

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3982575号
(P3982575)

(45) 発行日 平成19年9月26日(2007.9.26)

(24) 登録日 平成19年7月13日(2007.7.13)

(51) Int. Cl.		F I	
B 4 1 M 5/00	(2006.01)	B 4 1 M 5/00	B
B 4 1 M 5/50	(2006.01)	B 4 1 J 3/04	I O I Y
B 4 1 M 5/52	(2006.01)		
B 4 1 J 2/01	(2006.01)		

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2002-271459 (P2002-271459)	(73) 特許権者	000002820
(22) 出願日	平成14年9月18日(2002.9.18)		大日精化工業株式会社
(65) 公開番号	特開2004-106328 (P2004-106328A)		東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
(43) 公開日	平成16年4月8日(2004.4.8)	(73) 特許権者	000238256
審査請求日	平成17年4月6日(2005.4.6)		浮間合成株式会社
			東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
		(74) 代理人	100081787
			弁理士 小山 輝晃
		(72) 発明者	花田 和行
			東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
			大日精化工業株式会社内
		(72) 発明者	高橋 賢一
			東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
			大日精化工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット用記録シートの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材シートの少なくとも片面に、少なくとも一層のインク受容層を設けたインクジェット用記録シートを製造する方法において、インク受容層を、有機ポリイソシアネートと、高分子量親水性ポリオール及び/又はポリアミンと、少なくとも1個の反応性基と少なくとも1個の加水分解性シリル基とを同一分子内に有する化合物とを、反応させることによって親水性セグメントと加水分解性シリル基とを有する親水性ポリウレタン系樹脂を合成する際に、高分子量親水性ポリオール及び/又はポリアミンの少なくとも一部として、高分子量親水性ポリオール及び/又はポリアミンと微粒子アルミナとの混合物を用いてなるアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物を用いて形成することを特徴とするインクジェット用記録シートの製造方法。

10

【請求項2】

前記の混合物は、高分子量親水性ポリオール及び/又はポリアミンとアルミナゾルとの混合物からアルミナゾルの分散溶剤を除去して得られるものである請求項1に記載のインクジェット用記録シートの製造方法。

【請求項3】

前記の混合物中の微粒子アルミナの含有量が、前記の親水性ポリウレタン系樹脂に対して5～95重量%となる量である請求項1に記載のインクジェット用記録シートの製造方法。

【請求項4】

20

微粒子アルミナの平均粒径が、1～300nmである請求項1に記載のインクジェット用記録シートの製造方法。

【請求項5】

前記の親水性ポリウレタン系樹脂中の親水性セグメントの含有量が、30～80重量%である請求項1に記載のインクジェット用記録シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はインクジェット用記録シートの製造方法に関し、さらに詳しくは、印字画像に優れた耐水性、耐湿性を付与し、且つインクの吸収性、インクの発色性に優れ、安定した高品位な印字画像の記録が可能で、さらに透明性、搬送性、耐ブロッキング性に優れるインク受容層を有するインクジェット用記録シートの製造方法に関するものである。

10

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録方式は、種々の作動原理、例えば、静電吸引方式、圧電素子を用いてインクに機械的振動又は変移を与える方式、インクを加熱して発泡させ、その圧力を利用する方式等によりインクの微小液滴を飛翔させて紙などの記録シートに付着させて画像、文字などの記録を行うものであり、高速印字、騒音の発生が少なく、高品位印字、多色印字の行える記録方式として種々の用途に急速に普及している。

【0003】

20

このようなインクジェット記録に用いられる被記録媒体には、被記録媒体上に付着したインクが滲みや流れを発生し、印字品位を損ねることがないように、インクの吸収を速やかにし、明瞭なインクドットが形成されるように、紙等の支持体に種々の顔料と樹脂を主成分とするインク受容層を設けたもの、あるいは紙自身に多孔質の顔料を抄き込んだ記録用シート等が提案されている。

【0004】

例えば、特許文献1には、顔料として無機顔料と有機顔料を併用し、水溶性高分子からなるインク受容層を設けることが、又、特許文献2には、微粉末シリカとシラノール基を有するポリビニルアルコール共重合体よりなるインク受容層を設けることがそれぞれ開示されている。

30

【0005】

しかし、装置の高速化、高精細化或いはフルカラー化等のインクジェット記録装置の性能の向上や用途の拡大に伴い、インクジェット用記録シートにも次のような高度な特性を併せ持つことが要求されるようになった。

- (1) インクの吸収が速く、且つインク吸収容量が大きいこと、
- (2) インクの発色性が高いこと、
- (3) インク受容層の表面強度が高いこと、
- (4) 支持体が耐水性を有し、インクにより支持体に凹凸やカールを生じないこと、
- (5) インク受容層に印字された画像は、耐水性及び耐オゾン性等の画像保存性が良いこと、
- (6) インク受容層が経時変化しないものであること、等。

40

【0006】

従来、これらの要求を満たすためにインクジェット用記録シートに設けるインク受容層の成分として、インク吸収性に優れた多孔質顔料や水溶性高分子を使用したり、インク受容層の耐水性向上のためにラテックスを使用したり、更には支持体自体に耐水性を有する合成紙やプラスチック等を用いることが提案並びに検討されてきた。

【0007】

しかしながら、支持体に紙を用いたり、水溶性高分子のみをインク受容層として用いたものは、耐水性が悪く、印字部分が滲み、画像の鮮明性に劣る。

又、インク受容層に多孔質顔料を分散させたものは、多孔質顔料は通常つや消し剤(マッ

50

ト剤)として使用されるように一般的に透明性を低下させるものであり、たとえ5重量%以下の少ない分散量であってもその透明性は著しく低下する。

一方、支持体に合成紙やプラスチックフィルムを用いたり、インク受容層の樹脂にラテックスを使用したものについては、インク受容層と支持体との接着性やインクの吸収性や乾燥性に問題がある。

【0008】

【特許文献1】

特開昭57-82085号公報

【特許文献2】

特開昭62-268682号公報

10

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、特に水性インクの吸収性に優れ、且つインクドットの形状がシャープで、インクの発色性に優れ、安定した高品位な印字画像を与え、更に搬送性、透明性、耐ブロッキング性、耐水性及び耐湿性に優れるインク受容層を有するインクジェット用記録シートの提供を目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記目的は以下の本発明によって達成される。

【0011】

20

本発明は、基材シートの少なくとも片面に、少なくとも一層のインク受容層を設けたインクジェット用記録シートを製造する方法において、インク受容層を、有機ポリイソシアネートと、高分子量親水性ポリオール及び/又はポリアミンと、少なくとも1個の反応性基と少なくとも1個の加水分解性シリル基とを同一分子内に有する化合物とを、反応させることによって親水性セグメントと加水分解性シリル基とを有する親水性ポリウレタン系樹脂を合成する際に、高分子量親水性ポリオール及び/又はポリアミンの少なくとも一部として、高分子量親水性ポリオール及び/又はポリアミンと微粒子アルミナとの混合物を用いてなるアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物を用いて形成することを特徴とするインクジェット用記録シートの製造方法である。

【0012】

30

【発明の実施の形態】

次に発明の実施の形態を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

本発明のインクジェット用記録シートは、インク受容層が樹脂成分の親水性ポリウレタン系樹脂と微粒子アルミナとから構成されている。本発明の親水性ポリウレタン系樹脂は、有機ポリイソシアネート、高分子量親水性ポリオール及び/又はポリアミンと、少なくとも1個の反応性基と少なくとも1個の加水分解性シリル基とを同一分子内に有する化合物を、必要に応じて鎖延長剤と反応させて得られる親水性セグメントと加水分解性シリル基とを有する親水性ポリウレタン系樹脂である。

【0013】

一方、微粒子アルミナは、この親水性ポリウレタン系樹脂を合成する際、高分子量親水性ポリオール又はポリアミンの少なくとも一部として、高分子量親水性ポリオール又はポリアミンと微粒子アルミナとの混合物を使用することによって、生成する親水性ポリウレタン系樹脂中に含有(分散)される(これを、本発明ではアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物と称する。)。微粒子アルミナは、分散剤を使用しないにも拘らず、親水性ポリウレタン系樹脂の溶液に安定に分散している。このアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物を用いて本発明のインクジェット用記録シートのインク受容層が形成される。尚、本発明においてはポリウレタン系樹脂とは、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリウレタン-ポリウレア樹脂を総称するものである。

40

【0014】

本発明において、高分子量親水性ポリオール又はポリアミンと微粒子アルミナとの混合

50

物は、上記ポリオール又はポリアミンとアルミナゾルとの混合物からアルミナゾルの分散溶剤を除去して得られたものを使用する。上記ポリオール及びポリアミンをそれらの可溶性溶剤の溶液として使用する場合には、この溶剤も除去する。

本発明におけるアルミナゾルとは、微粒子アルミナ又は微粒子アルミナ化合物が、通常、分散溶剤の水及び/又はアルコール類に安定に分散させたものである。分散溶剤としては、上記以外にケトン、エステル、その他の有機溶剤も使用される。このアルミナゾル中の微粒子アルミナの平均粒径は、通常1 μm 以下であり、特に1 ~ 300 nm (μm) のものが好ましい。

【0015】

インクジェット用記録紙のインク受容層を形成する場合には、樹脂溶液や分散液等を使用する方法が一般的である。 10

微粒子アルミナをポリウレタン系樹脂の溶液に分散させる方法として、下記の方法が挙げられる。例えば、微粒子アルミナをポリウレタン系樹脂に通常の分散混合機を用いて分散させ、これを溶剤に溶解して使用方法(1)、微粒子アルミナ或いはアルミナゾルをポリウレタン系樹脂溶液に添加・分散させる方法(2)が考えられる。しかし、方法(1)は、分散剤を用いても安定な分散液が得られず、経済的にも不利である。方法(2)は、一般的な方法ではあるが、この方法でも分散剤を用いても微粒子アルミナを安定に分散させることはできない。アルミナゾルを用いても分散安定性は低く、時間とともに両者は容易に分離してしまう。この理由は、ポリウレタン系樹脂と微粒子アルミナとの相溶性(親和性)や両者のpHの変化に対する安定性或はポリウレタン系樹脂と微粒子アルミナの表面の性質が異なること等によるものである。 20

他の方法として、ポリウレタン系樹脂の合成反応時にアルミナゾルを合成系に添加する方法も考えられるが、アルミナゾルの水やアルコール系の分散媒は、イソシアネートと反応することから、使用できないのは勿論、他の溶剤系のアルミナゾルを用いても分散安定性のあるポリウレタン系樹脂溶液は得られない。

【0016】

しかし、本発明で使用する後述の高分子量親水性ポリオール及びポリアミンは、その親水性によりアルミナとの相溶性(親和性)が極めて高く、任意の割合でアルミナゾルと安定に混合することができる。そして、この混合物からアルミナゾルの分散媒を任意の方法で除去することにより、極めて安定に微粒子アルミナが分散した高分子量親水性ポリオール又はポリアミンが得られ、しかも、高分子量親水性ポリオール又はポリアミン中の微粒子アルミナの分散量が増大しても、該ポリオール及びポリアミンの粘度上昇は少なく、且つこの混合物と他の原料成分を溶剤中で反応させることによって、分散剤を使用しなくても親水性ポリウレタン系樹脂溶液中に微粒子アルミナが安定に分散した分散液が得られる。無溶剤で反応させた場合には、ポリウレタン系樹脂をその可溶性溶剤に溶解することで上記と同じ安定な分散液が得られる。これらの分散液は、いずれも極めて透明であり、これから形成されるフィルムも透明である。 30

【0017】

高分子量親水性ポリオール又はポリアミン或いはその溶液とアルミナゾルとの混合物からのアルミナゾルの分散媒や有機溶剤の除去は、一般的に減圧等で容易に留去することができる。この場合、留去を減圧下、低温で行うことが好ましく、70以下で留去することが特に好ましい。これ以上の高温になると微粒子アルミナの凝集が起こることがあり、アルミナの分散安定性が低下するとともに、透明性の低いアルミナ分散高分子量親水性ポリオール又はポリアミンが生成することがある。高分子量親水性ポリオール又はポリアミンとアルミナゾルとの混合割合は、微粒子アルミナが生成する前記の親水性ポリウレタン系樹脂に対して5 ~ 95重量%となる量が好ましく、更に好ましくは10 ~ 90重量%となる量である。 40

【0018】

本発明においてインク受容層を構成する樹脂として使用する親水性ポリウレタン系樹脂は、高分子量の親水性ポリオール及び/又はポリアミンを構成単位とする親水性セグメント 50

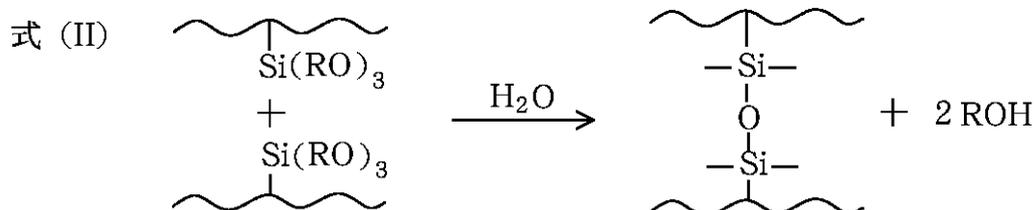
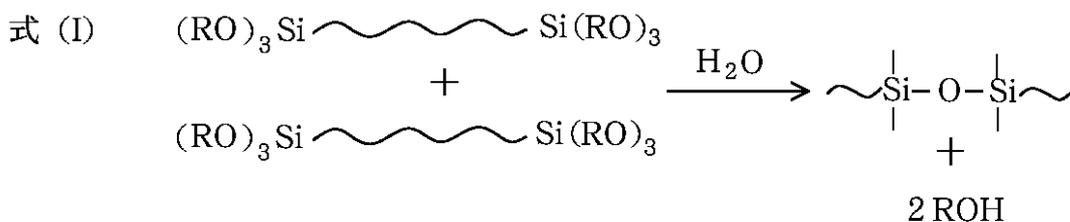
と、少なくとも1個の反応性基と少なくとも1個の加水分解性シリル基とを同一分子中に有する化合物を構成単位とする加水分解性シリル基含有セグメントとを有している。これらのセグメントは、鎖延長剤を使用しない場合は、それぞれランダムにウレタン結合、ウレア結合又はウレタン-ウレア結合で結合されている。鎖延長剤を使用する場合には、これらの結合とともに、これらの結合の間に鎖延長剤の残基である短鎖が存在する結合が存在する。

【0019】

親水性ポリウレタン系樹脂中の加水分解性シリル基の導入部位は、特に制限されないが、通常、該樹脂の分子鎖末端及び/又は側鎖である。

親水性ポリウレタン系樹脂の分子鎖末端及び/又は側鎖に導入された加水分解性シリル基は、下記の式(I)及び/又は(II)に示すように、水分による該樹脂の架橋が、染料の定着性及びインク受容層の耐水性を向上させ、且つ架橋によるインク受容層の表面強度の向上が、記録シートの耐ブロッキング性やプリンター搬送性も向上させると考えられる。

【0020】



(式中のRは低級アルキル基を表す。)

【0021】

インク受容層のこの樹脂成分の架橋は水分によって生じるが、架橋のための水分の供給は特に限定されず、受容層形成時に水分を添加する方法、受容層を構成するポリウレタン系樹脂が親水性であることから吸湿した空気中の水分を利用する方法、印字の際の水性インクを利用する方法のいずれでもよい。架橋は、上記のように加水分解性シリル基が水分によってシラノール基に変換され、このシラノール基が縮合することによって行われるから、シラノール縮合を促進させるためにインク受容層中に触媒を添加しておくのが好ましい。かかる触媒としては、一般には錫系のカルボン酸塩や酸性触媒及び塩基性触媒が好ましく、その使用量は親水性樹脂に対して0.0001~10重量%の範囲が好ましい。

【0022】

本発明において親水性ポリウレタン系樹脂の分子鎖末端及び/又は分子側鎖に加水分解性シリル基を導入する方法としては、少なくとも1個の反応性基及び加水分解性基を有するシランカップリング剤、あるいは該シランカップリング剤と有機ポリイソシアネートとの反応生成物を親水性ポリウレタン系樹脂の合成原料の一部として用いる方法、親水性ポリウレタン系樹脂の分子鎖末端及び/又は分子側鎖にある反応性基と反応させる方法等が挙げられるが、特に限定されない。該シランカップリング剤の加水分解性シリル基における代表的な加水分解性基の例は、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等のアルコキシ基であるが、これ以外の加水分解性基も使用できることは勿論である。

【0023】

本発明で使用する上記反応性有機官能基を有するシランカップリング剤としては、例えば

10

20

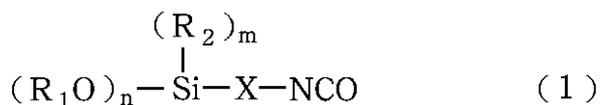
30

40

50

次の如き化合物が挙げられる。

〔 1 〕 一般式 (1) で表される、少なくとも 1 個の遊離イソシアネート基を有するシランカップリング剤。

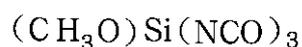
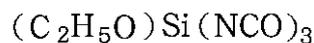
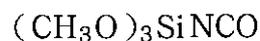
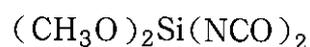
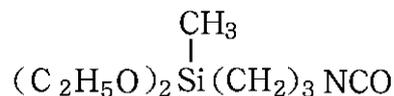
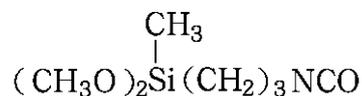
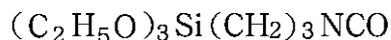
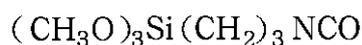


(式中の R_1 は低級アルキル基、 R_2 は低級アルキル基又は低級アルコキシ基を、 X は 2 価の有機基、好ましいものは $C_0 \sim C_{50}$ のアルキレン鎖、又は芳香族、脂肪族環であり、これらの基はその中に連結基として、 N 、 O 、 CO 、 COO 、 $NHCO$ 、 S 、 SO 、 SO_2 等を含んでいてもよい。又、 $m = 0 \sim 3$ の整数、 $n = 3 - m$ である)

10

【 0 0 2 4 】

上記遊離イソシアネート基を有するシランカップリング剤の好ましい具体例は下記の通りである。



20

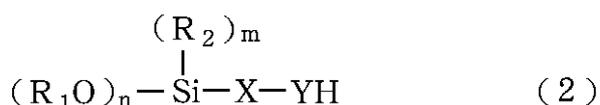
30

【 0 0 2 5 】

〔 2 〕 反応性有機官能基を有するシランカップリング剤と有機ポリイソシアネートとの反応生成物であり、該生成物が分子中に少なくとも 1 個の遊離イソシアネート基を有するものである。

この際に用いられる反応性有機官能基を有するシランカップリング剤としては、下記の一般式 (2) のもの等が挙げられる。

40

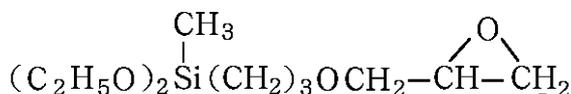
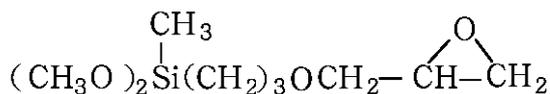
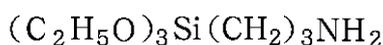
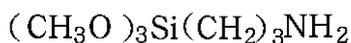
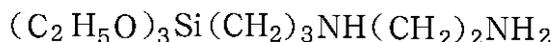
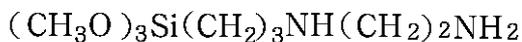
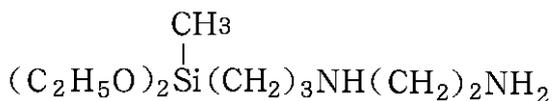
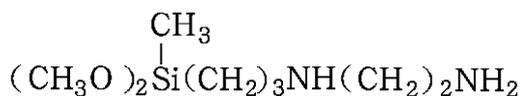


(式中の Y は、 NH 、 NR_3 、 $-O-$ 、 S であり、 R_1 、 R_2 、 X 、 m 、 n は前記定義の通りである。 R_3 は低級アルキル基である。)

【 0 0 2 6 】

上記、反応性有機官能基を有するシランカップリング剤の好ましい具体例は下記の通りである。

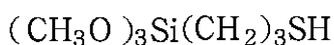
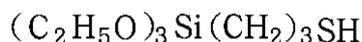
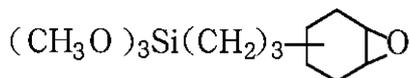
50



10

20

【 0 0 2 7 】



30

以上のシランカップリング剤は、本発明において使用する好ましいシランカップリング剤の例示であって、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

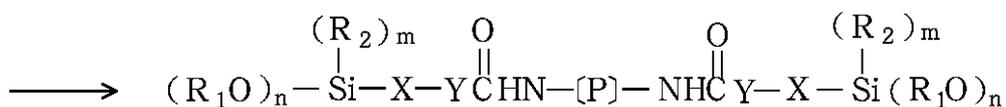
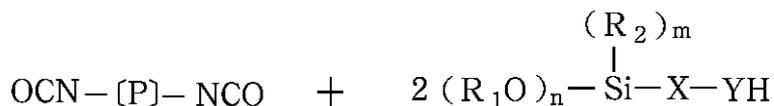
従って、上記の例示の化合物のみならず、その他公知の現在市販されており、市場から容易に入手し得る化合物は、いずれも本発明において使用できる。

【 0 0 2 8 】

上記のシランカップリング剤を反応させて親水性ポリウレタン系樹脂の分子鎖末端鎖及び/又は分子側鎖に加水分解性シリル基を導入する方法の一例は下記の通りである。

[1] 分子鎖末端への導入

40



【 0 0 2 9 】

[2] 分子鎖側端への導入

50

ポリエチレンオキサイドプロピレンオキサイドトリアミン、
等が挙げられる。

その他、カルボキシル基やビニル基を有したエチレンオキサイド付加物等が挙げられる。

【0033】

本発明においては、親水性ポリウレタン系樹脂に耐水性を付与するため、上記の親水性ポリオール又はポリアミンとともに、親水性鎖を有しない他のポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸等を適宜共重合させることも可能である。

【0034】

本発明において必要により使用される鎖延長剤としては、例えば、低分子量ジオールやジアミン等の従来公知の鎖延長剤がいずれも使用でき、特に限定されない。例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。

10

【0035】

本発明で使用するアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物は、上述の高分子量親水性ポリオール又はポリアミンの一部あるいは全部として、これらのそれぞれとアルミナゾルとの混合物からアルミナゾルの分散溶剤等を除去すること等により得られる微粒子アルミナが分散した高分子量親水性ポリオール又はポリアミンを用い、これらのいずれか、又は両方と有機ポリイソシアネートと、少なくとも1個の反応性基と少なくとも1個の加水分解性シリル基とを同一分子中に有する化合物を、必要により鎖延長剤と、従来の公知のポリウレタン系樹脂の製造方法に準じて反応させることによって得ることができる。反応は、無溶剤でもよいし、水溶液や有機溶剤中での反応でもよい。無溶剤の場合には、得られたアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物は、親水性ポリウレタン系樹脂の可溶性溶剤に溶解して使用する。可溶性溶剤は特に限定されず、ジメチルホルムアミドやメチルエチルケトン等が好ましいものとして挙げられる。親水性ポリウレタン系樹脂の合成に使用される溶剤も同様である。アルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物は、親水性ポリウレタン系樹脂溶液に微粒子アルミナが安定に分散している分散液である。親水性ポリウレタン系樹脂を無溶剤で合成した場合も、該樹脂の溶液に微粒子アルミナが安定に分散している分散液が得られる。

20

【0036】

本発明で使用する親水性セグメント、加水分解性シリル基とを分子鎖中に有する親水性ポリウレタン系樹脂の分子量は特に限定されず、重量平均分子量(GPCで測定した標準ポリスチレン換算)が3,000~800,000の範囲が好ましく、更に好ましくは5,000~500,000の範囲である。

30

【0037】

本発明で使用するアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物において、微粒子アルミナの含有量は、親水性ポリウレタン系樹脂に対して5~95重量%が好ましく、更に好ましくは10~90重量%である。微粒子アルミナの含有量が5重量%未満では、本発明の目的である耐ブロッキング性、滑性といった表面特性の発現が不十分となり、一方95重量%を超えると皮膜の強度、基材に対する接着性等に劣るようになるので好ましくない。驚くべきことに、アルミナ微粒子の含有量が75~95重量%の場合には、本発明のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物を用いた塗布液を基材にコーティングすることにより、数 μm (nm)サイズの微多孔質の、透明性にも優れた皮膜が形成される。

40

【0038】

本発明における親水性ポリウレタン系樹脂中の分子鎖末端及び/又は側鎖に存在する加水分解性シリル基の含有量は、該樹脂の分子量1,000当たり0.001~10個が好ましく、更に好ましくは0.01~1個である。

加水分解性シリル基の含有量が分子量1,000当たり0.001個未満では、本発明の所期の目的である耐水性、耐ブロッキング性といった特性の発現が不十分となり、一方、加水分解性シリル基の含有量が分子量100当たり1個を超えると該樹脂中の親水性部分が減少し、又、該樹脂の架橋構造によりインク受容層の耐水性が強くなり、吸水性能や

50

印字画像の品位が劣るようになるので好ましくない。

【0039】

又、本発明におけるポリウレタン系樹脂中の親水性セグメントの含有量は、30～80重量%の範囲が好ましく、更に好ましくは50～75重量%の範囲である。親水性セグメントの含有量が30重量%未満では、吸水性、防曇性に劣るようになり、一方、80重量%を超えると耐水性、耐ブロッキング性に劣るようになり好ましくない。

【0040】

本発明のインクジェット用記録シートの基材シートとしては、例えば、紙、プラスチックフィルム、ガラス、布、木材、金属等が用いられるが、特に限定されない。紙としては、例えば、上質紙、中質紙、コート紙、キャストコート紙等が挙げられる。プラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエステル、セルローストリアセテート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート等の厚さ50乃至250 μ mのシート等が挙げられる。

又、基材シートには、必要に応じてインク受容層に対する接着性を付与するプライマー層や非受容層側である基材シートの裏面にカール防止層や摩擦係数を改良する滑性層を設けることもできる。

【0041】

本発明においてインク受容層を形成するために前記のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物が使用される。

インク受容層を構成する樹脂成分としては、前記の親水性ポリウレタン系樹脂単独でもよいが、インクジェット記録用インクの組成により、親水性及び/又は吸水性を更に付与するが調整するために、前記の親水性ポリウレタン系樹脂に水溶性高分子を組み合わせ使用してもよい。

水溶性高分子としては、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、CMC、セルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸系重合体、澱粉、カチオン澱粉、ゼラチン、カゼイン等が挙げられる。

【0042】

又、インク受容層や印字画像に耐水性や耐久性を更に付与するために、前記の親水性ポリウレタン系樹脂に疎水性の高分子を組み合わせ使用してもよい。疎水性高分子としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂等の如くインク受容層の形成に一般に使用されている合成樹脂が挙げられる。

【0043】

又、インク受容層のインクの吸収性、定着性、発色性、更にはブロッキング性及び耐水性を向上させる目的で、アルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物に、無機及び有機の顔料や樹脂粒子等を含有させることができる。

使用される顔料や樹脂粒子としては、例えば、カオリン、デラミカオリン、水酸化アルミニウム、シリカ、珪藻土、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化亜鉛、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、コロイダルシリカ、ゼオライト、ベンナイト、セリサイト、リトポン等の鉱物質顔料、多孔質顔料やポリスチレン樹脂、尿素樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリウレタン樹脂、その他有機顔料等の微粒子、多孔質微粒子及び中空粒子等の公知の顔料や樹脂粒子の中からインクジェット用記録シートの品質設計に応じて1種又は2種以上が適宜使用される。この場合、これら顔料や樹脂粒子の使用量は、インク受容層形成に使用するアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物の全固形分の0～95重量%、好ましくは10～90重量%の範囲である。

【0044】

更に、必要に応じて、アルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物に上記以外に増粘剤、離型剤、浸透剤、湿潤剤、熱ゲル化剤、サイズ剤、消泡剤、抑泡剤、発泡剤、着色剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、クエンチャー剤、防腐剤、帯電防止剤、架橋剤、分散剤、滑剤、可塑剤、pH調整剤、流動性改良剤、固化促進剤、耐水化剤等の各種助剤を適宜配合することも可能である。

【0045】

本発明においてインク受容層を形成するために使用するアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物は、溶剤中で合成した前記の親水性ポリウレタン系樹脂の溶液を使用することが好ましく、無溶剤で合成した場合には前記の親水性ポリウレタン系樹脂を溶剤に溶解して使用する。必要により添加する成分が溶剤可溶性であれば、上記の親水性ポリウレタン系樹脂組成物に直接添加して溶解してもよく、又は予め溶剤に溶解して添加してもよい。更に不溶性の添加成分を加え、アルミナ分散ポリウレタン系樹脂組成物は、通常、固形分が5～15重量%程度の塗布液に調製される。

10

【0046】

調製された塗布液は、グラビアコート、ダイレクト又はリバースロールコート、ワイヤーバーコート、エアナイフコート、カーテンコート、ブレードコート、ロッドコート、ダイコート等で基材シートに塗布される。更に、塗布後、マシンカレンダー、スーパーカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダーを用いて仕上げ、インクジェット記録用シートが得られる。

【0047】

形成されるインク受容層の厚みは、上記組成物の乾燥重量で5～100g/m²程度となる厚みが好ましく、更に好ましくは10～50g/m²程度である。インク受容層の厚みが5g/m²未満では、インク受容層によるインクの吸収が不十分となり、厚みが100g/m²を超えると、得られる効果は飽和となり不経済であり、その上インク受容層の折れ割れやカール等の発生が起こりやすくなる。

20

【0048】

【実施例】

次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中の部又は%は重量基準である。

【0049】

参考例1

ポリエチレングリコール(分子量1,000)700部とアルミナ水ゾル(アルミナ平均粒径150～160nm、固形分40%)750部を十分に混合し、得られた混合物を攪拌しながら70℃で減圧脱水を行った。

理論量の水が留去された後、温度を120℃に上げ133.3Pa以下の減圧下で水分を除去してアルミナ含有量30%の白色固体状ポリオール(A)を得た。このポリオールは、水酸基価76mgKOH/g、水分率0.15%、80℃では透明で、粘度は380dPa·sであった。

【0050】

参考例2

ポリエチレングリコール(分子量590)100部とアルミナ水ゾル(アルミナ平均粒径10～20nm、固形分20%)500部を十分に混合し、得られた混合物を攪拌しながら70℃で減圧脱水を行った。

理論量の水が留去された後、温度を120℃に上げ133.3Pa以下の減圧下で水分を除去してアルミナ含有量50%の白色固体状ポリオール(B)を得た。このポリオールは、水酸基価95mgKOH/g、水分率0.12%、90℃で軟化するものであった。

【0051】

参考例3

ポリエチレンオキサイドジアミン(テキサコケミカル社製ジェファーミンED;分子量600)100部とアルミナ水ゾル(アルミナ平均粒径150～160nm、固形分40%)

30

40

50

%) 2250部を十分に混合し、得られた混合物を攪拌しながら70 で減圧脱水を行った。

理論量の水が留去された後、温度を120 に上げ133.3 Pa以下の減圧下で水分を除去してアルミナ含有量90%の白色固体状ポリアミン(C)を得た。このポリアミンは、アミン当量30 g/mol、水分率0.20%、110 で軟化するものであった。

【0052】

参考例4

(分子側鎖型加水分解性シリル基含有ポリウレタン樹脂の合成)

ポリエチレングリコール(分子量2,040)30部、参考例1のポリオール(A)120部、1,3-ブチレングリコール12部を200部のメチルエチルケトンと200部のジメチルホルムアミドとの混合溶媒中に溶解し、60 でよく攪拌しながら、60部の水添MDIを100部のメチルエチルケトンに溶解した溶液を徐々に滴下し、滴下終了後、80 で8時間反応させた。

得られた樹脂の赤外吸収スペクトルには水酸基の吸収は認められず、又ピリジン法(JISK-0070 2.5)による定量によっても水酸基は確認されなかった。

【0053】

次にイソシアネート基を有するシランカップリング剤[(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃NCO]8部を加え、80 で8時間反応させ、イソシアネート基が消失していることを確認した後、固形分濃度を20%に調整し本発明のアルミナ分散親水性ポリウレタン樹脂組成物の溶液を得た。

この溶液は22 dPa·s(25)の粘度を有していた。ポリウレタン樹脂のGPCで測定した標準ポリスチレン換算の重量平均分子量(以下の例も同様)は65,000であり、アルミナの含有量は15.6%、ポリウレタン樹脂中の親水性セグメントの含有量は58.7%であった。

【0054】

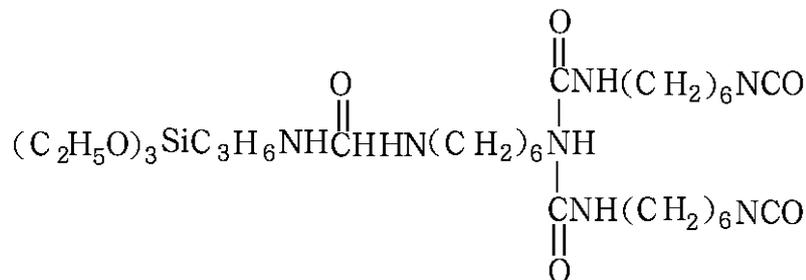
参考例5

(分子末端・側鎖型加水分解性シリル基含有ポリウレタン-ポリウレア樹脂の合成例)

(1)イソシアネート末端シランカップリング剤の製造

ヘキサメチレンジイソシアネートと水との付加物(ジュラネート24A-100:旭化成社製、NCO%=23.5)270部を25 でよく攪拌しながら、この中に -アミノプロピルトリエトキシシラン111部を徐々に滴下して反応させ、無色透明な液状生成物(D)が得られた。

得られた生成物は、遊離のイソシアネート基は10.5%〔理論値(100%反応した場合に化学量論的に生成する反応物中の該基の量)は11.2%〕であり、理論的には下記構造と思われる。



【0055】

上記液状生成物(D)8部とトルエンジイソシアネート35部、参考例2のポリオール(B)150部を200部のジメチルホルムアミド/メチルエチルケトン(=1/1(重量比))の混合溶剤中で、80 で5時間反応させてイソシアネート末端ポリウレタン樹脂を得た。

次に内温を20 にして、50部のメチルエチルケトンに溶解した5部の1,4-ジア

10

20

30

40

50

ミノブタンを徐々に滴下し、滴下終了後同温度で1時間反応させた。

更に50部のメチルエチルケトンに溶解した10部の - アミノプロピルトリメトキシシランを徐々に滴下し、30 で1時間反応させイソシアネート基が消失していることを確認した後、固形分20%に調整し本発明のアルミナ分散親水性ポリウレタン - ポリウレア樹脂組成物の溶液を得た。

この溶液は28 dPa・s (25)の粘度を有していた。ポリウレタン - ポリウレア樹脂の重量平均分子量は58,000であり、アルミナの含有量は36%、該樹脂中の親水性セグメントの含有量は56.3%であった。

【0056】

参考例6

10

(分子末端型加水分解性シリル基含有ポリウレア樹脂の合成)

12部の水添MDI、ポリエチレンオキサジジン(ジェファーマミンED;分子量2,000)5部、参考例3のポリアミン(C)145部を200部のジメチルホルムアミド中で、30、4時間反応させてイソシアネート末端ポリウレア樹脂を得た。次に内温を20にして、50部のメチルエチルケトンに溶解した1部の1,4-ジアミノブタンを徐々に滴下し、滴下終了後、同温度で1時間反応させた。更に50部のメチルエチルケトンに溶解した4部の - アミノプロピルトリメトキシシランを徐々に滴下し、30で1時間反応させイソシアネート基が消失していることを確認した後、固形分20%に調整し本発明のアルミナ分散親水性ポリウレア樹脂組成物の溶液を得た。

この溶液は18 dPa・s (25)の粘度を有していた。ポリウレア樹脂の重量平均分子量は42,000であり、アルミナの含有量は79%、該樹脂中の親水性セグメントの含有量は54.9%であった。

20

【0057】

参考例7

参考例4のイソシアネート基を有するシランカップリング剤を使用せず、又、参考例1のポリオール(A)のアルミナを除いたポリオールを使用する他は参考例4と同じ材料と処方によりポリウレタン樹脂の溶液を得た。

この溶液は固形分20%で、50 dPa・s (25)の粘度を有し、ポリウレタン樹脂の重量平均分子量は68,000であった。

【0058】

30

参考例8

参考例5のイソシアネート末端シランカップリング剤と - アミノプロピルトリメトキシシランを使用せず、又、参考例2のポリオール(B)のアルミナを除いたポリオールを使用する他は参考例5と同じ材料と処方によりポリウレタン - ポリウレア樹脂の溶液を得た。

この溶液は固形分20%で、40 dPa・s (25)の粘度を有し、ポリウレタン - ポリウレア樹脂の重量平均分子量は55,000であった。

【0059】

参考例9

参考例6の - アミノプロピルトリメトキシシランを使用せず、又、参考例3のポリアミン(C)のアルミナを除いたポリアミンを使用する他は参考例6と同じ材料と処方によりポリウレア樹脂の溶液を得た。

40

この溶液は固形分20%で、25 dPa・s (25)の粘度を有し、ポリウレア樹脂の重量平均分子量は32,000であった。

【0060】

参考例10~12

参考例1~3のそれぞれのアルミナ水ゾルを、参考例7~9のそれぞれの樹脂溶液中に攪拌しながら添加したが、粒子が析出し溶液は不透明となった。

【0061】

参考例13

50

表 1 インクジェット受像層の評価結果

	ブロッキング性	透明性	発色鮮明性	インキ乾燥性 (秒)	耐水性
実施例 1	○	○	○	22	○
実施例 2	○	○	○	18	○
実施例 3	○	○	○	12	○
比較例 1	×	○	○	63	△
比較例 2	×	○	○	71	△
比較例 3	△	○	○	65	△
比較例 4	○	×	△	16	△
比較例 5	○	×	△	15	△
比較例 6	○	×	×	12	△
比較例 7	○	○	○	45	×

10

20

【 0 0 6 8 】

【 発明の効果 】

以上の本発明によれば、インクの吸収・乾燥性、発色性に優れ、安定した高品位の印字画像を形成し、印字画像に優れた耐水性、耐湿性を付与し、更にそれ自体及び印字画像の透明性に優れ、耐ブロッキング性、搬送性に優れたインク受容層を有するインクジェット用記録シートが提供される。

30

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 浩正
東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 大日精化工業株式会社内

審査官 神尾 寧

(56)参考文献 特開2000-062313(JP,A)
特開平11-263066(JP,A)
特開2002-160438(JP,A)
特開平11-011001(JP,A)
特開平10-278419(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/00
B41M 5/50
B41M 5/52