

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-166300

(P2009-166300A)

(43) 公開日 平成21年7月30日(2009.7.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 4 1 M 5/00 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/00 B	2 C 0 5 6
<b>B 4 1 M 5/50 (2006.01)</b>	B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y	2 H 1 8 6
<b>B 4 1 M 5/52 (2006.01)</b>	C O 8 F 8/00	4 J 1 0 0
<b>B 4 1 J 2/01 (2006.01)</b>	D 2 1 H 19/12	4 L 0 5 5
<b>C O 8 F 8/00 (2006.01)</b>		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-5145 (P2008-5145)	(71) 出願人	000142148
(22) 出願日	平成20年1月15日 (2008.1.15)		ハイモ株式会社
			東京都品川区西五反田2丁目20番1号
		(74) 代理人	100062225
			弁理士 秋元 輝雄
		(72) 発明者	杉山 俊明
			東京都品川区西五反田2-20-1 第2
			8 興和ビルハイモ株式会社内
		(72) 発明者	若月 将吾
			東京都品川区西五反田2-20-1 第2
			8 興和ビルハイモ株式会社内
		(72) 発明者	砺波 学
			東京都品川区西五反田2-20-1 第2
			8 興和ビルハイモ株式会社内
		Fターム(参考)	2C056 EA04 FC06
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット用紙塗布剤

## (57) 【要約】

【課題】 アミジン系水溶性高分子のうち、低コストで製造可能なポリアミジン系水溶性高分子からなるインクジェット印刷用紙塗布剤を提供することである。

【解決手段】 本発明のインクジェット印刷用紙塗布剤は、アミジン構造単位を5～67モル%、酸アミド基構造0～85モル%、シアノ基構造単位を5～35モル%および一級アミン塩基構造単位を0～55モル%含有するポリアミジン系高分子からなる。この水溶性高分子は、(メタ)アクリルアミドと(メタ)アクリロニトリルの共重合物をホフマン反応後、酸で中和するとともに加熱処理して製造することができる。

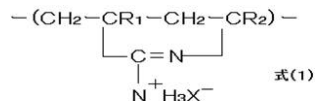
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

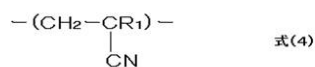
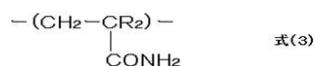
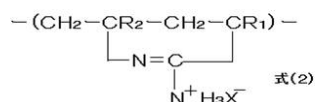
## 【請求項 1】

(メタ)アクリルアミドと(メタ)アクリロニトリルの共重合物をホフマン反応後、酸で中和するとともに加熱処理することからなる、下記式(1)および/または式(2)で表される繰り返し単位を5～67モル%、下記式(3)で表される繰り返し単位を0～85モル%、下記式(4)で表される繰り返し単位を5～35モル%および下記式(5)で表される繰り返し単位を0～55モル%から構成される水溶性高分子を含有するインクジェット用紙塗布剤。

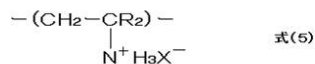
## 【化 1】



10



20



式中  $R^1$  ,  $R^2$  は水素原子またはメチル基を、 $X^-$  は陰イオンを表わす。

## 【請求項 2】

前記(メタ)アクリルアミドと(メタ)アクリロニトリルの共重合物が(メタ)アクリルアミド60～90モル%、(メタ)アクリロニトリル40～10モル%からなることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット用紙塗布剤。

30

## 【請求項 3】

前記酸が、塩酸であることを特徴とする請求項1あるいは2に記載のインクジェット用紙塗布剤。

## 【請求項 4】

前記中和をpH0.5～4の範囲で実施することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のインクジェット用紙塗布剤。

40

50

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明はインクジェット用紙塗布剤に関するものであり、(メタ)アクリルアミドと(メタ)アクリロニトリルの共重合物をホフマン反応後、酸で中和するとともに加熱処理することからなる、特定の繰り返し単位を含有する水溶性高分子からなるインクジェット用紙塗布剤に関する。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

インクジェット記録方式は、種々の作動原理によりインクの微小液滴を発生、飛翔させて紙などの被記録材に付着させて記録を行うものである。この方式は騒音の発生が少なく、高速印字、多色印字の行える記録方式として急速に普及している。このインクジェット記録法に使用される被記録材としては、従来一般的な紙が使用されてきた。しかし、記録の高速化あるいは多色化などの装置の性能の向上や用途の拡大にともない、インクジェットの被記録材に対してもより高度な特性が要求されるようになった。

30

## 【0003】

すなわちカラー写真に匹敵する程度の高解像度、高品質の記録画像を得るための被記録材としては、(1)インクの吸収が速やかであること。

(2)インクドットが重なった際に、後で付着したインクが前のドットに流れ出さないこと。

(3)インクドットの形状が真円に近く、またその周囲が滑らかであること。

(4)インクドットの径が必要以上に大きくならないこと。

(5)インクドットの濃度が高く、ドットの周辺がぼけないこと。

(6)インクの発色性が優れたものであること。

などの諸要求を満たすことが必要である。また耐水性、耐光性も同時に必要である。記録画像の耐水性向上にはカチオン性高分子を塗工層中に含有させる方法が採られている。たとえばポリエチレンイミン(特許文献1)、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド(特許文献2)、ポリアリルアミン塩酸塩(特許文献3)、ポリビニルアミンホモポリマー(特許文献4)などが開示されている。しかしこれらの高分子化合物はある程度耐水性を向上させるものの、耐光性の向上はまだ不十分である。アミジン系水溶性高分子をインクジェット用紙塗布剤に応用した例も出願されている(特許文献5)。この水溶性高分子は、耐水性に優れ、また一定の耐光性を備えている。一番の問題点は、原料であるN-ビニルホルムアミドのコストが掛かることである。現在この水溶性高分子は、N-ビニルホルムアミドと(メタ)アクリロニトリルの共重合物を酸性雰囲気中で加水分解と加熱処理することにより製造する方法が採られている(特許文献6)。しかしこの方法は、N-ビニル

40

50

ホルムアミドの価格が高く、製造コストが上がるのが問題である。

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】特開昭 5 6 - 8 4 9 9 2 号公報

【特許文献 2】特開昭 5 9 - 2 0 6 9 6 号公報

【特許文献 3】特開昭 6 2 - 1 7 4 1 8 4 号公報

【特許文献 4】特開昭 6 4 - 8 0 8 5 号公報

【特許文献 5】特開平 8 - 3 9 9 2 7 号公報

【特許文献 6】特開平 5 1 9 2 5 1 3 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【 0 0 0 5 】

本発明の目的は、アミジン系水溶性高分子のうち、低コストで製造可能なポリアミジン系水溶性高分子からなるインクジェット用紙塗布剤を提供することである。

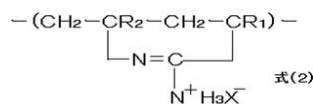
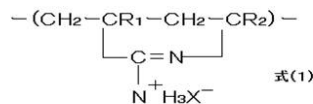
【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

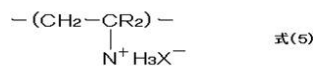
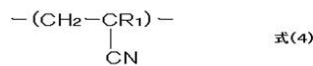
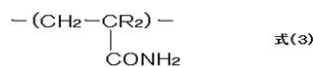
本発明者は、上記課題を解決するため検討を重ねた結果、以下に述べるような製造方法を発見した。すなわち本発明の請求項 1 の発明は、(メタ)アクリルアミドと(メタ)アクリロニトリルの共重合物をホフマン反応後、酸で中和するとともに加熱処理することからなる、下記式(1)および/または式(2)で表される繰り返し単位を 5 ~ 6 7 モル%、下記式(3)で表される繰り返し単位を 0 ~ 8 5 モル%、下記式(4)で表される繰り返し単位を 5 ~ 3 5 モル%および下記式(5)で表される繰り返し単位を 0 ~ 5 5 モル%含有する水溶性高分子を含有するインクジェット用紙塗布剤である。

20

【化 1】



30



式中  $R^1$  ,  $R^2$  は水素原子またはメチル基を、 $X^-$  は陰イオンを表わす。

【 0 0 0 7 】

40

請求項 2 の発明は、前記(メタ)アクリルアミドと(メタ)アクリロニトリルの共重合物が、(メタ)アクリルアミド 6 0 ~ 9 0 モル%、(メタ)アクリロニトリル 4 0 ~ 1 0 モル%からなることを特徴とする請求項 1 に記載の水溶性高分子を含有するインクジェット用紙塗布剤である。

【 0 0 0 8 】

請求項 3 の発明は、前記酸が、塩酸であることを特徴とする請求項 1 あるいは 2 に記載の水溶性高分子を含有するインクジェット用紙塗布剤である。

【 0 0 0 9 】

請求項 4 は、前記中和を pH 0 . 5 ~ 4 の範囲で実施することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の水溶性高分子を含有するインクジェット用紙塗布剤である。

50

## 【発明の効果】

## 【0010】

本発明の水溶性高分子を含有するインクジェット用紙塗布剤は、アミジン構造単位を5～67モル%、酸アミド基構造0～85モル%、シアノ基構造単位を5～35モル%および一級アミン塩基構造単位を0～55モル%含有することを特徴とするポリアミジン系高分子である。この水溶性高分子は、(メタ)アクリルアミドと(メタ)アクリロニトリルの共重合物をホフマン反応後、酸で中和するとともに加熱処理して製造することができる。また好ましくは、(メタ)アクリルアミドと(メタ)アクリロニトリルの共重合物が、(メタ)アクリルアミド60～90モル%、(メタ)アクリロニトリル40～10モル%からなる。さらに前記酸が、塩酸であることを特徴とする。さらに前記中和をpH0.5～4の範囲で行うことを特徴とする。

10

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0011】

本発明の水溶性高分子は、(メタ)アクリルアミドと(メタ)アクリロニトリルの共重合物をホフマン反応後、酸性雰囲気中で加熱処理することにより製造することを特徴とする。初めに(メタ)アクリルアミドと(メタ)アクリロニトリルの共重合物に関し説明する。(メタ)アクリルアミドと(メタ)アクリロニトリルの共重合比としては、アクリルアミド60～90モル%、(メタ)アクリロニトリル10～40モル%であり、好ましくはアクリルアミド60～80モル%、(メタ)アクリロニトリル20～40モル%である。またポリアミジン化反応に影響がない範囲で他の共重合可能な単量体を共重合することができる。さらにホフマン反応は強アルカリ性領域で実施するので、共重合体中に耐アルカリ加水分解性がなければ成らない。そのような単量体の例としては、エチレン、スチレン、(メタ)アクリル酸、イタコン酸あるいはマレイン酸などである。従ってそのような単量体の範囲としては、0～10モル%である。

20

## 【0012】

ホフマン反応前の共重合体の重合方法は、既知の重合法である水溶液重合法、油中水型エマルジョン重合法、油中水型分散重合法、塩水溶液中分散重合法などにより合成することができる。そのため重合濃度としては、5～60重量%までの範囲実施が可能であり、好ましくは20～50重量%で行うのが適当である。また、反応の温度としては、10～100の範囲で行うことができる。

30

## 【0013】

ホフマン反応前の共重合体の重合を開始させるラジカル重合開始剤はアゾ系、過酸化物系、レドックス系いずれでも重合することが可能である。油溶性アゾ系開始剤の例としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などがあげられ、水混溶性溶剤に溶解し添加する。水溶性アゾ系開始剤の例としては、2,2'-アゾビス(アミジノプロパン)二塩化水素化物、2,2'-アゾビス〔2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン〕二塩化水素化物、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)などがあげられる。またレドックス系の例としては、ペルオクソ二硫酸アンモニウムあるいはカリウムと亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、トリメチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどとの組み合わせがあげられる。さらに過酸化物の例としては、ペルオクソ二硫酸アンモニウム、過酸化水素、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、サクシニクペルオキシド、t-ブチルペルオキシ2-エチルヘキサノエートなどをあげることができる。これら開始剤で最も好ましいものは、水溶性のアゾ系開始剤である2,2'-アゾビス(アミジノプロパン)二塩化水素化物、2,2'-アゾビス〔2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン〕二塩化水素化物などである。

40

## 【0014】

ホフマン反応前のポリアクリルアミド系共重合体の重量平均分子量は、用途により任意に

50

調節することが可能であり、約 10 万 ~ 1500 万であり、好ましくは 10 万 ~ 1000 万であり、この範囲であれば製造上の問題はない。

【0015】

次ぎにホフマン反応の条件について説明する。使用する次亜ハロゲン酸の例としては、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム、次亜臭素ナトリウム、次亜臭素酸カリウム、次亜ヨウ素酸ナトリウム、次亜ヨウ素酸カリウムなどである。共存させるアルカリとしては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどである。次亜ハロゲン酸の添加量は、対アミド基 10 モル % ~ 150 モル % であり、好ましくは 20 基 % ~ 120 モル % である。また、共存させるアルカリの量としては、アミド基に対し 10 ~ 250 モル % である。反応後は溶液 pH を 0.5 ~ 6.0 の範囲に中和する。これは、次工程のアミジン化反応を考慮しての pH 範囲である。

10

【0016】

ホフマン反応の反応温度は、0 ~ 50 の範囲の中から選択可能であるが、0 ~ 30 である方がより好ましい。反応時間は、反応温度、および反応溶液中のポリマー濃度に依存するため一概には言えないが、例えばポリマー濃度が 10 重量 % の場合、5 では数十分以内、20 では数分以内で十分である。さらにポリマー濃度が高くなれば、反応時間はより短くてすむ。次に上記した条件でホフマン反応を行った後、副反応の進行を抑制するために反応を停止することが望ましい。ただし、反応後直ちに使用する場合には反応停止を行わなくともよい場合がある。反応停止の方法としては、(1)還元剤を添加する、(2)冷却する、(3)溶液の pH を酸添加により低下させる、等の方法を単独あるいは組み合わせて用いることができる。(1)は残存する次亜ハロゲン酸塩等を還元剤との反応により失活させる方法である。使用する還元剤の具体例として、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、マロン酸エチル、チオグリセロール、トリエチルアミン等が挙げられる。その還元剤の使用量は、通常反応に使用された次亜ハロゲン酸塩に対して、0.005 ~ 0.15 倍モル、好ましくは 0.01 ~ 0.10 倍モルである。(2)は冷却により反応進行を抑える方法であり、その方法としては、熱交換器を用いて冷却する、または冷水で希釈する等の方法が挙げられる。そのときの温度は、通常 50 以下、好ましくは 45 以下、さらに好ましくは 40 以下である。(3)は、通常 pH 12 ~ 13 のアルカリ性を示す反応終了液を、酸を用いて pH を下げることによりホフマン反応を停止させ、同時に加水分解の進行を抑制する方法である。そのときの pH は中性以下であればよく pH 0.5 ~ 6 の範囲であればよいが、後のアミジン化反応を考慮すると pH 0.5 ~ 4 であることが好ましい。pH 調整で使用する酸としては、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸等の鉱酸、あるいはギ酸、酢酸、クエン酸等の有機酸があげられる。また最も好ましい酸は、塩酸である。

20

30

【0017】

ホフマン反応後高分子中の一級アミノ基の含有量としては、5 モル % ~ 60 モル % であり、好ましくは 10 モル % ~ 50 モル % である。5 モル % 未満であると、アミジン化反応が進行し難くなり好ましくない。また、50 モル % より高く一級アミノ基を導入しようとすると、(メタ)アクリルアミドの共重合比を増加しなくてはならず、その結果(メタ)アクリロニトリルの共重合比が低下する。

40

【0018】

ホフマン反応の後、反応溶液を酸性にしてアミジン化反応を行う。この条件として温度を 20 ~ 100、好ましくは 30 ~ 80、pH 0.5 ~ 6、好ましくは pH 0.5 ~ 4 の範囲に反応物を保持することによりアミジン化反応を行うことができる。使用する酸は、塩酸、硝酸、スルファミン酸などの強酸が好ましく、塩酸であることが最も好ましい。具体的条件としては、例えば、共重合物中の置換アミノ基に対して通常 0.7 ~ 5.0 倍、好ましくは 1.0 ~ 2.5 倍当量の強酸を加え、通常 20 ~ 100、好ましくは 30 ~ 80 の温度で、通常 0.5 ~ 20 時間加熱することによりアミジン単位を有するカチオン化高分子とすることができる。これは側鎖官能基である一級アミノ基とシアノ基が反応しイミノ基となりアミジン化することによる。一般に置換アミノ基に対する強酸の当量

50

比が大きいほど、かつ、反応温度は比較的高いほうがアミジン化は進行する。また、アミジン化に際しては反応に供する共重合体に対し、通常 10 重量%以上、好ましくは 20 重量%以上の水を反応系内に存在させるとよい。

#### 【0019】

繰り返し単位(4)の水溶性高分子としての性能に及ぼす影響は明らかでないが、悪影響はないと考えられる。繰り返し単位(4)は水溶性高分子中に 5 ~ 35 モル%存在するが、ニトリルは安価なモノマーなので、繰り返し単位(4)の存在は、凝集剤の製造コストを低下させ、コストに対する性能の優位性を向上させるのに有効である。繰り返し単位(4)の好適な存在比率は 5 ~ 30 モル%、特に 5 ~ 20 モル%である。

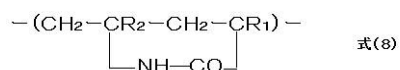
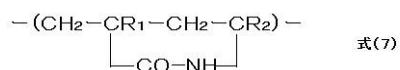
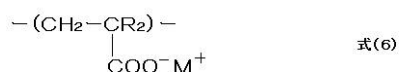
#### 【0020】

本発明に係る凝集剤において、繰り返し単位(4)とアミジン単位とのモル比〔(1) + (2) / (4)〕は一般に 0.14 ~ 1.3 の範囲にある。好ましくは、このモル比は 0.5 ~ 5.0 の範囲にあるべきである。というのはアミジン単位の多い方が水溶性高分子として用途が広がるからである。繰り返し単位(5)はカチオン性であり、アミジン単位と同じく凝集剤としての性能に有効に寄与していると考えられる。繰り返し単位(5)は凝集剤中に 0 ~ 55 モル%、好ましくは 5 ~ 50 モル%存在する。繰り返し単位(1)及び(2)はいずれも繰り返し単位(4)及び(5)から誘導されるものである。従って一般的に言ってできるだけ多くの繰り返し単位(4)が、繰り返し単位(1)及び(2)に転換されているのが好ましい。なお、本発明の水溶性高分子において繰り返し単位(5)とアミジン単位とのモル比〔(5) / (1) + (2)〕は、一般に 0 ~ 1.5 の範囲にある。繰り返し単位(5)の水溶性高分子中での作用に関しては不明であるが、繰り返し単位(5)が多すぎるとポリアミジンとしての性能に影響を与える恐れがあり、多くする必要はない。従って繰り返し単位(5)とアミジン単位とのモル比〔(5) / (1) + (2)〕は、0 ~ 4 の範囲にあることが好ましい。

#### 【0021】

本発明に係る水溶性高分子には、前述の繰り返し単位の外に更に他の繰り返し単位が含まれていてもよい。しかし、前述の繰り返し単位(1) ~ (5)の合計が 90 モル%以上、好ましくは 95 モル%以上を占めるべきである。本発明に係る水溶性高分子中に通常含まれ得る他の繰り返し単位としては下記の(6) ~ (8)のようなものがあげられる。

#### 【化2】



#### 【0022】

(式中  $R^1$ 、 $R^2$  は水素原子またはメチル基を、 $M^+$  は陽イオンを表わす。) 繰り返し単位(6)は繰り返し単位(3)と繰り返し単位(4)の加水分解により生成する。すなわちニトリル類と(メタ)アクリルアミドの共重合体を強酸と水の存在下に加熱してアミジン構造を形成させる際に、共重合体中のシアノ基と酸アミド基の一部が加水分解して繰り返し単位(6)のカルボキシル基が生成する。

#### 【0023】

繰り返し単位(6)(カルボキシル基単位)が水溶性高分子の性能にどのような影響を及ぼすかは、用途によるものと考えられるので結論できないが、一定程度のモル%では問題ないと推定される。従って水溶性高分子中の繰り返し単位(6)の比率は通常 0 ~ 10 モル%、好ましくは 0 ~ 5 モル%の範囲にある。

## 【0024】

繰り返し単位(7)および/または(8)(ラクタム単位)は繰り返し単位(3)と(5)とから生成すると推定される。ラクタム単位の水溶性高分子の性能に及ぼす影響は不明であるが、その比率は一般に0~5モル%、特に0~2モル%の範囲にある。

## 【0025】

本発明で使用するアミジン系水溶性高分子の分子量は、重量平均分子量で1000~100万であるが、好ましくは5000~50万であり、さらに好ましくは5000~30万である。1000以下ではこれら用途には性能が不足する。また100万以上になるとインクジェット用インクを凝集させること、あるいは粘性が高くなり用紙表面に塗工する際に支障をきたす。

10

## 【0026】

本発明に係る水溶性高分子の使用方法としては、表面塗布で行う。抄紙乾燥を行った後、本発明に係る水溶性高分子の単独溶液または他の塗工用薬剤と混合した塗工液をサイズプレス、ゲートロールコーター、ブレードコーターあるいはカレンダーで行うことが一般的である。

## 【0027】

本発明に係る水溶性高分子は他の塗工用薬剤と併用して使用できる。たとえばカチオン変性デンプン、酸化デンプン、ポリビニルアルコール、表面塗工用ポリアクリルアミドなど、あるいは表面サイズ剤との混合液にして塗工することもできる。また塗工用顔料としては、微粉末珪酸、クレー、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、サチンホワイト、ケイ酸アルミニウムなどを挙げることができる。その他表面サイズ剤、防滑剤、防腐剤、消泡剤、粘度調節剤、染料などの添加剤を併用しても差し支えない。

20

## 【0028】

また本発明に係る水溶性高分子のこれら塗工層中への添加量としては、通常0.05g/m<sup>2</sup>~10g/m<sup>2</sup>、好ましくは0.2g/m<sup>2</sup>~5g/m<sup>2</sup>である。本発明に係る水溶性高分子を表面塗布剤として使用する場合は塗工原紙は特に制限はなく、酸性抄紙、中性抄紙のコート原紙、新聞用紙、印刷筆記用紙、フォーム用紙、PPC用紙などの各原紙に塗工することができる。

## 【0029】

(実施例)以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

30

## 【0030】

(合成例) 攪拌機、窒素導入管、冷却管を備えた500mlの四つ口フラスコに、表-1に示すモル分率のアクリロニトリルを含有する、アクリロニトリルとアクリルアミドの混合物60.0gおよび240.0gの脱塩水を入れた。窒素ガス気流中、攪拌しつつ30に昇温したのち、1%の2,2-アゾビス-2-アミジノプロパン・2塩酸塩水溶液0.3gを添加した。30で4時間、攪拌保持した後、50に昇温し、更に3時間保持し、水中に重合体が析出した懸濁物を得た。次に反応物の温度を10に冷却し次亜塩素酸ナトリウムをアクリルアミドに対し120モル%、水酸化ナトリウムをアクリルアミドに対し100モル%それぞれ添加しホフマン反応を実施した。反応後、亜硫酸ナトリウムを次亜塩素酸ナトリウムに対し0.08モル%添加し未反応物を処理し、さらに塩酸を水酸化ナトリウムに対し120モル%添加し、アルカリを中和するとともに酸性にし、85に4時間保持し、重合体をアミジン化した。得られた重合体の溶液をアセトン中に添加し、析出せしめ、これを真空乾燥して試作1を得た。同様に試作2~試作4を合成した。

40

## 【0031】

アミジン化を行う前の各原料重合体の組成は、<sup>13</sup>C-NMRスペクトル(<sup>13</sup>C-該磁気共鳴スペクトル)の各モノマー単位に対応した吸収ピークの積分値より算出した。アミジン化後の重合体A~Eの組成は、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの各繰り返し単位に対応した吸収

50



ピークの積分値より算出した。なお、繰り返し単位(1)と(2)は区別することなく、その総量として求めた。繰り返し単位(7)と(8)も区別することなく、その総量として求めた。

#### 【0032】

また、繰り返し単位(1)と(2)、(3)及び(7)と(8)の吸収ピークは170～185ppm付近の非常に近接した位置に認められるため、以下のような方法により各吸収ピークに対応する構造を帰属した。即ち、重合体の元素分析、水分量の測定により質量収支を確認し、更に、重合体の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの他にIRスペクトルも測定し、重合体のスペクトルとアミジン基、アミド基及びラクタム基等を有する既知化合物でのスペクトルとを詳細に比較検討する方法を採用したものである。

10

#### 【0033】

試作 1～試作 4につき、1規定の食塩水中0.1g/dlの溶液として静的光散乱法による分子量測定器(大塚電子製DLS-7000)によって重量平均分子量を測定した。これらの結果を表1に示す。

#### 【0034】

(表1)

水溶性 高分子	モノマー組成		アミジン化条件		繰り返し単位組成(%)						分子量
	AAM	AN	温度(℃)	時間(h)	1+2	3	4	5	6	7+8	
試作-1	55	45	85	4	45	19	15	18	3	0	1.2万
試作-2	60	40	85	4	40	22	15	20	2	1	6万
試作-3	60	40	85	4	37	25	17	20	1	0	11万
試作-4	65	35	85	4	31	32	13	17	2	5	30万

20

AAM; アクリルアミド、AN; アクリロニトリル、1+2; アミジン、3; 酸アミド、4; ニトリル基、5; 一級アミノ基、6; カルボキシ基、7+8; ラクタム基、

#### 【実施例1】

#### 【0035】

(添加剤の加工処理及び印刷) 合成例で得られた試作 1～試作 4についてシリカ、ポリビニルアルコール、ポリマーの固形分重量比を50:47:3で仕込み、固形分重量濃度が23%、pH3.5～6.0になるように調整した。これをバーコーダーにて市販のPPC用紙に塗工し、コーティング前後の重量測定よりコーティングされたポリマー量を求めたところ約0.3g/m<sup>2</sup>であった。塗工後、ドラムドライヤーで105℃、2分乾燥後、上記加工されたPPC用紙及び比較サンプル塗工のPPC用紙を市販のインクジェットプリンタ(EPSO N PM-750C)でインクジェット用ブラックインクを用いて試験用デザインを印刷し、以下の色濃度試験、流水脱色試験、耐光性試験、ベタ印刷部の印刷仕上がり確認の各項目につき測定を実施した。

30

#### 【0036】

(色濃度試験) それぞれの耐水試験用のデザインが印刷されたPPC用紙の色濃度を測定する。マクベス濃度計RD-918を使用した。結果を表2に示す。数値が大きいほど色濃度が高く、鮮明な印刷であることを示す。色濃度の結果は、表2に示す。

#### 【0037】

(耐水試験) それぞれの耐水試験用のデザインが印刷された試験片を流水に15分浸漬し、試験前後における色濃度を比較する。色濃度測定には、マクベス濃度計RD-918を使用した。耐水性は、試験前後の色濃度を測定し、試験前に対する試験後の残色率(%)で示す。結果は表2に示す。

40

#### 【0038】

(耐光性試験) それぞれの耐光性試験用のデザインが印刷された試験片をフェードメーター(サンテストCPS+)により500W/m<sup>2</sup>、24時間照射し、試験前後の色濃度を比較する。色濃度測定には、マクベス濃度計RD-918を使用した。耐光性は、試験前後の色濃度を測定し、試験前に対する試験後の残色率(%)で示す。結果は表2に示す。

#### 【0039】

(ベタ印刷部の印刷仕上がり) 目視によるチェックによって実施した。結果は表2に示

50

す。

【 0 0 4 0 】

( 比較試験 ) 実施例と同様な操作によって比較 1 ( N - ビニルホルムアミド / アクリロニトリル共重合体より合成したアミジン系水溶性高分子、重量平均分子量 ; 1 1 万、アミジン化率 ; 7 2 モル % )、比較 2 ( ポリビニルアミン系水溶性高分子 ; N - ビニルホルムアミド重合体より合成したもの、重量平均分子量 ; 1 5 万、アミノ化率 ; 7 2 モル % )、比較 3 ( ジアリルジメチルアンモニウムクロリド重合体、重量平均分子量 ; 5 . 5 万 ) に関し試験を実施した。結果は表 2 に示す。

【 0 0 4 1 】

( 表 2 )

実施例	色濃度 (印刷後)				耐水性試験 (残色率)				耐光性試験 (残色率)			
	Bk	M	C	Y	Bk	M	C	Y	Bk	M	C	Y
1-1	1.61	1.23	1.62	1.24	83.8	80.1	95.6	93.6	77.6	77.6	96.7	90.3
1-2	1.6	1.27	1.63	1.27	84.2	81.1	96.5	92.6	78.3	79.8	95.4	90.5
1-3	1.59	1.23	1.61	1.27	83.6	79.7	95.5	93.6	78.1	78.6	96.3	89.9
1-4	1.58	1.24	1.6	1.24	83.9	80.5	96.4	91.9	78.1	79.3	95.2	90.4
比較試験												
1-1	1.59	1.24	1.6	1.25	83.6	79.8	95.2	91.3	76.2	74.5	94.4	85.9
1-2	1.52	1.18	1.53	1.25	82	79.2	93.6	89.3	74.2	73.1	91.8	75
1-3	1.51	1.2	1.52	1.2	80.8	77.7	90.6	88.2	76.7	75.3	90.1	85.8

B k ; ブラック、M ; マゼンタ、C ; シアン、Y ; イエロー  
耐水性試験・耐光性試験の残色率はいずれも %、

10

20

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

**D 2 1 H 19/12 (2006.01)**

F ターム(参考) 2H186 BA11 BB01X BB07X BB09X BB14X BB36X BB52X BB53X BC24X CA13  
CA16 DA14  
4J100 AM02Q AM15P BA33H BC65H BC66H CA04 DA38 HA44 HA61 JA13  
4L055 AG07 AG73 AG74 AG89 AG98 AJ02 BE08 EA29 EA31 FA12  
FA19 GA09