

(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
2023年5月4日(04.05.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/074788 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 11/06 (2006.01) C09D 11/10 (2014.01)
C09J 175/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/040125

(22) 国際出願日: 2022年10月27日(27.10.2022)

(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 2021-176671 2021年10月28日(28.10.2021) 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: 藤井 章照(FUJII, Akiteru); 〒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). 徐 宇清(XU, Yuqing); 〒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). 澤田 幸子(SAWADA, Sachiko); 〒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). 平本 祐也(HIRAMOTO, Yuuya); 〒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).

(74) 代理人: 重野 剛, 外(SHIGENO, Tsuyoshi et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5番10号日伸ビル9階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, CV, 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, ME, 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 COMPOSITION, IMAGE FORMING METHOD, AND PRINTED MATTER

(54) 発明の名称: 水性樹脂組成物、画像形成方法及び印刷物

(57) Abstract: This aqueous resin composition at least contains: a polyurethane resin having a carboxylate group; a crosslinking agent having at least two carbodiimide groups per molecule; and a surfactant. Said aqueous resin composition is characterized in that the mole ratio of the carbodiimide groups in the crosslinking agent to the carboxylate groups in the polyurethane resin is 0.1-5.0 inclusive, and the aqueous resin composition further contains an amine compound having a pKb of 3.5-4.7 inclusive.

(57) 要約: カルボキシレート基を有するポリウレタン樹脂と、1分子あたり少なくとも2個以上のカルボジイミド基を有する架橋剤と、界面活性剤とを少なくとも含有する水性樹脂組成物であって、前記ポリウレタン樹脂が有するカルボキシレート基に対する、前記架橋剤が有するカルボジイミド基のモル比が、0.1以上5.0以下であり、さらに、pKbが3.5以上4.7以下であるアミン化合物を含有することを特徴とする水性樹脂組成物。



WO 2023/074788 A1

明 細 書

発明の名称：水性樹脂組成物、画像形成方法及び印刷物

技術分野

[0001] 本発明は、印刷メディア上に塗工する水性樹脂組成物に関する。本発明はまた、この水性樹脂組成物を用いた画像形成方法及び印刷物に関する。

背景技術

[0002] 電子写真方式やインクジェット方式に代表されるデジタル印刷において、その中でも特に商業印刷用途のデジタル印刷においては、プラスチックフィルムやコート紙といった多様な印刷メディアに適正に印刷する必要がある。その際、トナーやインクと、多種多様な印刷メディアとの接着性を確保するために、接着層（別称 下塗り層、プライマー層）を印刷メディア上に形成することが多い。その際、環境適合性の観点から、接着層用の塗工液としては、水性樹脂組成物が好適に使用される。

接着層用の水性樹脂組成物においては、ポリエチレンイミンのような水溶性樹脂（特許文献1）や、アクリル樹脂やポリウレタン樹脂の分散液（特許文献2）、特定ポリウレタン樹脂の分散液とカルボジイミド架橋剤の併用（特許文献3）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特表2018-533032号公報
特許文献2：米国特許第7470736号明細書
特許文献3：国際公開第2019/131414号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 従来の水性樹脂組成物を使用した場合、塗工後の印刷物の耐水性、耐熱性、耐溶剤性等の耐久性が不十分であった。そこで、かかる水性樹脂組成物においては、塗工後の塗工層に架橋作用を生じさせることにより、塗工層の耐

水性、耐溶剤性を改良する検討が行われてきた（特許文献3）。

[0005] デジタル印刷用の接着層に使用する水性樹脂組成物では、輸送時及び保管時の液安定性に加えて、一度使用した液をその後に繰り返し使用する場合は液安定性が求められる。しかし、従来の液構成では性能と液安定性の両立が困難であった。輸送時及び保管時の液安定性の改良は、樹脂成分と架橋剤成分を分離した二液型にすれば可能であるが、二液混合後の液安定性が不足すると、使用後の液を繰り返し使用することができない。このため、使用後の液は廃棄することになり、経済性が悪い。

一方、樹脂成分と架橋剤成分をあらかじめ混合した一液型では、輸送時及び保管時の温度変化、特に40℃以上の高温になる条件での液安定性を保つことが困難であった。

[0006] 本発明の第一の実施態様の目的は、塗工後の印刷物において良好な耐久性及び画像品質を発現し、かつ印刷中の臭気が抑えられ、液安定性が良好、すなわち、40℃以上の高温条件下で一定時間が経過しても液の流動性を保つことができ、加えて、40℃以上の高温条件下で一定時間が経過してから塗工しても印刷物において良好な密着性が得られる水性樹脂組成物を提供することにある。

本発明の第二の実施態様の目的は、塗工後の印刷物において良好な耐久性及び画像品質を発現し、かつ液安定性が良好、すなわち、40℃以上の高温条件下で一定時間が経過しても液の流動性を保つことができる水性樹脂組成物を提供することにある。

本発明の第三の実施態様の目的は、塗工後の印刷物において良好な耐久性及び画像品質を発現し、かつ液安定性が良好、すなわち、40℃以上の高温条件下で一定時間が経過しても液の流動性を保つことができる水性樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、鋭意検討を行った結果、以下の本発明の第一、第二及び第三の実施態様の完成に至った。

- [0008] 本発明の第一の実施態様は、カルボキシレート基を有するポリウレタン樹脂と、1分子あたり少なくとも2個以上のカルボジイミド基を有する架橋剤と、界面活性剤とを少なくとも含有する水性樹脂組成物であって、前記ポリウレタン樹脂が有するカルボキシレート基に対する、前記架橋剤が有するカルボジイミド基のモル比が、0.1以上5.0以下であり、さらに、 pK_b が3.5以上4.7以下であるアミン化合物を含有することを特徴とする、水性樹脂組成物を提案する。
- [0009] 本発明の第二の実施態様は、カルボキシレート基を有するポリウレタン樹脂と、1分子あたり少なくとも2個以上のカルボジイミド基を有する架橋剤と、界面活性剤とを少なくとも含有する水性樹脂組成物であって、前記ポリウレタン樹脂がポリエーテルポリウレタン樹脂であり、前記ポリウレタン樹脂が有するカルボキシレート基に対する、前記架橋剤が有するカルボジイミド基のモル比が、0.1以上2.9以下であることを特徴とする、水性樹脂組成物を提案する。
- [0010] 本発明の第三の実施態様は、カルボキシレート基を有するポリウレタン樹脂と、1分子あたり少なくとも2個以上のカルボジイミド基を有する架橋剤と、界面活性剤とを少なくとも含有する水性樹脂組成物であって、前記架橋剤のカルボジイミド基当量が、 400mol^{-1} 以上 700mol^{-1} 以下であり、前記ポリウレタン樹脂が有するカルボキシレート基に対する、前記架橋剤が有するカルボジイミド基のモル比が、0.4以上であることを特徴とする、水性樹脂組成物を提案する。
- [0011] すなわち、本発明の要旨は下記の<1>~<9>に存する。
- <1> カルボキシレート基を有するポリウレタン樹脂と、1分子あたり少なくとも2個以上のカルボジイミド基を有する架橋剤と、界面活性剤とを少なくとも含有する水性樹脂組成物であって、
- 前記ポリウレタン樹脂が有するカルボキシレート基に対する、前記架橋剤が有するカルボジイミド基のモル比が、0.1以上5.0以下であり、
- さらに、 pK_b が3.5以上4.7以下であるアミン化合物を含有するこ

とを特徴とする水性樹脂組成物。

<2> カルボキシレート基を有するポリウレタン樹脂と、1分子あたり少なくとも2個以上のカルボジイミド基を有する架橋剤と、界面活性剤とを少なくとも含有する水性樹脂組成物であって、

前記ポリウレタン樹脂がポリエーテルポリウレタン樹脂であり、

前記ポリウレタン樹脂が有するカルボキシレート基に対する、前記架橋剤が有するカルボジイミド基のモル比が、0.1以上2.9以下であることを特徴とする水性樹脂組成物。

<3> カルボキシレート基を有するポリウレタン樹脂と、1分子あたり少なくとも2個以上のカルボジイミド基を有する架橋剤と、界面活性剤とを少なくとも含有する水性樹脂組成物であって、

前記架橋剤のカルボジイミド基当量が、 400mol^{-1} 以上 700mol^{-1} 以下であり、

前記ポリウレタン樹脂が有するカルボキシレート基に対する、前記架橋剤が有するカルボジイミド基のモル比が、0.4以上であることを特徴とする水性樹脂組成物。

<4> 前記ポリウレタン樹脂が、飽和炭化水素系のポリエーテルポリウレタン樹脂であり、かつ、アンモニウムカルボキシレート基を有する、<1>~<3>のいずれか一つに記載の水性樹脂組成物。

<5> 前記架橋剤のカルボジイミド基当量が、 500mol^{-1} 以上 700mol^{-1} 以下である、<1>~<4>のいずれか一つに記載の水性樹脂組成物。

<6> 前記アミン化合物の沸点が 151°C 以上である、<1>、<4>又は<5>に記載の水性樹脂組成物。

<7> 印刷メディア上に<1>~<6>のいずれか一つに記載の水性樹脂組成物を塗工して接着層を形成した後に、カルボキシ基を有する樹脂を含有するインクでインク層を形成する、デジタル印刷方式の画像形成方法。

<8> 印刷メディア上に水性樹脂組成物を塗工して接着層を形成した後に

インクでインク層を形成するデジタル印刷方式の画像形成方法であって、
前記水性樹脂組成物が、カルボキシレート基を有するポリウレタン樹脂と、
1分子あたり少なくとも2個以上のカルボジイミド基を有する架橋剤とを
含有することを特徴とする画像形成方法。

<9> 印刷メディア上に、接着層とインク層を有する印刷物であって、
前記接着層が、カルボキシレート基を有するポリウレタン樹脂と、カルボ
ジイミド基を有する架橋剤との架橋構造を有する、印刷物。

発明の効果

[0012] 本発明の第一の実施態様が提案する水性樹脂組成物は、塗工後の印刷物において良好な耐久性及び画像品質を発現し、かつ印刷中の臭気が抑えられ、液安定性が良好、すなわち、40℃以上の高温条件下で一定時間が経過しても液の流動性を保つことができ、加えて、40℃以上の高温条件下で一定時間が経過してから塗工しても印刷物において良好な密着性を得ることができる。

本発明の第二の実施態様が提案する水性樹脂組成物は、塗工後の印刷物において良好な耐久性及び画像品質を発現し、かつ液安定性が良好、すなわち、40℃以上の高温条件下で一定時間が経過しても液の流動性を保つことができる。

本発明の第三の実施態様が提案する水性樹脂組成物は、塗工後の印刷物において良好な耐久性及び画像品質を発現し、かつ液安定性が良好、すなわち、40℃以上の高温条件下で一定時間が経過しても液の流動性を保つことができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明が適用される電子写真方式のデジタル印刷機の一態様を示す模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施の形態につき詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は本発明の実施形態の代表例であって、本発明の趣旨を逸脱しない

範囲において適宜変形して実施することができる。

以下の記載において特に明示が無い場合は、諸物性の測定や操作の工程は、常温、常圧の条件下を基準とする。

以下において、本発明の第一の実施態様の水性樹脂組成物、第二の実施態様の水性樹脂組成物、及び、第三の実施態様の水性樹脂組成物をまとめて「本発明の水性樹脂組成物」と称す。

[0015] [水性樹脂組成物]

本発明の水性樹脂組成物は、水系塗工液として好適に用いることができ、特に、印刷メディアと、トナーやインクとの接着性を確保するための接着層（以下、下塗り層又はプライマー層と称することがある）用の水系塗工液として好適に用いることができる。さらに言い換えれば、本発明の水性樹脂組成物は、プライマー層を形成するためのプライマーとして好適に用いることができる。

[0016] 本発明の第一の実施態様の水性樹脂組成物は、カルボキシレート基を有するポリウレタン樹脂と、1分子あたり少なくとも2個以上のカルボジイミド基を有する架橋剤と、界面活性剤と、 pK_b が3.5以上4.7以下であるアミン化合物とを含有する。

[0017] 本発明の第二の実施態様及び本発明の第三の実施態様の水性樹脂組成物は、カルボキシレート基を有するポリウレタン樹脂と、1分子あたり少なくとも2個以上のカルボジイミド基を有する架橋剤と、界面活性剤とを含有する。

[0018] デジタル印刷用の接着層に使用する水性樹脂組成物では、接着層と印刷メディアとの密着性、接着層とインク層との密着性、接着層の耐水性及び耐溶剤性等の耐久性が求められる。

本発明の水性樹脂組成物においては、前記ポリウレタン樹脂と、前記架橋剤が架橋反応することにより、接着層と印刷メディアとの密着性、及び、接着層の耐水性、耐溶剤性等の耐久性を向上させることができる。具体的には、架橋により、接着層が印刷メディアと密に接触した状態が固定化され、か

つ水や溶剤の侵入を抑制する効果がある。

同時に、接着層に含有される架橋剤とインク層に含有される樹脂との反応、及び／又は、両者の化学的親和性の向上により、接着層とインク層との密着性を向上させることができる。

[0019] 一方、前述の通り、デジタル印刷用の接着層に使用する水性樹脂組成物では、輸送時及び保管時の液安定性と、さらには一度使用した液をその後に繰り返し使用する場合の液安定性も求められる。

前者については、前記ポリウレタン樹脂と前記架橋剤との反応による液粘度上昇やゲル化、樹脂粒子の粒径の増大といった液性の変化を抑制することが必要である。かかる液性の変化が起きると、塗工時に均一に塗工できなかつたり、塗工膜厚が一定にならない、あるいは塗工に適切な液性を逸脱してしまい、塗工自体が出来なくなる可能性がある。

後者については、一度塗工に使用した後に、その残液を再使用する場合だけでなく、前記残液と新液とを混合して使用する場合も含まれる。これらの場合、全量新液を使用する場合と比較して、液性および塗工品質、塗工後の接着層としての性能が劣化しないことが必要である。これらの性能が劣化して残液を使用できなくなると、廃棄せざるを得なくなり、コスト面で不利である。

[0020] 本発明の水性樹脂組成物においては、輸送時、保管時及び繰り返し使用時のいずれの場合も液安定性が良好となる。この理由は、次のように推察される。

本発明で用いるカルボキシレート基を有するポリウレタン樹脂は、塗工液中では粒子状に分散し、カウンターイオンおよびアミン化合物によって安定化されている。一方、カルボジイミド基を有する架橋剤は、通常は室温でカルボキシレート基と反応するが、配合比を適切な範囲にし、周囲を親水性基で覆われたミセル状構造にしたり、前記アミン化合物によってポリウレタン樹脂と空間的、電気反発的に隔離されることで、液中での架橋反応が最小限に抑えられ、少なくとも液中でのポリウレタン樹脂粒子間架橋が抑制される

ため、液安定性が高まると考えられる。

[0021] 水性樹脂組成物の不揮発性成分濃度としては、10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、25質量%以上がさらに好ましい。一方、50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましく、35質量%以下がさらに好ましい。

ここで、不揮発性成分濃度とは、25℃で固体の成分および25℃では液体で、かつ沸点150℃以上の成分の合計量の、水性樹脂組成物全量に占める割合（質量%）を意味する。

[0022] 本発明の水性樹脂組成物の粘度は、1 mPa・s以上が好ましく、5 mPa・s以上がより好ましく、10 mPa・s以上がさらに好ましい。一方、200 mPa・s以下が好ましく、100 mPa・s以下がより好ましく、50 mPa・s以下がさらに好ましい。

ここで、前記水性樹脂組成物の粘度は、25℃における粘度である。前記水性樹脂組成物の粘度は、例えばB型粘度計を用いて測定することができる。

[0023] <ポリウレタン樹脂>

本発明の水性樹脂組成物に含有されるポリウレタン樹脂（以下、「本発明のポリウレタン樹脂」と称す場合がある。）としては、水溶性ポリウレタン樹脂、分散性ポリウレタン樹脂が挙げられるが、接着層としての性能と液安定性の観点から、分散性ポリウレタン樹脂が好ましい。ここで、「分散性」とは、水分散性すなわち懸濁性を意味し、非水溶性を意味する。

すなわち、本発明の水性樹脂組成物中において、ポリウレタン樹脂は粒子として安定に分散していることが好ましい。また、接着層としての機能が十分に得られる観点から、ポリウレタン樹脂は自己分散型であることが好ましい。

[0024] ポリウレタン樹脂としては、ポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得られるポリウレタンを、ジオール、ジアミン、ジカルボン酸等のような2個以上の活性水素をもつ低分子量化合物により鎖伸長させたものである

のが好ましい。その際、ポリオール成分の一部として、カルボキシレート基を有するポリオール成分を使用したポリウレタン樹脂が好適に使用される。また、そのカルボキシレート基を塩基性成分で中和することで、水中での分散性を良好に保つことができる。

[0025] 本発明の第一の実施態様及び本発明の第三の実施態様において、多様な印刷メディアへの密着性及び塗工時の平滑性の観点から、前記ポリウレタン樹脂はポリエーテルポリウレタン樹脂であるのが好ましく、その中でも、飽和炭化水素系のポリエーテルポリウレタン樹脂であるのがより好ましい。

本発明の第二の実施態様において、前記ポリウレタン樹脂はポリエーテルポリウレタン樹脂であり、飽和炭化水素系のポリエーテルポリウレタン樹脂であるのが好ましい。

[0026] (ポリオール)

ポリオール成分の前駆体である多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリトリール、シクロヘキサンジメタノール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、N-アルキルジエタノールアミン、これらの多量体（2量体、8量体等）などが挙げられる。この中でも、ポリオレフィン系印刷メディアへの接着性の観点から、プロピレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、シクロヘキサンジメタノールが好ましく、1, 6-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノールがより好ましい。これらの多価アルコールは単独で、または2種以上を併せて用いることができる。

ポリオールとしては、耐水性等の耐久性の観点から、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオールが好ましく、中でもポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオールがより好ましく、多様な印刷メディアへの密着性の観点からは、ポリエーテルポリオール

がさらに好ましい。これらのポリオールは単独で、または2種以上を併せて用いることができる。

[0027] ポリエーテルポリオールとしては、前記多価アルコールにエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等の飽和炭化水素系アルキレンオキシドを付加重合させることによって得られる飽和炭化水素系ポリエーテルポリオール、及び、スチレンオキシド等の芳香族系アルキレンオキシドを付加重合させることによって得られる芳香族系ポリエーテルポリオールが挙げられる。この中でも、ポリオレフィン系印刷メディアへの接着性の観点から、飽和炭化水素系ポリエーテルポリオールが好ましい。

[0028] 飽和炭化水素系ポリエーテルポリオールとしては、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(1, 6-ヘキサングリコール)等が挙げられる。この中でも、製造容易性、柔軟性の観点から、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールが好ましく、ポリプロピレングリコールがより好ましい。

[0029] ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、ポリテトラメチレンカーボネートジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール、ポリデカメチレンカーボネートジオール、ポリ-3-メチル-1, 5-ペンタンカーボネートジオール、ポリ-1, 4-シクロヘキサングリメチレンカーボネートジオールなどが挙げられる。この中でも、耐久性の観点から、ポリテトラメチレンカーボネートジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオールが好ましい。

[0030] (ポリイソシアネート)

ポリイソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)といった飽和炭化水素系ジイソシアネート、メタキシレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートといった芳香族系ジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等の不飽和炭化水素系ジイソシアネート、及び、これらの化合物と多価アルコールとの反応生成物等が挙げられる

。この中でも、多様な印刷メディアへの接着性の観点から、飽和炭化水素系ジソシアネートが好ましい。なお、これらは単独で、または2種以上を併せて用いることができる。

[0031] 前記ポリウレタン樹脂中に含有されるカルボキシレート基量の指標として、酸価（中和に必要な水酸化カリウム量、単位： mg KOH/g ）を使用することができる。本発明のポリウレタン樹脂の酸価は、 2 mg KOH/g 以上が好ましく、 5 mg KOH/g 以上がより好ましく、 10 mg KOH/g 以上がさらに好ましい。一方、 50 mg KOH/g 以下が好ましく、 20 mg KOH/g 以下がより好ましく、 15 mg KOH/g 以下がさらに好ましい。酸価が前記下限値以上であると塗工、乾燥後の架橋が進みやすい。酸価が前記上限値以下であるとポリウレタン樹脂粒子の粒径の増大や塗工液の粘度上昇を抑制できる。

[0032] 本発明のポリウレタン樹脂の有するカルボキシレート基は、水に分散された状態において、カウンターイオンとして、水素イオンを有していてもよく、樹脂製造時に添加したアンモニアまたはアミン化合物由来の4級アンモニウムイオンを有していてもよい。そのため、本発明のポリウレタン樹脂の酸価は、ポリウレタン樹脂の水分散液からアンモニアまたはアミン化合物を揮発させ、カルボキシレート基のカウンターイオンを完全に水素イオンのみにした後、水を揮発させて樹脂を乾固し、前記乾固した樹脂を溶媒に完全溶解して、水酸化カリウム（ KOH ）水溶液で滴定することによって定量的に測定することができる。前記溶媒としては、例えば、エタノール、イソプロパノール、アセトンを使用することができる。

[0033] 前述の通り、本発明のポリウレタン樹脂の有するカルボキシレート基は、水に分散された状態において、カウンターイオンとして、水素イオンを有していてもよく、4級アンモニウムイオンを有していてもよい。言い換えれば、本発明のポリウレタン樹脂は、水に分散された状態において、カルボキシ基を有していてもよく、アンモニウムカルボキシレート基を有していてもよい。中でも、自己分散性の観点から、アンモニウムカルボキシレート基を有

することが好ましい。アンモニウムカルボキシレート基を有するポリウレタン樹脂は、例えば、製造時に中和剤としてアンモニアを使用することで製造することができる。

[0034] 本発明の水性樹脂組成物としては、塗工後の均一な成膜性が必要であり、特にサブミクロンの薄膜形成の観点から、前記ポリウレタン樹脂粒子の粒子径は200nm以下が好ましく、100nm以下がより好ましく、50nm以下がさらに好ましい。

[0035] 本発明のポリウレタン樹脂の水性樹脂組成物中の含有量は、好ましくは18質量%以上であり、より好ましくは20質量%以上である。一方、好ましくは35質量%以下であり、より好ましくは30質量%以下である。ポリウレタン樹脂の含有量が前記下限値以上であると、塗工後の乾燥が不十分になって密着性や耐久性が低下するのを防ぐことができる。ポリウレタン樹脂の含有量が前記上限値以下であると液安定性が良好となる。

[0036] <架橋剤>

本発明の水性樹脂組成物が含有する架橋剤としては、人体への安全性、低温反応性の観点から、1分子あたり少なくとも2個以上のカルボジイミド基を含有する架橋剤が使用される。カルボジイミド基が1分子あたり2個未満であると、ポリウレタン樹脂が有するカルボキシレート基を十分に架橋することができず、所望の性能を得ることが難しい。

接着層としての性能と液安定性の観点から、前記架橋剤は、完全な水溶性ではないことが好ましく、また、周囲を立体的にかさ高い親水基で覆われたミセル構造を有することが好ましい。架橋剤が立体障害となるかさ高い構造を有することで、前記ポリウレタン樹脂との接触機会を低減させることができる。

[0037] 本発明の水性樹脂組成物における架橋剤としては、公知のカルボジイミド化合物を用いることができる。前記カルボジイミド化合物は、例えば、有機ジイソシアネート化合物の脱二酸化炭素を伴う縮合反応により、イソシアネート末端ポリカルボジイミド化合物を合成した後、親水性の高い有機化合物

と、イソシアネート末端を反応させることで得ることができる。

前記親水性の高い有機化合物としては、アルコキシ基又はフェノキシ基で末端封鎖されたポリアルキレンオキサイド、ジアルキルアミノアルコール、ヒドロキシカルボン酸アルキルエステル、ジアルキルアミノアルキルアミン、アルキルスルホン酸塩等が挙げられる。この中でも、水中での安定なミセル形成により、カルボジイミド基を空間的にポリウレタン樹脂から隔離する観点から、アルコキシ基又はフェノキシ基で末端封鎖されたポリアルキレンオキサイドが好ましい。この場合、親水基に覆われた粒径10nm程度の安定なミセルが形成され、良好な液安定性が発現されると考えられる。

[0038] 前記カルボジイミド化合物は、ジイソシアネート化合物を二分子以上重合することで得られるポリカルボジイミドであることが好ましい。また、脂肪族系あるいは芳香族系カルボジイミド化合物が好ましく、脂肪族系カルボジイミド化合物がより好ましい。前記カルボジイミド化合物の重合度は、2以上であることが好ましい。一方、前記カルボジイミド化合物の重合度は、100以下であることが好ましく、10以下であることがより好ましい。

[0039] 脂肪族系カルボジイミド化合物の重合単位としては、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド、ジイソホロンメタンカルボジイミド、シクロヘキシルカルボジイミド、イソプロピルカルボジイミド、メチルカルボジイミド、イソブチルカルボジイミド、オクチルカルボジイミド、t-ブチルカルボジイミド等が挙げられる。この中でも、低毒性、液安定性の観点から、立体的にかさ高い構造を使用することが効果的であり、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド、ジイソホロンメタンカルボジイミド、シクロヘキシルカルボジイミドが好ましく、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミドがより好ましい。

[0040] 芳香族系カルボジイミド化合物の重合単位としては、フェニルカルボジイミド、 β -ナフチルカルボジイミド、テトラメチルキシリレンカルボジイミド等が挙げられる。この中でも、低毒性、液安定性の観点から、テトラメチルキシリレンカルボジイミドが好ましい。

[0041] これらのカルボジイミド化合物は、1種のみを用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0042] カルボジイミド化合物を2種以上混合して用いる場合、カルボジイミド基当量が異なるカルボジイミド化合物を2種以上混合させて、反応性と液安定性のバランスを取ることが好ましい。

[0043] カルボジイミド化合物1分子中のカルボジイミド基（N=C=N基）量の指標として、カルボジイミド基当量を次のように定義する。

$$\text{（カルボジイミド基当量）} = \text{（カルボジイミド基1モルあたりのカルボジイミド化合物の構造単位の化学式量）} \quad \text{（単位：} \text{mol}^{-1}\text{）}$$

前記カルボジイミド基当量が小さいものほど、1分子中に含有されるカルボジイミド基の量が多く、逆にカルボジイミド基当量が大きいものほど、1分子中に含有されるカルボジイミド基の量が少ないことを意味する。

[0044] 本発明の第一の実施態様及び本発明の第二の実施態様において、前記架橋剤（カルボジイミド化合物）のカルボジイミド基当量は、好ましくは300 mol⁻¹以上、より好ましくは400 mol⁻¹以上、更に好ましくは500 mol⁻¹以上である。一方、好ましくは800 mol⁻¹以下、より好ましくは700 mol⁻¹以下である。カルボジイミド基当量が前記下限値以上であると液安定性が向上する。カルボジイミド基当量が前記上限値以下であると架橋性が向上する。

[0045] 本発明の第三の実施態様において、前記架橋剤（カルボジイミド化合物）のカルボジイミド基当量は、400 mol⁻¹以上700 mol⁻¹以下であり、好ましくは500 mol⁻¹以上700 mol⁻¹以下である。

[0046] 本発明の水溶性樹脂組成物中の架橋剤の含有量としては、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上である。一方、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。架橋剤の含有量が前記下限値以上であると、十分に架橋され密着性や耐久性が向上する。架橋剤の含有量が前記上限値以下であると液安定性が向上する。

[0047] 本発明の第一の実施態様において、水性樹脂組成物は、ポリウレタン樹脂

が有するカルボキシレート基に対する、架橋剤が有するカルボジイミド基のモル比は、0.1以上5.0以下である。

前記モル比が5.0以下である、すなわち、カルボキシレート基量に対してカルボジイミド基量が多過ぎないと、水性樹脂組成物の液安定性に優れ、印刷時に非印字部から接触部材へのカルボジイミド化合物移行による付着等の汚染、およびそれによる印刷画像の品質劣化が防止される。前記モル比が0.1以上、すなわち、カルボキシレート基量に対してカルボジイミド基量が少な過ぎないと、密着性や耐水性等の性能が良好となる。

すなわち、本発明の第一の実施態様において、ポリウレタン樹脂が有するカルボキシレート基に対する、架橋剤が有するカルボジイミド基のモル比は、0.1以上で、0.2以上が好ましく、0.3以上がより好ましく、0.5以上がさらに好ましい。一方、5.0以下であり、3.0以下が好ましく、2.0以下がより好ましく、1.5以下がさらに好ましく、1.0以下が特に好ましい。

[0048] 本発明の第二の実施態様において、水性樹脂組成物は、ポリウレタン樹脂が有するカルボキシレート基に対する、架橋剤が有するカルボジイミド基のモル比は、0.1以上2.9以下である。その中でも、0.2以上が好ましく、0.3以上がより好ましく、0.5以上がさらに好ましい。一方、2.0以下が好ましく、1.5以下がより好ましく、1.0以下がさらに好ましい。

[0049] 本発明の第三の実施態様において、水性樹脂組成物は、ポリウレタン樹脂が有するカルボキシレート基に対する、架橋剤が有するカルボジイミド基のモル比は、0.4以上である。その中でも、0.5以上が好ましい。一方、5.0以下が好ましく、3.0以下がより好ましく、2.0以下がさらに好ましく、1.5以下が特に好ましく、1.0以下がとりわけ好ましい。

[0050] 前記ポリウレタン樹脂のカルボキシレート基量は前述の酸価から換算でき、前記架橋剤のカルボジイミド基量は、前述のカルボジイミド基当量から換算できる。

[0051] ポリウレタン樹脂に対する、架橋剤の含有量比（質量比）は、密着性や耐久性の観点から、0.010以上が好ましく、0.030以上がより好ましい。一方、液安定性、部材汚染、画像品質の観点から、0.400以下が好ましく、0.200以下がより好ましく、0.150以下がさらに好ましく、0.100以下が特に好ましい。

[0052] <アミン化合物>

本発明の第一の実施態様において、水性樹脂組成物は、アミン化合物を含有する。また、本発明の第二の実施態様及び本発明の第三の実施態様において、水性樹脂組成物は、アミン化合物を含有することが好ましい。

水性樹脂組成物中にアミン化合物を含有することにより、アミン化合物をポリウレタン樹脂の周囲に存在させ、ポリウレタン樹脂と架橋剤との液中での架橋反応を妨げて、液安定性を向上させる効果が期待できる。

[0053] 本発明の第一の実施態様の水性樹脂組成物に含有されるアミン化合物は、 pK_b が3.5以上4.7以下である。その中でも、4.0以上であることが好ましく、一方、4.5以下であることが好ましく、4.2以下であることがより好ましい。

[0054] 本発明の第二の実施態様及び第三の実施態様の水性樹脂組成物に含有されるアミン化合物は、 pK_b が3.5以上5.0以下であることが好ましい。その中でも、4.0以上であることがより好ましく、一方、4.7以下であることがより好ましく、4.5以下であることがさらに好ましく、4.2以下であることが特に好ましい。

[0055] pK_b とは塩基解離定数を意味し、塩基の強さを表す指標として一般的に使用されているものである。この pK_b の値が小さいほど、強い塩基であることを示す。

[0056] 通常、ポリウレタン樹脂分散液の製造時には中和剤としてアンモニア（ pK_b : 4.75）が好適に使用される。本発明の水性樹脂組成物は、これとは別に、水性樹脂組成物製造時に添加されたアミン化合物を含有することが好ましい。言い換えれば、本発明の水性樹脂組成物では、水性樹脂組成物製

造時にアミン化合物を添加することが好ましい。この理由は以下のように考えられる。

アンモニアは揮発性が高いため、ポリウレタン樹脂分散液の製造時に使用されていたとしても、水性樹脂組成物製造時には水性樹脂組成物外に消失しやすい。そのため、製造された水性樹脂組成物中においては、ポリウレタン樹脂が中和されなくなり自己分散性が低下して、液安定性の低下の一因となる。そこで、水性樹脂組成物製造時にアミン化合物を添加すると、アミン化合物が、ポリウレタン樹脂が有するカルボキシレート基を安定して保護したり、ウレタン結合基等と水素結合することで、ポリウレタン樹脂が液中で安定して分散できるようになる。さらには、分散したポリウレタン樹脂粒子の周囲にアミン化合物が電気二重層的に存在することで、液中でのカルボジイミド基を含有する架橋剤との電氣的反発を生じさせ、液中でのポリウレタン樹脂と架橋剤との反応速度を低下させる効果も得られる。

[0057] アミン化合物の pK_b が前記下限値よりも小さいと人体への安全性面で好ましくない。 pK_b が前記上限値よりも大きいと液安定化の効果が小さくなる可能性がある。

[0058] 印刷時あるいは加工時の耐熱性の観点から、アミン化合物の沸点は、 130°C 以上であることが好ましく、 151°C 以上であることがより好ましい。沸点が 130°C 以上であると、印刷中に臭気が漏れにくくなり、溶剤を回収して再利用する機構を有する印刷機で使用した場合に、回収溶剤にアミン化合物が混入して、臭気が発生したり印刷品質が低下したりするのを抑制することができる。

[0059] 好適なアミン化合物の例としては、モノエタノールアミン (pK_b : 4.56、沸点 : 170°C)、N,N-ジエチルエタノールアミン (pK_b : 4.13、沸点 : 163°C)、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール (pK_b : 4.70、沸点 : 165.5°C)、2-(ジメチルアミノ)エタノール (pK_b : 4.77、沸点 : 133°C) 等が挙げられる。この中でも、臭気および液安定性の観点から、N,N-ジエチルエタノールアミン、2-

アミノ-2-メチル-1-プロパノールが好ましく、N,N-ジエチルエタノールアミンがより好ましい。これらのアミン化合物は、1種のみを用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0060] 本発明の水性樹脂組成物中のアミン化合物の含有量は、0.1質量%以上が好ましく、0.2質量%以上がより好ましく、0.3質量%以上がさらに好ましい。一方、5質量%以下が好ましく、2質量%以下がより好ましく、1質量%以下がさらに好ましい。アミン化合物の含有量が前記下限値以上であると液安定性効果が大きくなる。アミン化合物の含有量が前記上限値以下であると人体への安全性面で好ましい。

[0061] ポリウレタン樹脂に対する、アミン化合物の含有量比（質量比）は、液安定化の観点から、0.01以上が好ましく、0.02以上がより好ましい。一方、臭気低減の観点から、0.1以下が好ましく、0.06以下がより好ましい。

[0062] 架橋剤に対する、アミン化合物の含有量比（質量比）は、液安定化の観点から、0.01以上が好ましく、0.02以上がより好ましい。一方、架橋性の観点から、0.3以下が好ましく、0.2以下がより好ましい。

[0063] <界面活性剤>

本発明の水性樹脂組成物を均一に塗工させることを補助する観点から、本発明の水性樹脂組成物は界面活性剤をさらに含有する。

界面活性剤としては、具体的には、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン性界面活性剤を使用することができる。液安定性の観点から、その中でもノニオン性界面活性剤が好ましい。

[0064] 好ましいノニオン性界面活性剤としては、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ソルビット脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、POEアルキルエーテル、POEアルキルフェニルエーテル類、POEアセチレングリコール類、テトラPOE・テトラPOPエチレンジアミン縮合物類、POEヒマシ油硬化ヒマシ油誘導体、POEミツロウ誘導体、POEラノリン誘導体

、アルカノールアミド等を挙げることができる。これらのノニオン性界面活性剤はそれぞれ単独で又は2種以上組合せて使用することができる。

[0065] 上記のうち、水性樹脂組成物としての分散安定性の観点から、POEアルキルフェニルエーテル類、POEアセチレングリコール類、テトラPOE・テトラPOPエチレンジアミン縮合物類が好ましく、POEアセチレングリコール類がより好ましい。なお、上記中、「POE」とは「ポリオキシエチレン」の略であり、「POP」とは「ポリオキシプロピレン」の略である。

[0066] 前記界面活性剤の数平均分子量は、400以上3000以下であることが好ましい。

[0067] 本発明の水性樹脂組成物中の界面活性剤の含有量は、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、0.2質量%以上がさらに好ましい。一方、2.0質量%以下が好ましく、1.5質量%以下がより好ましく、1.0質量%以下がさらに好ましい。界面活性剤の含有量が前記下限値以上であると塗布膜の均質性、密着性が良好となる。界面活性剤の含有量が前記上限値以下であると液安定性が良好となる。

[0068] ポリウレタン樹脂に対する、界面活性剤の含有量比（質量比）は、乾燥時の均質性、密着性の観点から、0.001以上が好ましく、0.005以上がより好ましい。一方、液安定性の観点から、0.1以下が好ましく、0.05以下がより好ましい。

[0069] 架橋剤に対する、界面活性剤の含有量比（質量比）は、架橋剤の塗工均質性の観点から、0.01以上が好ましく、0.02以上がより好ましい。一方、架橋剤の液中安定性の観点から、0.5以下が好ましく、0.3以下がより好ましい。

[0070] <水系媒体>

本発明における「水性樹脂組成物」とは、樹脂と水系媒体を含む組成物を意味する。また、本発明における「水系塗工液」とは、水系媒体を含む塗工液を意味する。水系媒体は、水及び／又は水溶性有機溶剤である。本発明で用いる水系媒体は、水のみ、すなわち、水溶性有機溶剤を含まないことが好

ましい。

[0071] 本発明において水溶性有機溶剤とは、水への溶解性を有する化合物を意味する。水溶性有機溶剤の水に対する溶解度は限定されないが、水に対し任意の割合で溶解し得る化合物が好ましい。また、単独では溶剤としての特性を有することが困難な化合物（例えば、常温で固体或いは粘度の高い化合物）であっても、水と均一混合されることによって溶剤として用いることが可能な化合物であれば、水溶性有機溶剤に包含される。

水溶性有機溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド等が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤は、1種のみを用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0072] <その他の添加剤>

本発明の水溶性樹脂組成物には、本発明の効果を損しない範囲で、酸化防止剤、防カビ剤、紫外線吸収剤、分散助剤、湿潤剤（保湿剤）、定着剤、pH調整剤、増粘剤、着色剤、脱臭剤、香料等を添加することができる。

[0073] [水性樹脂組成物の製造方法]

本発明の水溶性樹脂組成物の製造には、公知の製法が適用できる。本発明の水溶性樹脂組成物の製造方法としては、先にポリウレタン樹脂分散液を作製し、そこに架橋剤及びアミン化合物を添加し、混合して製造することが好ましい。

[0074] 前記ポリウレタン樹脂分散液の製造方法は特に限定されないが、プレポリマー製造工程、乳化工程、鎖伸長工程により製造することが好ましい。その際、乳化工程でポリウレタン構造中のカルボキシレート基を中和して自己乳化性を発現させるため、中和剤を使用することが好ましい。前記中和剤としてはアンモニア、アミン化合物を使用することが好ましく、その中でもアンモニアを使用することが好ましい。

[0075] 本発明の水溶性樹脂組成物の製造における混合手法は、公知の手法が適用で

きる。例えば、一般的なアンカー翼、タービン翼を使用した攪拌混合による手法、ホモジナイザー、ホモミキサー、アトライター、サンドグラインダー、高圧液衝突等の剪断力の掛かる分散混合手法等が使用できる。液の分散性を維持する観点から、剪断力の掛からない攪拌混合による手法が好ましい。

水性樹脂組成物の製造における各原料の混合時の温度は、10℃以上40℃以下が好ましく、15℃以上30℃以下がより好ましい。

[0076] [塗工方法]

本発明の水溶性樹脂組成物は、例えば、印刷前、すなわちインクやトナーが付与される前に、接着層を形成するために、印刷メディアの一部あるいは全面に塗工される。

塗工に際しては、高速かつ均質な塗工膜形成のために、ゴムロール塗工、ダイ塗工、マイクログラビア塗工、スリットリバー塗工、アニロックロール塗工等が好適に使用される。

[0077] 塗工後の乾燥は、水をなるべく完全に除去することが好ましく、適正な送風強度設定ないし印刷メディアの耐熱性に依りて適正な乾燥温度設定が行われる。乾燥温度としては、50℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましい。一方、80℃以下が好ましく、70℃以下がより好ましい。

[0078] 好適な乾燥後の接着層の膜厚は、0.05μm以上が好ましく、0.1μm以上がより好ましく、0.15μm以上がさらに好ましい。一方、2μm以下が好ましく、1μm以下がより好ましく、0.6μm以下がさらに好ましい。

[0079] [印刷メディア]

塗工あるいは印刷が施される印刷メディアとしては、アルミニウム、ニッケル、ステンレス、スチール、マグネシウム等の金属基体；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、熱可塑性エラストマーといった可撓性基体；それらとアルミニウム箔、蒸着アルミニウム、蒸着酸化ケイ素を積層したもの；ガラスや天然素材；ポリエチレンコート紙等の樹脂で

コーティングされた紙；等を用いることができる。可撓性基体の場合、延伸体や多孔体、発泡体等であってもよい。

[0080] [インク]

本発明の水性樹脂組成物に含有される架橋剤が有するカルボジイミド基との反応性の観点から、印刷に使用されるインクまたはトナーには、カルボキシ基を有する樹脂が含有されていることが好ましい。この場合、カルボキシ基を有する樹脂がインクまたはトナーの主成分であることが好ましい。なお、「主成分」とは、インクまたはトナーに含有される樹脂のうち、50質量%以上がその樹脂であることを意味する。

[0081] 前記カルボキシ基を有する樹脂としては、ポリ（エチレン／メタクリル酸）樹脂、ポリ（エチレン／アクリル酸）樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ（スチレン／アクリル酸）樹脂、ポリアクリル酸メチル樹脂が挙げられるが、その中でも、ポリ（エチレン／メタクリル酸）樹脂、ポリ（エチレン／アクリル酸）樹脂が好ましい。

[0082] 前記カルボキシ基を有する樹脂の軟化点は、様々な印刷メディアへの定着の観点から、120℃以下であることが好ましく、100℃以下であることがより好ましい。軟化点が120℃以下であることで、印刷メディアにインクを定着させる際に、印刷メディアを熱変形させたり、熱溶融させる等の不具合を抑制することができる。

[0083] インクのキャリア液としては、沸点200℃程度の高沸点の脂肪族炭化水素系有機溶剤を使用することが好ましい。

[0084] [画像形成方法（印刷方法）]

本発明の水性樹脂組成物は、例えば図1で示すような電子写真方式のデジタル印刷機で使用され、水性樹脂組成物で接着層が形成された後に、印刷されて印刷物が製造される。

[0085] デジタル印刷機は、例えば、印刷メディア巻き出しユニット10、接着層塗工ユニット1、印刷ユニット2、印刷機制御ユニット100、印刷メディア巻き取りユニット111から形成される。以下に、図1のデジタル印刷機

を用いた印刷方法について説明する。

[0086] まず、印刷メディア巻き出しユニット10から巻き出された印刷メディア11は、接着層塗工ユニット1中のコロナ処理ユニット12において、コロナ処理され、印刷に適正な表面エネルギーに補正される。その後、水性樹脂組成物14が入った塗布バス13から塗工ロール15～17を経て、水性樹脂組成物が印刷メディア11上に塗工され、乾燥ユニット18中で乾燥されて所定の膜厚の接着層が形成される。

[0087] 次に、印刷機制御ユニット100のデジタル画像データが、露光装置102で光パターンに変換され、予め帯電装置101で均一に帯電された感光体105に照射される。それによって形成された静電潜像に、現像剤タンク103から供給された現像剤であるインクが現像装置104によって感光体105上に現像される。感光体105上に現像された現像剤は、中間転写体107に静電気力によって一次転写される。なお、感光体105は、中間転写体107に現像剤を転写後は、クリーニング装置106によって余分な現像剤が除去され、次の画像形成に移行する。

[0088] 感光体105から中間転写体107上に一次転写された現像剤は、中間転写体107の内部ヒーター109、外部ヒーター108によって乾燥、熔融され、圧力ローラー110によって、接着層が形成された印刷メディア11上に二次転写、定着され、所望の画像が形成され、印刷メディア巻き取りユニット111により印刷物が巻き取られる。

本印刷機で使用されたインクの乾燥時に発生した溶剤（キャリア液）は、機内で回収して再利用してもよい。その際、回収したキャリア液に、本発明の水性樹脂組成物の成分が混入しないことが必要であり、特にアミン化合物が混入しないことが重要である。

[0089] 以上のように、印刷メディア上に水性樹脂組成物を塗工して接着層を形成した後にインクでインク層を形成するデジタル印刷方式の画像形成方法であって、前記水性樹脂組成物が、カルボキシレート基を有するポリウレタン樹脂と、1分子あたり少なくとも2個以上のカルボジイミド基を有する架橋剤

とを含有することで、塗工後の印刷物における耐久性、特に耐溶剤性が良好となる。

[0090] [印刷物]

本発明の水性樹脂組成物を印刷メディア上に塗工し、加熱乾燥することで、接着層を形成することができる。さらに、前記接着層の上にインクを塗工あるいは転写後に乾燥してインク層を形成することで、印刷物を得ることができる。

[0091] 前記印刷物において、前記接着層は、カルボキシレート基を有するポリウレタン樹脂と、カルボジイミド基を有する架橋剤との架橋構造を有する。これにより、印刷物における耐久性、特に耐溶剤性を発現することができる。

[0092] 前記接着層の上にインク層を形成する際、接着層と接触させて部分的に混合することで、接着層のカルボジイミド基とインク層の樹脂のカルボキシ基を反応させて、架橋構造を形成させてもよい。これにより、接着層とインク層との密着性を向上することができる。なお、接着層中のカルボジイミド基が全て接着層中のポリウレタン樹脂と反応し、インク層の樹脂のカルボキシ基と反応しない場合も、カルボジイミド化合物とポリウレタン樹脂との反応で生成した結合であるアシルウレア基の効果で、接着層とインク層との親和性が上がり、接着層とインク層との密着性を向上できると考えられる。

実施例

[0093] 以下、実施例により本発明の第一、第二及び第三の実施態様を更に具体的に説明する。

以下の実施例は本発明を詳細に説明するために示すものであり、本発明はその要旨を逸脱しない限り、以下に示した実施例に限定されるものではなく任意に変形して実施することができる。

以下の実施例において、ポリウレタン樹脂分散液をPUD、二軸延伸ポリプロピレンをBOPP、延伸ポリエステルをPETと略表記することがある。

カルボジライトV-02：日清紡ケミカル社製、固形分 40%、カルボジイミド基当量 590 mol^{-1}

カルボジライトV-02-L2：日清紡ケミカル社製、固形分 40%、カルボジイミド基当量 385 mol^{-1}

[0097] [実験例3]

<水性樹脂組成物3の製造>

飽和炭化水素系のポリエーテルポリウレタン樹脂分散液の添加量を760.2gに変更し、カルボジイミド化合物を、商品名カルボジライトV-02（日清紡ケミカル社製、固形分 40%、カルボジイミド基当量 590 mol^{-1} ）94.1gに変更し、希釈水の添加量を134.2gに変更した以外は、水性樹脂組成物1の製造と同様にして、水性樹脂組成物3を1000g製造した。

[0098] [実験例4]

<水性樹脂組成物4の製造>

カルボジイミド化合物を、商品名カルボジライトV-02（日清紡ケミカル社製、固形分 40%、カルボジイミド基当量 590 mol^{-1} ）80.1gに変更した以外は、水性樹脂組成物1の製造と同様にして、水性樹脂組成物4を1000g製造した。

[0099] [実験例5]

<水性樹脂組成物5の製造>

アミン化合物を、N,N-ジメチルエタノールアミン（略称DMEA、 $pK_b: 4.77$ ）6.5gに変更した以外は、水性樹脂組成物4の製造と同様にして、水性樹脂組成物5を製造した。

[0100] [実験例6]

<水性樹脂組成物6の製造>

飽和炭化水素系のポリエーテルポリウレタン樹脂分散液の添加量を767.7gに変更し、カルボジイミド化合物の添加量を79.2gに変更し、アミン化合物を、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール（略称AMP、

pKb : 4.70) 10.0gに変更し、希釈水の添加量を138.2gに変更した以外は、水性樹脂組成物4の製造と同様にして、水性樹脂組成物6を製造した。

[0101] [実験例7～10]

<水性樹脂組成物7～10の製造>

各材料の添加量を表1Aに記載の量に変更した以外は、水性樹脂組成物3の製造と同様にして、水性樹脂組成物7～10をそれぞれ1000g製造した。

[0102] [実験例11～14]

<水性樹脂組成物11～14の製造>

各材料の添加量を表1Bに記載の量に変更した以外は、水性樹脂組成物1の製造と同様にして、水性樹脂組成物11～14をそれぞれ1000g製造した。

[0103] [実験例15]

<水性樹脂組成物15の製造>

アミン化合物を使用せず、その他の材料の添加量を表1Bに記載の量に変更した以外は、水性樹脂組成物1の製造と同様にして、水性樹脂組成物15を1000g製造した。

[0104] [実験例16]

<水性樹脂組成物16の製造>

アミン化合物を使用せず、その他の材料の添加量を表1Bに記載の量に変更した以外は、水性樹脂組成物4の製造と同様にして、水性樹脂組成物16を1000g製造した。

[0105] [実験例17]

<水性樹脂組成物17の製造>

アミン化合物をN, N, N-トリエタノールアミン（略称TEEA、pKb : 6.23）に変更し、各材料の添加量を表1Bに記載の量に変更した以外は、水性樹脂組成物4の製造と同様にして、水性樹脂組成物17を100

0 g 製造した。

[0106] [実験例 18]

<水性樹脂組成物 18 の製造>

アミン化合物を N, N-ジエタノールアミン (略称 DEA、 $pK_b : 5.12$) に変更し、各材料の添加量を表 1 B に記載の量に変更した以外は、水性樹脂組成物 4 の製造と同様にして、水性樹脂組成物 18 を 1000 g 製造した。

[0107] [実験例 19]

<水性樹脂組成物 19 の製造>

アミン化合物をトリエチルアミン (略称 TEA、 $pK_b : 3.25$ 、沸点 $89^{\circ}C$)、各材料の添加量を表 1 B に記載の量に変更した以外は、水性樹脂組成物 4 の製造と同様にして、水性樹脂組成物 19 を 1000 g 製造した。

[0108] [実験例 20]

<水性樹脂組成物 20 の製造>

架橋剤を使用せず、各材料の添加量を表 1 B に記載の量に変更した以外は、水性樹脂組成物 1 の製造と同様にして、水性樹脂組成物 20 を 1000 g 製造した。

[0109] [実験例 21]

<水性樹脂組成物 21 の製造>

芳香族系ポリエステル系ポリオールを原料のひとつとするポリウレタン樹脂分散液 (商品名 Hydran AP201、DIC 社製、固形分 23%、酸価 25mg KOH/g 、製造時に中和剤としてトリエチルアミンを使用) 656.3g と、架橋剤として脂肪族系カルボジイミド化合物 (商品名カルボジライト SV-02 と商品名カルボジライト V-02-L2 を質量比 1:1 で混合したもの) 218.9g と、界面活性剤として前記式 (1) で示される構造のサーフィノール 465 (略称 S465、日信化学工業社製) 5.0g と、希釈水 113.3g とを混合して、水性樹脂組成物 21 を 10

00 g 製造した。

[0110] [実験例 2 2]

<水性樹脂組成物 2 2 の製造>

界面活性剤を使用せず、各材料の添加量を表 1 B に記載の量に変更した以外は、水性樹脂組成物 1 の製造と同様にして、水性樹脂組成物 2 2 を 1 0 0 0 g 製造した。

[0111]

[表1A]

水性樹脂組成物 No.	PUD			架橋剤			アミン化合物		界面活性剤		水性樹脂組成物		
	商品名	使用量 (分散液) (g)	使用量 (固形分) (g)	商品名 (質量比)	使用量 (分散液) (g)	使用量 (固形分) (g)	略称 (pKb)	使用量 (g)	略称	使用量 (g)	希釈水 (g)	合計量 (g)	不揮発成分濃度 (質量%)
1	R600	777.1	256.4	SV-02/V-02-L2 (3:1)	80.1	32.1	DEEA (4.13)	6.5	S465	5.0	131.3	1000.0	30.0
2	R600	777.1	256.4	V-02/V-02-L2 (3:1)	80.1	32.1	DEEA (4.13)	6.5	S465	5.0	131.3	1000.0	30.0
3	R600	760.2	250.9	V-02	94.1	37.6	DEEA (4.13)	6.5	S465	5.0	134.2	1000.0	30.0
4	R600	777.1	256.4	V-02	80.1	32.1	DEEA (4.13)	6.5	S465	5.0	131.3	1000.0	30.0
5	R600	777.1	256.4	V-02	80.1	32.1	DMEA (4.77)	6.5	S465	5.0	131.3	1000.0	30.0
6	R600	767.7	253.3	V-02	79.2	31.7	AMP (4.70)	10.0	S465	5.0	138.2	1000.0	30.0
7	R600	798.4	263.5	V-02	62.6	25.0	DEEA (4.13)	6.5	S465	5.0	127.5	1000.0	30.0
8	R600	809.5	267.1	V-02	53.4	21.4	DEEA (4.13)	6.5	S465	5.0	125.6	1000.0	30.0
9	R600	840.6	277.4	V-02	27.7	11.1	DEEA (4.13)	6.5	S465	5.0	120.1	1000.0	30.0
10	R600	699.4	230.8	SV-02/V-02-L2 (3:1)	144.3	57.7	DEEA (4.13)	6.5	S465	5.0	144.9	1000.0	30.0

<表1A>

[表1B]

水性樹脂組成物 No.	PUD			架橋剤			アミン化合物		界面活性剤		水性樹脂組成物	
	商品名	使用量 (分散液) (g)	使用量 (固形分) (g)	商品名 (質量比)	使用量 (分散液) (g)	使用量 (固形分) (g)	略称 (pKb)	使用量 (g)	略称	使用量 (g)	希釈水 (g)	不揮発成分濃度 (質量%)
		使用量 (分散液) (g)	使用量 (固形分) (g)		使用量 (分散液) (g)	使用量 (固形分) (g)		使用量 (g)				
11	R600	643.4	212.3	SV-02/V-02-L2 (3:1)	265.4	106.2	DEEA (4.13)	6.5	S465	5.0	79.6	33.0
12	R600	610.9	201.6	SV-02/V-02-L2 (1:1)	292.3	116.9	DEEA (4.13)	6.5	S465	5.0	85.4	33.0
13	R600	497.7	164.3	SV-02/V-02-L2 (1:1)	410.6	164.3	DEEA (4.13)	6.5	S465	5.0	80.1	34.0
14	R600	331.8	109.5	SV-02/V-02-L2 (3:1)	547.5	219.0	DEEA (4.13)	6.5	S465	5.0	109.2	34.0
15	R600	794.6	262.2	SV-02/V-02-L2 (3:1)	81.9	32.8	-	0.0	S465	5.0	118.4	30.0
16	R600	794.6	262.2	V-02	81.9	32.8	-	0.0	S465	5.0	118.4	30.0
17	R600	767.7	253.3	V-02	79.2	31.7	TETA (6.23)	10.0	S465	5.0	138.2	30.0
18	R600	767.7	253.3	V-02	79.2	31.7	DEA (5.12)	10.0	S465	5.0	138.2	30.0
19	R600	767.7	253.3	V-02	79.2	31.7	TEA (3.25)	10.0	S465	5.0	138.2	30.0
20	R600	874.2	288.5	-	-	-	DEEA (4.13)	6.5	S465	5.0	114.3	30.0
21	AP201	656.3	150.9	SV-02/V-02-L2 (1:1)	218.9	87.6	-	0.0	S465	5.0	113.3	25.0
22	R600	790.6	260.9	SV-02/V-02-L2 (3:1)	81.5	32.6	DEEA (4.13)	6.5	-	-	121.4	30.0

<表1B>

前記実験例で得られた水性樹脂組成物に関する、密着性評価、耐水性評価、耐溶剤性評価、液安定性評価（保管後の粘度評価）、保管後の水性樹脂組成物を使用した場合の密着性評価、画像品質評価及び臭気評価の評価方法について、下記に説明する。

[0114] <密着性評価>

前記実験例で得られた水性樹脂組成物を、BOPPフィルム（膜厚20 μ m、コロナ処理済、表面自由エネルギー：38mN/m以上）およびPETフィルム（膜厚12 μ m）上にそれぞれバーコーターにより塗工し、風乾した後、50℃で10秒間さらに乾燥し、膜厚約1 μ mの接着層を作製した。その後、前記接着層の上に、ポリ（エチレン/メタクリル酸）樹脂（商品名N1050H、三井ダウポリケミカル社製、軟化点95℃）を含有する黒色インクを、乾燥後の膜厚が約5 μ mになるようにワイヤーバーで塗工し、60℃で2分間乾燥してインク層を形成して、評価用サンプルを得た。

得られた評価用サンプルに対して、マスキングテープ（スリーエム社製、製品名：スコッチ（登録商標）メンディングテープ810）を用いて、ASTM D3330に準拠してテープ剥離試験を実施し、密着性を後述の基準で評価した。

[0115] <耐水性評価>

前記密着性評価で使用した評価用サンプルと同仕様のサンプルを、室温の水の中に2時間浸漬し、取り出して水を拭き取った後に、前記密着性評価と同様にしてテープ剥離試験を実施し、耐水性を後述の基準で評価した。

[0116] <耐溶剤性評価>

前記密着性評価で使用した評価用サンプルと同仕様のサンプルを、室温のアセトン中に30分間浸漬し、取り出して風乾後に、前記密着性評価と同様にしてテープ剥離試験を実施し、耐溶剤性を後述の基準で評価した。

[0117] <液安定性評価（保管後の粘度評価）>

前記実験例で得られた水性樹脂組成物を、40℃のオープンに入れ14日間保管した後、取り出して放置し、当該水性樹脂組成物を室温に戻してから

、B型粘度計にて粘度を測定し、加温前の粘度と比較して、液安定性を後述の基準で評価した。

[0118] <保管後の水性樹脂組成物を使用した場合の密着性評価>

前記実験例で得られた水性樹脂組成物を、40℃のオーブンに入れ14日間保管した後、取り出して放置し、当該水性樹脂組成物を室温に戻してから、当該水性樹脂組成物を用いて前記密着性試験同様に評価用サンプルの作製を行い、BOPPフィルム及びPETフィルムに対する密着性を後述の基準で評価した。

[0119] <画像品質評価>

前記実験例で得られた水性樹脂組成物1000gを、電子写真方式の液体現像印刷機（商品名HP Indigo WS6600、HP Inc社製）のインラインプライマー塗工機の塗布トレーに投入し、液循環を止めた状態にして、BOPPフィルム（膜厚20μm、コロナ処理済、表面自由エネルギー：38mN/m以上）およびPETフィルム（膜厚12μm）上にそれぞれ全面塗工した後乾燥し、その後にテストパターンをそれぞれ約100m分印刷して、画像品質を後述の基準で評価した。

[0120] <臭気評価>

前記画像品質評価試験中に、インラインプライマー塗工機の塗布トレー上部の臭気（アミン臭）を確認し、後述の基準で評価した。

[0121] [第一の実施態様における評価及び評価基準]

本発明の第一の実施態様について、前記実験例で得られた水性樹脂組成物を用いて、前記の方法で、密着性評価、耐水性評価、耐溶剤性評価、液安定性評価（保管後の粘度評価）、保管後の水性樹脂組成物を使用した場合の密着性評価、画像品質評価及び臭気評価を行った。それぞれの評価基準を下記に示す。また、評価結果を表2A、2Bに示す。

[0122] <密着性評価>

++ : BOPPフィルム、PETフィルム共に、残存率80%以上である。

+ : BOPPフィルム、PETフィルムのいずれかは残存率80%以上で、もう一方は60%以上80%未満である。

- : BOPPフィルム、PETフィルム共に、残存率60%以上80%未満である。

-- : BOPPフィルム、PETフィルムのいずれかは残存率60%未満で、もう一方は残存率60%以上80%未満である。

--- : BOPPフィルム、PETフィルム共に、残存率60%未満である。

+以上を「合格」とした。

[0123] <耐水性評価>

前記密着性評価と同じ基準を用いた。

[0124] <耐溶剤性評価>

前記密着性評価と同じ基準を用いた。

[0125] <液安定性評価（保管後の粘度評価）>

+++ : 液粘度の変化が、20%未満である。

++ : 液粘度の変化が、20%以上40%未満である。

+ : 液粘度の変化が、40%以上だが、流動性がある。

- : 液がゲル化し、粘度測定が行えない。

+以上を「合格」とした。

[0126] <保管後の水性樹脂組成物を使用した場合の密着性評価>

前記密着性評価と同じ基準を用いた。

実験例11～13については、塗工に不適な高粘度な塗工液となってしまう、前記の基準で評価することができなかった。

[0127] <画像品質評価>

++ : 画質良好で、中間転写部材への接着層および／またはインク層の残存も無かった。

+ : 画質良好で、中間転写部材への接着層および／またはインク層の残存は僅かにあったが、容易に除去できた。

－：画質に欠陥があり、中間転写部材への接着層および／またはインク層の残存があったが、容易に除去できた。

－－：画質に欠陥があり、中間転写部材への接着層および／またはインク層の残存があって、容易に除去できなかった。

+以上を「合格」とした。

実験例 11～13、15～18、21及び22については、評価を行わなかった。

[0128] <臭気評価>

++：臭気を全く感じなかった。

+：僅かに臭気を感じた。

－：臭気を感じた。

++以上を「合格」とした。

実験例 11～13、15～18、21及び22については、評価を行わなかった。

[0129]

[表2A]

実験例	PUD	架橋剤 (質量比)	架橋剤/ ポリウレタン樹脂 含有量比 (質量比)	カルボジイミド基/ カルボキシレート基 (モル比)	アミン 化合物 (pKb)	界面 活性剤	密着性	耐水性	耐溶 剤性	液安 定性	保管後 密着性	画像 品質	臭気
実験例1	R600	SV-02/V-02-L2 (3:1)	0.125	1.3	DEEA (4.13)	S465	++	+	++	++	+	++	++
実験例2	R600	V-02/V-02-L2 (3:1)	0.125	1.1	DEEA (4.13)	S465	++	+	++	++	+	++	++
実験例3	R600	V-02	0.150	1.1	DEEA (4.13)	S465	++	++	++	+++	++	++	++
実験例4	R600	V-02	0.125	0.9	DEEA (4.13)	S465	++	++	++	+++	++	++	++
実験例5	R600	V-02	0.125	0.9	DMEA (4.77)	S465	++	++	++	++	++	++	+
実験例6	R600	V-02	0.125	0.9	AMP (4.70)	S465	++	++	++	+++	++	++	++
実験例7	R600	V-02	0.095	0.7	DEEA (4.13)	S465	++	++	++	+++	++	++	++
実験例8	R600	V-02	0.080	0.6	DEEA (4.13)	S465	++	++	++	+++	++	++	++
実験例9	R600	V-02	0.040	0.3	DEEA (4.13)	S465	+	+	+	+++	++	+	++
実験例10	R600	SV-02/V-02-L2 (3:1)	0.250	2.6	DEEA (4.13)	S465	+	+	++	+	+	+	++

<表2A>

[0130] [表2B]

実験例	PUD	架橋剤 (質量比)	架橋剤/ ポリウレタン樹脂 含有量比 (質量比)	カルボジイミド基/ カルボキシレート基 (モル比)	アミン 化合物 (pKb)	界面 活性剤	密着性	耐水性	耐溶 剤性	液安 定性	保管後 密着性	画像 品質	臭気
実験例11	R600	SV-02/V-02-L2 (3:1)	0.500	5.2	DEEA (4.13)	S465	+	+	++	-	評価 不可	/	/
実験例12	R600	SV-02/V-02-L2 (1:1)	0.580	6.1	DEEA (4.13)	S465	+	+	++	-	評価 不可	/	/
実験例13	R600	SV-02/V-02-L2 (1:1)	1.000	10.3	DEEA (4.13)	S465	++	++	++	-	評価 不可	/	/
実験例14	R600	SV-02/V-02-L2 (3:1)	2.000	20.7	DEEA (4.13)	S465	++	++	++	+++	-	-	++
実験例15	R600	SV-02/V-02-L2 (3:1)	0.125	1.3	-	S465	++	+	++	+	--	/	/
実験例16	R600	V-02	0.125	0.9	-	S465	++	++	++	+	-	/	/
実験例17	R600	V-02	0.125	0.9	TETA (6.23)	S465	++	++	++	+	-	/	/
実験例18	R600	V-02	0.125	0.9	DEA (5.12)	S465	++	++	++	+	-	/	/
実験例19	R600	V-02	0.125	0.9	TEA (3.25)	S466	++	++	++	++	+	+	-
実験例20	R600	-	0.000	-	DEEA (4.13)	S465	-	-	-	+++	-	-	+
実験例21	AP201	SV-02/V-02-L2 (1:1)	0.580	1.7	-	S465	-	-	+	-	+	/	/
実験例22	R600	SV-02/V-02-L2 (3:1)	0.125	1.3	DEEA (4.13)	-	-	-	+	+	--	/	/

[0131] [考察]

表2 A, 2 Bより、本発明の第一の実施態様の水性樹脂組成物は、印刷メ

ディアに塗工して接着層を形成し、その上から印刷を行った際に、印刷メディアと接着層、および、接着層とインク層の密着性が良好で、印刷物の耐久性が良好であり、かつ、画像品質も良好であることが分かった。また、当該水性樹脂組成物が高温保管された場合も、当該水性樹脂組成物が増粘することなく、保管後に塗布しても印刷物の密着性が良好であった。また、印刷中の臭気も問題にならないレベルだった。

[0132] [第二の実施態様における評価と評価基準]

本発明の第二の実施態様について、前記実験例で得られた水性樹脂組成物を用いて、前記の方法で、密着性評価、耐水性評価、耐溶剤性評価、液安定性評価（保管後の粘度評価）及び画像品質評価を行った。それぞれの評価基準を下記に示す。また、評価結果を表3A、3Bに示す。

[0133] <密着性評価>

++ : BOPPフィルム、PETフィルム共に、残存率80%以上である。

+ : BOPPフィルム、PETフィルムのいずれかは残存率80%以上で、もう一方は60%以上80%未満である。

- : BOPPフィルム、PETフィルム共に、残存率60%以上80%未満である。

-- : BOPPフィルム、PETフィルムのいずれかは残存率60%未満で、もう一方は残存率60%以上80%未満である。

--- : BOPPフィルム、PETフィルム共に、残存率60%未満である。

+以上を「合格」とした。

[0134] <耐水性評価>

前記密着性評価と同じ基準を用いた。

[0135] <耐溶剤性評価>

前記密着性評価と同じ基準を用いた。

[0136] <液安定性評価（保管後の粘度評価）>

- +++ : 液粘度の変化が、20%未満である。
 - ++ : 液粘度の変化が、20%以上40%未満である。
 - + : 液粘度の変化が、40%以上だが、流動性がある。
 - : 液がゲル化し、粘度測定が行えない。
- +以上を「合格」とした。

[0137] <画像品質評価>

- ++ : 画質良好で、中間転写部材への接着層および／またはインク層の残存も無かった。
 - + : 画質良好で、中間転写部材への接着層および／またはインク層の残存は僅かにあったが、容易に除去できた。
 - : 画質に欠陥があり、中間転写部材への接着層および／またはインク層の残存があったが、容易に除去できた。
 - : 画質に欠陥があり、中間転写部材への接着層および／またはインク層の残存があって、容易に除去できなかった。
- +以上を「合格」とした。

実験例11～13、15～18、21及び22については、評価を行わなかった。

[0138]

[表3A]

実施例		PUD	架橋剤 (質量比)	架橋剤/ ポリウレタン樹脂 含有量比 (質量比)	カルボジイミド基/ カルボキシレート基 (モル比)	アミン 化合物 (pKb)	界面 活性剤	密着性	耐水性	耐溶 剤性	液安 定性	画像 品質
		R600	SV-02/V-02-L2 (3:1)	0.125	1.3	DEEA (4.13)	S465	++	+	++	++	++
		R600	V-02/V-02-L2 (3:1)	0.125	1.1	DEEA (4.13)	S465	++	+	++	++	++
		R600	V-02	0.150	1.1	DEEA (4.13)	S465	++	++	++	+++	++
		R600	V-02	0.125	0.9	DEEA (4.13)	S465	++	++	++	+++	++
		R600	V-02	0.125	0.9	DMEA (4.77)	S465	++	++	++	++	++
		R600	V-02	0.125	0.9	AMP (4.70)	S465	++	++	++	+++	++
		R600	V-02	0.095	0.7	DEEA (4.13)	S465	++	++	++	+++	++
		R600	V-02	0.080	0.6	DEEA (4.13)	S465	++	++	++	+++	++
		R600	V-02	0.040	0.3	DEEA (4.13)	S465	+	+	+	+++	+
		R600	SV-02/V-02-L2 (3:1)	0.250	2.6	DEEA (4.13)	S465	+	+	++	+	+

[表3B]

＜表3B＞		PUD	架橋剤 (質量比)	架橋剤/ ポリウレタン樹脂 含有量比 (質量比)	カルボジイミド基/ カルボキシレート基 (モル比)	アミン 化合物 (pKb)	界面 活性剤	密着性	耐水性	耐溶 剤性	液安 定性	画像 品質
実験例11	比較例	R600	SV-02/V-02-L2 (3:1)	0.500	5.2	DEEA (4.13)	S465	+	+	++	-	/
実験例12	比較例	R600	SV-02/V-02-L2 (1:1)	0.580	6.1	DEEA (4.13)	S465	+	+	++	-	/
実験例13	比較例	R600	SV-02/V-02-L2 (1:1)	1.000	10.3	DEEA (4.13)	S465	++	++	++	-	/
実験例14	比較例	R600	SV-02/V-02-L2 (3:1)	2.000	20.7	DEEA (4.13)	S465	++	++	++	+++	--
実験例15	実施例	R600	SV-02/V-02-L2 (3:1)	0.125	1.3	-	S465	++	+	++	+	/
実験例16	実施例	R600	V-02	0.125	0.9	-	S465	++	++	++	+	/
実験例17	実施例	R600	V-02	0.125	0.9	TETA (6.23)	S465	++	++	++	+	/
実験例18	実施例	R600	V-02	0.125	0.9	DEA (5.12)	S465	++	++	++	+	/
実験例19	実施例	R600	V-02	0.125	0.9	TEA (3.25)	S466	++	++	++	++	+
実験例20	比較例	R600	-	0.000	-	DEEA (4.13)	S465	-	-	-	+++	-
実験例21	比較例	AP201	SV-02/V-02-L2 (1:1)	0.580	1.7	-	S465	-	-	+	-	/
実験例22	比較例	R600	SV-02/V-02-L2 (3:1)	0.125	1.3	DEEA (4.13)	-	-	-	+	+	/

[0140] [考察]

表3 A, 3 Bより、本発明の第二の実施態様の水性樹脂組成物は、印刷メ

ディアに塗工して接着層を形成し、その上から印刷を行った際に、印刷メディアと接着層、および、接着層とインク層の密着性が良好で、印刷物の耐久性が良好であり、かつ、画像品質も良好であることが分かった。また、当該水性樹脂組成物が高温保管された場合も、当該水性樹脂組成物が増粘することがなかった。

[0141] [第三の実施態様における評価と評価基準]

本発明の第三の実施態様について、前記実験例で得られた水性樹脂組成物を用いて、前記の方法で、密着性評価、耐水性評価、耐溶剤性評価、液安定性評価（保管後の粘度評価）及び画像品質評価を行った。それぞれの評価基準を下記に示す。また、評価結果を表4 A, 4 Bに示す。

[0142] <密着性評価>

++ : BOPPフィルム、PETフィルム共に、残存率80%以上である。

+ : BOPPフィルム、PETフィルムのいずれかは残存率80%以上で、もう一方は60%以上80%未満である。

- : BOPPフィルム、PETフィルム共に、残存率60%以上80%未満である。

-- : BOPPフィルム、PETフィルムのいずれかは残存率60%未満で、もう一方は残存率60%以上80%未満である。

--- : BOPPフィルム、PETフィルム共に、残存率60%未満である。

+以上を「合格」とした。

[0143] <耐水性評価>

++ : BOPPフィルム、PETフィルム共に、残存率80%以上である。

+ : BOPPフィルム、PETフィルムのいずれかは残存率80%以上で、もう一方は60%以上80%未満である。

- : BOPPフィルム、PETフィルム共に、残存率60%以上80%

未満である。

―― : BOPPフィルム、PETフィルムのいずれかは残存率60%未満で、もう一方は残存率60%以上80%未満である。

―― : BOPPフィルム、PETフィルム共に、残存率60%未満である。

++以上を「合格」とした。

[0144] <耐溶剤性評価>

前記密着性評価と同じ基準を用いた。

[0145] <液安定性評価（保管後の粘度評価）>

+++ : 液粘度の変化が、20%未満である。

++ : 液粘度の変化が、20%以上40%未満である。

+ : 液粘度の変化が、40%以上だが、流動性がある。

- : 液がゲル化し、粘度測定が行えない。

+以上を「合格」とした。

[0146] <画像品質評価>

++ : 画質良好で、中間転写部材への接着層および／またはインク層の残存も無かった。

+ : 画質良好で、中間転写部材への接着層および／またはインク層の残存は僅かにあったが、容易に除去できた。

- : 画質に欠陥があり、中間転写部材への接着層および／またはインク層の残存があったが、容易に除去できた。

―― : 画質に欠陥があり、中間転写部材への接着層および／またはインク層の残存があって、容易に除去できなかった。

+以上を「合格」とした。

また、実験例11～13、15～18、21及び22については、評価を行わなかった。

[0147]

[表4A]

		PUD	架橋剤 (質量比)	架橋剤/ ポリウレタン樹脂 含有量比 (質量比)	カルボジイミド基/ カルボキシレート基 (モル比)	アミン 化合物 (pKb)	界面 活性剤	密着性	耐水性	耐溶 剤性	液安 定性	画像 品質	
＜表4A＞	実験例1	R600	SV-02/V-02-L2 (3:1)	0.125	1.3	DEEA (4.13)	S465	++	+	++	++	++	
	実験例2	R600	V-02/V-02-L2 (3:1)	0.125	1.1	DEEA (4.13)	S465	++	+	++	++	++	
	実験例3	R600	V-02	0.150	1.1	DEEA (4.13)	S465	++	++	++	+++	++	
	実験例4	R600	V-02	0.125	0.9	DEEA (4.13)	S465	++	++	++	+++	++	
	実験例5	R600	V-02	0.125	0.9	DMEA (4.77)	S465	++	++	++	++	++	
	実験例6	R600	V-02	0.125	0.9	AMP (4.70)	S465	++	++	++	+++	++	
	実験例7	R600	V-02	0.095	0.7	DEEA (4.13)	S465	++	++	++	+++	++	
	実験例8	R600	V-02	0.080	0.6	DEEA (4.13)	S465	++	++	++	+++	++	
	実験例9	R600	V-02	0.040	0.3	DEEA (4.13)	S465	+	+	+	+++	+	
	実験例10	R600	SV-02/V-02-L2 (3:1)	0.250	2.6	DEEA (4.13)	S465	+	+	++	+	+	
		比較例		実施例								比較例	

[表4B]

＜表4B＞		PUD	架橋剤 (質量比)	架橋剤/ ポリウレタン樹脂 含有量比 (質量比)	カルボジイミド基/ カルボキシレート基 (モル比)	アミン 化合物 (pKb)	界面 活性剤	密着性	耐水性	耐溶 剤性	液安 定性	画像 品質
実験例11	比較例	R600	SV-02/V-02-L2 (3:1)	0.500	5.2	DEEA (4.13)	S465	+	+	++	-	/
実験例12	比較例	R600	SV-02/V-02-L2 (1:1)	0.580	6.1	DEEA (4.13)	S465	+	+	++	-	/
実験例13	比較例	R600	SV-02/V-02-L2 (1:1)	1.000	10.3	DEEA (4.13)	S465	++	++	++	-	/
実験例14	比較例	R600	SV-02/V-02-L2 (3:1)	2.000	20.7	DEEA (4.13)	S465	++	++	++	+++	/
実験例15	比較例	R600	SV-02/V-02-L2 (3:1)	0.125	1.3	-	S465	++	+	++	+	/
実験例16	実施例	R600	V-02	0.125	0.9	-	S465	++	++	++	+	/
実験例17	実施例	R600	V-02	0.125	0.9	TETA (6.23)	S465	++	++	++	+	/
実験例18	実施例	R600	V-02	0.125	0.9	DEA (5.12)	S465	++	++	++	+	/
実験例19	実施例	R600	V-02	0.125	0.9	TEA (3.25)	S466	++	++	++	++	+
実験例20	比較例	R600	-	0.000	-	DEEA (4.13)	S465	-	-	-	+++	-
実験例21	比較例	AP201	SV-02/V-02-L2 (1:1)	0.580	1.7	-	S465	-	-	+	-	/
実験例22	比較例	R600	SV-02/V-02-L2 (3:1)	0.125	1.3	DEEA (4.13)	-	-	-	+	+	/

[0149] [考察]

表4 A, 4 Bより、本発明の第三の実施態様の水性樹脂組成物は、印刷メ

メディアに塗工して接着層を形成し、その上から印刷を行った際に、印刷メディアと接着層、および、接着層とインク層の密着性が良好で、印刷物の耐久性が良好であり、かつ、画像品質も良好であることが分かった。また、当該水性樹脂組成物が高温保管された場合も、当該水性樹脂組成物が増粘することがなかった。

[0150] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、2021年10月28日付で出願された日本特許出願2021-176671に基づいており、その全体が引用により援用される。

産業上の利用可能性

[0151] 本発明の水性樹脂組成物は、耐水性、耐熱性が要求される、標識、広告、ポスター、サイネージ、メニュー表等の塗装物／印刷物、シールラベル、シユリンクラベル、パウチ、袋等の食品及び工業用包装材、電子製品、車両や航空機、建築材、装飾品、スマートフォン等の装飾用フィルムの製造、加工に利用される。

符号の説明

- [0152] 1 接着層塗工ユニット
2 印刷ユニット
10 印刷メディア巻き出しユニット
100 印刷機制御ユニット
111 印刷メディア巻き取りユニット

請求の範囲

- [請求項1] カルボキシレート基を有するポリウレタン樹脂と、1分子あたり少なくとも2個以上のカルボジイミド基を有する架橋剤と、界面活性剤とを少なくとも含有する水性樹脂組成物であって、
- 前記ポリウレタン樹脂が有するカルボキシレート基に対する、前記架橋剤が有するカルボジイミド基のモル比が、0.1以上5.0以下であり、
- さらに、 pK_b が3.5以上4.7以下であるアミン化合物を含有することを特徴とする水性樹脂組成物。
- [請求項2] カルボキシレート基を有するポリウレタン樹脂と、1分子あたり少なくとも2個以上のカルボジイミド基を有する架橋剤と、界面活性剤とを少なくとも含有する水性樹脂組成物であって、
- 前記ポリウレタン樹脂がポリエーテルポリウレタン樹脂であり、
- 前記ポリウレタン樹脂が有するカルボキシレート基に対する、前記架橋剤が有するカルボジイミド基のモル比が、0.1以上2.9以下であることを特徴とする水性樹脂組成物。
- [請求項3] カルボキシレート基を有するポリウレタン樹脂と、1分子あたり少なくとも2個以上のカルボジイミド基を有する架橋剤と、界面活性剤とを少なくとも含有する水性樹脂組成物であって、
- 前記架橋剤のカルボジイミド基当量が、 400mol^{-1} 以上 700mol^{-1} 以下であり、
- 前記ポリウレタン樹脂が有するカルボキシレート基に対する、前記架橋剤が有するカルボジイミド基のモル比が、0.4以上であることを特徴とする水性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記ポリウレタン樹脂が、飽和炭化水素系のポリエーテルポリウレタン樹脂であり、かつ、アンモニウムカルボキシレート基を有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の水性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記架橋剤のカルボジイミド基当量が、 500mol^{-1} 以上 700mol^{-1} 以下であり、

0 mol⁻¹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組成物。

[請求項6] 前記アミン化合物の沸点が151℃以上である、請求項1、4又は5に記載の水性樹脂組成物。

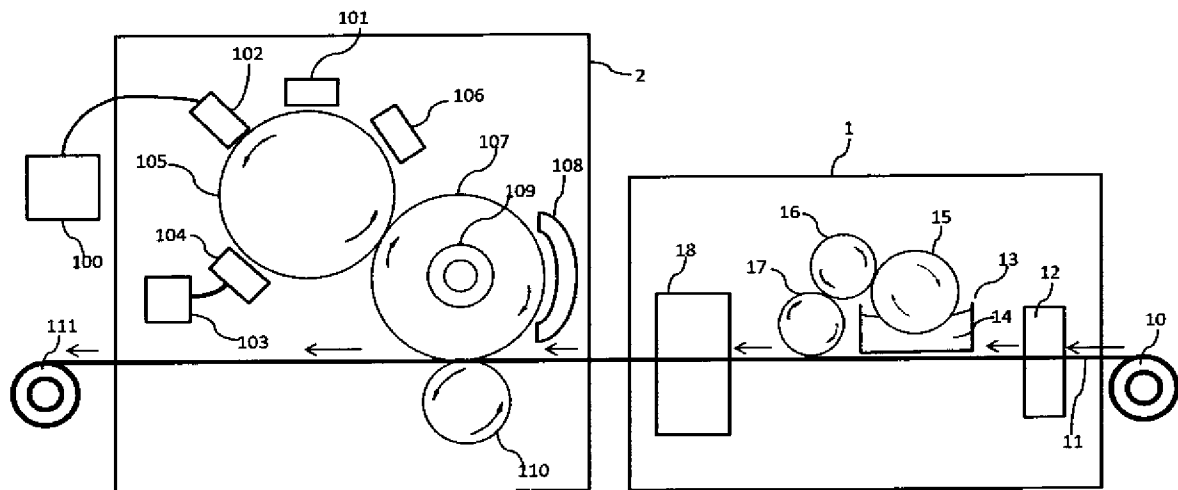
[請求項7] 印刷メディア上に請求項1～6のいずれか一項に記載の水性樹脂組成物を塗工して接着層を形成した後に、カルボキシ基を有する樹脂を含有するインクでインク層を形成する、デジタル印刷方式の画像形成方法。

[請求項8] 印刷メディア上に水性樹脂組成物を塗工して接着層を形成した後にインクでインク層を形成するデジタル印刷方式の画像形成方法であって、

前記水性樹脂組成物が、カルボキシレート基を有するポリウレタン樹脂と、1分子あたり少なくとも2個以上のカルボジイミド基を有する架橋剤とを含有することを特徴とする画像形成方法。

[請求項9] 印刷メディア上に、接着層とインク層を有する印刷物であって、前記接着層が、カルボキシレート基を有するポリウレタン樹脂と、カルボジイミド基を有する架橋剤との架橋構造を有する、印刷物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/040125

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09J 11/06</i> (2006.01)i; <i>C09J 175/08</i> (2006.01)i; <i>C09D 11/10</i> (2014.01)i FI: C09J175/08; C09J11/06; C09D11/10		
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) C09J11/06; C09J175/08; C09D11/10		
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 2011-42896 A (NICCA CHEMICAL CO., LTD.) 03 March 2011 (2011-03-03) example 8	1-6
A	example 8	7-9
A	JP 2020-109152 A (NICCA CHEMICAL CO., LTD.) 16 July 2020 (2020-07-16) entire text, all drawings	1-9
A	JP 2001-226444 A (NIPPON POLYURETHANE IND. CO., LTD.) 21 August 2001 (2001-08-21) entire text, all drawings	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 21 December 2022		Date of mailing of the international search report 10 January 2023
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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/040125

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2011-42896	A	03 March 2011	CN	101994263	A	
				KR	10-2011-0019712	A	
JP	2020-109152	A	16 July 2020	KR	10-2020-0083264	A	
				CN	111378270	A	
JP	2001-226444	A	21 August 2001	(Family: none)			

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 11/06(2006.01)i; C09J 175/08(2006.01)i; C09D 11/10(2014.01)i FI: C09J175/08; C09J11/06; C09D11/10</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09J11/06; C09J175/08; C09D11/10</p> <p>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</p> <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> <p>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）</p>			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																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2011-42896 A（日華化学株式会社）03.03.2011（2011-03-03） 実施例 8</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>実施例 8</td> <td>7-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2020-109152 A（日華化学株式会社）16.07.2020（2020-07-16） 全文、全図</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2001-226444 A（日本ポリウレタン工業株式会社）21.08.2001（2001-08-21） 全文、全図</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			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 2011-42896 A（日華化学株式会社）03.03.2011（2011-03-03） 実施例 8	1-6	A	実施例 8	7-9	A	JP 2020-109152 A（日華化学株式会社）16.07.2020（2020-07-16） 全文、全図	1-9	A	JP 2001-226444 A（日本ポリウレタン工業株式会社）21.08.2001（2001-08-21） 全文、全図	1-9
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 2011-42896 A（日華化学株式会社）03.03.2011（2011-03-03） 実施例 8	1-6															
A	実施例 8	7-9															
A	JP 2020-109152 A（日華化学株式会社）16.07.2020（2020-07-16） 全文、全図	1-9															
A	JP 2001-226444 A（日本ポリウレタン工業株式会社）21.08.2001（2001-08-21） 全文、全図	1-9															
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																	
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																	
<p>国際調査を完了した日</p> <p>21.12.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>10.01.2023</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>福山 駿 4Z 4803</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3480</p>																

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/JP2022/040125

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2011-42896 A	03.03.2011	CN 101994263 A KR 10-2011-0019712 A	
JP 2020-109152 A	16.07.2020	KR 10-2020-0083264 A CN 111378270 A	
JP 2001-226444 A	21.08.2001	(ファミリーなし)	