

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.  
C09D 129/04 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년10월02일  
(11) 등록번호 10-0631256  
(24) 등록일자 2006년09월26일

(21) 출원번호	10-2002-7013148	(65) 공개번호	10-2002-0093880
(22) 출원일자	2002년10월01일	(43) 공개일자	2002년12월16일
번역문 제출일자	2002년10월01일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2000/008917	(87) 국제공개번호	WO 2001/74599
국제출원일자	2000년04월04일	국제공개일자	2001년10월11일

(81) 지정국      국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도, 인도네시아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(73) 특허권자      셀라니즈 인터내셔널 코퍼레이션  
미국 텍사스주 75234 달라스 웨스트 엘비제이 프리웨이 1601

(72) 발명자      라바스코존조셉  
미국펜실바니아주18062마운지빌리지워크드라이브332

클린젠버그에릭하워드  
미국펜실바니아주18049엠마우스펜우드스트리트708

보이랜존리차드  
미국펜실바니아주18017베들레헴알토나로드3235

(74) 대리인      김창세

심사관 : 이순국

**(54) 아민 작용기로 그래프트된 폴리(비닐 알콜)을 함유하는 잉크 수용성 피복 조성물****요약**

본 발명은 다양한 적합한 기재의 표면에 적용되었을 때 높은 광학 밀도 상과 우수한 내수성을 부여하는 개선된 잉크 수용성 피복 조성물에 관한 것이다. 피복 조성물은 아민 개질된 폴리(비닐 알콜) 중합체를 포함하고, 이때 폴리(비닐 알콜)은 1차, 2차, 3차 또는 4차 아민기를 함유하는 하나 이상의 에틸렌 불포화 아민 작용기로 그래프트 중합되어 있다.

**명세서****기술분야**

증가하는 기록지와 다른 기록 매체에 대한 요구에 부응하여 잉크 제트 기술이 진보하고 있다. 적절히 기능하기 위해서, 기록지는 인쇄된 직후에 잉크와 잉크 소적들을 신속하게 흡수하고, 잉크의 광학 밀도를 최대화하고, 잉크의 번짐과 흡상을 최소화하고 우수한 내수성 및 광견뢰도를 제공해야만 한다. 이런 기능을 갖고 있는 종이를 수득하기 위해서, 일반적으로 종이를 하나 이상의 피복물로 처리한다.

**배경기술**

잉크 제트 종이 피복은 전형적으로 높은 흡수력을 위한 실리카 안료와 높은 결합 강도를 위한 중합체 결합제, 예를 들면 폴리(비닐 알콜)을 포함한다. 비-실리카 안료, 예를 들면 클레이, 탄산칼슘, 이산화티탄 및 수화알루미늄을 또한 사용할 수 있다. 다른 공지된 중합체 결합제로는 폴리(비닐피롤리돈), 스티렌-부타디엔 공중합체, 폴리(비닐 아세테이트), 전분 및 아민 작용성 중합체, 예를 들면 아민 작용성 폴리(비닐 알콜)을 포함한다.

아민 작용성 폴리(비닐 알콜)은 전형적으로 비닐 아세테이트를 아민 작용성 단량체, 예를 들면 트리메틸-(3-메타크릴아미도프로필)암모늄 클로라이드, N-비닐포름아미드, 또는 아크릴아미드와 공중합시킨 후, 비누화시켜 폴리(비닐알콜) 유도체를 형성함으로써 제조한다. 그러나, 이런 방식에는 단점이 있다. 아미노 공단량체는 이들이 폴리(비닐알콜)을 생성하는 비누화 조건에 대해 상용성이 없기 때문에 매우 제한적으로 선택된다. 비닐 아세테이트와 공중합되는 단량체에 따라, 비누화는 공단량체에 해로운 효과를 가질 수 있다. 예를 들면, 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트(DMAEMA)는 공단량체이고, 비누화는 에스테르 결합을 가수분해시켜 중합체 주쇄로부터 활성 아민 작용기를 제거시킨다. 아민 작용성 폴리(비닐 알콜)의 제조에 사용될 수 있는 공단량체의 수를 제한하는 다른 단점은 공단량체와 비닐 아세테이트의 반응 비이다. 이들 반응 비에 따라, 아민 단량체가 비닐 아세테이트 공중합체로 혼입되는 수준 뿐만이 아니라, 수득가능한 공단량체의 분자량도 심하게 제한될 수 있다.

아민 작용성 폴리(비닐 알콜)을 제조하기 위한 다른 접근법으로는 폴리(비닐 알콜)을 아미노 합성 단위체(synthon), 예를 들면 아미노부티르알데하이드 디메틸 아세탈(ABAA)과 후반응시키거나, 또는 단량체, 예를 들면 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트(DMAEMA)와의 유리 라디칼 그래프트 공중합이 포함된다. 아민 작용성 단량체와 폴리(비닐 알콜)과의 그래프트 공중합은 비닐 아세테이트와 전형적으로 공중합한 후 나중에 비누화하는 경우에, 비해 몇몇 장점을 제공한다. 예를 들면, 다른 단량체와 그래프트 중합시키기 위해 반응성 신톤으로 폴리(비닐 알콜)을 이용함으로써, 비누화 단계를 회피할 수 있고, 이로 인해 훨씬 더 많은 수의 아민 작용성 단량체를 사용할 수 있고, 더 넓은 범위의 아민 작용성 폴리(비닐 알콜) 조성을 이용할 수 있다. 또한, 단량체 반응 비로 인해 발생할 수 있는 문제점은 그래프트 쇄를 통해 폴리(비닐 알콜) 주쇄에 도입되는 아민 작용기의 양을 제어하는 것이 훨씬 용이하게 됨으로써 방지된다. 비닐 아세테이트와 공중합시킨 후에 비누화하는 방법에 비해 아민 작용성 단량체를 폴리(비닐 알콜)에 그래프트 중합하는 방법의 다른 이점은 매우 다른 중합체 구조가 형성된다는 것이다. 비닐 아세테이트와의 공중합 및 비누화를 통해 제조되는 아민 작용성 폴리(비닐 알콜)은 아민 단량체가 중합체 주쇄에 혼입된 공중합체를 제공하고, 이로 인해 일부 용도에서 아민의 활성을 방해하거나 차폐할 수 있다. 그러나, 그래프트된 폴리(비닐 알콜) 공중합체는 아민 작용기의 활성을 개선시킨 폴리(비닐 알콜)주쇄의 폴리아민의 장쇄

를 함유하는데, 이는 이것이 보다 이용하기 쉽고, 폴리(비닐 알콜)에 비해 폴리아민의 성질의 균형을 유지하기가 더 쉽기 때문이다. 그래프트 중합 반응에서의 한가지 중요한 단점은 폴리(비닐 알콜)에 그래프트되는 단량체의 단독중합체 또는 공중합체가 동시에 생산된다는 점인데, 이로 인해 결과적으로 중합체의 혼합물이 생산된다.

상업적으로 이용가능한 아민 작용성 단독중합체 및 공중합체 및 아민 작용성 폴리(비닐 알콜)의 대부분은 경제적으로는 매력적이지 않다. 상업적으로 이용가능한 아민 작용성 폴리(비닐 알콜)은 고가일 뿐만 아니라, 또한 아민 작용성이 낮다는 문제점이 있다. 아민 작용성이 낮기 때문에 결과적으로 이들 물질은 우수한 잉크 제트 인쇄 품질, 특히 고품질의 사진 등급 잉크 제트 종이의 엄격한 성능 조건을 만족시키지 못한다. 내수성과 내광성 뿐만 아니라, 인쇄된 상의 밀도와 선명도가 적절하지 않다. 따라서, 내수성과 내광성 뿐만 아니라, 우수한 상 밀도와 선명도를 제공하는 고품질의 중합체 시스템의 생산이 계속 요구되고 있다. 또한, 다른 잉크 수용성 기재, 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 비닐 중합체 및 부직물을 위한 고품질의 중합체 시스템을 생산하는 것이 중요하다.

종래 기술의 대부분은 중합체 또는 공중합체를 함유하는 다양한 합성 아민을 잉크 제트 피복 조성물에 혼합함으로써 잉크 제트 종이 피복물의 성능 문제를 해결하고 있다. 아민 함유 피복 중합체 또는 공중합체, 폴리(비닐 알콜) 결합체, 안료 및 다른 첨가제의 비를 변경시켜서 원하는 최종 잉크 제트 종이 성질을 수득한다. 그러나, 이런 혼합물을 이용하면 상용성 문제가 발생할 수 있다. 예를 들면 1) 잉크 제트 피복 조성물을 함께 제조하고 혼합하는 경우, 상 분리, 증점 및/또는 응집이 발생하여 피복가능하지 않은 시스템이 생성될 수 있고, 2) 혼합된 중합체 조성물이 종종 잉크 제트 피복 배합물에서 사용되는 다른 약물과 비상용성일 수 있고, 2) 일단 종이가 피복되고 건조되면, 혼합물의 비상용성으로 인해 비균질한 피복 표면이 생성되어, 일단 인쇄된 상의 품질이 다양해질 수 있다.

일본 특허 제 83-186696 호는 폴리(비닐 알콜)을 아미노알킬 메타크릴레이트 또는 아미노알킬 아크릴레이트, 특히 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트 및 3-트리메틸-2-하이드록시프로필 메타크릴레이트 암모늄 클로라이드를 이용하여 그래프트 공중합시켜 제조되는 양이온화된 폴리(비닐 알콜)을 포함하는 제지의 습윤 말단에 이용되는 내부화제(internal agent)를 개시되어 있다. 내부화제는 충전제 잔류 수율, 종이 강도 및 중성지에서의 사이징을 제공하는 것으로 보고된다.

일본 특허 제 80-125109 호는 에테르, 하이드록시 및 카복시라는 작용기중 하나이상을 갖는 고분자량 화합물, 예를 들면 전분, 폴리(에틸렌 글리콜) 및 폴리(비닐 알콜)의 존재 하에서 수용성 에틸렌 유형의 불포화 단량체, 예를 들면 알킬아미노알킬 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 중합시켜 형성된 수용성 고분자량 복합체 물질을 개시하고 있다. 복합체 물질은 우수한 안정성 및 유동성을 나타내고, 다양한 영역, 예를 들면, 염료, 종이 처리제 및 점도 증진제에 유용한 것으로 보고되고 있다.

일본 특허 제 93-67432 호의 요약서에는 비닐 알콜과 양이온성 단량체, 예를 들면 트리메틸-3-(1-아크릴아미도프로필) 암모늄 클로라이드의 공중합체 및 비-콜로이드성 실리카 분말로 구성된 배합물을 함유하는 잉크 제트 기록지를 개시되어 있다.

일본 특허 제 86-230979 호는 합성 무정형 실리카 및 수용성 중합체 결합체, 바람직하게는 양이온 개질된 폴리(비닐 알콜)을 함유하는 피복층을 갖는 잉크 제트 기록지를 개시하고 있다.

일본 특허 제 88-149183 호는 고속 기록 및 다색 기록에 적합한 잉크 제트 기록 시트를 개시하고 있다. 시트는 10 내지 60 중량%의 폴리(비닐 알콜) 및 40 내지 90중량%의 특정한 불포화 화합물, 예를 들면 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아크릴로니트릴, 아크릴 에스테르 및 메타크릴 에스테르인 그래프트 중합체를 함유하는 흡수층을 갖는다.

일본 특허 제 88-162276 호는 기록되는 표면에 함유되는 수용성 수지로 미리 처리되는 실리카를 개시하고 있다. 수용성 수지는 폴리(비닐 알콜), 알부민, 젤라틴, 카제인 등이다.

일본 특허 제 93-278322 호는 주 성분이 4차 암모늄 염 중합체, 양이온 개질된 폴리(비닐 알콜) 및 하이드록시 기 가교결합성 화합물인 기록 층을 갖는, 잉크 흡수성, 상 품질 및 내수성이 우수한 기록 시트를 개시하고 있다. 4차 암모늄 염 중합체는 반복 단위 쇄중에 하나이상의 4차 암모늄 염, 예를 들면 폴리(2-하이드록시-3-메타크릴옥시프로필트리메틸암모늄 클로라이드 및 폴리(디메틸아미노에틸 메타크릴레이트) 염을 갖고 있다. 양이온 개질된 폴리(비닐 알콜)은 비닐 아세테이트 및 양이온 기를 갖는 에틸렌 불포화 단량체의 공중합체를 비수화하여 수득된다.

일본 특허 제 93-278323 호는 플라스틱 필름의 하나이상의 면이 안료 고착 층과 잉크 흡수층을 이 순서로 적층하여 형성되는 기록층으로 피복되어 있는, 잉크 흡수성, 상 품질 및 내수성이 우수한 기록 시트를 개시하고 있다. 염료 고착 층의 주

성분은 4차 암모늄 염 중합체, 양이온 개질된 폴리(비닐 알콜) 및 하이드록실 기 가교결합성 화합물이고, 잉크흡수 층의 주 성분은 수용성 거대분자, 및 불포화 결합을 갖는 하나이상의 화합물(예를 들면 비닐 에스테르, 불포화된 카복실산 에스테르 및 불포화된 카복실산 아미드)을 친수성 기를 함유하는 폴리에스테르 수지에 그래프트시켜 수득된 중합체이다.

미국 특허 제 5,270,103 호(올리버(Oliver) 등, 1993)는 기재, 및 안료와 결합제를 함유하는 피복층으로 구성된 수용 시트를 개시하고 있다. 결합제는 폴리(비닐 알콜) 및 추가의 결합제 성분, 예를 들면, 양이온성 폴리아민, 예를 들면 다른 양이온성 폴리아민에 비해 pH 변화에 비교적 덜 민감한 폴리(2-하이드록시프로필-1,1-N-디메틸 암모늄 클로라이드) 또는 양이온성 폴리아크릴아미드를 포함한다. 수용 시트는 잉크 제트 인쇄 시스템과 같은 수성 잉크를 이용하여 인쇄하기에 특히 유용하다.

유럽 특허 제 869,010 호(1999)는 상 수용 시트상의 피복체로서 사용하기 위해 하나이상의 공중합성 기재를 함유하는 잉크 수용 층을 개시한다. 공중합체 기재는 1차 또는 2차 아미노 기 및 비닐 에스테르에서 유래된 하이드록시 기를 함유한다.

#### 발명의 요약

본 발명은 잉크 수용 매체 또는 기재, 예를 들면 종이, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르 및 부직물의 시트를 위한 개선된 피복물에 관한 것이다. 아민 작용성 단량체를 이용하여 그래프트 중합된 다수의 펜던트(pendent) 하이드록실 기를 갖는 중합체를 혼입한 잉크 수용성 피복 조성물을 이용한다는 점이 개선점이다. 잉크 수용 매체의 표면에 도포되는 경우, 피복 조성물은 높은 광학 밀도 상과 우수한 내수성을 부여한다. 아민 개질된 중합체는 1차, 2차, 3차 또는 4차 아민 작용기를 함유하는 에틸렌 불포화 단량체를 이용한 수성 유리 라디칼 그래프트를 통해 하이드록실 함유 중합체의 후개질에 의해 형성된다. 본 발명은 염착성을 갖는 양이온성 중합체를 높은 안료 결합력을 갖는 폴리(비닐 알콜)계 중합체 조성물과 통합시킨 단일한, 하나의 패키지의 피복 조성물을 제공한다. 이는 잉크 제트 종이 용도에 특히 유용하다.

아민 개질된 중합체를 잉크 수용 피복 조성물에 혼입시키는데에는 여러 장점이 있다:

- 조성물이 오직 한층으로만 피복된 고품질의 잉크 수용 매체를 생산하는 능력.
- 인쇄하였을 때, 단색의 흑색, 복합 흑색 및 원색에 대해 높은 광학 밀도 상을 제공하는 높은 품질의 잉크 수용 매체를 생산하는 능력.
- 인쇄하였을 때 내수성 상을 생성하는 고품질의 잉크 수용 매체를 생산하는 능력.
- 인쇄하였을 때, 우수한 광 건뢰도를 갖는 상을 생성하는, 고품질의 잉크 수용 매체를 생산하는 능력.
- 아민 개질된 중합성 조성물로 피복된 잉크 수용 매체상에 인쇄한 후 빠른 잉크 건조 시간을 수득하는 능력.

개선된 피복된 잉크 수용 매체는 다음에 의해 제조된다.

- 유리 라디칼 개시제의 존재하에서, 중합체 쇄에 다수의 펜던트 하이드록실 기를 갖는 중합체의 수용액을 1차, 2차, 3차 또는 4차 아민 작용기를 함유하는 에틸렌 불포화 단량체와 반응시켜 수성 그래프트된 중합체 조성물을 수득하고,
- 선택적으로, 추가의 공정없이 그래프트된 중합체 조성물을 안료 슬러리로 혼입시키고,
- 선택적으로, 그래프트된 중합체 조성물을 다른 첨가제, 예를 들면 계면활성제, 폴리(비닐 알콜) 및 비닐 아세테이트-에틸렌 라텍스와 혼합하고,
- 기재를 그래프트된 중합체 조성물에 피복시키고,
- 피복된 기재를 건조시킨다.

#### **발명의 상세한 설명**

본 발명에 따른 개선된 잉크 수용 매체에는 아민 작용성 에틸렌 불포화 단량체가 그래프트되어 있는 중합체쇄상의 다수의 펜던트 하이드록실기를 갖는 중합체를 포함하는 중합체 결합체를 함유하는 피복물이 도포되어 있다. 본 발명의 신규성에 기여하는 결정적 발견중 하나는 다양한 비누화된 비닐 아세테이트 공중합체와 비교시 아민 단량체 그래프트된 폴리(비닐알콜) 공중합체를 이용하여 수득되는 성능이 우수하다는 점이다.

하이드록실 함유 중합체에 그래프트하는데 이용될 수 있는 대표적인 아민 작용성 단량체에는 모노알킬아미노알킬 메타크릴레이트, 모노알킬아미노알킬 아크릴레이트, 디알킬아미노알킬 메타크릴레이트, 트리알킬암모늄알킬 메타크릴레이트, 트리알킬암모늄알킬 아크릴레이트, 디알킬아미노알킬 아크릴레이트, 디알킬아미노알킬 (메트)아크릴아미드, 디알릴디알킬암모늄 클로라이드, 알릴아민 또는 비닐피리딘이 포함된다. 상기 작용성 단량체의 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄  $C_1$  내지  $C_6$  알킬기이다. 적절한 단량체의 예는 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(디에틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트, 3-(디메틸아미노)-2,2-디메틸프로필 아크릴레이트, 2-(디에틸아미노)에틸 아크릴레이트, 2-(3-급-부틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(트리메틸암모늄)에틸 메타크릴레이트 클로라이드, 2-(트리메틸암모늄)에틸 아크릴레이트 클로라이드, 3-(디메틸아미노)프로필 메타크릴아미드, 메타크릴아미도프로필 트리메틸암모늄 클로라이드, 디알릴디메틸암모늄 클로라이드, 비닐피리딘, 알릴아민 또는 이의 혼합물이다.

다수의 펜던트 하이드록실기를 갖는 중합체는 에스테르 단위가 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유하는 비닐 또는 아크릴 에스테르의 중합에 의해 형성될 수 있다. 펜던트 에스테르기는, 가수분해되면, 펜던트 하이드록실기를 함유하는 중합체를 형성한다. 다수의 펜던트 하이드록실기를 갖는 중합체의 바람직한 부류는 비닐 아세테이트가 단독중합체로서 또는 다른 단량체와 함께 중합되어 공중합체를 형성하여, 폴리(비닐알콜) 또는 비닐알콜 공중합체로서 공지된, 가수분해된 비닐 아세테이트 중합체에 근거한다. 비닐알콜의 양은 수용액에서 유리 라디칼 그래프트 중합하기에 충분해야하고, 즉, 중합체가 수성 매체에서 적어도 부분적으로 가용성이어야 한다. 전형적으로 가수분해 전에, 비닐 에스테르, 특히 비닐 아세테이트는 중합체의 60 내지 100몰%, 바람직하게는 90몰% 이상을 구성한다. 본 발명에서 이용되는 폴리(비닐알콜)은 일반적으로 약 5000 내지 300,000, 바람직하게는 15,000 내지 200,000의 중량평균분자량( $M_w$ )을 갖는다. 다르게는, 폴리(비닐알콜)은 100 내지 5000, 바람직하게는 200 내지 3500의 중합도( $D_p$ )를 가질 수 있다. 폴리(비닐알콜)은 폴리(비닐 아세테이트)의 가수분해에 의해 상업적으로 제조되고, 전형적으로 약 85몰%부터 99몰% 이상까지의 가수분해 수준을 갖는다. 본 발명의 경우, 가수분해 수준은 70 내지 100몰%, 바람직하게는 75 내지 98몰%의 범위이다. 분자량과 가수분해 수준이 다양한 폴리(비닐알콜)의 혼합물을 이용하는 혼합된 폴리(비닐알콜) 등급 또한 본 발명에 이용할 수 있다.

다양한 단량체를 비닐 에스테르와 공중합시켜 비닐알콜 단위를 함유하는 중합체를 제조할 수 있다. 비닐 에스테르, 바람직하게는 비닐 아세테이트와 중합할 수 있는 단량체에는 에틸렌, 불포화 산, 예를 들면 말레산, 아크릴산 및 메타크릴산, 및 에스테르, 예를 들면 아크릴산 또는 메타크릴산의  $C_1$ - $C_{12}$ , 바람직하게는  $C_1$ - $C_6$  알킬 에스테르가 포함된다. 많은 경우, 이들 중합체는 가수분해되어 다양한 등급의 폴리(비닐알콜)을 제조할 수 있고, 예를 들면 비닐 에스테르를 가수분해시키고 아크릴 에스테르 작용기를 그대로 남겨둔 것을 포함한다. 탄소수 2 내지 12의 다른 단량체, 예를 들면 알킬 말리에이트(예를 들면 디부틸 말리에이트 등)은 경우에 따라 친수성 및 소수성 함량을 조절하기 위해 비닐 아세테이트와 중합될 수 있다.

유리 라디칼 그래프트 반응은 그래프트 중합을 위한 유리 라디칼을 유리시키는데 필요한 온도에서 균질한 수용액중에서 수행한다. 전형적인 온도는 50 내지 95°C, 바람직하게는 60 내지 80°C 범위이다. 반응 고형물 수준(폴리(비닐알콜) 대 물의 비)은 폴리(비닐알콜)의 분자량에 따라 5 내지 40%, 바람직하게는 10 내지 30%로 다양하다. 반응 시간은 전형적으로 1 내지 5시간이다. 아민 작용성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 폴리(비닐알콜)로의 그래프트에 이용하고, 동물량의 산을 이용하는 것이 아미노-에스테르 잔기의 가수분해를 감소 또는 제거하는데 바람직하다. 허용가능한 산에는 아세트산, 염산, 황산 등이 포함된다. 동물량의 산이 있거나 없는 아민 작용성 단량체의 수용액이 지연 공급을 통해 물중의 폴리(비닐알콜)의 교반되는 용액으로 첨가되는 배치 방식 또는 반배치 방식으로 그래프트 반응이 수행될 수 있다. 반-배치 방식에서, 개시제는 단량체 용액과 동시에 지연 수용액 공급을 통해 첨가될 수 있거나, 또는 단량체 용액 지연 공급을 시작하기 전에 한 부분으로 반응기에 공급될 수 있다. 이 그래프트 반응에 이용될 수 있는 유리 라디칼 개시제의 예에는 암모늄 퍼설페이트, 나트륨 퍼설페이트, 칼륨 퍼설페이트, 3급-부틸하이드로퍼옥사이드, 과산화수소 및 다른 우수한 양성자 추출제가 포함된다. 폴리(비닐알콜)의 양을 기준으로 약 0.1 내지 10중량%(바람직하게는 0.5 내지 3.0중량%)의 개시제가 사용된다. 배치 또는 반-배치 공정 모드 어느 쪽이든 단량체가 중합체로 많이 전환되는 것으로 관찰된다. 바람직하게는 0.5 중량% 미만의 아민 작용성 단량체가 반응하지 않고 남아있을 때까지 반응을 계속한다. 폴리(비닐알콜)의 아민 작용기의 몰% 수준, 즉 아민 단량체의 그래프트는 전형적으로 0.5 내지 70몰%, 바람직하게는 5 내지 30몰%이다.

다음의 표 1은 본 발명의 잉크 제트 피복에서 아민 작용성 단량체 그래프트된 폴리(비닐 알콜)의 이용에 대한 작업 범위와 바람직한 범위를 나타낸다.

[표 1]

	조작 범위	바람직한 범위
폴리(비닐 알콜)의 중량평균분자량	5,000-300,000	15,000-200,000
아세테이트 가수분해(몰%)	70-100	75-98
그래프트된 단량체의 아민 함량(몰%)	0.5-70	5-30
피복층의 결합제의 중량%(건조 기준)	5-99	10-50
피복물 pH	3-10	4-8

아민 작용성 단량체와 폴리(비닐 알콜)사이의 그래프트 반응이 종결되면, 다양한 양의 아민 작용성 단량체의 단독중합체가 생성물에 존재할 수 있다. 생성된 중합체 생성물을 추가의 후처리나 그래프트된 중합체의 정제없이 잉크 수용성 피복 조성물의 배합에 직접 이용할 수 있다.

잉크 수용성 피복 조성물은 바람직하게는 하나이상의 안료를 함유한다. 당 분야에서 잘 공지된 안료를 사용할 수 있다: 예를 들면 실리카, 예를 들면 실리카 겔, 콜로이드성 실리카, 침전된 실리카 및 혼중 실리카, 알루미늄 실리케이트, 클레이, 활석, 탄산칼슘, 마그네슘 실리케이트, 바륨 실리케이트 등. 실리카가 바람직하다. 안료(건조 기준)는 전형적으로 피복 조성물의 약 1 내지 약 95중량%, 바람직하게는 30 내지 85중량%의 범위의 양으로 혼입된다.

중합체 결합제(건조 중량)의 양은 잉크 수용성 피복 조성물의 5 내지 99중량%, 바람직하게는 10 내지 50중량%의 범위일 수 있다.

안료와 중합체 결합제에 대한 수성 피복 조성물중의 총 고형물은 1 내지 50중량%, 바람직하게는 10 내지 35중량%의 범위일 수 있다.

안료와 결합제의 수준은 잉크 제트 종이의 제조에 이용되는 피복기의 유형에 의존한다. 예를 들면, 안료 대 결합제의 비가 더 큰 공기 나이프 피복기에 비해 푸들 사이즈(puddle size) 프레스는 점도 제한에 의해 결합제에 비해 낮은 중량%의 안료를 이용할 것이다.

피복 조성물은 또한 통상적인 첨가제, 예를 들면 소포제, 표면활성제, 염료, 자외선 흡수제, 안료 분산제, 곰팡이 억제제, 증점제 및 내수화제를 함유할 수 있다. 다른 중합체를 피복 조성물로 혼합할 수 있다. 적절한 중합체의 예는 폴리(비닐 알콜), 폴리(비닐 아세테이트) 및 비닐 아세테이트-에틸렌 라텍스이다.

피복 조성물은 다양한 기재, 예를 들면 종이, 폴리에스테르, 예를 들면 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 비닐 중합체, 예를 들면 폴리(비닐 부티랄) 및 폴리(비닐 클로라이드), 및 부직물, 예를 들면 셀룰로즈 및 합성 셀룰로즈 물질의 한면 또는 두 면 모두에 도포될 수 있다. 기재는 연속 또는 불연속의 개별적인 시트일 수 있다.

피복 조성물은 표면의 제곱 미터당 건조 중량 기준으로 0.5 내지 20g, 바람직하게는 3 내지 15g의 피복 조성물을 표면 또는 한 면에 도포할 수 있다. 피복 중량은 피복 도포기의 유형 및 피복이 도포되는 표면에 따라 다양하다. 예를 들면 종이 도포의 경우, 푸들 사이즈 프레스는 제곱 미터당 단지 2 내지 4g의 피복물만을 도포할 수 있다. 더 많은 피복 중량을 다양한 기재에 도포하기 위해 공기 나이프를 사용할 수 있고, 예를 들면 제곱 미터당 10g이하를 공기 나이프를 이용하여 도포할 수 있다.

본 발명의 피복 조성물을 위한 바람직한 기재는 종이이다. 종이 기재중에서, 피복되지 않은 나무가 없는 종이가 바람직하다. 피복 조성물은 제지 공정의 건조 말단에 도포된다.



이론에 제한되는 것은 아니지만, 아민 작용성 중합체의 아민 기는 잉크 제트 잉크의 직접 염료 또는 산 염료의 음이온성 설포산 기와 반응하여 불용성 염을 형성하는 종이 표면상의 양이온 전하를 제공한다. 따라서, 잉크는 종이 표면에서 내수성이 된다. 안료 결합 강도는 또한 실리카 안료의 실란올 기와 아민의 강한 흡착에 기인한 아민 작용성 폴리(비닐 알콜)을 사용함으로써 개선된다.

본 발명은 또한 하기 실시예를 살펴봄으로써 더욱 명확해질 것인데, 이는 단지 본 발명의 예이다.

## 실시예

### 실시예 1

반-배치 방식을 통해 10몰%의 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트(DMAEMA)로 그래프트되는 폴리(비닐알콜)의 제조

에어볼(등록상표, Airvol) 523(200g, DP-1200, 88% 가수분해된) 폴리(비닐 알콜)을 80℃에서 1시간동안 교반하여 탈이온수(1200ml)중에 용해시켰다. 반응 온도를 80℃로 유지하고 물(20ml)중에 용해된 암모늄 퍼설페이트(0.5g)로 구성된 용액을 한 부분으로 반응기에 첨가하였다. 그런 다음, 다음의 2가지 용액을 지연 공급을 통해 반응기에 도입하였다: 1) 63.0g의 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 24.0g의 아세트산 및 150ml의 물로 구성된 용액을 90분의 지연 공급 기간동안 첨가하고, 2) 암모늄 퍼설페이트(4.0g) 및 물(100g)의 용액을 120분의 지연 공급 기간동안 첨가하였다. 지연 공급이 종료되면 80℃에서 2시간동안 계속 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후에, 생성된 반응 혼합물을 후처리나 정제없이 종이 피복물을 배합하는데 이용하였다. 고압 액체 크로마토그래피(HPLC) 자료는 4.8중량%의 폴리(DMAEMA) 아세테이트 단독중합체(최대의 이론적 단독중합체 형성 = 31중량%)의 존재를 드러내고, 이는 반응기에 공급된 DMAEMA의 대부분(약 84%)이 폴리(비닐 알콜)로 그래프트되었음을 나타낸다.

### 실시예 2

배치 방식을 통해 10몰%의 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트(DMAEMA)로 그래프트된 폴리(비닐 알콜)의 제조

에어볼 523(100g, DP-1200, 88% 가수분해된) 폴리(비닐알콜)을 80℃에서 1시간동안 교반하여 탈이온수(600ml)중에 용해시켰다. 반응 온도를 80℃로 유지하고 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트(31.4g), 아세트산(12.0g) 및 물(75ml)로 구성된 용액을 한 부분으로 반응기에 첨가하였다. 그런 다음, 물(60ml)중의 암모늄 퍼설페이트(2.4g)로 구성된 용액을 한 부분으로 반응기에 첨가하고 생성된 반응 혼합물을 80℃에서 5시간동안 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후에, 생성된 반응 혼합물을 후처리나 정제없이 종이 피복물을 배합하는데 이용하였다. 고압 액체 크로마토그래피(HPLC) 자료는 8.1중량%의 폴리(DMAEMA) 아세테이트 단독중합체의 존재를 나타내고, 이는 반-배치 반응 조건으로 수행된 그래프트 반응(실시예 1)에 비해 반응기에 공급된 DMAEMA중 더 적은 양(약 74%)이 폴리(비닐 알콜)로 그래프트되었음을 시사한다.

### 실시예 3

저온에서의 반-배치 방식

60℃의 그래프트 중합 온도에서 실시예 1의 공정을 따랐다. 고압 액체 크로마토그래피(HPLC) 자료는 5.0중량%의 폴리(DMAEMA) 아세테이트 단독중합체의 존재(최대의 이론적 단독중합체 형성 = 31중량%)를 나타내고, 이는 이는 반응기에 공급된 DMAEMA의 대부분(약 84%)이 폴리(비닐 알콜)로 그래프트되었음을 시사한다.

### 실시예 4

저온에서의 배치 방식

60℃의 그래프트 중합 온도에서 실시예 2의 공정을 따랐다. 고압 액체 크로마토그래피(HPLC) 자료는 6.4중량%의 폴리(DMAEMA) 아세테이트 단독중합체의 존재(최대의 이론적 단독중합체 형성 = 31중량%)를 나타내고, 이는 DMAEMA의 대부분(약 79%)이 폴리(비닐 알콜)로 그래프트되어 중합체가 약 15중량%의 DMAEMA를 함유함을 시사한다. 이 저온에

서 그래프트 반응을 수행하였을 때, DMAEMA 전환 시간이 상당히 개선되었다. 예를 들면 배치 조건하에서는 60℃에서 30분의 반응 시간 후에 90% 이상의 DMAEMA가 중합체로 전환되며, 반면 80℃에서 동일한 전환 수준을 획득하기 위해서는 5시간 이상이 걸린다.

#### 실시예 5

반-배치 방식을 통해 20몰%의 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트(DMAEMA)로 그래프트되는 폴리(비닐알콜)의 제조

에어볼(등록상표, Airvol) 523(100g, DP-1200, 88% 가수분해된) 폴리(비닐 알콜)을 80℃에서 1시간동안 교반하여 탈이온수(600ml)중에 용해시켰다. 반응 온도를 80℃로 유지하고 물(10ml)중에 용해된 암모늄 퍼설페이트(0.5g)로 구성된 용액을 한 부분으로 반응기에 첨가하였다. 그런 다음, 다음의 2가지 용액을 지연 공급을 통해 반응기에 도입하였다: 1) 63.0g의 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 24.0g의 아세트산 및 150ml의 물로 구성된 용액을 225분의 지연 공급 기간동안 첨가하고, 2) 암모늄 퍼설페이트(4.1g) 및 물(100g)의 용액을 245분의 지연 공급 기간동안 첨가하였다. 지연 공급이 종료되면 80℃에서 2시간동안 계속 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후에, 생성된 반응 혼합물을 후처리나 그래프트된 중합체의 정제없이 종이 피복물을 배합하는데 이용하였다. 고압 액체 크로마토그래피(HPLC) 자료는 15.0중량%의 폴리(DMAEMA) 아세테이트 단독중합체(최대의 이론적 단독중합체 형성 = 46.5중량%)의 존재를 나타내고, 이는 반응기에 공급된 DMAEMA의 대부분(약 68%)이 폴리(비닐 알콜)로 그래프트되었음을 시사한다.

#### 실시예 6

4-비닐피리딘으로 그래프트된 폴리(비닐 알콜)의 제조

에어볼 523(125g, DP-1200, 88% 가수분해된) 폴리(비닐 알콜)을 80℃에서 1시간동안 교반하여 탈이온수(600ml)중에 용해시켰다. 반응 온도를 70℃로 낮추고, 물(25ml)중에 용해된 11.2g의 암모늄 퍼설페이트로 구성된 용액을 한 부분으로 중합체 용액에 도입하였다. 그런 다음, 4-비닐피리딘(52.0g)을 45분동안 반응 혼합물에 첨가하였다. 첨가가 끝나면, 반응 혼합물을 70℃에서 2시간동안 교반하였다. 이 반응 과정동안 용액은 균질화되어 유화액이 되었다. 실온으로 냉각시킨 후, 생성된 반응 혼합물을 추가의 후처리 또는 정제없이 종이 피복물을 배합하는데 사용하였다.

#### 실시예 7

잉크 제트 종이 피복 제제

피복되지 않은 기본 종이 시트를 잉크 제트의 여러 색의 광학 밀도, 내수성 및 광 견뢰도를 평가하기 위한 목적으로 피복시켰다. 상기 실시예에 설명된 바와 같이 제조된, 800부의 물, 100부의 실리카 안료 및 40부(고형물 기준)의 폴리(비닐 알콜)-g-폴리(DMAEMA) 아세테이트 공중합체를 혼합하여 종이 피복 분산액을 제조하였다. 피복물의 제조에서, 높은 전단 하에서 이 분산액에 폴리(비닐 알콜)-g-폴리(DMAEMA) 아세테이트 수용액을 첨가함으로써 물중의 실리카 안료의 분산액을 먼저 제조하였다. 생성된 분산액을 메이어 로드(Meyer Rod) 드로 다운(draw down) 바를 이용하여 7 내지 8g/m<sup>2</sup>의 피복 중량으로 40g/m<sup>2</sup>의 기준 중량을 갖는 피복되지 않은 목재가 없는 종이 시트의 한 면에 피복하였다. 피복하고 60초동안 250°F에서 건조시킨 후, 시트를 잉크 제트 종이 매체를 시험할 목적으로 휴렛 팩카드에서 분배하는 HP 시험 패턴을 이용하여 휴렛 팩카드 560 잉크 제트 프린터로 인쇄하였다. 인쇄한 후에, 토비아스(Tobias IQ 200) 반사 밀도계를 이용하여 시료의 광학 밀도를 측정하였다. 인쇄한 후에 단색의 흑색 잉크 밀도를 먼저 측정함으로써 내수성 시험을 수행하였다. 그런 다음 인쇄된 영역을 가볍게 진탕하면서 증류수에 30초 동안 담그고 잡아당기면서 뜨거운 플레이트상에서 건조시켰다. 그런 다음 광학 밀도를 다시 측정하였다. 70시간동안 UV 광에 노출시키기 전과 후에 잉크 제트 인쇄된 종이의 광학 밀도를 측정함으로써 광 견뢰도를 측정하였다.

하기 표 2는 아민 작용성 단량체 그래프트된 폴리(비닐 알콜) 결합제를 함유하는 잉크 제트 피복물 및 표준 폴리(비닐 알콜) 결합제(시료 1), 비누화된 비닐 아세테이트 공중합체(시료 14) 및 상업적인 양이온성 폴리(비닐 알콜) 결합제(시료 15)를 이용하는 비교예의 잉크 광학 밀도, 내수성 및 내광성에 대한 자료를 나타낸다.



[표 2]

시료	중합체 결합제*	잉크 광학 밀도					내수성 <sup>a</sup>	광 견뢰도 <sup>b</sup>
		단색 흑색	마젠타	옐로우	시안	복합 흑색		
1	에어블 523 PVOH	1.16	0.87	0.61	1.12	0.82	51.7	38.5
2	PVOH/DMAEMA 10물%(9.5% I, 반-배치식)	1.24	0.82	0.54	1.1	0.85	0	46.6
3	PVOH/DMAEMA 10물%(9.5% I, 반-배치식)	1.28	0.84	0.54	1.07	0.95	0	nd
4	PVOH/DMAEMA 10물%(9.5% I, 배치식)	1.2	0.76	0.5	0.99	0.8	0	nd
5	PVOH/DMAEMA 10물%(1% I, 반-배치식)	1.20	0.82	0.57	1.11	0.84	9.2	nd
6	PVOH/DMAEMA 10물%(0.5% I, 반-배치식)	1.18	0.81	0.59	1.07	0.81	11.0	nd
7	PVOH/DMAEMA 10물%(1% I, 배치식)	1.19	0.88	0.59	1.16	0.83	16.0	nd
8	PVOH/DMAEMA 10물%(1% I, 반-배치식)	1.10	0.88	0.62	1.22	0.72	20.9	nd
9	PVOH/DMAEMA 5물%(반-배치식)	1.23	0.86	0.55	1.15	0.82	8.1	nd
10	PVOH/TMAEMA 10물%(5% I, 반-배치식)	1.36	0.90	0.64	1.14	0.92	0	nd
11	PVOH/DMAEMA 10물%(5% I, 반-배치식)	1.37	0.95	0.65	1.15	0.88	4.0	nd
12	PVOH/DMAEMA 21물%(배치식)	1.35	0.88	0.54	1.05	0.95	0	50.5
13	PVOH/4-VP 20물%(반-배치식)	1.09	0.74	0.56	1.0	0.81	0	61.6
14	4물%, DMAPMam-co-PVOH (비누화된 VAM/DMAEMA 공중합체)	1.09	0.89	0.60	1.25	0.71	32.7	nd
15	POVAL(등록상표) C-506(양이온성 PVOH)	1.23	0.95	0.64	1.23	0.91	45.5	nd

\*: 본원에 개시된 잉크 제트 피복 조성물을 제조하는데 사용되는 중합체 결합제  
 물%는 그래프트 공중합체의 제조에 사용되는 아민 단량체의 양이다.  
 %I는 유리 라디칼 그래프트 반응에 이용되는 개시제의 양이다.  
 PVOH: 폴리(비닐 알콜)  
 DMAEMA: 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트  
 DMAEA: 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트  
 TMAEMA: 2-(트리메틸암모늄)에틸 메타크릴레이트  
 DMAPMam: 3-(디메틸아미노)프로필 메타크릴아미드  
 4-VP: 4-비닐피리딘  
 VAM: 비닐 아세테이트 단량체  
 POVAL C-506: 쿠라레이(Kuraray)가 공급하는 양이온성 폴리비닐 알콜  
 a 물에 30초 적셨을 때 단색 흑색 잉크의 광학 밀도의 손실율(%)  
 b 71시간동안 UV 조사하였을 때의 총 잉크 손색(전체 색)  
 nd: 자료 없음

결과는 폴리(비닐 알콜) 만을 사용한 경우보다(시료 1) 여러 가지의 서로 다른 아민 작용성 단량체 그래프트된 폴리(비닐 알콜) 조성물(시료 2 내지 13)을 사용하면 내수성이 상당히 개선되었음을 나타낸다. DMAEMA 그래프트된 폴리(비닐 알콜) 모두가 완전한 것은 아니지만, 상당히 개선된 내수성을 나타낸다. 일반적으로 광학 잉크 밀도는 시료 2 내지 13의 조성물에서 유지되거나 개선되었다. 폴리(비닐 알콜)을 이용한 DMAEMA의 그래프트 공중합 동안 이용된 개시제의 수준이 잉크 제트 성능에 중요한 것으로 보이는 점이 흥미롭다. 예를 들면 시료 5 및 6에 비해 시료 3의 광학 잉크 밀도 및 내수성이 더 우수하다. 시료 13(비닐피리딘 그래프트된 폴리(비닐 알콜))의 잉크 밀도 및 광 견뢰도가 폴리(비닐 알콜) 단독(시료 1) 만큼 좋지는 않지만, 인쇄된 것은 완전히 내수성이다. 시료 2 내지 4, 10 및 12는 특히 예외적으로 우수한 내수성 뿐만 아니라 우수한 잉크광학 밀도를 나타낸다. 또한, DMAEMA 그래프트된 폴리(비닐 알콜) 물질(예를 들면 시료 3 및 9)는 비누화된 비닐 아세테이트 공중합체(시료 14) 및 상업용 양이온성 폴리(비닐 알콜)(시료 15)에 비해 전체적인 잉크 제트 성능, 특히 내수성이 훨씬 우수하다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

삭제

### 청구항 2.

삭제

### 청구항 3.

삭제

### 청구항 4.

삭제

### 청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

삭제

청구항 13.

삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.

삭제

청구항 16.

삭제

청구항 17.

삭제

청구항 18.

삭제

청구항 19.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

삭제

### 청구항 23.

삭제

### 청구항 24.

삭제

### 청구항 25.

폴리(비닐 알콜) 그래프트된 공중합체 및 비닐 알콜 공중합체 그래프트된 공중합체로 구성된 군으로부터 선택된 그래프트 공중합체를 포함하는 수성 중합체 결합제 및 광물성 안료를 포함한 배합물로 피복된 종이 기재를 포함하는 피복된 잉크 젯 기록지로서,

상기 폴리(비닐 알콜) 그래프트된 공중합체는, 아민 작용성 에틸렌계 불포화 단량체를 폴리비닐 알콜에 그래프트시킴으로써 제조되고,

상기 비닐 알콜 공중합체 그래프트된 공중합체는 아민 작용성 에틸렌계 불포화 단량체를 비닐 알콜 공중합체에 그래프트시킴으로써 제조되며,

그래프트된 공중합체가 0.5 내지 70몰%의 아민 작용성 단량체를 함유하는,

피복된 잉크 젯 기록지.

### 청구항 26.

제 25 항에 있어서,

무기 안료가 실리카이고 그래프트 중합체가 폴리(비닐 알콜) 그래프트된 공중합체인 피복된 잉크 젯 기록지.

### 청구항 27.

제 26 항에 있어서,

아민 작용성 에틸렌계 불포화 단량체가 2-(디에틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트, 3-(디메틸아미노)-2,2-디메틸프로필 아크릴레이트, 2-(디에틸아미노)에틸 아크릴레이트, 2-(3급-부틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(트리메틸암모늄)에틸 메타크릴레이트 클로라이드, 2-(트리메틸암모늄)에틸 아크릴레이트 클로라이드, 3-(디메틸아미노)프로필 메타크릴아미드, 비닐피리딘, 알릴아민 및 이의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 피복된 잉크 젯 기록지.

### 청구항 28.

제 26 항에 있어서,

폴리(비닐 알콜)의 중량평균분자량이 15,000 내지 200,000의 범위이고 폴리(비닐 알콜)의 가수분해도가 50 내지 100mol%의 범위이며 그래프트된 공중합체가 5 내지 30mol%의 아민 작용성 단량체를 함유하는 피복된 잉크 젯 기록지.

### 청구항 29.

제 26 항에 있어서,

폴리(비닐 알콜)의 중량평균분자량이 15,000 내지 200,000의 범위이고 폴리(비닐 알콜)의 가수분해도가 75 내지 98mol%의 범위이며 그래프트된 공중합체가 5 내지 30mol%의 아민 작용성 단량체를 함유하는 피복된 잉크 젯 기록지.

### 청구항 30.

제 26 항에 있어서,

중합체 결합체가 고형물을 기준으로 배합물의 10 내지 50중량%의 양으로 존재하고 실리카가 배합물의 30 내지 85중량%의 양으로 존재하는 피복된 잉크 젯 기록지.

### 청구항 31.

2-(디에틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트, 3-(디메틸아미노)-2,2-디메틸프로필 아크릴레이트, 2-(디에틸아미노)에틸 아크릴레이트, 2-(3급-부틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(트리메틸암모늄)에틸 메타크릴레이트 클로라이드, 2-(트리메틸암모늄)에틸 아크릴레이트 클로라이드, 3-(디메틸아미노)프로필 메타크릴아미드, 메타크릴아미도프로필 트리메틸암모늄 클로라이드, 디알릴디메틸암모늄 클로라이드, 비닐피리딘, 알릴아민 및 이의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 아민 작용성 에틸렌계 불포화 단량체 0.5 내지 70몰%로 그래프트된 폴리(비닐 알콜)로부터 제조된 수성 폴리(비닐 알콜) 그래프트된 공중합체 및 실리카를 포함한 배합물로 피복된 종이 기재를 포함하는 피복된 잉크 젯 기록지.

### 청구항 32.

제 31 항에 있어서,

폴리(비닐 알콜)의 중량평균분자량이 15,000 내지 200,000의 범위이고 폴리(비닐 알콜)의 가수분해도가 75 내지 98mol%이며 그래프트된 공중합체가 5 내지 30mol%의 아민 작용성 단량체를 함유하고 고형물을 기준으로 배합물의 10 내지 50중량%의 양으로 존재하며 실리카가 배합물의 30 내지 85중량%의 양으로 존재하는 피복된 잉크 젯 기록지.

### 청구항 33.

다수의 펜던트(pendent) 하이드록실 기를 갖는 중합체를 1차, 2차, 3차 또는 4차 아민 기를 갖는 아민 작용성 에틸렌계 불포화 단량체 0.5 내지 70몰%로 유리 라디칼 그래프트시킴으로써 상기 중합체로부터 제조된 그래프트 공중합체를 포함하는 수성 중합체 결합체 및 광물성 안료를 포함한 배합물로 피복된 종이 기재를 포함하는 피복된 기록지로서,

상기 아민 작용성 에틸렌계 불포화 단량체가 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트를 제외한 것인

피복된 잉크 젯 기록지.

### 청구항 34.

제 33 항에 있어서,

광물성 안료가 실리카이고 다수의 펜던트 하이드록실 기를 갖는 중합체가 폴리(비닐 알콜)인 피복된 잉크 젯 기록지.

### 청구항 35.

제 34 항에 있어서,

아민 작용성 단량체가 2-(디에틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸 아크릴레이트, 3-(디메틸아미노)-2,2-디메틸프로필 아크릴레이트, 2-(디에틸아미노)에틸 아크릴레이트, 2-(3급-부틸아미노)에틸 메타크릴레이트, 2-(트리메틸암모늄)에틸 메타크릴레이트 클로라이드, 2-(트리메틸암모늄)에틸 아크릴레이트 클로라이드, 3-(디메틸아미노)프로필 메타크릴아미드, 비닐피리딘, 알릴아민 및 이의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 피복된 잉크 젯 기록지.

### 청구항 36.

제 34 항에 있어서,

폴리(비닐 알콜)의 중량평균분자량이 15,000 내지 200,000의 범위이고 폴리(비닐 알콜)의 가수분해도가 50 내지 100mol%의 범위이며 그래프트된 공중합체가 5 내지 30mol%의 아민 작용성 단량체를 함유하는 피복된 잉크 젯 기록지.

### 청구항 37.

제 34 항에 있어서,

폴리(비닐 알콜)의 중량평균분자량이 15,000 내지 200,000의 범위이고 폴리(비닐 알콜)의 가수분해도가 75 내지 98mol%의 범위이며 그래프트된 공중합체가 5 내지 30mol%의 아민 작용성 단량체를 함유하는 피복된 잉크 젯 기록지.

### 청구항 38.

제 34 항에 있어서,

중합체 결합체가 고형물을 기준으로 배합물의 10 내지 50mol%의 양으로 존재하고 실리카가 배합물의 30 내지 85중량%의 양으로 존재하는 피복된 잉크 젯 기록지.