

(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
2022年9月22日(22.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/196396 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 283/00 (2006.01) *C09D 11/102* (2014.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/009477

(22) 国際出願日: 2022年3月4日(04.03.2022)

(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 2021-042708 2021年3月16日(16.03.2021) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内
一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 徳江 洋(TOKUE Hiroshi); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 原口 辰介(HARAGUCHI Shinsuke); 〒5731132 大阪府枚方市招提田近1丁目13番地 ジャパンコーティングレジジン株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 田 ▲ 崎 ▼ 聡, 外 (TAZAKI Akira et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** AQUEOUS RESIN DISPERSION, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND INK CONTAINING SAID DISPERSION

(54) 発明の名称: 水性樹脂分散体、その製造方法及び前記分散体を含有するインク

(57) **Abstract:** An aqueous resin dispersion which contains a urethan polymer A and an acrylic polymer B in each particle, wherein: the acrylic polymer B has a constituent unit derived from a radically polymerizable monomer that has an alicyclic skeleton; and the glass transition temperature of the acrylic polymer B is not less than -60°C but less than 5°C.

(57) 要約: ウレタン重合体 A 及びアクリル重合体 B を同一粒子内に含み、前記アクリル重合体 B が脂環式骨格を有するラジカル重合性単量体由来の構成単位を有し、前記アクリル重合体 B のガラス転移温度が-60°C以上5°C未満である、水性樹脂分散体。



WO 2022/196396 A1

明 細 書

発明の名称：

水性樹脂分散体、その製造方法及び前記分散体を含有するインク

技術分野

[0001] 本発明は、水性樹脂分散体及び前記分散体を含有するインクに関する。

本願は、2021年3月16日に、日本に出願された特願2021-042708号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 水性コーティング材向け水性樹脂分散体は機械的性質や耐薬品性に優れる上に、低コストで成形加工が容易であることから、多種の用途に幅広く利用されている。これら樹脂は、リサイクル性にも優れることから、近年の地球環境問題を背景としてその用途はさらに拡大しつつある。しかしながら、一般的には低表面張力の難密着基材であるポリプロピレン等の基材への接着は困難であるとされている。

水性コーティング材向け水性樹脂分散体としては、例えば、特許文献1には、アクリルブロックを架橋するウレタンブロックの側鎖にペンダントのノニオン性親水基及びペンダントのアニオン性親水基を有するアクリル・ウレタンブロック共重合体水性エマルジョンを使用する方法が記載されている。また、特許文献2は、両末端メルカプト基含有ウレタンウレア樹脂に対して、エチレン性不飽和単量体を反応させるアクリル・ウレタン複合樹脂エマルジョンを使用する方法が記載されている。

[0003] 特許文献1に記載の方法は、成膜性が良好であるものの、成膜性を付与するためにウレタンブロックの側鎖にペンダントのノニオン性親水基及びペンダントのアニオン性親水基を導入していることから、ポリプロピレン基材等の低表面張力の難密着基材に対する密着性を付与することが困難であるという問題点を有している。

[0004] また、特許文献2に記載の方法は、インク顔料分散性や非極性フィルム基

材への密着性に優れるものの、アクリルブロックに酸性基を有するため、水性インク等に希釈溶剤として汎用される低分子アルコールにより増粘し、水性インクとしての塗布性が良くないという問題点を有している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-057451号公報

特許文献2：特開2017-002222号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、水性インクの原料として使用する際に、粘度が低くて塗布性に優れ、各種プラスチックフィルム基材への密着性及び光沢が良好な塗膜が得られる水性樹脂分散体及び前記分散体を含有するインクを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] すなわち、本発明は、以下の〔1〕～〔32〕を要旨とする。

〔1〕ウレタン重合体A及びアクリル重合体Bを同一粒子内に含み、前記アクリル重合体Bが脂環式骨格を有するラジカル重合性単量体由来の構成単位を有し、前記アクリル重合体Bのガラス転移温度が -60°C 以上 5°C 未満である、水性樹脂分散体。

〔2〕前記アクリル重合体Bが脂環式骨格を有するラジカル重合性単量体由来の構成単位を、前記アクリル重合体Bを構成する構成単位の総質量に対し、5質量%以上有する、〔1〕記載の水性樹脂分散体。

〔3〕前記アクリル重合体Bのガラス転移温度が -40°C 以上 -2°C 以下である、〔1〕又は〔2〕に記載の水性樹脂分散体。

〔4〕前記アクリル重合体Bのガラス転移温度が -40°C 以上 -6°C 以下である、〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体。

〔5〕前記水性樹脂分散体の動的光散乱法により計測される流体力学的平均

粒子径が120nm以下である、[1]～[4]のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体。

[6] 前記水性樹脂分散体の固形分が、前記水性樹脂分散体の総質量に対し、35質量%以上である[1]～[5]のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体。

[7] 前記アクリル重合体Bが脂環式骨格を有するラジカル重合性単量体由来の構成単位を、前記アクリル重合体Bを構成する構成単位の総質量に対し、5質量%以上95質量%以下有することが好ましく、10質量%以上90質量%以下有することがより好ましく、30質量%以上85質量%以下有することがさらに好ましい、[1]～[6]のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体。

[8] 前記アクリル重合体Bが脂環式骨格を有するラジカル重合性単量体が、シクロヘキシル(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、イソボルニル(メタ)アクリレート及び4-t-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレートからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、及びイソボルニル(メタ)アクリレートからなる群から選択される少なくとも1種がより好ましい、[1]～[7]のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体。

[9] 前記アクリル重合体Bが、脂環式骨格を有するラジカル重合性単量体と共重合可能な他のビニル系単量体d由来の構成単位を含み、前記他のビニル系単量体d由来の構成単位の含有量は、10質量%以上90質量%以下有することがより好ましく、25質量%以上70質量%以下有することがさらに好ましい、[1]～[8]のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体。

[10] 前記他のビニル系単量体dが、アルキル基の炭素数が1～18のアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、グリコールジ(メタ)アクリレート、アルキルアミノ(メタ)アクリレート、酸基を有する単量体、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートメチル

クロライド塩、アリル（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、グリシジル（メタ）アクリレート、スチレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、及び（メタ）アクリロニトリルからなる群から選択される少なくとも１種であることが好ましく；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-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、ラウリル（メタ）アクリレート、及びステアリル（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも１種であることがより好ましく；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、及び２-エチルヘキシル（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくとも１種であることがさらに好ましい、〔１〕～〔９〕のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体。

〔１１〕前記ウレタン重合体Ａの光子相関分光法により計測される平均粒子径が３０～１００ｎｍであることが好ましく、４０～８０ｎｍであることがより好ましい、〔１〕～〔１０〕のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体。

〔１２〕前記ウレタン重合体ＡのＤＩＮ５３０１９に準拠して測定した２０℃における粘度が、１０～５０ｍＰａ・ｓが好ましく、２０～４０ｍＰａ・ｓがより好ましい、〔１〕～〔１１〕のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体。

〔１３〕前記ウレタン重合体Ａと前記アクリル重合体Ｂの合計質量に対する前記アクリル重合体Ｂの含有量は、１０～８０質量％が好ましく、２０～５０質量％がより好ましい、〔１〕～〔１２〕のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体。

〔１４〕前記ウレタン重合体Ａと前記アクリル重合体Ｂの合計質量に対する前記アクリル重合体Ｂの含有量は、２０～９０質量％が好ましく、５０～８０質量％がより好ましい、〔１〕～〔１３〕のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体。

〔15〕前記水性樹脂分散体の固形分が、水性樹脂分散体の総質量に対し、30質量%以上60質量%以下であることが好ましく、35質量%以上50質量%以下であることがより好ましい、〔1〕～〔14〕のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体。

〔16〕前記水性樹脂分散体の動的光散乱法により計測される流体力学的平均粒子径が30～150nmであることが好ましく、40～100nmであることがより好ましい、〔1〕～〔15〕のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体。

〔17〕前記水性樹脂分散体を含むインクを調製し、前記インクの粘度について23℃における粘度をザーンカップNo. 3（テスター産業株式会社製）を用いて測定したときの、ザーンカップ通過時間が10秒未満であることが好ましく、10秒未満3秒以上がより好ましく、9.5秒以下5.0秒以上がさらに好ましい、〔1〕～〔16〕のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体。

〔18〕前記水性樹脂分散体を含むインクを調製し、前記インクを樹脂フィルムに印刷してインク塗膜を形成し、25℃、1日間の乾燥条件で乾燥し、乾燥後の厚さが1～2μmのインク塗膜としたときの光沢（60°）について、変角光沢計（日本電色工業株式会社製、商品名：GLOSS METER VG7000）を用いて測定したときの光沢値が、10.5以上20.0以下が好ましく、9.0以上18.0以下がより好ましい、〔1〕～〔17〕のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体。

〔19〕前記水性樹脂分散体を含むインクを調製し、前記インクを樹脂フィルムに印刷してインク塗膜を形成し、25℃、1日間の乾燥条件で乾燥し、乾燥後の厚さが1～2μmのインク塗膜とし、セロハンテープ（ニチバン社製、商品名：CT405AP-12）を貼り付け、垂直方向に剥離試験を行い基材密着性を測定した際の、インクの基材残存率が15面積%以上100面積%以下であることが好ましく、20面積%100面積%以下であることがより好ましく、30面積%99面積%以下であることがさらに好ましい、

[1] ～ [18] のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体。

[20] 前記アクリル重合体Bの原料単量体の仕込み比率から $f e d o r s$ の推算式で計算されるSP値は $9.5 \sim 11.0$ ($c a l / c m^3$)^{1/2} が好ましく、 $9.7 \sim 10.1$ ($c a l / c m^3$)^{1/2} がより好ましい、[1] ～ [19] のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体。

[21] 前記アクリル重合体Bのガラス転移温度は $-40^{\circ}C$ 以上 $-2^{\circ}C$ 以下が好ましく、 $-40^{\circ}C$ 以上 $-6^{\circ}C$ 未満がより好ましく、 $-40^{\circ}C$ 以上 $-10^{\circ}C$ 未満がさらに好ましい、[1] ～ [20] のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体。

[22] 前記ウレタン重合体A：前記アクリル重合体Bで表される質量比は、 $20:80 \sim 90:10$ が好ましく、 $40:60 \sim 70:30$ がより好ましい、[1] ～ [21] のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体。

[23] 前記粒子が、コア層とシェル層とを有するコアシェル粒子であって、前記コア層に前記ウレタン重合体Aを含み、前記シェル層に前記アクリル重合体を含む、[1] ～ [22] のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体。

[24] 前記アクリル重合体Bを構成するためのラジカル重合性単量体全量に対して 0.35 質量%以下のラジカル重合開始剤を用いて重合して前記アクリル重合体Bを製造する [1] ～ [23] のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体の製造方法。

[25] 前記ウレタン重合体Aをシードとして前記アクリル重合体Bを構成するためのラジカル重合性単量体をシード重合して前記粒子を製造する [1] ～ [23] のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体の製造方法。

[26] 前記重合の重合温度は $10 \sim 90^{\circ}C$ が好ましく、 $30 \sim 70^{\circ}C$ がより好ましい、[24] 又は [25] に記載の水性樹脂分散体の製造方法。

[27] 前記重合におけるラジカル重合開始剤の使用量は、前記アクリル重合体Bを構成するためのラジカル重合性単量体全量に対して $0.01 \sim 5$ 質量%が好ましく、 $0.05 \sim 2$ 質量%がより好ましく、 $0.10 \sim 1$ 質量%がさらに好ましい、[24] ～ [26] のいずれか一項に記載の水性樹脂分散

散体の製造方法。〔28〕〔1〕～〔23〕のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体を含有するインク。

〔29〕さらに顔料ペーストを含む、〔28〕に記載のインク。

〔30〕インクを製造するための、〔1〕～〔23〕のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体の使用。

〔31〕前記インクが、〔1〕～〔23〕のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体を含む、〔30〕に記載の使用。

〔32〕前記インクが、顔料ペーストを含む、〔30〕又は〔31〕に記載の使用。

発明の効果

〔0008〕 本発明によれば、水性インクの原料として使用する際に、粘度が低くて塗布性に優れ、各種プラスチックフィルム基材への密着性及び光沢が良好な塗膜が得られる水性樹脂分散体及び前記分散体を含有するインクを提供することができる。

発明を実施するための形態

〔0009〕 本発明において、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートとメタクリレートの総称である。「（メタ）アクリル酸」とは、アクリル酸とメタクリル酸の総称である。

「単量体由来の構成単位」とは、重合体を構成する単量体由来の構成単位を意味する。

「固形分」とは、0.1 MPa、105℃における不揮発成分を意味する。

〔0010〕 本発明の水性樹脂分散体は、ウレタン重合体A及びアクリル重合体Bを同一粒子内に含む。前記水性樹脂分散体は、前記重合体A及び前記重合体B以外に添加剤等の成分をさらに含んでもよい。

〔0011〕 <ウレタン重合体A>

ウレタン重合体Aは、ポリオールaとポリイソシアネートbとを反応させて得られるウレタン結合を有する重合体である。

[0012] ウレタン重合体Aは、水性被覆用組成物の成膜を促進し、また得られる塗膜のポリエチレンテレフタレート等の極性基材との密着性を付与する。前記ウレタン重合体Aと前記アクリル重合体Bの合計質量に対する前記アクリル重合体Bの含有量は10～80質量%が好ましく、20～50質量%がより好ましい。前記範囲内であれば、アクリル重合体Bが多いほど低極性基材に対する密着性が向上し、また低分子アルコールとの混和性に優れ、水性被覆用組成物が低粘度となり塗布性が向上する傾向がある。また、少ないほど塗膜の成膜性、極性基材に対する密着性と水性樹脂分散体の分散安定性が向上する傾向がある。

[0013] 前記ウレタン重合体Aとしては、前記アクリル重合体Bの合成で使用する(メタ)アクリル系単量体と混合可能な平均粒子径及び分子量を有するウレタン重合体が好ましい。前記ウレタン重合体としては、市販のウレタン水性エマルジョンをそのまま用いてもよい。具体的には、住化コベストロウレタン(株)製:バイヒドロールUH2606、バイヒドロールUH650、バイヒドロールUHXP2648/1、バイヒドロールUHXP2650、インプラニールDLE、インプラニールDLC-F、インプラニールDLN、インプラニールDLN-W50、インプラニールDLP-R、インプラニールDLS、インプラニールDLU、インプラニールXP2611、インプラニールLP RSC 1380、インプラニールLP RSC 1537、インプラニールLP RSC 1554、インプラニールLP RSC 3040;大日本インク化学工業(株)製:ハイドランHW-301、HW-310、HW-311、HW-312B、HW-333、HW-340、HW-350、HW-375、HW-920、HW-930、HW-940、HW-950、HW-970、AP-10、AP-20、ECOS3000;、三洋化成工業(株)製:ユーブレンUXA-3005、ケミチレンGA-500;第一工業製薬(株)製:スーパーフレックス110、スーパーフレックス150、スーパーフレックス260S、スーパーフレックス210、スーパーフレックス420、スーパーフレックス500M;、アデカ社製

: アデカボンタイターUHX-210、アデカボンタイターUHX-280
; 三井化学(株)製: タケラックW-4000、タケラックW-6010、
タケラックW-6110等の市販品を用いてもよい。

[0014] 前記ポリオールaは、1分子中に少なくとも2つの水酸基を有する有機化合物であり、各種のポリオールを用いることができる。

前記ポリオールa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、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール等の低分子量ポリオール; 前記低分子量ポリオールの少なくとも一種と、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン等とを付加重合させて得られるポリエーテルジオール; 前記低分子量ポリオールの少なくとも1種と、アジピン酸、セバシン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等のジカルボン酸とを重縮合して得られるポリエステルポリオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリテトラメチレンエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール等のポリエーテルポリオール; その他、ポリブタジエンポリオール、水添ポリブタジエンポリオール、ポリアクリル酸エステルポリオール等が挙げられる。

これらは1種のみを単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0015] 前記ポリイソシアネートbは、1分子中に少なくとも2つのイソシアネート基を有する有機化合物であり、各種のポリイソシアネートを用いることができる。

前記ポリイソシアネートbの具体例としては、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリ

イソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート等の脂肪族ポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネート(1PD1)、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水素添加MD1)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート(水素添加TD1)、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボキシレート、2, 5-ノルボルナンジイソシアネート、2, 6-ノルボルナンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート；1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート(TD1)、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MD1)、2, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、4, 4', 4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、m-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート、p-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。

これらは1種のみを単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0016] 前記ウレタン重合体Aの製造方法としては、例えば、ジオキサン等のエーテル中で、前記ポリオールaと、前記ポリイソシアネートbとを、ジブチル錫ジラウレート等の触媒を用いて反応させる方法が挙げられる。

[0017] <アクリル重合体B>

前記アクリル重合体Bは、(メタ)アクリル系単量体由来の構成単位を有する。前記重合体Bには(メタ)アクリル系単量体以外のラジカル重合性単量体由来の構成単位を含んでいてもよい。ラジカル重合性単量体とは、ラジ

カル性重合性基を有する単量体であり、ラジカル重合可能な炭素－炭素不飽和二重結合、ラジカル重合可能な炭素－炭素不飽和三重結合、ラジカル開環重合可能な環等を有する単量体等が挙げられる。

[0018] 前記アクリル重合体Bは、低分子アルコールとの混和性を向上し、また得られる塗膜のポリプロピレン等の低極性基材との密着性を付与する機能を有する成分である。前記アクリル重合体Bは、脂環式骨格を有するラジカル重合性単量体c由来の構成単位を有し、必要に応じて前記単量体cと共重合可能な他のビニル系単量体d由来の構成単位を有していてもよい。前記アクリル重合体Bは、脂環式骨格を有するラジカル重合性単量体由来の構成単位を5質量%以上有することが好ましく、10質量%以上有することがより好ましく、30質量%以上有することがさらに好ましい。前記範囲内であれば、脂環式骨格を有するラジカル重合性単量体由来の構成単位が多いほど水性樹脂分散体の分散安定性を向上させ、得られる塗膜に低極性基材との密着性を付与する傾向がある。また、脂環式骨格を有するラジカル重合性単量体由来の構成単位が多いほど水性樹脂分散体の低分子アルコールとの混和性が向上し、水性被覆用組成物が低粘度となり塗布性が向上するとともに光沢が良好となる傾向がある。また、脂環式骨格を有するラジカル重合性単量体由来の構成単位が少ないほど水性被覆用組成物の成膜性が良好となって、得られる塗膜の極性基材との密着性が向上する傾向がある。

[0019] 前記脂環式骨格を有するラジカル重合性単量体cの具体例としては、シクロヘキシル（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、イソボルニル（メタ）アクリレート及び4－t－ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらのなかでも重合体Bを製造する際の重合のしやすさの観点からシクロヘキシル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0020] 脂環式骨格を有するラジカル重合性単量体cと共重合可能な他のビニル系単量体dは、アクリル重合体Bの物性や特性を調節する成分である。前記他のビニル系単量体dの具体例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチ

ル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-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、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等のアルキル基の炭素数が1～18のアルキル（メタ）アクリレート；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）アクリレート等のヒドロキシアルキル（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、ブチレングリコール（メタ）アクリレート等のグリコールジ（メタ）アクリレート；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアルキルアミノ（メタ）アクリレート；（メタ）アクリル酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸及びこれらの中和塩等の酸基を有する単量体；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートメチルクロライド塩、アリル（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、グリシジル（メタ）アクリレート、スチレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、（メタ）アクリロニトリル等のビニル基を有する単量体が挙げられる。前記酸基を有する単量体を用いることで極性基材に対する密着性と水性樹脂分散体の分散安定性を向上させることができる。

[0021] 前記アクリル重合体Bのガラス転移温度（ T_g ）（単位：℃）は、下記式（1）で示されるフォックスの計算式により算出した値を意味する。

[0022] [数1]

$$\frac{1}{T_g + 273} = \sum_{i=1}^n \frac{W_i}{T_{gi} + 273} \quad \dots \text{（式1）}$$

[0023] 式（1）中の略号は以下の通りである。

W_i ：単量体 i の質量分率

T_{gi} ：単量体 i の単独重合体の T_g （℃）

なお、単独重合体の T_g は、「ポリマーハンドブック第4版 John Wiley & Sons 著」に記載の数値を用いることができる。なお、前記ポリマーハンドブックに記載のない単独重合体の T_g は、示差走査熱量

計で T_g を実測した値を用いることができる。

[0024] 前記アクリル重合体 B のガラス転移温度は -60°C 以上 5°C 未満であり、 -40°C 以上 -2°C 以下が好ましく、 -40°C 以上 -6°C 未満がより好ましく、 -40°C 以上 -10°C 未満が特に好ましい。前記範囲内であれば、ガラス転移温度が高いほど耐ブロッキング性が向上する傾向がある。また、ガラス転移温度が低いほど低極性基材との密着性が向上するとともに光沢が良好となる傾向がある。前記アクリル重合体 B のガラス転移温度の調整は例えば、ラウリル（メタ）アクリレートやステアリル（メタ）アクリレート等の長鎖のアルキル（メタ）アクリレート由来の構成単位の比率を増加させることで低いガラス転移温度の値とすることができ、メチル（メタ）アクリレートやエチル（メタ）アクリレート等の短鎖のアルキル（メタ）アクリレート又は、イソボルニル（メタ）アクリレートのような剛直な構造を有する（メタ）アクリレート由来の構成単位の比率を増加させることで高いガラス転移温度の値とすることができ、また、ブチルアクリレートとシクロヘキシルメタクリレートを単量体として用いる場合は、ブチルアクリレート由来の構成単位の比率を増加させることでガラス転移温度を低いガラス転移温度の値とすることができ、シクロヘキシルメタクリレート由来の構成単位の比率を増加させることで高いガラス転移温度の値とすることができ、

前記アクリル重合体 B の原料単量体の仕込み比率から $f e d o r s$ の推算式で計算される SP 値は $9.5 \sim 11.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ が好ましく、 $9.7 \sim 10.1 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ がより好ましい。前記範囲内であれば、 SP 値が大きいほど塗膜の極性基材に対する密着性が向上する傾向がある。また、小さいほど低分子アルコールとの混和性に優れ、水性被覆用組成物が低粘度となって塗布性が良好となる傾向がある。

[0025] 前記ウレタン重合体 A と前記アクリル重合体 B を同一粒子内に含む本発明の水性樹脂分散体の製造方法としては、例えば、水性媒体及びウレタン重合体 A の存在下、脂環式骨格を有するラジカル重合性単量体 c 及び、任意成分として前記単量体 c と共重合可能な他のビニル系単量体 d を重合し、ウレタ

ン重合体 A とアクリル重合体 B を同一粒子内に含む水性樹脂分散体液を製造する方法（シード重合）を挙げることができる。シード重合により得られる水性樹脂分散体液に含まれる粒子は、コア層（核）とシェル層（殻）を有するコアシェル粒子であって、前記コア層にウレタン重合体 A を含み、前記シェル層にアクリル重合体を含むコアシェル粒子であってもよい。

[0026] 前記重合にあたってラジカル重合開始剤としては、慣用のラジカル重合開始剤を用いればよく、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシアノ吉草酸等のアゾ系開始剤、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩系開始剤、*t*-ブチルハイドロパーオキサイドやジラウロイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート等の有機過酸化物系開始剤を用いることができる。また、有機過酸化物系開始剤や過硫酸塩系開始剤と、アスコルビン酸、ロンガリット又は亜硫酸金属塩等の還元剤を組み合わせたレドックス系重合開始剤を用いることもできる。前記ラジカル重合開始剤の使用量は、前記（メタ）アクリル系単量体及び前記その他の単量体 d の合計質量に対して、0.01～5 質量%が好ましく、0.05～2 質量%がより好ましい。前記範囲内であれば、ラジカル重合開始剤の使用量は、多いほどアクリル重合体 B が低分子量となり基材に対するぬれ性が良好となる傾向がある。また、ラジカル重合開始剤の使用量は、少ないほどアクリル重合体 B が高分子量となり低分子アルコールによる粒子膨潤が抑制されて水性被覆用組成物が低粘度となり、塗布性が向上する傾向がある。また、ラジカル重合開始剤の使用量は、少ないほど塗膜の凝集力が向上する傾向がある。アクリル重合体 B の分子量は、例えば、重合時に *n*-ドデシルメルカプタン、1-オクタンチオール、チオグリコール酸 2-エチルヘキシルエーテル等の連鎖移動剤を適量添加することで調節することができる。

[0027] 前記重合の重合温度は 10～90℃が好ましく、30～70℃がより好ましい。前記範囲内であれば、重合温度は、高いほど重合反応が促進し低分子

量成分量を効率よく低減できる。また、重合温度は、低いほど重合工程に要するエネルギーを削減することができる。前記重合は、通常、発熱が終了した後、40～90℃程度に30分～3時間程度維持することによって、ほぼ完了する。

[0028] 前記重合を行う際に必要に応じて、乳化剤を用いると、エマルジョンをより安定化させることができる。前記乳化剤の使用量は、通常、重合原料として使用する単量体の全質量に対して、0.05～10質量%が好ましく、0.1～5質量%がより好ましい。前記範囲内であれば、乳化剤の使用量は、多いほど分散体の分散安定性が向上する傾向がある。また、乳化剤の使用量は、少ないほど低極性基材に対する密着性が向上する傾向がある。前記乳化剤としては、アニオン性、カチオン性、ノニオン性の界面活性剤を用いることができる。

これらは1種のみを単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0029] 前記アニオン性界面活性剤の具体例としては、オレイン酸カリウム、ラウリル酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルカンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアリルリン酸エステル等の非反応性界面活性剤、及びアルキルアリルスルホコハク酸塩（例えば三洋化成（株）製：エレミノール（登録商標）JS-2、花王（株）製：ラテムル（登録商標）S-180A、S-180が挙げられる。）
、ポリオキシエチレンアルキルプロペニルフェニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩（例えば第一工業製薬（株）製：アクアロン（登録商標）HS-10、HS-5、BC-10、BC-5が挙げられる。）、 α -スルホ ω -（1-（ノニルフェノキシ）メチル-2-（2-プロペニルオキシ）エトキシ）-ポリ（オキシ-1,2-エタンジイル）アンモニウム塩（例えば旭電化工業（株）製：アデカリアソープ（登録商標）SE-10、SE-1

025Aが挙げられる。)、ポリオキシエチレン-1-(アリルオキシメチル)アルキルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩(例えば第一工業製薬(株)製:アクアロン(登録商標)KH-10が挙げられる。)、 α -スルホ- ω -(1-(アルコキシ)メチル-2-(2-プロペニルオキシ)エトキシ)-ポリ(オキシ-1,2-エタンジイル)アンモニウム塩(例えば(株)ADEKA製:アデカリアソープ(登録商標)SR-10, SR-1025が挙げられる。)、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル硫酸アンモニウム塩(例えば花王(株)製:ラテムル(登録商標)PD-104が挙げられる。)等の反応性界面活性剤等が挙げられる。

前記カチオン性界面活性剤の具体例としては、ステアリルアミン塩酸塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチルオクタデシルアンモニウムクロライド等の非反応性界面活性剤等が挙げられる。

[0030] 前記ノニオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンオキシプロピルブロックポリマー、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等の非反応性界面活性剤、 α -ヒドロ- ω -(1-アルコキシメチル-2-(2-プロペニルオキシ)エトキシ)-ポリ(オキシ-1,2-エタンジイル)(旭電化工業(株)製:アデカリアソープER-10, ER-20, ER-30, ER-40)、ポリオキシエチレンアルキルプロペニルフェニルエーテル(第一工業製薬(株)製:アクアロンRN-20, RN-30, RN-50)、ポリオキシアルキルアルケニルエーテル(花王(株)製:ラテムルPD-420, PD-430, PD-450)等の反応性界面活性剤等が挙げられる。

[0031] ウレタン重合体Aとアクリル重合体Bを同一粒子内に含む前記水性樹脂分散体の酸価は、3~40mg KOH/gが好ましく、5~20mg KOH/gがより好ましい。前記範囲内であれば、酸価は、高いほど分散体の分散安定性が向上し、低いほど低分子アルコールとの混和性が向上し水性被覆用組成物が低粘度となって塗布性が向上する傾向がある。なお、ウレタン重合体

Aとアクリル重合体Bを同一粒子内に含むことは、一般的なゲル包埋法で作製した超薄切片を酸化ルテニウムにて染色し、透過電子顕微鏡を用いて観測することで判別できる。

[0032] ウレタン重合体Aとアクリル重合体Bを同一粒子内に含む前記水性樹脂分散体の流体力学的平均粒子径は、30～150nmが好ましく、40～100nmがより好ましい。前記範囲内であれば、流体力学的平均粒子径は、小さいほど顔料分散性が向上し、大きいほど分散体粘度や水性被覆用組成物粘度が低下し塗布性が向上する傾向がある。

ここで「流体力学的平均粒子径」とは、光子相関法による粒子径分布測定装置（例えば、大塚電子社製の濃厚系粒径アナライザーFPAR-1000）を用いて室温下にて測定し、キュムラント解析によって算出した散乱光強度基準による調和平均粒子径の値を意味する。

[0033] 前記水性樹脂分散体を含むインク用組成物の主溶剤は水であるが、水以外の溶剤を含んでもよい。水以外の溶剤としては、例えば、アルコール系溶剤、グリコール系溶剤、カルピトール系溶剤が挙げられる。

これらは1種のみを単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

水以外の溶剤の含有量は、全溶剤の合計質量に対して、3～60質量%が好ましく、5～50質量%がより好ましい。前記範囲内であれば、水以外の溶剤の含有量は、高いほど水性被覆用組成物の成膜性が向上し、光沢が良好となる傾向がある。また、水以外の溶剤の含有量は、高いほど塗膜の乾燥性が向上する傾向がある。また、水以外の溶剤の含有量は、少ないほど水性被覆用組成物が低粘度化し塗布性が向上する傾向がある。

[0034] 前記水性樹脂分散体を含むインク用組成物は、本発明の水性樹脂分散体に対して顔料や前記溶剤を配合して製造できるが、配合成分として補助剤を含んでいてもよい。前記補助剤としては、例えば、アクリル系の顔料分散樹脂、シリコン系樹脂等の消泡剤、ポリエチレン系ワックス等の滑剤、界面活性剤、レベリング剤、防腐剤が挙げられる。

[0035] 前記水性樹脂分散体を含む本発明のインクは、顔料、樹脂及び水を混合し

て製造することができる。前記インクの製造方法としては、例えば、以下のワニス製造工程、顔料分散工程及び製品仕上げ工程を有する方法が挙げられる。

[0036] <ワニス製造工程>

ワニス製造工程では、顔料分散樹脂とアルコールを含む水溶液とを混合する。前記混合の際には、加熱してもよいし、加熱しなくてもよい。

以下の顔料分散工程において顔料ペーストが取扱い易い粘度になる観点から、ワニスの濃度は、20～40質量%が好ましい。また、ワニスのpHは6～9が好ましい。

[0037] <顔料分散工程>

顔料分散工程では、まず、顔料とワニスを混合してプレミックスを製造し、次いで、得られたプレミックスを、分散機を用いて混練りする。混練りすることにより、凝集していた顔料を分散させ、顔料の表面に顔料分散樹脂が吸着した顔料ペーストを製造する。混練りの際に使用する分散機としては、例えば、ビーズミル、サンドミル、ボールミル、アトライター、ロールミルが挙げられる。

[0038] <製品仕上げ工程>

製品仕上げ工程では、前記顔料ペーストと前記水性樹脂分散体とを混合してインク用組成物を製造する。製品仕上げ工程では、必要に応じて、水及び有機溶剤のうちの少なくとも一方を含む希釈剤を添加して、前記インクの固形分濃度を調整してもよい。

前記インクに前記補助剤を含有させる場合には、製品仕上げ工程において、補助剤も適宜配合することができる。また、前記補助剤は製品仕上げ工程より前の工程で配合することもできる。

[0039] 前記インクは、例えば、樹脂フィルム、樹脂成形体及び紙等の被印刷体の表面に印刷する際に好適に使用される。

前記インクの印刷方法としては、例えば、グラビア印刷法、オフセット印刷法、フレキソ印刷法、インクジェット印刷法、噴霧コート法、ローラーコ

ート法、バーコート法、エアーナイフコート法、流延法、刷毛塗り法、ディッピング法が挙げられる。

インク塗膜を形成した後の乾燥条件は、印刷方法等により適宜選択すればよい。例えば、樹脂フィルムにグラビア印刷する場合、20～60℃の温度範囲で10秒～10時間の乾燥条件で乾燥することが好ましい。

実施例

[0040] 以下に、本発明を実施例及び比較例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例及び比較例の「部」及び「%」は、それぞれ「質量部」及び「質量%」を意味する。

[0041] <合成例1>ウレタン重合体A及びアクリル重合体Bを同一粒子内に含む水性樹脂分散体の製造

攪拌機、還流冷却管、温度制御装置及び滴下ポンプを備えたフラスコに、ウレタン重合体Aとしてアニオン系水系ウレタン樹脂 バイヒドロールUH2648/1（住化コベストロウレタン株式会社製、固形分35.0%）を固形分濃度35.0%の分散液として285.7部（固形分100.0部）と、脱イオン水247部と、シクロヘキシルアクリレート（以下、CHAと略す）79.0部、ブチルアクリレート（以下、BAと略す）21.0部からなる（メタ）アクリル系単量体を仕込み、フラスコを40℃に昇温した。その後、重合開始剤として、t-ブチルヒドロパーオキシド水溶液（アルケマ吉富株式会社製、商品名：ルペロックスTBH68X、固形分68%）0.02部と、還元剤として硫酸第一鉄0.0002部と、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）0.00027部と、イソアスコルビン酸ナトリウム一水和物0.082部と、脱イオン水4部とを添加した。引き続き、0.5℃の重合発熱を確認後、t-ブチルヒドロパーオキシド水溶液0.03部と、脱イオン水20部を15分間滴下した。重合発熱によるピークトップ温度を確認後、フラスコの内温を60℃に昇温し、t-ブチルヒドロパーオキシド水溶液0.05部、イソアスコルビン酸ナトリウム一水和物0.082部及び脱イオン水4部を2度に分けて添加した。その後、反応液を冷却し

、ウレタン重合体A及びアクリル重合体Bを同一粒子内に含む固形分濃度30%の水性樹脂分散体を得た。得られた水性樹脂分散体の合成結果と樹脂の形態を表1に記載した。

[0042] <合成例2～9>ウレタン重合体A及びアクリル重合体Bを同一粒子内に含む水性樹脂分散体の製造

表1に記載した単量体組成比とした以外は合成例1と同様の操作を行うことによりウレタン重合体A及びアクリル重合体Bを同一粒子内に含む固形分濃度30%の水性樹脂分散体を得た。得られた水性樹脂分散体の合成結果と樹脂の形態を表1に記載した。

[0043] <合成例10>ウレタン重合体A及びアクリル重合体Bを同一粒子内に含まないウレタン重合体Aとアクリル重合体Bの水性樹脂分散体混合物の製造

攪拌機、還流冷却管、温度制御装置及び滴下ポンプを備えたフラスコに、脱イオン水180部とアデカリアソープSR-1025（株式会社ADEKA製、固形分25.0%）固形分濃度25.0%の分散液として3.8部（固形分0.95部）を仕込み、フラスコの内温を80℃に昇温した。温度が安定してから0.5時間後に、シクロヘキシルメタクリレート（以下、CHMAと略す）2.5部、BA2.5部、脱イオン水2.0部及びアデカリアソープSR-1025 0.19部を予め乳化分散させたプレエマルション液と脱イオン水1.0部を仕込み0.5時間攪拌した。その後、重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.3部を脱イオン水3.0部に溶解した重合開始剤水溶液を添加した。重合発熱によるピークトップ温度を確認し、内温が80℃に戻った後、CHMA4.7部、BA4.7部、脱イオン水3.8部及びアデカリアソープSR-1025 3.6部を予め乳化分散させたプレエマルション液を2時間30分かけ滴下した。滴下中は内温を80℃に維持した。内温を80℃に維持しながら滴下終了から1時間30分攪拌を続けた後、反応液を冷却し、固形分濃度30%のアクリル重合体B水性樹脂分散体を得た。ウレタン重合体A水性樹脂分散体としてバイヒドロールUH2648/1と、前記アクリル重合体B水性樹脂分散体を等量混合し、ウレタン重合体A

及びアクリル重合体Bを同一粒子内に含まないウレタン重合体Aとアクリル重合体Bの水性樹脂分散体混合物を得た。得られた水性樹脂分散体混合物の合成結果と樹脂の形態を表1に記載した。

[0044] <分散剤の調製>

攪拌機、冷却管、温度計を備えた重合装置中に、脱イオン水900部、メタクリル酸2-スルホエチルナトリウム60部、メタクリル酸カリウム10部及びメチルメタクリレート（以下、MMAと略す）12部を入れて攪拌し、重合装置内を窒素置換しながら、50℃に昇温した。次に、重合開始剤として2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩0.08部を添加し、60℃に昇温した。昇温後、滴下ポンプを使用して、MMAを0.24部／分の速度で75分間連続的に滴下した。前記滴下により添加したMMAの合計量は18部であった。滴下終了後、反応溶液を60℃で6時間保持した後、室温に冷却して、透明な水溶液である固形分濃度10%の分散剤を得た。

[0045] <顔料分散樹脂の製造>

攪拌機、冷却管、温度計を備えた重合装置中に、脱イオン水145部、硫酸ナトリウム0.1部及び前記分散剤（固形分濃度10%）0.25部を入れて攪拌し、均一な水溶液とした。次に、MMA13部、スチレン（以下、Stと略す）10部、n-ブチルメタクリレート（以下、n-BMAと略す）67部、メタクリル酸（以下、MAAと略す）10部を加え再度攪拌を開始し、2, 2'-ジメチル-2, 2'-ジアゼンジイルジブタンニトリル（以下、AMBNと略す）0.5部及びn-ドデシルメルカプタン（以下、n-DMと略す）1.9部、1-オクタンチオール（以下、n-OMと略す）1.9部、チオグリコール酸2-エチルヘキシルエーテル（以下、OTGと略す）1.9部を加え80℃に昇温し、反応温度を80～85℃を維持するように2時間反応させ、その後95℃に昇温し1時間維持し反応を終了させた。得られた顔料分散樹脂は、分子量8,000、酸価61mg KOH/gであった。

[0046] <顔料分散樹脂の溶解と中和>

攪拌機、温度計を備えた200m l フラスコ中に前記顔料分散樹脂を90g 及びイソプロピルアルコール（以下、IPAと略す）81.3g、脱イオン水120g を投入し攪拌を開始し、ジメチルアミノエタノール（以下、DMAEと略す）8.7g を徐々に添加した。その後、室温（25℃）に2時間温度を維持し溶解を完了し、顔料分散樹脂をジメチルアミノエタノールで中和することで顔料分散樹脂のワニスを得た。

[0047] （実施例1）

前記顔料分散樹脂のワニスから45g をとり、顔料分散剤のTEGO740（エボニック製）を9.0g、顔料（石原産業株式会社製酸化チタン、商品名：CR-90）を157.5g、脱イオン水を36.0g、IPAを67.5g、ガラスビーズを60.0g の順で混合及び攪拌してプレミックスを得た。前記プレミックスを、ロッキングシェーカーを使用して3時間混練りして顔料ペーストを得た。前記顔料ペーストの分散度を粒ケージを用いて評価した。そして、顔料ペーストから20g をとり、合成例1で得られた水性樹脂分散体を8.6g 添加し、よくかき混ぜてインクを作製した。前記インクをIPA10.3g、純水12.6g で希釈した。希釈した前記インクを用いて、グラビア印刷機（イギリスRK製、商品名：GP-100）で、二軸延伸ポリプロピレン（以下、OPPと略す）フィルム（東洋紡社製、商品名：P-2108）及びポリエチレンテレフタレート（以下、PETと略す）フィルム（フタムラ化学社製、商品名：FE2001）のコロナ処理面に印刷した。厚さが1～2μmとなる様に、インク塗膜を形成した。インク塗膜は、25℃、1日間の乾燥条件で乾燥した。乾燥後の前記インク塗膜の平滑性を評価した。インクの粘度並びに塗膜の平滑性、光沢、各種基材への密着性の評価結果を表2に記載した。なお、評価方法は次の通りである。

[0048] [インクの粘度]

配合したインクの23℃における粘度をザーンカップNo. 3（テスター産業株式会社製）を用いて測定することで、以下評価基準によりインクの粘

度を評価した。

(評価基準)

○：ザーンカップ通過時間が10秒未満であり、粘度が低くて塗布性に優れる。

×：ザーンカップ通過時間が10.0秒以上で粘度が高くて塗布性が悪い。

[0049] 〔光沢〕

乾燥後の厚さが1～2 μm のインク塗膜の光沢(60°)を変角光沢計(日本電色工業株式会社製、商品名：GLOSS METER VG7000)を用いて測定することで、以下評価基準により光沢を評価した。

(評価基準)

◎：光沢値が11.5以上である。

○：光沢値が11.0以上、11.5未満である。

△：光沢値が10.5より高く、11.0未満である。

×：光沢値が10.5以下である。

[0050] 〔基材密着性〕

乾燥後の厚さが1～2 μm のインク塗膜にセロハンテープ(ニチバン社製、商品名：CT405AP-12)を貼り付け、垂直方向に剥離試験をおこない、インクの剥がれた面積の割合から以下評価基準により基材密着性を評価した。

(評価基準)

◎：剥離試験後のインクの基材残存率が80%以上であり、密着性に優れていた。

○：剥離試験後のインクの基材残存率が25%以上、80%未満であり、密着性が良好であった。

△：剥離試験後のインクの基材残存率が15%以上、25%未満であり、実用可能レベルであった。

×：剥離試験後のインクの基材残存率が15%未満であり、実用可能レ

ベルを満たさなかった。

[0051] [実施例 2 ～ 5 及び比較例 1 ～ 5]

合成例 1 の水性樹脂分散体の代わりに合成例 2 ～ 10 の水性樹脂分散体を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてインクを製造し、実施例 1 と同じ評価項目について評価した。評価結果を表 2 に記載した。

[0052]

[表1]

		合成例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ウレタン重合体 A	UH2648/1 (質量部)	285.7	285.7	285.7	285.7	—	285.7	285.7	285.7	285.7	282.9
	W-6110 (質量部)	—	—	—	—	312.5	—	—	—	—	—
	CHA (質量部)	79	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	IBXA (質量部)	—	44	—	—	—	—	—	—	—	—
単量体	CHMA (質量部)	—	—	30	10	50	55	—	—	96	49.5
	BA (質量部)	21	56	70	90	50	45	50	100	4	49.5
	St (質量部)	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—
	アデカリアソープ SR-1025 (質量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8
界面活性剤											
アクリル重合体のガラス転移温度Tg(°C)		-3	-7	-26	-45	-2	5	3	-54	74	-2
ウレタン重合体/アクリル重合体(質量比)		50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
水性樹脂分散体の樹脂の形態(複合/混合物)		複合	複合	複合	複合	複合	複合	複合	複合	複合	混合物

[表2]

	実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4		実施例 5		比較例 1		比較例 2		比較例 3		比較例 4		比較例 5	
	合成例 1	合成例 2	合成例 2	合成例 3	合成例 3	合成例 4	合成例 4	合成例 5	合成例 5	合成例 6	合成例 7	合成例 8	合成例 9	合成例 10	合成例 10	合成例 10	合成例 10	合成例 10	合成例 10	合成例 10
脂環式骨格を有する 単量体	0	0	0	30	10	50	55	0 (St/BA)	0 (BA)	96	49.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	79	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	44	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
アクリル重合体のガラス転移温度 T_g (°C)	-3	-7	-7	-26	-45	-2	5	9.8	10.2	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8
アクリル重合体のSP値 (cal/cm^3) ^{1/2}	10.1	9.7	9.7	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8
水性樹脂分散体の樹脂の形態 (複合/混合物)	複合	複合	複合	複合	複合	複合	複合	複合	複合	複合	複合	複合	複合	複合	複合	複合	複合	複合	複合	複合
評価結果	インクの粘度 (秒)		OPP		PET		OPP		PET		OPP		PET		OPP		PET		OPP	
	◎ (16.7)	◎ (16.7)	◎ (16.1)	◎ (16.2)	◎ (16.7)	◎ (11.5)	◎ (9.3)	◎ (7.9)	◎ (11.0)	◎ (8.2)	◎ (10.8)	◎ (8.9)	◎ (11.2)	◎ (24.3)	◎ (18.1)	◎ (19.9)	◎ (10.5)	◎ (48)	◎ (30)	◎ (90)
	◎ (16.4)	◎ (16.4)	◎ (17.4)	◎ (15.9)	◎ (15.9)	◎ (15.9)	◎ (8.2)	◎ (11.0)	◎ (11.0)	◎ (8.2)	◎ (9.4)	◎ (8.9)	◎ (10.5)	◎ (20.7)	◎ (19.9)	◎ (10.5)	◎ (48)	◎ (30)	◎ (90)	◎ (90)
	◎ (80)	◎ (80)	◎ (25)	◎ (20)	◎ (50)	◎ (55)	◎ (40)	◎ (55)	◎ (40)	◎ (40)	◎ (48)	◎ (10)	◎ (48)	◎ (30)	◎ (10)	◎ (48)	◎ (30)	◎ (90)	◎ (90)	◎ (90)
	◎ (90)	◎ (90)	◎ (98)	◎ (95)	◎ (98)	◎ (95)	◎ (98)	◎ (65)	◎ (65)	◎ (80)	◎ (95)	◎ (99)	◎ (92)	◎ (90)	◎ (99)	◎ (92)	◎ (90)	◎ (90)	◎ (90)	◎ (90)

[0054] 表1と表2の略号は以下を意味する。

CHMA：シクロヘキシル（メタ）アクリレート

CHA：シクロヘキシルアクリレート

I B X A : イソボルニルアクリレート

B A : n - ブチルアクリレート

S t : スチレン

[0055] 本発明の水性樹脂分散体を含む本発明のインクを使用した実施例 1 ～ 5 は、インクの粘度が低くて塗布性に優れ、乾燥後のインク塗膜の平滑性及び光沢に優れ、並びに O P P 基材及び P E T 基材に対する密着性も良好であった。

ガラス転移温度が本願規定の範囲外であるアクリル重合体を使用した比較例 1 及び比較例 4 は、乾燥後のインク塗膜の光沢が悪かった。

一方、脂環式骨格を有するラジカル重合性単量体由来の構成単位を有さないアクリル重合体を使用した比較例 2 及び比較例 3 は、乾燥後のインク塗膜の基材に対する密着性及び光沢のうちのいずれかが悪かった。

ウレタン重合体 A 及びアクリル重合体 B を同一粒子内に含まない水性樹脂分散体を使用した比較例 5 は、インクの粘度が高くて塗布性が悪かった。

産業上の利用可能性

[0056] 本発明の水性樹脂分散体及び前記分散体を含有するインクは、粘度が低くて塗布性に優れ、各種プラスチックフィルム基材への密着性及び光沢が良好である塗膜が得られるため、水性インク等の水性被覆用組成物の原料として好適に利用でき、産業上極めて重要である。

請求の範囲

- [請求項1] ウレタン重合体 A 及びアクリル重合体 B を同一粒子内に含み、前記アクリル重合体 B が脂環式骨格を有するラジカル重合性単量体由来の構成単位を有し、前記アクリル重合体 B のガラス転移温度が -60°C 以上 5°C 未満である、水性樹脂分散体。
- [請求項2] 前記アクリル重合体 B が脂環式骨格を有するラジカル重合性単量体由来の構成単位を、前記アクリル重合体 B を構成する構成単位の総質量に対し、5 質量% 以上有する、請求項 1 に記載の水性樹脂分散体。
- [請求項3] 前記アクリル重合体 B のガラス転移温度が -40°C 以上 -2°C 以下である、請求項 1 又は請求項 2 に記載の水性樹脂分散体。
- [請求項4] 前記アクリル重合体 B のガラス転移温度が -40°C 以上 -6°C 以下である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体。
- [請求項5] 前記水性樹脂分散体の動的光散乱法により計測される流体力学的平均粒子径が 120 nm 以下である、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体。
- [請求項6] 前記水性樹脂分散体の固形分が、前記水性樹脂分散体の総質量に対し、35 質量% 以上である請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体。
- [請求項7] 前記アクリル重合体 B を構成するためのラジカル重合性単量体全量に対して 0.35 質量% 以下のラジカル重合開始剤を用いて重合して前記アクリル重合体 B を製造する請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体の製造方法。
- [請求項8] 前記ウレタン重合体 A をシードとして前記アクリル重合体 B を構成するためのラジカル重合性単量体をシード重合して前記粒子を製造する請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体の製造方法。
- [請求項9] 請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の水性樹脂分散体を含有するインク。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/009477

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08F 283/00**(2006.01)i; **C09D 11/102**(2014.01)i

FI: C08F283/00; C09D11/102

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)

C08F283/00; C09D11/102

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
X	JP 2008-111037 A (CHUO RIKI KOGYO CORP) 15 May 2008 (2008-05-15) claims, table 1	1-9
X	JP 2003-342313 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 03 December 2003 (2003-12-03) claims, paragraph [0013], examples	1-9
A	JP 2018-80312 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO LTD) 24 May 2018 (2018-05-24) claims, examples	1-9
A	JP 2016-531169 A (BASF COATINGS GMBH) 06 October 2016 (2016-10-06) claims, examples	1-9
A	JP 2000-345092 A (NIPPON POLYURETHANE IND CO LTD) 12 December 2000 (2000-12-12) claims, examples	1-9
A	JP 2019-123789 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 25 July 2019 (2019-07-25) claims, examples	1-9

☒ 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

26 April 2022

Date of mailing of the international search report

17 May 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/009477

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2019-123790 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 25 July 2019 (2019-07-25) claims, examples	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/009477

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2008-111037	A	15 May 2008	(Family: none)	
JP	2003-342313	A	03 December 2003	(Family: none)	
JP	2018-80312	A	24 May 2018	(Family: none)	
JP	2016-531169	A	06 October 2016	US 2016/0152862 A1 claims, examples EP 3022242 A1 CN 105377931 A KR 10-2016-0031540 A	
JP	2000-345092	A	12 December 2000	(Family: none)	
JP	2019-123789	A	25 July 2019	(Family: none)	
JP	2019-123790	A	25 July 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 283/00(2006.01)i; C09D 11/102(2014.01)i FI: C08F283/00; C09D11/102														
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）） C08F283/00; C09D11/102														
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														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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												
X	JP 2008-111037 A（中央理化学工業株式会社）15.05.2008（2008 - 05 - 15） 特許請求の範囲、表1	1-9												
X	JP 2003-342313 A（日立化成工業株式会社）03.12.2003（2003 - 12 - 03） 特許請求の範囲、[0013]、実施例	1-9												
A	JP 2018-80312 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）24.05.2018（2018 - 05 - 24） 特許請求の範囲、実施例	1-9												
A	JP 2016-531169 A（ビーエーエスエフ コーティングス ゲゼルシャフト ミット ベ シュレンクテル ハフツング）06.10.2016（2016 - 10 - 06） 特許請求の範囲、実施例	1-9												
A	JP 2000-345092 A（日本ポリウレタン工業株式会社）12.12.2000（2000 - 12 - 12） 特許請求の範囲、実施例	1-9												
A	JP 2019-123789 A（三菱ケミカル株式会社）25.07.2019（2019 - 07 - 25） 特許請求の範囲、実施例	1-9												
☒ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"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	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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	
* 引用文献のカテゴリー	"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
"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	"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													
"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	"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													
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献													
"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														
国際調査を完了した日 26.04.2022	国際調査報告の発送日 17.05.2022													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 谷合 正光 4J 7879 電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

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 2019-123790 A (三菱ケミカル株式会社) 25.07.2019 (2019 - 07 - 25) 特許請求の範囲、実施例	1-9

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/009477

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2008-111037	A	15.05.2008	(ファミリーなし)	
JP	2003-342313	A	03.12.2003	(ファミリーなし)	
JP	2018-80312	A	24.05.2018	(ファミリーなし)	
JP	2016-531169	A	06.10.2016	US 2016/0152862 A1 特許請求の範囲、実施例 EP 3022242 A1 CN 105377931 A KR 10-2016-0031540 A	
JP	2000-345092	A	12.12.2000	(ファミリーなし)	
JP	2019-123789	A	25.07.2019	(ファミリーなし)	
JP	2019-123790	A	25.07.2019	(ファミリーなし)	