30,000の範囲にあるグラフト共重合体を含有することを特徴とする顔料インクジェット用水性コーティング剤。及び、インクジェット方式において、顔料インクとは別のタンクに充填され、別ノズルから吐出され記録物に塗布されることを特徴とする前記グラフト共重合体を含有する水性コーティング剤を含む顔料インクジェット用水性コーティング液。

WO 2008/047592 A1

明 細 書

水性コーティング剤

技術分野

[0001] 本発明は、耐擦過性、耐水性、光沢の付与効果およびインクジェット吐出適性に優れた水性コーティング剤、および該コーティング剤を含有する水性コーティング液に関する。

背景技術

[0002] インクジェット(記録)方式とは微細なノズルからインクを吐出し、記録媒体の表面に付着させることによって文字や画像を得る記録方式である。このインクジェット用インクとしては大別して染料インクと顔料インクがあるが、近年、印刷物などの記録物の耐候性、耐水性に優れた顔料インクが広く使用されるようになってきている。

[0003] しかしながら、顔料インクを使用した際の問題として、記録表面に顔料が残存するために記録物の耐擦過性や光沢が劣ることがある。特に表面にインク受容層を有する記録媒体に顔料インクで印字を行った際には、表面に顔料が多く残り、この問題が顕著となる。

[0004] これらの問題を解決するために、インクジェット記録物の表面を保護層で被覆する方法が提案されている。保護層の形成方法としては例えば透明なフィルムでラミネートするフィルムラミネート法(特許文献1)、樹脂溶液を塗布して記録物表面に膜を形成するリキッドラミネート法(特許文献2、3)などが提案されている。しかしながら、これらの方法は高コストのラミネートの装置が必要となる問題がある。

[0005] 近年になって、この問題を解決するために記録媒体にインクジェット記録方式で画像形成を行った後に、同じくインクジェット記録方式でコーティング液を吐出して表面にトップコート層を形成する方法が提案されている(特許文献4、5)。しかしながら、これらの文献に示されるコーティング液はシリコーンのような活性を示す成分が含まれないため耐擦過性が不十分で、またエマルジョン樹脂を使用しているためインクジェット吐出適性も劣っていた。

ここでインクジェット吐出適性とは、インクジェット方式において長期に亘り吐出液の

吐出速度、吐出方向が安定し、またノズルの目詰まりなどの問題を起こさないことを言う。

[0006] また、表面被覆以外の手法として、顔料インクへの添加剤として滑性を示すシリコーンポリマーを添加する手法が提案されている(特許文献6)。しかしながら、特許文献6で使用されるシリコーンポリマーは分子量が高いため、十分な耐擦過性を付与できる添加剤量を加えると顔料の分散が悪化して凝集が起こったり、顔料インクが増粘してインクジェット吐出適性が悪くなる等の問題があった。

[0007] 特許文献1:特開平9-70960号公報(特許請求の範囲)

特許文献2:特開平9-48180号公報(特許請求の範囲)

特許文献3:特開平9-262971号公報(特許請求の範囲)

特許文献4:特開2001-39006号公報(特許請求の範囲)

特許文献5:特開2004-50751号公報(特許請求の範囲)

特許文献6:特表2000-506198号公報(特許請求の範囲)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は前記背景技術に鑑み、インクジェット方式によって記録媒体に塗布され、耐擦過性、耐水性、光沢に優れた膜を画像表面に形成し得る水性コーティング剤、および該コーティング剤を含有する水性コーティング液を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、シリコーン系側鎖を有する特定なグラフト共重合体を含む水性コーティング剤により前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。

即ち、本発明の主要な第一の発明は、インクジェット方式によって記録媒体に塗布される水性コーティング剤が、シリコーン系側鎖を有し、主鎖にはエチレン性不飽和カルボン酸含有モノマーを必須構成成分とする共重合体からなる、酸価が40~200 mg-KOH/g(固形分)であり、重量平均分子量が5,000~30,000の範囲にあるグラフト共重合体を含有することを特徴とする顔料インクジェット用水性コーティング剤である。

[0010] また、主要な第二の発明は、インクジェット方式において、顔料インクとは別のタンクに充填され、別ノズルから吐出され記録物に塗布されることを特徴とする前記グラフト共重合体を含有する水性コーティング剤を含む顔料インクジェット用水性コーティング液である。

尚、本明細書においては、アクリル酸又はメタクリル酸を(メタ)アクリル酸と、アクリレート又はメタクリレートを(メタ)アクリレートとして表す。

発明の効果

[0011] 本発明の水性コーティング剤を顔料インクに適用することで、インクジェット方式において、十分な耐擦過性、耐水性、光沢を持った顔料インク記録物が得られる。また、本コーティング剤は、インクジェット吐出適性が高く、添加剤として使用した際、長期にわたって安定なインクジェット吐出を行える。さらに、本発明のコーティング剤は顔料インクと混合せずに水性コーティング液としても使用できる。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 1. 水性コーティング剤

本発明の水性コーティング剤は下記に詳述するグラフト共重合体を必須成分として含有するものである。

1.1 グラフト共重合体

グラフト共重合体は、シリコーン系の側鎖を有し、主鎖にはエチレン性不飽和カルボン酸含有モノマーを必須構成成分とし、所望によりその他共重合可能なモノマーを構成成分とする、酸価が40～200mg-KOH/g(固形分)で、重量平均分子量が5,000～30,000の範囲にあるグラフト共重合体である。

[0013] [1]シリコーン系側鎖について

グラフト共重合体を構成するシリコーン系側鎖の構成単位としては、ジメチルシロキサンその他、アルキル変性シロキサン、アルキレンオキッド変性シロキサン、フェニル変性シロキサンなどがあるが、滑性付与効果、化学的安定性の観点からジメチルシロキサン単位のシリコーン系側鎖が好ましい。

[0014] グラフト共重合体にシリコーン系側鎖を導入する方法としては、例えばラジカル重合性のシリコーンマクロモノマーを用いる方法や高分子反応により導入する方法等があ

るが、シリコンマクロモノマーを用いる方法が製造工程の容易さ、経済性などの点で有用である。

[0015] シリコンマクロモノマーは特に制限は受けないが、例えばリチウムトリアルキルシラノレートを開始剤とし、環状シロキサンをアニオン重合することによりリビングポリマーを得、それと γ -メタクリロキシプロピルジメチルモノクロロシランを反応させる方法(特開昭59-78236号公報)、または末端シラノール基含有シリコンと γ -メタクリロキシプロピルジメチルモノクロロシラン等の有機ケイ素化合物を縮合させる方法(特開昭60-123518号公報)等によって製造できる。

[0016] 上記シリコンマクロモノマーとしては特に片末端に(メタ)アクリレートを導入したものが好ましい。さらに、化学的安定性の観点から上記片末端に(メタ)アクリレートシリコンマクロモノマーの一方の末端は、アルキルシリル末端であることが好ましく、ヒドロキシ基、エポキシ基、アミノ基、アルコキシ基などの活性置換基が存在するのは望ましくない。これらの市販品としては、例えば東亜合成(株)製「AK-5」、「AK-30」、「AK-32」(いずれも商品名)や、信越化学(株)製「X-22-174DX」、「X-24-8201」、「X-22-2426」(いずれも商品名)等がある。

尚、上記シリコンマクロモノマーは一種類のみでも或いは二種類以上を用いてもよい。

[0017] 高分子反応によるシリコン側鎖導入法としては、例えばエポキシシリコン、シラノールシリコン、アミノシリコン等の反応性シリコンを用いる方法がある。具体的には、主鎖中に導入したカルボン酸と片末端エポキシ変性シリコンを反応させる方法、主鎖中に導入したエポキシ基と片末端アミノ変性シリコンを反応させる方法等がある。

[0018] シリコン系側鎖の分子量としては、ポリスチレンを基準物質とするゲル浸透クロマトグラフによる重量平均分子量で3,000~20,000の範囲にあることが好ましく、3,000~15,000の範囲にあることがより好ましい。シリコン系側鎖の重量平均分子量が3,000未満の重合体では十分な耐擦過性が得られなくなり、また、重量平均分子量が20,000を超えると、インクジェット吐出適性が劣る。

[0019] [2]主鎖について

グラフト共重合体を構成する主鎖は、エチレン性不飽和カルボン酸含有モノマーを必須構成成分とし、所望によりその他の共重合可能なモノマーを構成成分とするが、これらモノマーを共重合して得られるものである。

[0020] エチレン性不飽和カルボン酸含有モノマーとしては(メタ)アクリル酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸、無水マレイン酸等があるが、その中でも(メタ)アクリル酸が好ましい。

[0021] エチレン性不飽和カルボン酸含有モノマーの導入量はグラフト共重合体の酸価が40~200mg-KOH/g(固形分)になるように設定する必要があるが、60~150mg-KOH/gになるように設定するのがより好ましい。酸価が40mg-KOH/g未満の共重合では十分な水溶性が得られず、また、酸価が200mg-KOH/gを超えるとコーティング膜の耐水性が不十分となる。

[0022] 後述するその他のモノマーを、本発明のグラフト共重合体の機能を損なわない範囲で、主鎖を構成する所望成分として含有させることができる。

その他のモノマーとしては、ビニル芳香族モノマー、スルホン酸含有モノマー、(メタ)アクリル酸アルキル類、脂環式(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル類、(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドン、(メタ)アクリロニトリル及び(メタ)アクリル酸等が挙げられる。また、1分子中に2個以上のビニル基を有する、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、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、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリロキシエチルホスフェイト、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン、マレイン酸ジアリルエステル、ポリアリルサッカロース等の架橋性モノマー等を含んでもよい。

[0023] 前記ビニル芳香族モノマーとしては、スチレン系モノマーであるスチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、ビニルトルエンの他、フェニル基含有(メタ)アクリレート類としてベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレン

グリコール(メタ)アクリレート等が挙げられる。

- [0024] 前記スルホン酸含有モノマーとしては(メタ)アクリル酸2-スルホン酸エチル、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸等が挙げられる。
- [0025] 前記(メタ)アクリル酸アルキル類の具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。
- [0026] 前記脂環式(メタ)アクリレートとしては、シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロオクチル(メタ)アクリレート、シクロノニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ノルボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(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、ジシクロペンテニルオキシアルキル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。
- [0027] 前記(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル類の具体例としては、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコール($n=2\sim 30$) (メタ)アクリレート、ポリカプロラクトン(メタ)アクリレート等が挙げられる。ただし、これらアクリル酸ヒドロキシアルキル類の導入量はグラフト共重合体の水酸基価が 30mg-KOH/g 以下になるよう設定されるのが好ましく、 10mg-KOH/g 以下になるよう設定されるのがより好ましい。グラフト共重合体の水酸基価が 30mg-KOH を上回る場合は、グラフト共重合体を含む液の粘性が高くなるため、インクジェット吐出適性が劣る。
- [0028] 上記モノマーによって構成される主鎖において、下記式(1)から求められる設計ガラス転移温度(T_g)が $10\sim 100^\circ\text{C}$ の範囲にあるのが好ましく、 $20\sim 80^\circ\text{C}$ の範囲にあるのがより好ましく、 $50\sim 80^\circ\text{C}$ の範囲にあるのが特に好ましい。主鎖のガラス転移温度が 10°C より低い場合にはグラフト共重合体を含むコーティング剤が膜を形成した際に十分な耐擦過性が得られず、 100°C より高い場合には室温での膜の形成が困難になる。
- [0029] [数1]

$$1/Tg = (w_1/Tg_1 + w_2/Tg_2 + \dots + w_n/Tg_n) \quad (1)$$

式中、1, 2, …, nは、構成するモノマー種類

Tg_n : nモノマーの単一重合体のガラス転移温度 (K)

w_n : 構成中のnモノマー単位の重量比

Tg : ガラス転移温度 (K)

[0030] [3]グラフト共重合体について

本発明のコーティング剤は、前記構成の[1]シリコーン系側鎖と[2]主鎖からなるグラフト共重合体を必須成分とするが、側鎖を含まない直鎖状共重合体を含有してもよい。

[0031] 上記側鎖を含まない直鎖状共重合体は、インクジェット適性の悪化やコーティング膜の性能低下を防ぐ観点から、上記グラフト共重合体で記載した[2]主鎖を構成するモノマーと同じ構成のモノマーからなる共重合体で、酸価やガラス転移温度(Tg)などは上記[2]主鎖の項に従う。

[0032] グラフト共重合体の合成方法としてはマクロモノマー法、イオン重合法、高分子反応による側鎖の導入などが知られているが、本発明のグラフト共重合体を合成するには、側鎖の末端へのイオン性官能基の導入の容易さ、主鎖と側鎖の重合度の調整及び主鎖と側鎖の連結を容易に行えるマクロモノマー法が最適である。

[0033] 例えば、具体的に例示すると、本発明のグラフト共重合体は、側鎖を構成するシリコーンマクロモノマーを、主鎖を構成するエチレン性不飽和カルボン酸含有モノマーと共に、或いはこれらに更に所望によりその他のモノマーを加えたものと共に共重合して得ることができる。

[0034] また、共重合体中のカルボン酸は、その一部もしくは全てが塩基により中和されることによりイオン化されている必要がある。中和に用いる塩基としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物等の無機アルカリ剤、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン類等が挙げられるが、インクジェット適性の観点からアルカリ金属水酸化物が好ましい。

[0035] グラフト共重合体の合成において、シリコーンマクロモノマーなどグラフト側鎖を構成するセグメントの重量割合が10～80重量%、それに対応して主鎖を構成するモノ

マーの合計重量が90～20重量%であることが好ましく、さらに好ましくは構成するグラフト側鎖の重量割合が15～50重量%、それに対応して主鎖を構成するモノマーの合計重量85～50重量%であり、もっとも好ましくは構成するグラフト側鎖の重量割合が20～40重量%、それに対応して主鎖を構成するモノマーの合計重量80～60重量%である。グラフト側鎖の重量割合が10重量%を下回った場合にはシリコン成分の不足から滑性付与効果が出ないため十分な耐擦過性が得られなくなり、80重量%を超える場合には主鎖を構成する成分の不足からコーティング膜を形成する能力が劣るため耐擦過性が低下する。

[0036] グラフト共重合体の合成は、重合操作および分子量の調整が容易なことから、ラジカル重合開始剤を用いる方法が好ましく、また疎水性モノマーが水に溶解しにくいことから、有機溶剤中で重合させる溶液重合法が好ましい。

溶液重合法でラジカル重合を行う際に好ましい溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ブタノール、イソプロパノール、エタノール、メタノール、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドおよびヘキサメチルホスホアミド等が挙げられ、より好ましくは、ケトン系溶剤、酢酸エステル系溶剤およびアルコール系溶剤である。

[0037] ラジカル重合開始剤としては、一般に用いられているものなら使用可能で、具体的には、パーオキシケタール、ヒドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシジカーボネート、パーオキシエステル、シアノ系のアゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、非シアノ系のジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート等が挙げられる。分子量の制御がしやすく、分解温度の低い有機過酸化物やアゾ系化合物が好ましく、特にアゾ系化合物がより好ましい。

重合開始剤の使用量は、重合性モノマーの総重量に対して、0.1～15重量%が好ましく、さらに好ましくは0.3～10重量%である。

[0038] また、グラフト共重合体の分子量を調整するために、メルカプト酢酸、メルカプトプロ

ピオン酸、2-プロパンチオール、2-メルカプトエタノール、チオフェノール、ドデシルメルカプタン、チオグリセロール等の連鎖移動剤を重合系に適量添加してもよい。

[0039] 好ましい重合温度は40～180℃、さらに好ましくは50～150℃である。好ましい重合時間は3～25時間である。

[0040] 本発明のグラフト共重合体の分子量は、ポリスチレンを基準物質とするゲル浸透クロマトグラフによる重量平均分子量で5,000～30,000の範囲であり、8,000～25,000の範囲がより好ましく、10,000～20,000の範囲が特に好ましい。重量平均分子量が5,000未満の重合体では十分な耐擦過性が得られなくなり、また、重量平均分子量が30,000を超えると、インクジェット吐出適性が劣る。

[0041] 1.2 水性コーティング剤の使用法

本発明の水性コーティング剤は、通常使用されている従来公知の顔料インクと共に使用できる。本発明の水性コーティング剤と共に用いる顔料インクは、水性顔料インク、溶剤性顔料インクいずれにも適用可能であり特に制限を受けないが、水性顔料インクと共に用いる方が好ましい。

例えば、水性コーティング剤を、水性顔料インクに添加して使用することができ、また、顔料インクとは別に、水性コーティング液としてインクタンクに充填し、顔料インクとは別のノズルから吐出して使用することもできる。とくに、表面に緻密な膜を形成できる点で後者がより望ましい。

[0042] 以下に、顔料インクと配合していない水性コーティング液及び、水性コーティング剤を配合させた水性顔料インクについて説明する。

[0043] 2. 水性コーティング液

本発明の水性コーティング液は、前記1. 水性コーティング剤のほか、水性媒体が必須成分として含有される。

[0044] 2.1 水性媒体

水性媒体としては、水性コーティング液の乾燥防止と吐出安定性の確保の観点から、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒が好適である。水は、イオン交換水(脱イオン水)であることが好ましい。

水溶性有機溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアル

コール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-ヘキサジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類、グリセリン、エチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、ジエチレングリコールメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル(又はブチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましい。

尚、上記の水溶性有機溶剤は、必要に応じ、単独で、或いは二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0045] 2.2 その他の成分

本発明の水性コーティング液には、前記水性コーティング剤及び水性媒体以外のその他の成分として、通常水性顔料インクに添加され得る公知慣用の各種添加剤を添加することができる。

このような添加剤には、界面活性剤、消泡剤、防腐剤、沈降防止剤、キレート剤、増粘剤、防食剤、酸化防止剤等が挙げられる。界面活性剤としては、脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアシルスルホン酸塩類等の陰イオン界面活性剤、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アルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、アセチレンアルコール、アセチレングリコール等の非イオン性界面活性剤、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩等の陽イオン性界面活性剤、アルキルベタイ

ン、アルキルアミノオキサイド等の両性界面活性剤が挙げられる。

[0046] 2.3 水性コーティング液の調製方法

本発明の水性コーティング液に含まれる前記のグラフト共重合体の量は、水性コーティング液全重量に対して、0.1～30重量%の範囲が好ましく、2～15重量%の範囲がより好ましい。

[0047] 水性コーティング液に含まれる水溶性有機溶剤の量は、水性コーティング液全重量に対して3～50重量%の範囲が好ましく、5～40重量%の範囲がより好ましい。また、本発明の水性コーティング液に含まれる水の量は、10～90重量%の範囲が好ましく、30～90重量%の範囲がより好ましい。

[0048] また、水性コーティング液のpHは5～10の範囲が好ましい。pHをこの範囲とすることで、前記グラフト共重合体を含む水性コーティング剤の溶解性を向上させ、保存安定性を向上させることができる。しかも、水性コーティング液が適用される装置(例えばインクジェット記録装置)の部材の腐食を抑制することもできる。

[0049] 水性コーティング液のpH調整には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物等の無機アルカリ剤、ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン類、及びクエン酸、酒石酸等の有機酸、塩酸、リン酸等の鉱酸等がpH調整剤として用いることができる。

[0050] 水性コーティング液はインクジェット吐出信頼性の観点から25°Cにおける粘度が10 mPa・s以下に抑えられていることが望ましく、5mPa・s以下に抑えられていることがより好ましい。

[0051] 3. 水性コーティング剤を配合した水性顔料インク

3.1 顔料

当該水性顔料インクに用いる顔料は、無機顔料及び有機顔料のいずれであってもよい。これらは、必要に応じて、単独で、または組み合わせて用いることができる。

[0052] 顔料の分散粒子径は、好ましくは、0.005 μ m～15 μ m、さらに好ましくは0.05～5 μ m、最も好ましくは0.01～1 μ mである。分散粒子径が0.005 μ m以下では分散を安定化させるために分散剤をより多く必要とし顔料自身の性能が発揮できず、また、15 μ m以上では分散状態を安定に保つことが困難となる。

[0053] 無機顔料としては、カーボンブラック、酸化チタン等の金属酸化物、金属硫化物、金属塩化物等が挙げられる。

カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、サーマルランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等が挙げられる。具体的には、No.2300, No.900, MCF8 8, No.33, No.40, No.45, No.52, MA7, MA8, No.2200B (以上三菱化学(株)製、商品名)、RAVEN1255(コロンビア社製、商品名)、REGAL400R, REGAL330R, REGAL66 0R, MOGUL L (以上キャボット社製、商品名)、Color Black FW1, Color Black FW18 , Color Black S160, Color Black S170, Color Black S150, Color Black FW200, Col or Black FW2, Color Black FW2V, Printex35, Printex75, PrintexL6, Printex95, Pri ntex U (以上デグサ社製、商品名)等が挙げられる。

[0054] 有機顔料としては、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料;フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料等の多環式顔料;そのほかニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどが挙げられる。

[0055] 有機顔料の具体例としては、本発明の水性コーティング剤を用い、得ようとする水性顔料インクの種類(色)に応じて適宜挙げられる。例えば、C.I.Pigment Yellow 1、C .I.Pigment Yellow 2、C.I.Pigment Yellow 3、C.I.Pigment Yellow 13、C.I.Pigment Yell ow 16、C.I.Pigment Yellow 74、C.I.Pigment Yellow 83、C.I.Pigment Yellow 128等の黄色顔料;C.I.Pigment Red 5、C.I.Pigment Red 7、C.I.Pigment Red 12、C.I.Pigment Red 48(Ca)、C.I.Pigment Red 48(Mn)、C.I.Pigment Red 57(Ca)、C.I.Pigment Red 11 2、C.I.Pigment Red 122等のマゼンタ色顔料;C.I.Pigment Blue 1、C.I.Pigment Blue 2、C.I.Pigment Blue 3、C.I.Pigment Blue 15:3、C.I.Pigment Blue 16、C.I.Pigment Bl ue 22、C.I.Vat Blue 4、C.I.Vat Blue 6等のシアン色顔料等が挙げられる。

また、黒色インクの顔料としては、先記のカーボンブラック(C.I.Pigment Black 7)類、酸化鉄顔料等の無機顔料のほかに、アニリンブラック(C.I.Pigment Black 1)等の有機顔料が挙げられる。

[0056] 本発明の水性コーティング剤を水性顔料インクに添加して使用する場合には、コー

ティング剤とは別に顔料を安定化させるため、顔料分散剤が水性顔料インク中に存在することが望ましい。使用できる顔料分散剤については特に限定されないが、具体的には、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、水溶性高分子などが挙げられるが、顔料の分散安定性の観点から水溶性高分子分が特に好適である。

[0057] 水溶性高分子には、例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、およびこれらの塩等が挙げられるが、顔料に対して親和性を有する疎水性基を有するモノマーと親水性基を有するモノマーとの共重合体が特に好ましい。

これらの水溶性高分子は、インクの粘度の観点から重量平均分子量が3,000~20,000の範囲にあるのが好ましい。また、インク中の含有量としては、0.1~15重量%の範囲が好ましい。

[0058] 3.2 その他

水性顔料インクには、前項1. 記載の水性コーティング剤のほか、上記の顔料、顔料分散剤、及び前記2.1水性媒体、2.2その他の成分が、通常水性顔料インクで使用される公知慣用の各種添加剤が添加される。これらの組成は、前項2. と同様である。

[0059] 3.3 水性顔料インクの調製方法

水性コーティング剤を配合した水性顔料インクの場合、インクに含まれる顔料分散剤の量は、インク全重量に対して、0.1~30重量%の範囲が好ましく、1~15重量%の範囲がより好ましい。また、水性インクに含まれる顔料の量は、0.1~30重量%の範囲が好ましく、1~15重量%の範囲がより好ましい。

水性顔料インクに含まれる顔料分散剤と顔料の含有比率は、1:1~1:30(重量比)の範囲であることが好ましく、1:2~1:15であることがより好ましい。

[0060] 水性顔料インクに含まれる水溶性有機溶剤の量は、インク全重量に対して3~50重量%の範囲が好ましく、3~40重量%の範囲がより好ましい。また、水性顔料インクに含まれる水の量は、10~90重量%の範囲が好ましく、30~80重量%の範囲が

より好ましい。

[0061] また、水性顔料インクのpHは5～10の範囲が好ましい。pHをこの範囲とすることで、前記のコーティング剤や顔料分散剤の溶解性を向上させ、保存安定性を向上させることができる。しかも、水性顔料インクが適用される装置(例えばインクジェット記録装置)の部材の腐食を抑制することもできる。

[0062] 水性顔料インクのpH調整には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物等の無機アルカリ剤、ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン類、及びクエン酸、酒石酸等の有機酸、塩酸、リン酸等の鉱酸等がpH調整剤として用いることができる。

[0063] 水性コーティング剤を配合した水性顔料インクは、上記の水性顔料インクの各成分と共に水性コーティング剤を混合して分散させることで、コーティング剤含有の水性顔料インクが得られる。上記の各成分をそのまま、或いは必要に応じて乾燥防止剤やその他の添加剤を添加して、水性媒体で希釈してインクジェット記録用インク、水性ボールペンやマーカーペンなどの筆記用具の水性顔料インクに使用することができる。この場合、インクジェットノズルやペン先が乾燥により目詰まりするのを防ぐために、上記の水溶性有機溶剤のうち、低揮発性又は不揮発性の溶剤を添加するとよい。また、記録媒体への浸透性を高めるためには、揮発性の溶剤を添加するとよい。特にインクジェット記録用水性顔料インクに使用する場合は、インクに適度な表面張力を持たせるために、界面活性剤を添加することも好ましい。

[0064] 4. 水性コーティング剤または水性コーティング液の使用方法

以下に、上記水性コーティング液または水性コーティング剤を配合した水性顔料インクでのインクジェット記録方法について説明する。

水性コーティング液または水性コーティング剤を配合した水性顔料インクを吐出するインクジェット記録方式については特に制限を受けず公知の方法を用いることができる。特に、水性コーティング剤の高温時の安定性、コゲーションの起こり難さから一般に使用樹脂の選択範囲が狭いと言われるサーマルジェット方式にも好適である。

記録媒体については、特に制限を受けないが、表面にインク受容層を設けたインクジェット記録用紙に、本発明の水性コーティング液または水性コーティング剤を配合

した水性顔料インクを適用することが特に有用である。

[0065] 以下、特に、本発明の水性コーティング液を、顔料インクとは別のタンクに充填し、別ノズルから吐出する場合の記録方法について詳説する。

インクジェット方式による塗布においては、顔料インクを吐出後に水性コーティング液を吐出する必要があるが、1台のインクジェットプリンタに記録媒体を一回給紙する(1パス)だけで顔料インクを用いたインクジェット記録工程と水性コーティング液による表面被膜形成工程を完了させるのが望ましい。

[0066] 本発明の水性コーティング液の塗布は、顔料インクの存在する部分のみに行うことも、顔料インクの有無にかかわらず全面に対して行うこともでき、特に制限は受けない。

実施例

[0067] 次に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。尚、以下の各例における「%」及び「部」は、それぞれ「重量%」及び「重量部」を意味する。また、 T_g は、シリコーン側鎖を除く主鎖の共重合体、または直鎖状共重合体の値として、前記式(1)より算出したものである。

[0068] (実施例1)

<共重合体の合成>

攪拌機、滴下ロート、還流冷却器、窒素ガス導入管及び温度計を備えたガラスフラスコに、メチルメタクリレートを25g、ブチルメタクリレートを35g、メタクリル酸を15g、重量平均分子量5,000の片末端メタクリロイル変性ポリジメチルシロキサン(シリコーンマクロモノマーA)を25g、イソプロピルアルコールを200g、アゾビス-2-メチロブチルニトリル(ABN-E)を3.5gを投入して80°Cで7時間重合させ、共重合体のイソプロピルアルコール溶液(固形分30%)を得た。続いて、共重合体のイソプロピルアルコール溶液に、該共重合体が有するカルボキシル基に対して当量の水酸化カリウム及びイオン交換水を加えて中和した。そして、減圧下に脱溶剤してイソプロピルアルコールを留去し、共重合体E1(Mw:12,000、酸価100mg-KOH/g、 T_g 65°C)の水溶液(固形分25%)を得た。

[0069] <水性コーティング液の調製>

上記共重合体E1の水溶液(固形分25%)20部、グリセリン5部、ジエチレングリコール15部、2-ピロリドン2部及びイオン交換水58部を混合し、ジエチルエタノールアミンでpHが8~10になるように調整し、ポアサイズ5.0 μ mのメンブランフィルターを用いて濾過し、目的とする水性コーティング液E1を得た。

[0070] (実施例2)

実施例1の共重合体の合成に使用するモノマーを、メチルメタクリレート14g、ブチルメタクリレート38g、メタクリル酸23g、シリコーンマクロモノマーA25gに変更し、その他は実施例1と同様に操作して、共重合体E2(Mw:13,000、酸価150mg-KOH/g、Tg65°C)の水溶液を得た。その後、さらに実施例1と同様に操作して、水性コーティング液E2を得た。

[0071] (実施例3)

実施例1の共重合体の合成に使用するモノマー組成はそのまま、アゾビス-2-メチロブチルニトリル(ABN-E)を2.0gに変更し、その他は実施例1と同様に操作して、共重合体E3(Mw:22,000、酸価100mg-KOH/g、Tg65°C)の水溶液を得た。その後、さらに実施例1と同様に操作して、水性コーティング液E3を得た。

[0072] (実施例4)

実施例1の共重合体の合成に使用するモノマーを、メチルメタクリレート34g、ブチルメタクリレート33g、メタクリル酸8g、シリコーンマクロモノマーA25gに変更し、アゾビス-2-メチロブチルニトリル(ABN-E)を2.0gに変更し、その他は実施例1と同様に操作して、共重合体E4(Mw:22,000、酸価50mg-KOH/g、Tg65°C)の水溶液を得た。その後、さらに実施例1と同様に操作して、水性コーティング液E4を得た。

[0073] (実施例5)

実施例1の共重合体の合成に使用するモノマーを、メチルメタクリレート23g、ブチルメタクリレート33g、メタクリル酸15g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート4g、シリコーンマクロモノマーA25gに変更し、その他は実施例1と同様に操作して、共重合体E5(Mw:13,000、酸価100mg-KOH/g、水酸基価17mg-KOH/g、Tg65°C)の水溶液を得た。その後、さらに実施例1と同様に操作して、水性コーティング液E5

を得た。

[0074] (実施例6)

実施例1の共重合体の合成に使用するモノマーを、メチルメタクリレート25g、ブチルメタクリレート35g、メタクリル酸15g、重量平均分子量12,000の片末端メタクリロイル変性ポリジメチルシロキサン(シリコーンマクロモノマーB)25gに変更し、その他は実施例1と同様に操作して、共重合体E6(Mw:15,000、酸価100mg-KOH/g、Tg65°C)の水溶液を得た。その後、さらに実施例1と同様に操作して、水性コーティング液E6を得た。

[0075] (実施例7)

実施例1の共重合体の合成に使用するモノマーを、メチルメタクリレート10g、ブチルメタクリレート25g、メタクリル酸15g、シリコーンマクロモノマーA50gに変更し、その他は実施例1と同様に操作して、共重合体E8(Mw:13,000、酸価100mg-KOH/g、Tg65°C)の水溶液を得た。その後、さらに実施例1と同様に操作して、水性コーティング液E7を得た。

[0076] (実施例8)

実施例1の共重合体の合成に使用するモノマーを、ブチルメタクリレート60g、メタクリル酸15g、シリコーンマクロモノマーA25gに変更し、その他は実施例1と同様に操作して、共重合体E8(Mw:12,000、酸価100mg-KOH/g、Tg38°C)の水溶液を得た。その後、さらに実施例1と同様に操作して、水性コーティング液E9を得た。

[0077] (実施例9)

実施例1の共重合体の合成に使用するモノマーを、メチルメタクリレート52g、ブチルメタクリレート8g、メタクリル酸15g、シリコーンマクロモノマーA25gに変更し、その他は実施例1と同様に操作して、共重合体E10(Mw:12,000、酸価100mg-KOH/g、Tg100°C)の水溶液を得た。その後、さらに実施例1と同様に操作して、水性コーティング液E9を得た。

[0078] (比較例1)

実施例1の共重合体の合成に使用するモノマーを、メチルメタクリレート40g、ブチルメタクリレート45g、メタクリル酸15gに変更し、その他は実施例1と同様に操作して

、共重合体C1 (Mw: 13, 000、酸価100mg-KOH/g、Tg65°C)の水溶液を得た。その後、さらに実施例1と同様に操作して、水性コーティング液C1を得た。

[0079] (比較例2)

実施例1の共重合体の合成に使用するモノマーを、ブチルメタクリレート41g、メタクリル酸34g、シリコーンマクロモノマーA25gに変更し、その他は実施例1と同様に操作して、共重合体C2 (Mw: 14, 000、酸価220mg-KOH/g、Tg65°C)の水溶液を得た。その後、さらに実施例1と同様に操作して、水性コーティング液C2を得た。

[0080] (比較例3)

実施例1の共重合体の合成に使用するモノマーを、メチルメタクリレート38g、ブチルメタクリレート32g、メタクリル酸5g、シリコーンマクロモノマーA25gに変更し、その他は実施例1と同様に操作して、共重合体C3 (Mw: 13, 000、酸価33mg-KOH/g、Tg65°C)の水溶液を得た。その後、さらに実施例1と同様に操作して、水性コーティング液C3を得た。

[0081] (比較例4)

実施例1の共重合体の合成に使用するモノマー組成はそのまま、アゾビス-2-メチロブチルニトリル (ABN-E)を1.2gに変更し、その他は実施例1と同様に操作して、共重合体C4 (Mw: 35, 000、酸価100mg-KOH/g、Tg65°C)の水溶液を得た。その後、さらに実施例1と同様に操作して、水性コーティング液C4を得た。

[0082] (比較例5)

実施例1の共重合体の合成に使用するモノマーを、メチルメタクリレート14g、ブチルメタクリレート52g、メタクリル酸34gに変更し、その他は実施例1と同様に操作して、共重合体C5 (Mw: 13, 000、酸価220mg-KOH/g、Tg65°C)の水溶液を得た。その後、さらに実施例1と同様に操作して、水性コーティング液C5を得た。

[0083] (比較例6)

実施例1の共重合体の合成に使用するモノマーを、メチルメタクリレート40g、ブチルメタクリレート45g、メタクリル酸15gに変更し、アゾビス-2-メチロブチルニトリル (ABN-E)を1.0gに変更し、その他は実施例1と同様に操作して、共重合体C6 (Mw: 42, 000、酸価100mg-KOH/g、Tg65°C)の水溶液を得た。その後、さらに

実施例1と同様に操作して、水性コーティング液C6を得た。

[0084] (比較例7)

実施例1の共重合体の合成に使用するモノマーを、メチルメタクリレート35g、ブチルメタクリレート40g、メタクリル酸15g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10gに変更し、その他は実施例1と同様に操作して、共重合体C7(Mw: 14, 000、酸価100mg-KOH/g、水酸基価43mg-KOH/g、Tg65°C)の水溶液を得た。その後、さらに実施例1と同様に操作して、水性コーティング液C7を得た。

[0085] (比較例8)

実施例1の共重合体の合成に使用するモノマーを、メチルメタクリレート21g、ブチルメタクリレート31g、メタクリル酸15g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート8g、シリコーンマクロモノマーA25gに変更し、その他は実施例1と同様に操作して、共重合体C8(Mw: 12, 000、酸価100mg-KOH/g、水酸基価35mg-KOH/g、Tg65°C)の水溶液を得た。その後、さらに実施例1と同様に操作して、水性コーティング液C8を得た。

[0086] [評価]

実施例1~9及び比較例1~8で得られた、水性コーティング液E1~E9及びC1~C8について、下記a)~c)の項目に関して評価を行った。その結果を表1及び2に示す

[0087] <記録物の作成>

各水性コーティング液及び顔料インクをマイクロバブルジェットプリンタ(登録商標)(キヤノン(株)製 PIXUS iP4200、商品名)のインクカートリッジに充填し、市販の光沢紙(キヤノン(株)製 フォト光沢紙GP-301、商品名)に黒顔料インクでの印字を行い、続いてインクジェット方式による水性コーティング液の塗布を行った。

尚、マイクロバブルジェットプリンタはキヤノン株式会社の登録商標である。

[0088] [a]耐擦過性

上記操作によって作成した記録物を室温で24時間乾燥させた後、印字部分を指で強く擦った。その際の変化を以下の基準に基づき評価した。

○:印字の剥がれがほとんど認められない。

△:印字の剥がれがある程度認められる。

×:印字の剥がれが明らかに認められる。

[0089] [b]耐水性

記録物の上に水あるいは水:グリセリン:ジエチレングリコール:2-ピロリドン=78:5:15:2からなる溶液Aをスポットして3分間放置し、インクの滲みを以下の基準に基づき評価した。

◎:水でも溶液Aでもインク滲みが確認されない。

○:インク滲みが水では確認されないが溶液Aで僅かに確認される。

△:水でも溶液Aでもある程度のインク滲みが確認される。

×:水でも溶液Aでも明らかなインク滲みが確認される。

[0090] [c]光沢

水性コーティング液を用いていない顔料インク印字画像をコントロールとして各記録物の光沢を以下の基準に基づき目視で評価した。

○:コントロールと比較して明確な光沢向上が認められる。

△:コントロールと比較してある程度の光沢向上が認められる。

×:コントロールと比較して光沢向上が認められない、もしくは低下している。

[0091] [d]吐出適正

前記プリンターを使い、水性コーティング液を用いて光沢紙へ連続で10枚ベタ印字を行い、各紙に吐出された(付着した)インク重量を測定し、また、各紙の印字のカスレをチェックし、以下の基準に基づき評価した。

◎:インクの吐出重量のばらつき、印字のカスレが認められない。

○:インクの吐出重量のばらつき、印字のカスレが僅かに認められる。

△:インクの吐出重量のばらつき、印字のカスレがある程度認められる。

×:インクの吐出重量のばらつき、印字のカスレが明らかに認められる。

[0092] [表1]

	実施例1 (E1)	実施例2 (E2)	実施例3 (E3)	実施例4 (E4)	実施例5 (E5)	実施例6 (E6)	実施例7 (E7)	実施例8 (E8)	実施例9 (E9)
共重合体	25	25	25	25	25		50	25	25
シリコーンマクロモノマーA						25			
シリコーンマクロモノマーB									
MMA	25	14	25	34	23	25	10		52
BMA	35	38	35	33	33	35	25	60	8
MAA	15	23	15	8	15	15	15	15	15
HEMA					4				
重量平均分子量	12,000	13,000	22,000	22,000	13,000	15,000	13,000	12,000	12,000
Tg [°C]	65	65	65	65	65	65	65	38	100
酸価 [mg-KOH/g]	100	150	100	50	100	100	100	100	100
水酸基価 [mg-KOH/g]	0	0	0	0	17	0	0	0	0
耐擦過性	○	○	○	○	○	○	△	△	△
耐水性	◎	○	○	○	△	◎	○	△	○
光沢	○	○	○	○	○	○	○	○	△
吐出適性	◎	◎	○	△	△	○	△	○	○

[0093] 表中の略号は、以下の通りである。

MMA:メチルメタクリレート

BMA:ブチルメタクリレート

AA:アクリル酸

MAA:メタクリル酸

HEMA:2-ヒドロキシエチルメタクリレート

[0094] [表2]

	比較例1 (C1)	比較例2 (C2)	比較例3 (C3)	比較例4 (C4)	比較例5 (C5)	比較例6 (C6)	比較例7 (C7)	比較例8 (C8)
共重合体		25	25	25				25
シリコンマクロモノマーA								
シリコンマクロモノマーB								
MMA	40		38	25	14	40	35	21
BMA	45	41	32	35	52	45	40	31
MAA	15	34	5	15	34	15	15	15
HEMA							10	8
重量平均分子量	13,000	14,000	13,000	35,000	13,000	42,000	14,000	12,000
Tg [°C]	65	65	65	65	65	65	65	65
酸価 [mg-KOH/g]	100	220	33	100	220	100	100	100
水酸基価 [mg-KOH/g]	0	0	0	0	0	0	43	35
耐擦過性	×	○	○	○	×	×	×	○
耐水性	○	×	◎	◎	×	△	×	△
光沢	○	△	△	○	△	△	△	○
吐出適性	○	○	×	×	○	×	×	×

[0095] 表1及び表2に示すように、実施例の水溶性コーティング液は比較例の水溶性コーティング液に比べて良好な結果が得られた。即ち良好なインクジェット吐出適性を有し、耐擦過性、耐水性、光沢に優れた膜を形成することができた。

産業上の利用可能性

[0096] 本発明のグラフト共重合体からなる水性コーティング剤は、インクジェット記録物表面に耐擦過性、耐水性、光沢に優れた膜を形成し、さらにインクジェット吐出適性が良好であるためにインクジェット方式によって記録物表面に塗布するコーティング剤として極めて有用である。また、インクジェット方式において顔料インクとは別に、本発明のコーティング液を併用することで耐擦過性、耐水性、光沢に優れた印刷物を得ることもできる。特に屋外用のポスターなど長期にわたって鮮明な画像が求められる用途に有用である。

請求の範囲

- [1] インクジェット方式によって記録媒体に塗布される水性コーティング剤であり、シリコン系側鎖を有し、主鎖にはエチレン性不飽和カルボン酸含有モノマーを必須構成成分とする共重合体からなる、酸価が40～200mg-KOH/g(固形分)であり、重量平均分子量が5,000～30,000の範囲にあるグラフト共重合体を含有することを特徴とする顔料インクジェット用水性コーティング剤。
- [2] 上記グラフト共重合体の水酸基価が30mg-KOH/g以下であることを特徴とする請求項1記載の顔料インクジェット用水性コーティング剤。
- [3] 上記グラフト共重合体のシリコン系側鎖の重量平均分子量が3,000～20,000の範囲であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の顔料インクジェット用水性コーティング剤。
- [4] 上記グラフト共重合体と共に、さらにエチレン性不飽和カルボン酸含有モノマーを必須構成成分とするガラス転移温度(Tg)が10～100℃の範囲にある直鎖状共重合体を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の顔料インクジェット用水性コーティング剤。
- [5] インクジェット方式において、顔料インクとは別のタンクに充填され、別ノズルから吐出され記録物に塗布されることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の水性コーティング剤を含む顔料インクジェット用水性コーティング液。
- [6] インクジェット方式がサーマルジェット方式であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の顔料インクジェット用水性コーティング剤。
- [7] インクジェット方式がサーマルジェット方式であることを特徴とする請求項5記載の顔料インクジェット用水性コーティング液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/069199

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, C09D5/02(2006.01) i, C09D11/00(2006.01) i, C09D155/00(2006.01) i, C09D183/10(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, C09D5/02, C09D11/00, C09D155/00, C09D183/10

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

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2007</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2007</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2007</i>

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.
Y	<i>JP 11-227325 A (Toagosei Co., Ltd.), 24 August, 1999 (24.08.99), Claims; Par. Nos. [0009], [0012] to [0014] (Family: none)</i>	1-7
Y	<i>JP 2000-301825 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 31 October, 2000 (31.10.00), Claims; Par. Nos. [0014], [0021], [0022]; examples (Family: none)</i>	1-7
A	<i>JP 2005-238829 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 08 September, 2005 (08.09.05), Examples (Family: none)</i>	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search <i>31 October, 2007 (31.10.07)</i>	Date of mailing of the international search report <i>13 November, 2007 (13.11.07)</i>
---	---

Name and mailing address of the ISA/ <i>Japanese Patent Office</i>	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/069199

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-187852 A (Kao Corp.), 10 July, 2001 (10.07.01), Par. Nos. [0012], [0013], [0035], [0037], [0049]; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2001-98206 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Claims; Par. Nos. [0001], [0029]; examples & GB 2354765 A & US 2003212198 A1	1-7
A	JP 2001-342388 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 14 December, 2001 (14.12.01), Claims; Par. Nos. [0038], [0070]; examples & US 2002077383 A1	1-7
A	JP 2004-50751 A (Seiko Epson Corp.), 19 February, 2004 (19.02.04), Claims; drawings (Family: none)	5,7

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, C09D5/02(2006.01)i, C09D11/00(2006.01)i, C09D155/00(2006.01)i, C09D183/10(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, C09D5/02, C09D11/00, C09D155/00, C09D183/10

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 1971-2007年
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年
 日本国登録実用新案公報 1994-2007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 請求の範囲の番号
Y	J P 1 1 - 2 2 7 3 2 5 A (東亜合成株式会社) 1 9 9 9 . 0 8 . 2 4 , 特許請求の範囲, 【0009】, 【0012】 ~ 【0014】 (ファミリー無し)	1 - 7
Y	J P 2 0 0 0 - 3 0 1 8 2 5 A (東洋インキ製造株式会社) 2 0 0 0 . 1 0 . 3 1 , 特許請求の範囲, 【0014】, 【0021】, 【0022】, 実施例 (ファミリー無し)	1 - 7

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	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 3 1 . 1 0 . 2 0 0 7	国際調査報告の発送日 1 3 . 1 1 . 2 0 0 7
-----------------------------------	-----------------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 藤井 勲 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	2H	9121
---	---	----	------

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
A	JP 2005-238829 A (富士写真フィルム株式会社) 2005.09.08, 実施例 (ファミリー無し)	1-7
A	JP 2001-187852 A (花王株式会社) 2001.07.10, 【0012】, 【0013】, 【0035】, 【0037】, 【0049】, 実施例 (ファミリー無し)	1-7
A	JP 2001-98206 A (日立マクセル株式会社) 2001.04.10, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0029】, 実施例 & GB 2354765 A & US 200321 2198 A1	1-7
A	JP 2001-342388 A (日立マクセル株式会社) 2001.12.14, 特許請求の範囲, 【0038】, 【0070】, 実施例 & US 2002077383 A1	1-7
A	JP 2004-50751 A (セイコーエプソン株式会社) 2004.02.19, 特許請求の範囲, 図面 (ファミリー無し)	5, 7