

(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 9 月 12 日(12.09.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/133418 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/00 (2006.01) *B41M 5/00* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/056487
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 8 日(08.03.2013)
- (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 2012-052781 2012 年 3 月 9 日(09.03.2012) JP
- (71) 出願人: 日本合成化学工業株式会社(THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 松本 明久(MATSUMOTO Akihisa); 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町 2 番 4 号 日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP). 井上俊満(INOUE Toshimitsu); 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町 2 番 4 号 日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 西藤 征彦, 外(SAITOH Yukihiro et al.); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町 2 丁目 2 番 7 号 シティ・コーポ南森町 802 Osaka (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, PA, 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 2013/133418 A1

(54) Title: RESIN EMULSION FOR WATER-BASED INKJET INK, COMPOSITION FOR WATER-BASED INKJET INK USING SAME, AND INK-COATED MATERIAL

(54) 発明の名称: 水性インクジェットインク用樹脂エマルジョン、およびそれを用いてなる水性インクジェットインク用組成物、ならびにインク塗布物

(57) Abstract: This resin emulsion for a water-based inkjet ink has a solid acid value of 20 mg KOH/g or less in the resin emulsion. Therefore, a resin emulsion for obtaining a water-based inkjet ink with excellent balance between adhesion to nonabsorbent substrates and chemical resistance, as well as a composition for a water-based inkjet ink that uses this emulsion, and an ink-coated material, can be provided.

(57) 要約: 樹脂エマルジョン中の固形分酸価が 20 mg KOH/g 以下である水性インクジェットインク用樹脂エマルジョンとする。このため、非吸収性基材への密着性と、耐薬品性にバランス良く優れる水性インクジェットインクを得るための樹脂エマルジョン、およびそれを用いてなる水性インクジェットインク用組成物、ならびにインク塗布物を提供することができる。

明 細 書

発明の名称：

水性インクジェットインク用樹脂エマルジョン、およびそれを用いてなる
水性インクジェットインク用組成物、ならびにインク塗布物

技術分野

[0001] 本発明は、水性インクジェットインクとして有用に用いることができる樹脂エマルジョンに関し、特に、ポリ塩化ビニルシート等の非吸収性基材に使用した場合においても、密着性、耐薬品性、低温乾燥性等に優れる水性インクジェットインク用樹脂エマルジョンに関するものである。

背景技術

[0002] インクジェット印刷においては、水性インク組成物を、熱的または機械的のいずれかのパルス形態を誘発する電気シグナルにより、小さな孔から噴射された液滴の形態で基材上に噴霧する。このパルスに応答して、インクはノズルから噴射され、液滴を形成し、液滴は基材表面上の特定の位置へと推進する。一旦基材表面上に付いた液滴は、その位置および寸法を十分に維持させて、適切な解像度の画像を形成させるようにしなければならず、その後も、乾燥により基材表面に十分に付着させるようにしなければならない。

[0003] 水性インクジェット組成物に関連する重要な問題として、通常の顔料ベースの水性インクは、一般にその塗布対象として知られている疎水性、耐久性の高い基材上にあまり良好に印刷できず、かかるインク組成物が疎水性基材（非吸収性基材）にあまり良好に付着しないことが挙げられる。そのため、水性インクで疎水性基材表面上に高解像度かつ耐久性のある画像を得ることは困難である。

また、画像の質および表面への密着性を向上させる方法として、例えば、画像の形成前に基材表面をインクジェット受容層でコーティングすることにより基材表面を前処理する方法も知られているが、かかる方法では、コーティングにより基材のコストを増大させ、画像の耐水性を低下させるといった

問題がある。

[0004] そこで、ポリ塩化ビニルシート等の非吸収性基材（疎水性基材）に対しても密着性に優れる水性インクジェットインクの開発が進められており、例えば、水性ビヒクル、自己分散顔料、シリコン含有界面活性剤、 $-40\sim 150^{\circ}\text{C}$ のガラス転移温度を有するポリマーを含む水性インクジェットインク組成物を用いる技術が開示されている（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2006-22328号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記特許文献1に開示の技術においては、そのインクが、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリ塩化ビニルシート等の非吸水性基材（疎水性基材）への密着性には優れるものであるが、酸価が高い樹脂を用いたインクジェットインクであるために、耐エタノール性等の耐薬品性は不十分なものである。

ここで、インクジェットインクに使用される樹脂エマルジョンは、酸価が高い場合が多かった〔例えば、特許文献1〕。その理由として、これまで、酸価が低い樹脂エマルジョンは顔料分散体や溶剤などのインクを構成する成分との混和性が低く、そのような樹脂を用いると経時でインクが増粘したりインク中に凝集物が発生したりし、インクジェットヘッドからのインク吐出安定性が低下すると考えられていたからである。

[0007] そこで、本発明ではこのような背景下において、非吸収性基材への密着性と、耐薬品性にバランス良く優れる水性インクジェットインクを得るための樹脂エマルジョン、およびそれを用いてなる水性インクジェットインク用組成物、ならびにインク塗布物を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0008] しかるに本発明者等は、かかる事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、通常の水性インクジェットインク用途に用いられる合成樹脂エマルジョンよりも、酸価が低い樹脂エマルジョンを用いることにより、非吸収性基材への密着性と、耐薬品性にバランス良く優れる水性インクジェットインクが得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。また、酸価の低下により懸念していた分散安定性の問題も、実際に試験したところ、意外にも、水性インクジェットインク用途においては問題視されるほどでなく、逆に本発明の効果が十分に発揮されることを突き止めた。

[0009] 即ち、本発明の要旨は、樹脂エマルジョン中の固形分酸価が 20 mg KOH/g 以下であることを特徴とする水性インクジェットインク用樹脂エマルジョンである。

[0010] また、本発明においては、上記特定の水性インクジェットインク用樹脂エマルジョンを用いてなる水性インクジェットインク組成物、ならびにインク塗布物も提供するものである。

発明の効果

[0011] 本発明の水性インクジェットインク用樹脂エマルジョンを用いると、ポリ塩化ビニルシート等の非吸収性基材への密着性と、耐エタノール性等の耐薬品性にバランス良く優れる水性インクジェットインクを得ることができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に、本発明を詳細に説明する。

なお、本発明において、（メタ）アクリルとはアクリルあるいはメタクリルを、（メタ）アクリロイルとはアクリロイルあるいはメタクリロイルを、（メタ）アクリレートとはアクリレートあるいはメタクリレートをそれぞれ意味するものである。

[0013] 本発明の水性インクジェットインク用樹脂エマルジョンは、固形分酸価が 20 mg KOH/g 以下であることを必須の構成要件とするものであり、かかる固形分酸価として好ましくは 15 mg KOH/g 以下、更に好ましくは 10 mg KOH/g 以下である。酸価の下限としては 0 mg KOH/g であ

ることが好ましく、特に好ましくは 5 mg KOH/g である。

かかる固形分酸価が高すぎると、耐薬品性（特には耐エタノール性）が低下してしまい好ましくない。

[0014] なお、上記固形分酸価は以下の方法で測定される値である。

<測定方法>

(1) 固形分濃度 (x (%)) の樹脂エマルジョン (y (g)) を水で希釈し固形分濃度が $1 \sim 10\%$ の試料溶液を作製する。

(2) 上記試料溶液に対して、電位差測定装置（平沼産業社製、装置名「平沼自動滴定装置 COM-550」）を用いて、 0.1 mol/L 水酸化カリウム・エタノール溶液（力価 a ）で滴定を行い、滴定終点までに必要な水酸化カリウム・エタノール溶液の量 (b (mL)) を測定する。

(3) また、水に対して (2) と同様の方法で滴定を行い、滴定終点までに必要な水酸化カリウム・エタノール溶液の量 (c (mL)) を測定する。

(4) 下記式で計算することにより、樹脂エマルジョンの固形分酸価を決定する。

$$\text{固形分酸価 (mg KOH/g)} = \{5.611 \times (b - c) \times a\} / \{(x / 100) \times y\}$$

[0015] まず、本発明の水性インクジェットインク用樹脂エマルジョンを構成する樹脂について説明する。

上記樹脂としては、公知一般の樹脂を用いればよく、例えば、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂等が挙げられるが、これらの中でも、基材密着性に優れる点でアクリル系樹脂であることが好ましい。

[0016] 上記アクリル系樹脂は、(メタ)アクリル酸エステル系モノマー ($x1$) を主成分として含有する単量体成分 [I] を重合して得られるものであればよく、(メタ)アクリル酸エステル系モノマー ($x1$) の単独重合体でもよいし、必要に応じて (メタ)アクリル酸エステル系モノマー ($x1$) と、それ以外の単量体との共重合体であってもよいが、好ましくは (メタ)アクリル酸エステル系モノマー ($x1$) と、それ以外の単量体との共重合体であり

、基材密着性に優れる点で特に好ましくは（メタ）アクリル酸エステル系モノマー（ $\times 1$ ）と、カルボキシル基含有不飽和モノマー（ $\times 2$ ）を含有する単量体成分〔1〕を共重合して得られるアクリル系樹脂である。

[0017] 上記（メタ）アクリル酸エステル系モノマー（ $\times 1$ ）としては、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*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*so-ブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、*i*so-オクチルアクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、*i*so-ステアリル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等の脂環族（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。（メタ）アクリル酸アルキルエステルの場合、アルキル基の炭素数が、通常1～20、特に1～12、更には1～8であることが好ましい。これらは1種を単独で又は2種以上を併せて用いることができる。

[0018] かかる（メタ）アクリル酸エステル系モノマー（ $\times 1$ ）の中でも、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）アクリレートが好ましく用いられ、塗膜の耐性に優れる点で特に好ましくはメチル（メタ）アクリレートであり、更に好ましくはメチルメタクリレートである。

[0019] 上記（メタ）アクリル酸エステル系モノマー（ $\times 1$ ）の単量体成分〔1〕中における含有量としては、好ましくは80～100重量%、特に好ましくは90～100重量%、更に好ましくは95～99.9重量%であり、（メタ）アクリル酸エステル系モノマーの含有量が少なすぎると、濡れ性や塗膜の耐水性が低下する傾向がある。

[0020] 上記カルボキシル基含有不飽和モノマー（ $\times 2$ ）としては、例えば（メタ

）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等を用いることができ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

これらの中でも、（メタ）アクリル酸が好ましく用いられ、特に好ましくはメタクリル酸である。

[0021] 上記カルボキシル基含有不飽和モノマー（ $\times 2$ ）の単量体成分〔1〕中における含有量としては、好ましくは0～20重量%、特に好ましくは0～10重量%、更に好ましくは0.1～5重量%であり、カルボキシル基含有不飽和モノマー（ $\times 2$ ）の含有量が少なすぎると重合安定性が低下する傾向があり、多すぎると塗膜の耐水性が低下する傾向がある。

[0022] 本発明においては、必要に応じて、（メタ）アクリル酸エステル系モノマー（ $\times 1$ ）と、カルボキシル基含有不飽和モノマー（ $\times 2$ ）以外のモノマーを共重合させてもよく、例えば、下記のモノマー（a）～（i）等が挙げられる。

（a）ヒドロキシル基含有エチレン性不飽和モノマー。

（b）エポキシ基含有エチレン性不飽和モノマー。

（c）メチロール基含有エチレン性不飽和モノマー。

（d）アルコキシアルキル基含有エチレン性不飽和モノマー。

（e）シアノ基含有エチレン性不飽和モノマー。

（f）ラジカル重合性の二重結合を2個以上有しているエチレン性不飽和モノマー。

（g）アミノ基を有するエチレン性不飽和モノマー。

（h）スルホン酸基を有するエチレン性不飽和モノマー。

（i）リン酸基を有するエチレン性不飽和モノマー。

[0023] 本発明で使用するアクリル系樹脂としては、上記（a）～（i）以外に、プロピオン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、ビニルピロリドン、メチルビニルケトン、ブタジエン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のモノマーも、必要に応じて適宜使用することができる。

[0024] 上記ヒドロキシル基含有エチレン性不飽和モノマー（a）としては、例え

ば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、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、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等のポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。中でも好ましくは、炭素数2～4のヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートや、炭素数2～4のアルキレン基を有するポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートであり、特に好ましくはヒドロキシエチル（メタ）アクリレートである。

[0025] 上記エポキシ基含有エチレン性不飽和モノマー（b）としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、メチルグリシジル（メタ）アクリレート等が挙げられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。中でも好ましくはグリシジル（メタ）アクリレートである。

[0026] 上記メチロール基含有エチレン性不飽和モノマー（c）としては、例えば、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ジメチロール（メタ）アクリルアミド等が挙げられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0027] 上記アルコキシアルキル基含有エチレン性不飽和モノマー（d）としては、例えば、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、メトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシプロピル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシプロピル（メタ）アクリレート等のアルコキシアルキル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノメトキシ（メタ）アクリレート等のポリアルキレングリコールモノアルコキシ（メタ）アクリレート等が挙げられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0028] 上記シアノ基含有エチレン性不飽和モノマー（e）としては、例えば、（メタ）アクリロニトリル等が挙げられる。

[0029] 上記ラジカル重合性の二重結合を2個以上有しているエチレン性不飽和モノマー（f）としては、例えば、ジビニルベンゼン、ポリオキシエチレンジ

(メタ) アクリレート、ポリオキシプロピレンジ (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、ブタンジオールジ (メタ) アクリレート等のジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート等のトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート等のテトラ (メタ) アクリレート等が挙げられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0030] 上記アミノ基を有するエチレン性不飽和モノマー (g) としては、例えば、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート等が挙げられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0031] 上記スルホン酸基を有するエチレン性不飽和モノマー (h) としては、例えば、ビニルスルホン酸、ビニルスチレンスルホン酸 (塩) 等が挙げられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0032] 上記リン酸基を有するエチレン性不飽和モノマー (i) としては、例えば、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、アシッドホスホキシエチル (メタ) アクリレート、アシッドホスホキシプロピル (メタ) アクリレート、ビス [(メタ) アクリロイロキシエチル] ホスフェート、ジフェニルー2- (メタ) アクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチルー2- (メタ) アクリロイロキシエチルホスフェート、ジオクチルー2 (メタ) アクリロイロキシエチルホスフェート等が挙げられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0033] 上記モノマー (a) ~ (i) を使用する場合の単量体成分 [I] 全体に対する含有割合としては、0~10重量%であることが好ましく、特に好ましくは0~5重量%である。かかるモノマー (a) ~ (i) の含有割合が多すぎると塗膜の耐水性が低下する傾向がある。

[0034] 本発明の樹脂エマルジョンに含有される樹脂は、上記単量体成分 [I] が、単独重合または共重合されて得られるものである。

[0035] 次に本発明の樹脂エマルジョンについて説明する。

[0036] 本発明の樹脂エマルジョンは、上記単量体成分〔Ⅰ〕の単独重合体もしくは共重合体が分散されてなるものであり、重合方法としては乳化重合等で行われる。この重合の際に、上記単量体成分〔Ⅰ〕以外に、界面活性剤を使用することが好ましく、更に必要に応じて、重合開始剤、重合調整剤、可塑剤、造膜助剤等の他の成分を適宜用いることができる。

[0037] 上記界面活性剤としては、公知一般の界面活性剤を用いればよく、例えば、アニオン型、カチオン型、およびノニオン型の反応性界面活性剤、アニオン型、カチオン型、およびノニオン型の非反応性界面活性剤が挙げられる。

これらの中でも、重合安定性および経時安定性に優れる点で、アニオン型反応性界面活性剤、アニオン型非反応性界面活性剤、ノニオン型非反応性界面活性剤、ノニオン型反応性界面活性剤を用いることが好ましい。

また、非反応性の界面活性剤を用いる場合は、経時安定性に優れる点でアニオン型非反応性界面活性剤とノニオン型非反応性界面活性剤を併用することが好ましい。

[0038] 上記アニオン型反応性界面活性剤として具体的には、例えば、「アデカリアソープSE-20N」、「アデカリアソープSE-10N」、「アデカリアソープPP-70」、「アデカリアソープPP-710」、「アデカリアソープSR-10」、「アデカリアソープSR-20」〔以上、アデカ社製〕、「エレミノールJS-2」、「エレミノールRS-30」〔以上、三洋化成工業社製〕、「ラテムルS-180A」、「ラテムルS-180」、「ラテムルPD-104」〔以上、花王社製〕、「アクアロンBC-05」、「アクアロンBC-10」、「アクアロンBC-20」、「アクアロンHS-05」、「アクアロンHS-10」、「アクアロンHS-20」、「ニューフロンティアS-510」、「アクアロンKH-05」、「アクアロンKH-10」〔以上、第一工業製薬社製〕、「フォスフィノールTX」〔東邦化学工業社製〕等の市販品が挙げられる。

[0039] 上記アニオン型非反応性界面活性剤としては、例えば、アルキル硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキ

ルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル等が挙げられる。

[0040] 上記ノニオン型非反応性界面活性剤としては、例えば、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フェニルエーテル、オキシエチレンーオキシプロピレンブロックポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸等が挙げられる。

[0041] 上記ノニオン型反応性界面活性剤としては、具体的には、例えば、「アデカリアソープNE-10」、「アデカリアソープNE-20」、「アデカリアソープNE-30」、「アデカリアソープNE-40」、「アデカリアソープER-10」、「アデカリアソープER-20」、「アデカリアソープER-30」、「アデカリアソープER-40」、「以上、アデカ社製」、「アクアロンRN-10」、「アクアロンRN-20」、「アクアロンRN-30」、「アクアロンRN-50」〔以上、第一工業製薬社製〕等の市販品が挙げられる。

なお、界面活性剤は単量体混合物からなる乳化モノマー液に添加したり、予め重合缶に添加しておいたりしてもよく、又両者を併用してもよい。

[0042] 上記界面活性剤の使用量については、単量体成分〔I〕100重量部に対して、0.1～10重量部であることが好ましく、特に好ましくは3～5重量部である。

かかる界面活性剤が少なすぎると重合安定性が低下する傾向があり、多すぎると塗膜物性が低下する傾向がある。

[0043] 前記重合開始剤としては、水溶性、油溶性のいずれのものも用いることが可能である。例えば、アルキルパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、*p*-メタンヒドロパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジクロルベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、1,1-ビス(*t*-ブチ

ルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、ジ-イソブチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシイソブチレート等の有機過酸化物、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2, 2' - アゾビスイソブチレート、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(2-メチルブチロニトリル)、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、4, 4' - アゾビス-4-シアノバレリクアシッドのアンモニウム(アミン)塩、2, 2' - アゾビス(2-メチルアミドオキシム)ジヒドロクロライド、2, 2' - アゾビス(2-メチルブタンアミドオキシム)ジヒドロクロライドテトラヒドレート、2, 2' - アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]-プロピオンアミド}、2, 2' - アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、各種レドックス系触媒(この場合酸化剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過酸化水素、t-ブチルハイドロパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、キュメンハイドロパーオキサイド、p-メタンハイドロパーオキサイド等が、還元剤としては亜硫酸ナトリウム、酸性亜硫酸ナトリウム、ロンガリット、アスコルビン酸等が用いられる。)等が挙げられる。

[0044] これらの重合開始剤は単独であるいは2種以上併せて用いられる。これらの中でも重合安定性に優れる点で、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、レドックス系触媒(酸化剤: 過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、還元剤: 亜硫酸ナトリウム、酸性亜硫酸ナトリウム、ロンガリット、アスコルビン酸)等が好適である。

[0045] 上記重合開始剤の使用量は、単量体成分[1] 100重量部に対して、0.01~5重量部であることが好ましく、特に好ましくは0.03~3重量部、更に好ましくは0.05~1重量部である。重合開始剤の使用量が少な

すぎると、重合速度が遅くなる傾向があり、多すぎると得られる重合体の分子量が低くなり耐水性が低下しやすい傾向がある。

[0046] なお、上記重合開始剤は、重合缶内に予め加えておいてもよいし、重合開始直前に加えてもよいし、必要に応じて重合途中に追加添加してもよい。あるいは、単量体成分〔I〕に予め添加したり、上記単量体成分〔I〕からなる乳化液に添加したりしてもよい。また、重合開始剤の添加に際しては、重合開始剤を別途溶媒や上記単量体成分〔I〕に溶解して添加したり、溶解した重合開始剤をさらに乳化状にして添加したりしてもよい。

[0047] また、前記重合調整剤としては、例えば、連鎖移動剤、pH緩衝剤等が挙げられる。

上記連鎖移動剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類；*n*-ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸、チオグリコール酸オクチル、チオグリセロール等のメルカプタン類等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0048] この連鎖移動剤の使用は、重合を安定に行わせるという点では有効であるが、アクリル系樹脂の重合度を低下させ、得られる塗膜の弾性率を低下させる可能性がある。そのため、具体的には、連鎖移動剤の使用量は、単量体成分〔I〕全体100重量部に対して、0.01～1重量部であることが好ましく、特に好ましくは0.01～0.5重量部である。かかる連鎖移動剤の使用量が少なすぎると、連鎖移動剤としての効果が不足する傾向があり、使用量が多すぎると、塗膜の弾性率が低下する傾向がある。

[0049] また、上記pH緩衝剤としては、例えば、ソーダ灰（炭酸ナトリウム）、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸一ナトリウム、リン酸一カリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸アンモニウム、蟻酸ナトリウム、蟻酸アンモニウム等が挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0050] 上記 pH 緩衝剤の使用量は、単量体成分 [I] 全体 100 重量部に対して 0.01～10 重量部であることが好ましく、特に好ましくは 0.1～5 重量部である。かかる pH 緩衝剤の使用量が少なすぎると、重合調整剤としての効果が低下する傾向があり、使用量が多すぎると、反応を阻害しやすい傾向がある。

[0051] また、前記可塑剤としては、例えば、アジペート系可塑剤、フタル酸系可塑剤、リン酸系可塑剤等が挙げられ、前記造膜助剤としては、例えば、沸点が 260℃ 以上のものが挙げられる。

[0052] 上記可塑剤および造膜助剤の使用量は、本発明の目的を阻害しない限りにおいて、適宜選択することができ、例えば、可塑剤としては単量体成分 [I] 100 重量部に対して通常 0.1～50 重量部、造膜助剤としては単量体成分 [I] 100 重量部に対して通常 0.1～50 重量部である。

[0053] つぎに、本発明の樹脂エマルジョンの製造方法について説明する。

[0054] 本発明の樹脂エマルジョンは、分散質が前記の樹脂であり、また、分散媒としては、上記樹脂が分散質となるような分散媒が好ましい。このような分散媒の中でも、より好ましいのは水系媒体からなるものである。ここで水系媒体とは、水、または水を主体としてアルコール性溶媒を含有する水性媒体をいい、好ましくは水である。

[0055] 本発明に使用するアクリル系樹脂エマルジョンの重合方法としては、

[1] 単量体成分 [I]、界面活性剤、水等の全量を仕込み、昇温し重合する方法、

[2] 反応缶に界面活性剤、水、単量体成分 [I] の一部を仕込み、昇温し重合した後、残りの単量体成分 [I] を滴下または分割添加して重合を継続する方法、

[3] 反応缶に界面活性剤、水等を仕込んでおき昇温した後、単量体成分 [I] を全量滴

下または分割添加して重合する方法等が挙げられる。

これらの中でも、重合温度の制御が容易である点で、上記 [2]、[3]

の方法が好ましい。

なお、上記界面活性剤は、単量体成分〔Ⅰ〕の初期重合中、滴下重合中、後期熟成中、残存モノマー処理の追加重合中の、いずれの工程に使用しても差し支えない。

[0056] 上記〔Ⅰ〕～〔Ⅲ〕に示す重合方法における重合条件としては、例えば、上記〔Ⅰ〕の重合方法における重合条件として、通常、40～100℃程度の温度範囲が適当であり、昇温開始後1～8時間程度反応を行うこと等が挙げられる。

また、上記〔Ⅱ〕の重合方法における重合条件としては、単量体成分〔Ⅰ〕の1～50重量%を通常40～90℃で0.1～4時間重合した後、残りの単量体成分〔Ⅰ〕を1～7時間程度かけて滴下または分割添加して、その後、上記温度で1～3時間程度熟成させること等が挙げられる。

そして、上記〔Ⅲ〕の重合方法における重合条件としては、重合缶に水を仕込み、40～90℃に昇温し、単量体成分〔Ⅰ〕を2～7時間程度かけて滴下または分割添加し、その後、上記温度で1～3時間程度熟成させること等が挙げられる。

[0057] 上記乳化液の、乳化の際の攪拌は、各成分を混合し、ホモディスパー、パドル翼等の攪拌翼を取り付けた攪拌装置を用いて行うことができる。乳化時の温度は、乳化中に混合物が反応しない程度の温度であれば問題なく、通常5～60℃程度が適当である。

[0058] なお、本発明の樹脂エマルジョンには、必要に応じて、有機顔料、無機顔料、水溶性添加剤、pH調整剤、防腐剤、消泡剤、酸化防止剤等の添加剤を適宜配合しても差し支えない。

[0059] かくして上記樹脂エマルジョンを含有してなる本発明の水性インクジェットインク用樹脂エマルジョンが得られる。

[0060] 上記水性インクジェットインク用樹脂エマルジョンを構成する樹脂の酸価（樹脂酸価）は30mg KOH/g以下であることが好ましく、特に好ましくは0～20mg KOH/g、更に好ましくは0～15mg KOH/gであ

る。

かかる樹脂酸価が高すぎると耐薬品性（特には耐エタノール性）が低下しやすい傾向がある。

[0061] 上記樹脂酸価は、下記計算式で求めるものである。

$$\cdot \text{樹脂酸価 (mg KOH/g)} = f \times h / g$$

f : 使用するカルボキシル基含有不飽和モノマーの酸価 (mg KOH/g)

h : 使用するカルボキシル基含有不飽和モノマーの有効成分量 (g)

g : 使用する単量体成分 [I] の有効成分量 (g)

[0062] ここで、 f は、以下のいずれかで定められる値（酸価）である。

・使用するカルボキシル基含有不飽和モノマーの公称酸価。

・前述の水性インクジェットインク用樹脂エマルジョンの固形分酸価測定方法で得られる実測酸価。

・次式で計算される酸価。

$$56110 \times n / f_w$$

n : 使用するカルボキシル基含有不飽和モノマーの1分子当たりのカルボキシル官能基数

f_w : 使用するカルボキシル基含有不飽和モノマーの分子量 (g/mol)

[0063] 上記水性インクジェットインク用樹脂エマルジョンを構成する樹脂のガラス転移温度 (T_g) は、20～120℃であることが好ましく、特に好ましくは60～110℃、更に好ましくは70～100℃である。

かかるガラス転移温度が高すぎると造膜性が低下する傾向があり、低すぎると塗膜物性が低下しやすい傾向がある。

[0064] 上記水性インクジェットインク用樹脂エマルジョンの平均粒子径については200nm以下であることが好ましく、特に好ましくは30～160nm、更に好ましくは40～120nmである。

かかる平均粒子径が大きすぎると塗膜の光沢が低下する傾向がある。

なお、かかる平均粒子径は動的光散乱法（DLS）を用いて0.01～100mg/Lに希釈された系で測定するものであり、温度23℃、散乱角90°で測定された自己相関関数をcumulant fittingしたときに得られる体積平均粒子径である。

[0065] 上記水性インクジェットインク用樹脂エマルジョンの固形分濃度は20～50重量%であることが好ましく、特に好ましくは30～45重量%である。

かかる固形分濃度が高すぎると重合安定性が低下する傾向があり、低すぎるとインク処方自由度が狭まる傾向がある。

[0066] 上記水性インクジェットインク用樹脂エマルジョンの粘度は10～100,000mPa・sであることが好ましく、特に好ましくは10～50,000mPa・s、更に好ましくは10～25,000mPa・sである。

かかる粘度が大きすぎると作業性が低下する傾向があり、小さすぎると塗工性が低下する傾向がある。

なお、かかる粘度はB型粘度計で測定した値である。

[0067] また、本発明においては、上記で得られた水性インクジェットインク用樹脂エマルジョンに、顔料分散体、溶剤、濡れ剤等を配合することにより水性インクジェットインク用組成物が得られる。

[0068] 上記顔料分散体としては、例えば、「CAB-O-JET 200」、「CAB-O-JET 260M」、「CAB-O-JET 270Y」、「CAB-O-JET 400」、「CAB-O-JET 450C」、「CAB-O-JET 465M」、「CAB-O-JET 470Y」、「CAB-O-JET 480V」、「CAB-O-JET 554B」、「CAB-O-JET 740Y」〔以上、キャボット社製〕や、「Hostajet Yellow 4G-PT VP 2669」、「Hostajet Magenta E5B-PT VP 3565」、「Hostajet Magenta E-PT」、「Hostajet Cyan BG-PT」、「Hostajet Black O-PT」〔以上、クラリアン

ト社製]等の市販品が用いられる。

[0069] 上記溶剤としては、例えば、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、トリ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、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、1-シクロヘキシル-2-ピロリドン、オキサゾリジノン-2-オン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が用いられ、水性インクジェットインク用組成物全体に対して通常5～50重量%用いられる。

[0070] 上記濡れ剤としては、例えば、「ポリフローK L-245」、「ポリフローK L-260」等のシリコン系界面活性剤〔以上、共栄社化学社製〕、「フタージェント100C」、「フタージェント150CH」〔以上、ネオス社製〕等のフッ素系界面活性剤等が用いられ、水性インクジェットインク用組成物全体に対して通常0.01～1重量%用いられる。

[0071] また、前記水性インクジェットインク用組成物における、本発明の水性インクジェットインク用樹脂エマルジョンの配合量（固形分）は、水性インクジェットインク用組成物全体に対して通常1～20重量%の割合で配合される。

[0072] 上記水性インクジェットインク用組成物は、公知一般のインクジェット式の印刷方法に従い、基材に塗布することで、水性インクジェットインクとして使用することができる。

[0073] かかる基材としては、ポリ塩化ビニルシート、PETフィルム等の非吸収性基材、紙等の吸収性基材等が挙げられる。

[0074] 本発明の水性インクジェットインク用樹脂エマルジョンおよびそれを用いてなる水性インクジェットインク用組成物は、非吸収性基材に使用した場合においても密着性等に優れることから、そのような使用（とりわけポリ塩化ビニルシートへの塗布）に優れた性能を発揮する。

また、上記のように水性であることから、環境汚染への配慮もなされている。さらに水性であっても、上記のように非吸収性基材に対する密着性が高いことから、従来の水性インクジェットインク用樹脂エマルジョンや水性インクジェットインク用組成物に比べ、その用途の幅が広い。

そして、本発明の水性インクジェットインク用組成物を非吸収性基材に塗布してなるインク塗布物は、従来の水性インクを非吸収性基材に塗布してなるインク塗布物に比べ、基材へのインク塗膜の密着性が高く、しかもそのインク塗膜が耐薬品性等に優れるといった特性を示すため、従来品に比べ耐久性に優れている。

実施例

[0075] 以下、実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

なお、例中「部」、「%」とあるのは、重量基準を意味する。

また、樹脂エマルジョン中の固形分酸価は以下の通りに測定したものであり、樹脂エマルジョン中の樹脂酸価、平均粒子径は、前述の方法により測定したものである。

[0076] <固形分酸価の測定方法>

(1) 固形分濃度 (x (%)) の樹脂エマルジョン (y (g)) を水で希釈し固形分濃度が 1 ~ 10 % の試料溶液を作製した。

(2) 上記試料溶液に対して、電位差測定装置 (平沼産業社製、装置名「平沼自動滴定装置 COM-550」) を用いて、0.1 mol/L 水酸化カリウム・エタノール溶液 (力価 a) で滴定を行い、滴定終点までに必要な水酸化カリウム・エタノール溶液の量 (b (mL)) を測定した。

(3) また、水に対して (2) と同様の方法で滴定を行い、滴定終点までに必要な水酸化カリウム・エタノール溶液の量 (c (mL)) を測定した。

(4) 下記式で計算することにより、樹脂エマルジョンの固形分酸価を決定した。

$$\text{固形分酸価 (mg KOH/g)} = \{5.611 \times (b - c) \times a\} / \{x$$

／100) × y}

[0077] [実施例1]

＜水性インクジェットインク用樹脂エマルジョンの製造（1）＞

メチルメタクリレート70.0部、ブチルアクリレート30.0部、メタクリル酸2.2部からなる混合物を、水41.0部に反応性界面活性剤2.5部（アデカ社製；商品名「アデカリアソープSR-10」（アニオン型反応性界面活性剤）1.0部と、第一工業製薬社製；商品名「アクアロンKH-10」（アニオン型反応性界面活性剤）1.5部）を溶解した水溶液中に添加し、攪拌することで乳化モノマー組成物を作製した。

次いで、温度計、攪拌機、還流冷却管、窒素導入管および滴下ロートを備えたガラス製反応容器に水71部、反応性界面活性剤1.0部（アデカ社製；商品名「アデカリアソープSR-10」）を仕込み、攪拌して溶解させ、73℃まで昇温した。そこに上記乳化モノマーの5%を投入・攪拌し、反応容器に3%過硫酸カリウムを1.4部添加し初期重合反応を行った。その後、80℃に温度を保ちつつ3%過硫酸カリウム6.7部と残りの上記乳化モノマー組成物を4時間かけて滴下し重合反応を進行させた。滴下終了後10%アンモニア水溶液を用いてpH8に調整したのち1時間反応を熟成させた。

その後50℃に冷却し、更に1時間攪拌を続けた。引き続き室温へと冷却した後、防腐剤（クラリアント社製；商品名「NIPACIDE BIT 20」）を0.5部添加して、乳白色の水性インクジェットインク用樹脂エマルジョン（固形分酸価6.6mg KOH/g；固形分濃度47%；平均粒子径110nm；樹脂酸価14.0mg KOH/g）を得た。

[0078] [実施例2]

＜水性インクジェットインク用樹脂エマルジョンの製造（2）＞

メチルメタクリレート70.0部、ブチルアクリレート30.0部、メタクリル酸2.2部からなる混合物を、水41部に非反応性界面活性剤8.4部（花王社製；商品名「エマルゲン1135S-70」（ノニオン型非反応

性界面活性剤、不揮発分 70%) 2.9 部と、クラリアント社製；商品名「Emulsogen EPA 073」（アニオン型非反応性界面活性剤、不揮発分 28%) 5.5 部) を溶解した水溶液中に添加し、攪拌することで乳化モノマー組成物を作製した。

次いで、温度計、攪拌機、還流冷却管、窒素導入管および滴下ロートを備えたガラス製反応容器に水 64.0 部、非反応性界面活性剤 3.7 部（クラリアント社製；商品名「Emulsogen EPA 073」（アニオン型非反応性界面活性剤、不揮発分 28%)）を仕込み、攪拌して溶解させ、73℃まで昇温した。そこに上記乳化モノマーの 5% を投入し攪拌し、3% 過硫酸カリウムを 1.4 部添加し初期重合反応を行った。その後、80℃に温度を保ちつつ 3% 過硫酸カリウム 6.7 部と残りの上記乳化モノマー組成物を 4 時間かけて滴下し重合反応を進行させた。滴下終了後 10% アンモニア水溶液を用いて pH 8 に調整したのち 1 時間反応を熟成させた。

その後 50℃に冷却し更に 1 時間攪拌を続けた。引き続き室温へと冷却した後、防腐剤（クラリアント社製；商品名「NIPACIDE BIT 20」）を 0.5 部添加して、乳白色の水性インクジェットインク用樹脂エマルジョン（固形分酸価 5.4 mg KOH/g；固形分濃度 47%；平均粒子径 100 nm；樹脂酸価 14.0 mg KOH/g）を得た。

[0079] [比較例 1]

メチルメタクリレート 70.0 部、ブチルアクリレート 30.0 部、メタクリル酸 9.0 部からなる混合物を、水 44 部に非反応性界面活性剤 8.9 部（花王社製；商品名「エマルゲン 1135S-70」（ノニオン型非反応性界面活性剤、不揮発分 70%) 3.1 部と、クラリアント社製；商品名「Emulsogen EPA 073」（アニオン型非反応性界面活性剤、不揮発分 28%) 5.8 部) を溶解した水溶液中に添加し、攪拌することで乳化モノマー組成物を作製した。

次いで、温度計、攪拌機、還流冷却管、窒素導入管および滴下ロートを備えたガラス製反応容器に水 112.1 部、非反応性界面活性剤 3.9 部（ク

ラリアント社製；商品名「Emulsogen EPA073」（アニオン型非反応性界面活性剤、不揮発分28%）を仕込み、攪拌して溶解させ、73℃まで昇温した。そこに上記乳化モノマーの5%を投入・攪拌した。乳化モノマー投入により低下した温度が再度73℃になった時点で、反応容器に3%過硫酸カリウムを1.5部添加し初期重合反応を行った。その後、80℃に温度を保ちつつ3%過硫酸カリウム5.8部と残りの上記乳化モノマー組成物を4時間かけて滴下しながら重合反応を進行させた。滴下終了後10%アンモニア水溶液を用いてpH8に調整したのち1時間反応を熟成させた。

その後50℃に冷却し、更に1時間攪拌を続けた。引き続き室温へと冷却した後、防腐剤（クラリアント社製；「NIPACIDE BIT 20」）を0.5部添加して、乳白色の樹脂エマルジョン（固形分酸価27.1mg KOH/g；固形分濃度40%；平均粒子径90nm；樹脂酸価51.3mg KOH/g）を得た。

[0080] 上記実施例1および2、比較例1で得られた樹脂エマルジョンを用いて水性インクジェットインク用組成物（A）を調製し、下記の通り配合液安定性を評価した。配合割合は、樹脂エマルジョン9部（固形分量）、2-ピロリドン10部、プロピレングリコールモノプロピルエーテル10部、濡れ剤（ネオス社製；商品名「フタージェント150CH」）0.05部、水70.95部となるよう調製した。

[0081] <配合液安定性（1）>

上記水性インクジェットインク用組成物（A）100mLを60℃のオーブン内に2週間保存し、保存前後の粘度の変化率を測定した。

なお、粘度は、東機産業社製、TVB-10形粘度計を用いて、温度23℃における粘度を測定した。

（評価）

○・・・5%未満

△・・・5%以上～10%未満

×・・・１０％以上

[0082] また、上記実施例１および２、比較例１で得られた樹脂エマルジョンを用いて水性インクジェットインク用組成物（Ｂ）を調製し、下記の通り配合液安定性を評価した。配合割合は、樹脂エマルジョン７部（固形量）、２－ピロリドン１０部、プロピレングリコールモノプロピルエーテル１０部、濡れ剤（ネオス社製；商品名「フタージェント１５０ＣＨ」）０．０５部、顔料分散体（クラリアント社製；商品名「Hostajet Yellow 4 G－PT VP 2669」）２部、水７０．９５部となるよう調製した。

[0083] ＜配合液安定性（２）＞

上記水性インクジェットインク用組成物（Ｂ）１００ｍＬを６０℃のオーブン内に１週間保存し、保存前後の粘度の変化率を測定した。

なお、粘度は東機産業社製、ＴＶＢ－１０形粘度計を用いて、温度２３℃における粘度を測定した。

（評価）

○・・・５％未満

△・・・５％以上～１０％未満

×・・・１０％以上

[0084] また、上記水性インクジェットインク用組成物（Ａ）を用いて、下記の通り塗膜強度を評価した。

＜塗膜強度＞

上記水性インクジェットインク用組成物（Ａ）をポリ塩化ビニルシート（ＰＶＣシート）上にバーコーターＮｏ．４を用いて塗工した後、８０℃のオーブンに１０秒間入れ、乾燥させることにより塗膜を得た。得られた塗膜を２５ｍｍ×２００ｍｍに裁断し試験片とした。

ＪＩＳ Ｌ－０８４９に準じ、磨耗試験機Ⅱ型を用いて塗膜強度を測定し、塗膜の基材密着性や耐擦過性を確認した。

[0085] [乾燥条件下]

上記試験片に対して、試験用布片（金巾３号）を使用し、４７０ｇ荷重で

50 往復擦過した後の試験片の表面状態を観察した。

[評価]

○・・・塗工面に全く傷がつかない

△・・・塗工面に傷がつく

×・・・塗工面がはがれ、基材が見える

[0086] [湿潤条件下（水）]

上記試験片に対して、水を十分に染込ませた試験用布片（金巾3号）を使用し、470g 荷重で50 往復擦過した後の試験片の表面状態を観察した。

[評価]

○・・・塗工面が全く溶解しない

△・・・塗工面が一部溶解し、跡が残る

×・・・塗工面の大部分が溶解し、基材が見える

[0087] [湿潤条件下（エタノール）]

上記試験片に対して、エタノール70重量%と水30重量%を混合した液を十分に染込ませた試験用布片（金巾3号）を使用し、470g 荷重で50 往復擦過した後の試験片の表面状態を観察した。

[評価]

○・・・塗工面が全く溶解しない

△・・・塗工面が一部溶解し、跡が残る

×・・・塗工面の大部分が溶解し、基材が見える

[0088] 上記配合液安定性試験（1）、（2）、塗膜強度試験の結果を、下記の表1に示す。

[0089]

[表1]

	固形分 酸価 (mgKOH/g)	樹脂 酸価 (mgKOH/g)	配合液 安定性(1)		配合液 安定性(2)		塗膜強度		
			粘度 変化率 (%)	評価	粘度 変化率 (%)	評価	乾燥 条件下	湿潤 条件下 (水)	湿潤 条件下 (エタノール)
実施例 1	6.6	14.0	3	○	4	○	○	○	○
実施例 2	5.4	14.0	2	○	5	△	○	○	○
比較例 1	27.1	51.3	3	○	4	○	○	○	×

[0090] 塗膜強度試験の結果より、乾燥条件下および湿潤条件下（水）では実施例 1、2 および比較例 1 のいずれも優れた塗膜強度（密着性）を示しているのに対し、湿潤条件下（エタノール）では、固形分酸価が低い樹脂エマルジョンから得られた実施例 1 および 2 の塗膜は優れた塗膜強度（耐エタノール性）を示すものの、固形分酸価が高い樹脂エマルジョンから得られた比較例 1 の塗膜の強度は低いものである。

従って、樹脂エマルジョンの固形分酸価と耐エタノール性には相関があり、固形分酸価が低い樹脂エマルジョンから得られる塗膜の方が耐エタノール性に優れるものであることがわかる。

一方、一般的には、樹脂エマルジョンの固形分酸価が低くなると、インク組成物とする際の溶剤との相溶性や顔料の分散安定性が低下すると考えられるものであるところ、実施例 1 および 2 の配合液安定性の結果より、本発明の樹脂エマルジョンを用いた水性インクジェットインク用組成物は、意外にも樹脂エマルジョンの固形分酸価が低くても十分な配合安定性を有するものであることがわかる。

以上より、本発明の水性インクジェットインク用樹脂エマルジョンは、安定性と塗膜強度（特に耐エタノール性）にバランスよく優れるものである。

[0091] なお、上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

産業上の利用可能性

[0092] 本発明の水性インクジェットインク用樹脂エマルジョンは、水性インクジェットインクとして使用した際の特に非吸収性基材へ密着性と耐薬品性に優れるものであるため、水性インクジェットインクとして有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 樹脂エマルジョン中の固形分酸価が20mg KOH/g以下であることを特徴とする水性インクジェットインク用樹脂エマルジョン。
- [請求項2] 酸価が30mg KOH/g以下の樹脂を含有してなることを特徴とする請求項1記載の水性インクジェットインク用樹脂エマルジョン。
- [請求項3] 樹脂がアクリル系樹脂であることを特徴とする請求項1または2記載の水性インクジェットインク用樹脂エマルジョン。
- [請求項4] 請求項1～3いずれか記載の水性インクジェットインク用樹脂エマルジョン、顔料分散体、溶剤および濡れ剤を含むことを特徴とする水性インクジェットインク用組成物。
- [請求項5] 請求項4記載の水性インクジェットインク用組成物を、非吸収基材に塗布してなるインク塗布物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056487

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(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)

C09D11/00-11/20, B41J2/01, B41M5/00

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 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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 2001-277488 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 09 October 2001 (09.10.2001), paragraphs [0037], [0042], [0049] to [0052]; examples (Family: none)	1-5
X	JP 2005-330361 A (Seiko Epson Corp.), 02 December 2005 (02.12.2005), paragraphs [0002], [0061] to [0074], [0080] to [0081]; examples (Family: none)	1-5
X	WO 2006/073149 A1 (JSR Corp.), 13 July 2006 (13.07.2006), paragraphs [0001], [0040]; examples & US 2008/0097058 A1 & EP 1840175 A1 & CN 101103081 A & KR 10-2007-0091631 A	1-5

☒ 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
04 June, 2013 (04.06.13)Date of mailing of the international search report
11 June, 2013 (11.06.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056487

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-040892 A (Fujifilm Corp.), 26 February 2009 (26.02.2009), claims 1, 4, 6; paragraphs [0043], [0063], [0067] to [0068], [0093]; examples & US 2009/0041932 A1 & EP 2028238 A1	1-5
X	JP 2009-242482 A (JSR Corp.), 22 October 2009 (22.10.2009), paragraphs [0001], [0054], [0058] to [0059]; examples (Family: none)	1-5
X	JP 2010-111741 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 20 May 2010 (20.05.2010), claims 1, 2, 7; paragraphs [0013], [0020]; examples (Family: none)	1-5
X	JP 2011-074336 A (Konica Minolta IJ Technologies, Inc.), 14 April 2011 (14.04.2011), claims 1, 8; paragraphs [0063] to [0067]; examples (Family: none)	1-5
X	JP 2012-036242 A (Canon Inc.), 23 February 2012 (23.02.2012), claim 1; paragraphs [0024] to [0025], [0036], [0040]; examples (Family: none)	1-5
X A	JP 2003-335986 A (Sharp Corp.), 28 November 2003 (28.11.2003), claim 1; paragraphs [0001], [0038], [0042] to [0046] (Family: none)	1, 2, 4, 5 3
X A	JP 2006-348256 A (Brother Industries, Ltd. et al.), 28 December 2006 (28.12.2006), claim 1; examples & US 2005/0250876 A1 & EP 1724311 A1 & DE 602006013215 D & CN 1865363 A	1-3 4, 5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D11/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(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（I P C））

Int.Cl. C09D11/00-11/20, B41J2/01, B41M5/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 2001-277488 A（富士写真フイルム株式会社）2001. 10. 09 [0037], [0042], [0049]-[0052], 実施例 （ファミリーなし）	1-5
X	JP 2005-330361 A（セイコーエプソン株式会社）2005. 12. 02 [0002], [0061]-[0074], [0080]-[0081], 実施例 （ファミリーなし）	1-5

☒ 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

0 4 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

牟田 博一

4 Z

3 3 4 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

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 請求項の番号
X	WO 2006/073149 A1 (J S R株式会社) 2006.07.13 [0001], [0040], 実施例 & US 2008/0097058 A1 & EP 1840175 A1 & CN 101103081 A & KR 10-2007-0091631 A	1-5
X	JP 2009-040892 A (富士フイルム株式会社) 2009.02.26 請求項 1, 4, 6, [0043], [0063], [0067]-[0068], [0093], 実施例 & US 2009/0041932 A1 & EP 2028238 A1	1-5
X	JP 2009-242482 A (J S R株式会社) 2009.10.22 [0001], [0054], [0058]-[0059], 実施例 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2010-111741 A (東洋インキ製造株式会社) 2010.05.20 請求項 1, 2, 7, [0013], [0020], 実施例 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2011-074336 A (コニカミノルタ I J 株式会社) 2011.04.14 請求項 1, 8, [0063]-[0067], 実施例 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 2012-036242 A (キヤノン株式会社) 2012.02.23 請求項 1, [0024]-[0025], [0036], [0040], 実施例 (ファミリーなし)	1-5
X A	JP 2003-335986 A (シャープ株式会社) 2003.11.28 請求項 1, [0001], [0038], [0042]-[0046] (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5 3
X A	JP 2006-348256 A (ブラザー工業株式会社 外 1 社) 2006.12.28 請求項 1, 実施例 & US 2005/0250876 A1 & EP 1724311 A1 & DE 602006013215 D & CN 1865363 A	1-3 4, 5