

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
B41M 5/00

(45) 공고일자 2005년05월18일
(11) 등록번호 10-0382306
(24) 등록일자 2003년04월17일

(21) 출원번호 10-1998-0017728
(22) 출원일자 1998년05월16일

(65) 공개번호 10-1998-0087137
(43) 공개일자 1998년12월05일

(30) 우선권주장 97-143576 1997년05월16일 일본(JP)

(73) 특허권자 넷신보세키 가부시키 가이샤
일본 도쿄도 줌오쿠니혼바시 닌교초2초메31번 11고

(72) 발명자 이마시로 야스오
일본 도쿄도 아다치쿠 니시아라이사카에초 1-18-1 넷신 보세키가부시
키가이샤 도쿄 겐큐 센터 내

다카하시 이쿠오
일본 도쿄도 아다치쿠 니시아라이사카에초 1-18-1 넷신 보세키가부시
키가이샤 도쿄 겐큐 센터 내

호리에 나오후미
일본 도쿄도 아다치쿠 니시아라이사카에초 1-18-1 넷신 보세키가부시
키가이샤 도쿄 겐큐 센터 내

야마네 다케시
일본 도쿄도 아다치쿠 니시아라이사카에초 1-18-1 넷신 보세키가부시
키가이샤 도쿄 겐큐 센터 내

스즈키 시게카즈
일본 도쿄도 아다치쿠 니시아라이사카에초 1-18-1 넷신 보세키가부시
키가이샤 도쿄 겐큐 센터 내

(74) 대리인 박종혁
장용식

심사관 : 김성수

(54) 인쇄 및 기록용 시트

요약

인쇄 및 기록용 시트는, 고분자 수지와, 적어도 하나의 디이소시아네이트 또는 적어도 하나의 디이소시아네이트와 적어도 하나의 트리아이소시아네이트의 혼합물을 탈이산화탄소 축합하여 얻은 축합반응 생성물인 수용성 또는 수분산성 카르보디이미드 화합물을 포함하는 가교제로 구성된 조성물의 가교 생성물인 잉크 수용층 및 기재로 구성된다. 상기 반응 생성물은 친수성기로 말단 이소시아네이트기에서 블록킹되어 있다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 수지성분으로서 폴리비닐 알콜수지(PVA)를 포함하고, 내수성이 향상되고 번짐도가 감소되며 잉크흡수성이 우수하고 선명도가 높은 인쇄를 가능케하는 코팅층을 갖는 인쇄를 위한 기록용 시트에 관련된다. 본 기록용 시트는 특히 잉크젯 기록에 적합하다.

그라비아, 활판인쇄, 잉크젯 인쇄 및 기록을 포함하는 다양한 인쇄 및 기록을 위한 기록매체에 대해, 통상의 종이를 사용하는 것이 일반적이다. 그러나 인쇄 및 기록의 고속화와 기록 또는 인쇄의 다색화와 같은 인쇄 및 기록기술에서의 고성능화가 이제 진행되면서, 인쇄 및 기록용지의 고도의 특성이 요구된다.

특히, 잉크젯 기록방식에서는, 고전압 인가를 사용하는 정전흡인방식 또는 압전소자를 사용하여 잉크를 기계적으로 진동 또는 변위시키는 방식과 같은 잉크젯 방식에 따라 잉크소적이 생성된다. 이 소적들은, 기록되어질 재료, 예를들면 종이에 분사되고 그 위에 기록된대로 부착된다. 이 방식이 소음발생이 적고, 컬러화가 쉽고, 고속의 기록 및 인쇄를 보장하기 때문에, 다양한 형태의 프린터에 폭넓게 적용되어져 있다. 최근에는 잉크젯 기록기가 고속화 및 다색화 되었고 이제는 잉크젯 기록용지의 고도화를 강력히 요구한다.

좀더 상세히는 잉크젯 기록용지는 다음과 같은 특성이 있어야만 한다:

- (1) 잉크 흡수 속도가 빨라야 한다;
- (2) 잉크 도트가 필요 이상으로 큰 직경을 가지지 않아야 한다(번지지 않아야 한다);
- (3) 잉크 도트가 겹쳤을때, 나중에 부착된 잉크 도트가 전에 부착된 도트위로 나오지 않아야 한다; 그리고
- (4) 잉크젯 기록용 시트가 우수한 내수성을 가져야 한다.

수용성 잉크 젯 기록용 잉크를 위한 흡수재료, 예를들면 종이, 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 그와 같은 것의 시트나 필름을 폴리비닐알콜(PVA)수지와 같은 수용성 수지로 코팅시켜서 인쇄성 또는 기록성을 향상시키기 위하여 광범위한 검토가 지금 진행중이다. 그러나, 흡수재료위에서 잉크의 번짐이 잉크도트의 직경을 필요이상으로 커지게하여, 선명도를 잃게하고 내수성을 상당히 떨어뜨린다는 문제가 발생한다.

반면에, 잉크젯 기록방식은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 및 나이론을 포함하는 다양한 플라스틱으로 만든 투명필름이 기록되어질 재료로서 제공되고, OHP 시트로서 사용되기 위하여 또는 컬러디스플레이를 통과하는 투과광을 관찰하기 위해 그 위에 직접 인쇄되도록 사용될 수 있다.

그러나, 이러한 경우에는 수용성 잉크의 흡수속도는 만족스럽지 않다. 만약 수용성 수지가 코팅되고 인쇄된 필름이 물에 담그어진다면, 수용성 수지가 용출될 뿐만 아니라 필름과 수용성 수지 사이가 밀착되지 않아서, 수지전체가 필름으로 부쳐 박리되는 문제가 생긴다.

상기 문제점을 해결하기 위하여 수용성 수지인 PVA 수지의 비누화도를 적절히 조절하여 필름의 코팅이후에 수소결합을 통하여 내수성을 향상시키려는 시도가 이루어지고 있다. 그 밖에 일본공개 특허출원 제 63-183874호에 기술된 것과 같이 PVA 수지에 양이온 또는 음이온 관능기를 부여하고 관능기들이 가교되도록 가교제를 사용하여 내수성을 향상시키려는 다른 시도들이 이루어지고 있다.

그러나, 비누화도가 조절된, 또는 양이온 또는 음이온 관능기를 갖는 PVA 수지는 만족할 정도로 가교되지 않는다. 따라서 적절한 내수성이 그에 부여될 수가 없다.

반면에, 가교제를 사용하는 방법에서는 그러한 가교제로서 아지리딘 화합물, 에폭시화합물, 블록이소시아네이트 화합물, 옥사졸린화합물 등을 사용하는 것이 일반적이다. 그중에서 옥사졸린 화합물 및/또는 블록 이소시아네이트 화합물을 사용하는 방법은 경화(curing)온도가 80 내지 180℃로 높아서 고가의 설비가 필요하고 낮은 내열성을 갖는 코팅 기재는 사용할 수 없다는 문제가 있다. 특히, 블록 이소시아네이트 화합물은 이소시아네이트 기를 블록킹하는데 사용하는 블록화제가 경화시 휘발되기 때문에 환경과 작업자의 신체에 악영향을 끼친다.

아지리딘 화합물 및/또는 에폭시 화합물로 이루어진 가교제는, 이러한 화합물들이 저장 안정성이 너무 낮기 때문에, 고온 및 고습 조건하에 저장될때, 중합 및 경화되고, 독성이 매우 강하며, 취급에 최대한의 주의를 해야 한다는 점에서 단점이 있다.

더구나, 종래의 가교제는 저온에서의 반응성 면에서 만족스럽지 못하고, 가교될 수용성 수지와 충분히 혼화되지 않는다. 따라서, 바람직한 내수성이 수용성 수지에 부여되지 않는다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은 특히 잉크젯 기록에 적합하고, 적합한 잉크흡수속도와 우수한 내수성을 가지며, 특히 PVA 수지가 수지성분으로 사용되는 경우에 선명한 기록 및 인쇄를 보장하는 인쇄 및 기록용 시트를 제공하는 것을 목적으로 한다.

(발명의 개요)

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명자는 예의 검토한 결과, 상기 목적은 디이소시아네이트 또는 디이소시아네이트와 트리이소시아네이트의 혼합물의 탈이산화탄소 반응에 의해 얻어지고, 말단 이소시아네이트기에서 친수성기로 블록킹되어 있고, 적어도 하나의 -NCN-기를 갖는 축합반응생성물로 본질적으로 구성되는 카르보다이미드 화합물을 그 주성분으로 포함하는 수용성 또는 수분산성 카르보다이미드 가교제를 사용함으로써 효과적으로 달성될 수 있다는 것을 발견했다. 좀더 상세히는 디이소시아네이트 및 트리이소시아네이트로서, 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트(HMDI), 테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트(TMXXDI), 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 2,4,6-트리아소프로필페닐 디이소시아네이트(TIDI), 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트(MDI), 톨릴렌 디이소시아네이트(TDI), 수첨 톨릴렌 디이소시아네이트(HTDI) 및 분자내에 메틸렌기 탄소원자에 결합된 이소시아네이트기를 적어도 2개를 갖는 이소시아네이트로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 이소시아네이트와 일관능 수용성 또는 수분산성 유기화합물을 카르보다이미드화 촉매존재하에 탈이산화탄소반응시켜 얻은 카르보다이미드화합물을 주성분으로 포함하는 카르보다이미드 가교제를 사용하는 것이 바람직하다. 이 가교제는 우수한 수용성 또는 수분산성, 가교될 고분자수지, 특히 PVA 수지와와의 우수한 반응성 및 PVA 수지와와의 우수한 혼화성을 갖는다. 이 가교제는 저온에서 PVA 수지를 효과적으로 가교할 수 있다. 따라서, 이 가교제를 배합한 PVA 조성물을 종이시트 또는 플라스틱 필름과 같은 인쇄 및 기록용 시트기재에 코팅하거나 내부 첨가하고, 가교하여 가교 PVA 수지잉크수용층을 형성할때, 결과되는 잉크젯 기록용 시트는 잉크젯 기록방식으로 그 위에 기록되어지는 재료에 요구되는 내수성, 잉크흡수성, 밀착성 및 인쇄물의 선명도와 같은 특성을 모두 만족시킬 수 있다. 좀더 상세히는, 시트는 다음과 같은 필요조건을 충족시킨다: (1) 잉크의 흡수속도가 높다; (2) 잉크도트는 필요이상으로 큰 직경을 갖지 않는다(번지지 않는다); (3) 잉크도트가 겹쳤을 때, 나중에 부착된 잉크도트가 전에 부착된 도트 위로 나오지 않는다; (4) 잉크젯 기록용 시트가 우수한 내수성을 갖는다; 그리고 (5) 지지기재와 PVA 코팅과의 밀착성이 좋아야 한다. 따라서, 시트는 이제 잉크젯 기록기의 고속 및 다색기록과 같은 성능향상에 효과적으로 대응할 수 있다. 본 발명은 상기 발견에 기초하여 이루어졌다.

본 발명에 따라, 기재 및 잉크 수용층으로 구성되며, 상기 잉크수용층은 고분자수지를 포함하는 조성물의 가교 생성물인 인쇄 및 기록용 시트, 그리고 적어도 하나의 디이소시아네이트 또는 적어도 하나의 디이소시아네이트와 적어도 하나의 트리이소시아네이트의 혼합물을 탈이산화탄소 축합시켜 얻고, 말단 이소시아네이트기가 친수성기로 블록킹되어 있는 축합반응 생성물로 본질적으로 구성된 수용성 또는 수분산성 카르보다이미드 화합물을 주성분으로 포함하는 가교제를 제공한다. 고분자수지는 폴리비닐 알콜(PVA)수지가 바람직하다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 인쇄 및 기록용 시트는 기재 및 잉크 수용층으로 구성된다. 잉크 수용층은 고분자 수지와 가교제를 포함하는 코팅재료 또는 조성물의 가교생성물로 이루어진다. 가교제는 디이소시아네이트 또는 디이소시아네이트와 트리이소시아네이트의 혼합물을 탈이산화탄소 축합시켜 얻고, 말단 이소시아네이트기가 친수성기로 블록킹되어 있는 축합반응 생성물로 본질적으로 구성된 수용성 또는 수분산성 카르보다이미드 화합물을 그 주성분으로서 포함한다.

디이소시아네이트 및 트리이소시아네이트는 지환족 이소시아네이트, 지방족 이소시아네이트, 및 방향족 이소시아네이트 중 어떤것도 가능하고 적어도 두개의 이소시아네이트기, 바람직하게는 두개의 이소시아네이트기를 분자내에 갖고 있어야 한다.

그러한 이소시아네이트들은 예를들면, (A) 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트(HMDI), 테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트(TMXXDI) 및 이소프로판디이소시아네이트(IPDI), 2,4,6-트리아소프로필페닐 디이소시아네이트(TIDI), 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트(MDI), 톨릴렌 디이소시아네이트(TDI), 및 수첨 톨릴렌 디이소시아네이트(HTDI)로 부터 선택된 하나 또는 그 이상의 이소시아네이트화합물, 즉 분자내에 메틸렌기의 탄소원자에 결합된 이소시아네이트기를 갖지 않는 하나 또는 그 이상의 이소시아네이트 화합물, 그리고 (B) 분자내에 메틸렌기의 탄소원자 또는 원자들에 결합된 이소시아네이트기를 갖고, 예를들면 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 수첨 크실릴렌 디이소시아네이트(H₆XDI), 크실릴렌 디이소시아네이트(XDI), 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트(TMHI), 1,12-디이소시아네이트도데칸(DDI), 노르보르난 디이소시아네이트(NBDI) 및 2,4-비스-(8-이소시아네이트옥틸)-1,3-디옥틸시클로부탄(OCDI)으로 부터 선택된 하나 또는 그 이상의 지환족, 지방족 및/또는 방향족 이소시아네이트를 포함한다.

본 발명에 사용된 이소시아네이트로서, (A) 또는 (B)에서 규정된 이소시아네이트는 단독으로 사용될 수 있으며, 또는 이소시아네이트 (A)와 (B)의 혼합물이 사용될 수 있다.

만약 이소시아네이트(A)와 (B)의 혼합물이 사용되면, 이소시아네이트(A)의 이소시아네이트기와 이소시아네이트(B)의 이소시아네이트기의 혼합비(몰비)는 50:1 내지 1:20, 바람직하게는 20:1 내지 1:10이 되는 것이 적합하다.

이소시아네이트를 탈이산화탄소 축합하여 얻는 축합물의 말단 이소시아네이트기를 블록킹하는 친수성기는 적절하게 선택될 수 있다. 말단기의 블록킹은 (C) 일관능 수용성 또는 수분산성 유기화합물을 사용함으로써 실행될 수 있다. 그러한 수용성 또는 수분산성 유기화합물(C)은, 이소시아네이트기, 예를들면 OH기, COOH기, NH₂기, SO₃H기등과 반응할 수 있는 하나의 기(관능기)를 갖는 것일 수 있고 물속에서 용해 또는 분산할 수 있는 것일 수 있다. 그런 화합물에는 예를들면, 폴리 에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등과 같은 이관능성, 수용성 또는 수분산성 유기화합물의 모노알킬 에스테르 및 모노 알킬 에테르, 그리고 양이온 관능기(예를들면, 질소를 함유하는 기)또는 음이온 관능기(예를들면, 술포닐기를 함유하는 기)를 갖는 일관능성 유기화합물이 포함된다. 폴리 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 등이 바람직하다.

수용성 또는 수분산성 유기화합물(C)은 총 이소시아네이트(A)와 (B)의 이소시아네이트기와, 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 수용성 또는 수분산성 유기화합물의 관능기의 혼합비(몰비)가 1.1:1 내지 16:1(이론적인 카르보다이미드 중합도 n=0.1 내지 15), 바람직하게는 1.5:1 내지 11:1(중합도 n=0.5 내지 10) 그리고 더욱 바람직하게는 2:1 내지 6:1(중합도 n=1 내지 5)가 되도록 첨가된다. 만약 혼합비가 1.1:1보다 작으면, 수용성이 증가하여 내수성이 저하된다. 반대로 혼합비가 16:1을 초과하면 물은 분산이 잘되지 않아서, 가교제로서의 효과가 떨어지게 된다.

수용성 또는 수분산성 카르보디이미드 화합물은, 성분 (A) 및/또는 (B)와 (C)의 혼합물을 탈이산화탄소를 통한 축합반응(카르보디이미드화 반응)에 의해 얻는다.

카르보디이미드화 반응은 공지 방법에 의해 실행된다. 좀더 상세히는 이 소시아네이트(A) 및/또는 이소시아네이트(B) 및 일관성 수용성 또는 수분산성 유기화합물(C)은 상기 범위내에서 주어진 비로 혼합된다. 불활성 용체에 용해하거나 또는 무용제 조건하에 놓일 수 있는 이 혼합물에 질소와 같은 불활성 기체기류하에 또는 버블링 조건하에 카르보디이미드화 촉매를 가하고 나서, 교반하에 150 내지 200°C의 반응온도에서 가열하여 카르보디이미드화 반응을 진행시킨다. 반응의 완결은 적외선(IR) 흡수 스펙트럼을 측정하여 2200 내지 2300cm⁻¹의 파장에서 이소시아네이트기의 흡수가 사라지는 것을 확인하여 판단한다.

카르보디이미드화 촉매는 유기인계 화합물이어야 바람직하다. 활성의 관점에서 보면 포스포렌옥사이드가 바람직하다. 구체적인 예에는 3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-1-옥사이드, 3-메틸-1-에틸-2-포스포렌-1-옥사이드, 1,3-디메틸-2-포스포렌-1-옥사이드, 1-페닐-2-포스포렌-1-옥사이드, 1-에틸-2-포스포렌-1-옥사이드, 1-메틸-2-포스포렌-1-옥사이드, 및 그의 이중결합 이성질체가 포함된다. 이 중에서, 공업적으로는 입수하기 용이한 3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-1-옥사이드가 바람직하다. 촉매의 양은 총 이소시아네이트 화합물의 양을 기준으로 일반적으로 0.1 내지 10중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5중량%의 범위를 갖는다.

또 다르게는, 카르보디이미드화 반응은 예를들면 일관성 수용성 또는 수분산성 유기화합물(C)을 이소시아네이트(B)와 혼합하고, 필요하다면, 0 내지 200°C의 범위의 온도에서 불활성 기체의 기류에서 또는 버블링 조건하에서 교반하고 나서, 상기 촉매와 함께 이소시아네이트(A)를 더 추가하여 교반하에 반응이 일어나도록 함으로써 실행할 수도 있다.

그 밖에 또 다르게는, 이소시아네이트(A)와, 이소시아네이트(A)기준으로 30중량% 또는 그 이하의 양으로 혼합된 이소시아네이트(B)의 이소시아네이트 혼합물을 준비하고, 혼합물을 불활성 용체에 용해한 후 또는 무용제 조건하에서 질소와 같은 불활성 기체의 기류에서 또는 버블링 조건하에서 카르보디이미드화 촉매를 총 이소시아네이트 기준으로, 1 내지 10중량%를 첨가하고, 교반하에 150 내지 200°C범위내의 반응온도에서 가열하여 카르보디이미드화 반응을 진행시킴으로써, 말단에 이소시아네이트기를 갖는 카르보디이미드 화합물을 제조한다. 그 후에 일관성, 수용성 또는 수분산성 유기화합물(C)을 잔류말단 이소시아네이트기와 당량으로 더 첨가한 후, 0 내지 200°C, 바람직하게는 60 내지 150°C의 범위의 온도에서 1 내지 24시간동안 교반하면서 혼합하여 카르보디이미드 화합물을 얻는다.

본 발명의 인쇄 및 기록용 시트는, 고분자수지내에 배합된 수용성 또는 수분산성 카르보디이미드 화합물로 주로 구성되는 가교제를 포함하는 코팅 또는 내부 첨가되는 조성물을 사용하여 얻는다. 필요하다면, 가교제에는, 상기 수용성 또는 수분산성 카르보디이미드 화합물에 더하여 상기 축합반응생성물의 말단 이소시아네이트기를 소수성기로 블록킹한, 비수용성 카르보디이미드 화합물을 배합할 수 있다.

만약 존재한다면, 비수용성 카르보디이미드 화합물은 (A) 및/또는 (B) 및 (C) 성분으로부터 제조된 수용성 또는 수분산성 카르보디이미드 화합물 대 비수용성 카르보디이미드의 비가 중량기준으로 100:0 내지 30:70의 범위를 갖도록 혼합되는 것이 바람직하다.

고분자 수지에는 폴리비닐알콜(PVA)수지, 아크릴수지, 폴리에스테르수지, 폴리우레탄수지 등이 포함되는데, 이 중에서 PVA수지가 바람직하다.

PVA 수지는 부분 비누화, 완전비누화, 양이온-변성 및 음이온-변성 수지를 포함하는 변성을 가한 것들일 수 있다. 이 중에서 변성 폴리비닐알콜이 바람직하는데, 이것은 카르복실기, 술폰산기 또는 암모늄 염기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체와 비닐에스테르의 공중합체를 비누화하여 얻는다.

카르복실기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체의 예에는 크로톤산, 이타콘산, 말레산모노메틸, 아크릴산, 아크릴산메틸, 무수말레산 등과 같은 에틸렌성 불포화 카르복실산, 그의 염, 그의 저급알킬 에스테르 또는 그의 산무수물이 포함된다. 술폰산기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체의 예에는 비닐술폰산, 알릴술폰산, N-(메타)아크릴 아미도 프로판 술폰산 등과 같은 에틸렌성 불포화 술폰산 및 그의 염이 포함된다. 암모늄염기를 갖는 에틸렌성 불포화 단량체의 예에는 트리메틸-3-(1-(메타)아크릴아미도-1,1-디메틸프로필)암모늄 클로라이드, 트리메틸-3-(1-(메타)아크릴아미도-1,1-디메틸에틸)암모늄 클로라이드, 트리메틸-3-(1-(메타)아크릴아미도프로필)암모늄 클로라이드, N-비닐이미다졸, N-비닐-N-메틸이미다졸 및 그의 4급화물이 포함된다. 변성 폴리비닐알콜에서 음이온 또는 양이온성기 부분의 함량은 0.1 내지 10몰%의 범위에 있는 것이 바람직하다. 목적에 따라서, 다른 형태의 에틸렌성 불포화 단량체들을 공중합할 수도 있다. 이런 경우에는 다른 형태의 에틸렌성 불포화 단량체의 부분 또는 부분들의 함량은 결과되는 변성 PVA가 물에 용해될 수 있도록 하는 범위내에 있을 수 있고, 이온성기부분의 함량 및 비누화도에 따라 다르나, 0.1 내지 10몰%의 범위에 있는 것이 바람직하다.

변성 PVA에서 비닐 아세테이트 단위의 비누화도는 이온성기의 함량에 따라 달라질 수 있고 결과되는 PVA가 물에 용해될 수 있도록 하는 범위내에 있다. 일반적으로는 비누화도는 50 내지 100몰%, 바람직하게는 70 내지 99몰%의 범위로부터 선택된다. 중합도는 중요하지 않고 100 내지 3,000의 범위에 있는 것이 바람직하다.

고분자수지에 대한 가교제의 양은 수용성 또는 수분산성 카르보디이미드 화합물에서의 카르보디이미드 당량(카르보디이미드 화합물의 분자량/카르보디이미드기의 수) 및 카르보디이미드 화합물의 형태에 따라 다르고, 일률적으로 결정할 수 없다. 일반적으로는 그 양은 PVA 수지 100중량부 기준으로, 수용성 또는 수분산성 카르보디이미드 화합물을 고휘분으로 하여 0.5 내지 50중량부, 바람직하게는 1 내지 30중량부의 범위이다. 만약 그 양이 0.5 중량부 미만이면, 만족할만한 가교효과를 얻을 수 없어서 목적인 내수성을 기대할 수 없게 된다. 반면에, 그 양이 50중량부를 초과하면 가교효과는 더 이상 향상되지 않아서 경제적으로 불리하게 된다.

본 발명에서 사용되는 조성물은 상기 가교제를 배합한, PVA 수지와 같은, 고분자수지를 포함해야 한다. 이러한 성분들 외에, 안료, 충전제, 가소제, 분산제, 코팅 표면 조절제, 계면활성제, UV 흡수제, 산화방지제 등의 선택적 성분들이 조성물에 첨가될 수 있다. 이러한 선택적 성분들의 양은 본 발명의 효과를 방해하지 않는 범위이어야 한다.

본 발명의 인쇄 및 기록용 시트는 조성물을 지지기재 위에 코팅하거나 조성물에 내부 첨가하고, 조성물을 가교하여 잉크 수용층을 형성함으로써 얻는다. 지지기재는 그 형태면에서는 중요하지 않고 본 분야에 공지된 어떤 것도 가능한데, 여기에는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리스티렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리메틸메타아크릴레이트, 아세트산 셀룰로오스, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 셀룰로이드 등의 필름, 종이, 안료코팅지, 직물, 목재, 금속판, 합성지등이 포함된다.

잉크수용층은, 예를들면, 필요에 따라 충전제가 첨가되는 PVA 수지와 본 발명의 가교제의 혼합수용액 또는 수분산액을 가교제를 사이즈 프레스, 에어나이프 코팅, 롤코팅, 바코팅, 블레이드코팅, 딥코팅 등과 같은 통상의 코팅방법에 따라서 기재내에 함침시키는 방법으로 지지기재 위에 형성된다. 만약 부직포 또는 종이가 기재로서 사용된다면, 가교제를 함유하는 혼합수용액 또는 수분산액은 제지원료에 내부 첨가될 수 있다.

상기 방법에 따라 코팅, 딥핑 또는 내부첨가를 완결한 후에, 조성물은 0 내지 180℃, 바람직하게는 20 내지 120℃, 더욱 바람직하게는 30 내지 80℃의 온도에서 건조되어 고분자수지를 가교하여 기재와의 밀착성이 우수한 잉크수용층을 갖는 본 발명의 인쇄 및 기록용 시트를 얻는다.

조성물의 수용액 또는 수분산액의 코팅, 딥핑 또는 내부첨가량은, 지지기재에 대해 일반적으로 0.1 내지 200g/m², 바람직하게는 1 내지 100g/m²의 범위를 갖는다. 만약 그 양이 0.1g/m² 미만이면, 잉크수용능력이 만족스럽게 발휘되지 않을 수 있다. 반면에, 그양이 200g/m² 을 초과하면, 효과가 발휘되지 않을뿐아니라, 그러한 많은 양은 경제적으로 불리할 수 있다.

시트의 잉크 수용능력을 좀더 향상시키기 위하여, 상기 코팅, 딥핑 또는 내부첨가용액에 사전에 다양한 형태의 충전제를 첨가하는 것이 가능하다. 그러한 충전제에는 실리카, 점토, 활석, 고령토, 규조토, 탄산칼슘, 황산칼슘, 사틴화이트, 규산알루미늄, 알루미늄, 제올라이트, 피브릴화셀룰로오스, 결정 셀룰로오스, 알긴산칼슘, 카르보디이미드 분말, 전분, 각종 산화전분, 젤라틴, 스테아릴산 금속염(나트륨, 칼륨, 칼슘, 아연 등), 황산알루미늄, 로진, 스택타이트 등이 포함된다. 이러한 것들은 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있다. 충전제의 양은, 코팅, 딥핑 또는 내부첨가 및 건조후에 시트를 사용하는 통상의 방법으로 충전제가 결과된 시트로부터 떨어지지 않는 정도이다. 그 양은 PVA수지(잉크수용수지)100중량부당 0 내지 500중량부, 바람직하게는 1 내지 500중량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 100중량부의 범위이다.

본 발명의 인쇄 및 기록용 시트는 잉크젯 기록방식에 적용될 때 더욱 양호한 기록 및 인쇄를 가능케한다. 이 시트는 우수한 내수성, 감소된 번짐도 및 우수한 잉크 흡수성을 가지므로 선명한 화상을 얻을 수 있다. 이러한 목적에는 종이가 기록될 재료로서 바람직하다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 나이론 등과 같은 각종 플라스틱으로 이루어진 투명 필름 위에 직접 인쇄하는 것은 OHP 시트용 또는 컬러디스플레이를 통과하는 것과 같은 투과광 관측용으로 가능하다.

실시예

본 발명은 합성에 및 실시예를 통하여 좀더 상세히 기술되는데, 합성에 및 실시예는 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 비교예도 기술된다.

(합성예 1)

표 1에 보이는 것과 같이, 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI) 1682g 및 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르(M400, 평균분자량 400) 2200g을 환류 응축기 및 교반기가 장착된 20-리터 반응용기에 넣고, 120℃에서 1시간동안 기계적으로 교반하였다. 또, 4,4'-디시클로헥실-메탄디이소시아네이트(HMDI) 262g 및 카르보디이미드화 촉매로 사용되는 3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-1-옥사이드 38.8g (이소시아네이트 총량기준으로 2중량%)을 혼합물에 첨가하고 나서 185℃에서 5시간동안 질소기류하에 추가 교반하였다. 반응의 완결은 적외선(IR) 흡수 스펙트럼을 측정, 2200 내지 2300cm⁻¹의 파장에서 이소시아네이트의 흡수가 사라지는 것을 확인하여 판단하였다.

반응 완결후, 반응계를 60℃로 냉각하고, 수지고형성분이 5671g(40중량%)가 되도록 증류수를 첨가하여 합성예 1의 카르보디이미드 화합물을 제조하였다. 표 1 내지 15에서, 중합도는 각 결과되는 카르보디이미드 화합물의 이론적인 중합도를 나타낸다는 것이 주목된다.

(합성예 2~5)

합성예 2 내지 5의 카르보디이미드 화합물들은, 혼합된 HDI 및 M400의 양이 표 1에서 보이는 것과 같이 변경된 것을 제외하고는, 합성예 1과 동일한 조건하에서 각각 제조되었다.

표 1.

	HDI (g)	HMDI (g)	M400 (g)	중합도 (n)	HDI:HMDI (몰비)
--	------------	-------------	-------------	------------	------------------

합성예	1	1682	262	2200	3	10:1
	2	841	262	800	4	5:1
	3	505	262	800	3	3:1
	4	168	262	800	1	1:1
	5	168	262	400	3	1:1

(합성예 6~10)

합성예 6 내지 10의 카르보디이미드 화합물들은, 수첨 크실릴렌 디이소시아네이트(H_6XDI)를 합성예 1의 HDI 대신에 사용하여, 표 2에 보이는 처방에 따라서 합성예 1과 동일한 조건하에 각각 제조되었다.

표 2.

	H_6XDI (g)	HMDI (g)	M400 (g)	중합도 (n)	$H_6XDI:HMDI$ (몰비)	
합성예	6	1942	262	2200	3	10:1
	7	971	262	800	4	5:1
	8	583	262	800	3	3:1
	9	194	262	800	1	1:1
	10	194	262	400	3	1:1

(합성예 11~15)

합성예 11 내지 15의 카르보디이미드 화합물들은, 크실릴렌 디이소시아네이트(XDI)를 합성예 1의 HDI 대신에 사용하여, 표 3에 보이는 처방에 따라서 합성예 1과 동일한 조건하에 각각 제조되었다.

표 3.

		XDI (g)	HMDI (g)	M400 (g)	중합도 (n)	XDI:HMDI (몰비)
합성예	11	1882	262	2200	3	10:1
	12	941	262	800	4	5:1
	13	565	262	800	3	3:1
	14	188	262	800	1	1:1
	15	188	262	400	3	1:1

(합성예 16~20)

합성예 16 내지 20의 카르보디이미드 화합물들은, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트(TMHDl)를 합성예 1의 HDI 대신에 사용하여, 표 4에 보이는 처방에 따라서 합성예 1과 동일한 조건하에 각각 제조되었다.

표 4.

		TMHDI (g)	HMDI (g)	M400 (g)	중합도 (n)	TMHDI:HMDI (몰비)
합성예	16	2100	262	2200	3	10:1
	17	1050	262	800	4	5:1
	18	630	262	800	3	3:1
	19	210	262	800	1	1:1
	20	210	262	400	3	1:1

(합성예 21~25)

합성예 21 내지 25의 카르보디이미드 화합물들은, 노르보르난 디이소시아네이트(NBDI)를 합성예 1의 HDI 대신에 사용하여 표 5에 보이는 처방에 따라서 합성예 1과 동일한 조건하에 각각 제조되었다.

표 5.

	NBDI (g)	HMDI (g)	M400 (g)	중합도 (n)	NBDI:HMDI (몰비)	
합성예	21	2062	262	2200	3	10:1
	22	1031	262	800	4	5:1
	23	619	262	800	3	3:1
	24	206	262	800	1	1:1
	25	206	262	400	3	1:1

(합성예 26~30)

합성예 26 내지 30의 카르보디이미드 화합물들은, 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)를 합성예 1의 HMDI 대신에 사용하여 표 6에 보이는 처방에 따라서 합성예 1과 동일한 조건하에 각각 제조되었다.

표 6.

	HDI (g)	IPDI (g)	M400 (g)	중합도 (n)	HDI:IPDI (몰비)	
합성예	26	1682	222	2200	3	10:1
	27	841	222	800	4	5:1
	28	505	222	800	3	3:1
	29	168	222	800	1	1:1
	30	168	222	400	3	1:1

(합성예 31~35)

합성예 31 내지 35의 카르보디이미드 화합물들은, IPDI를 합성예 6의 HMDI 대신에 사용하여 표 7에 보이는 처방에 따라서 합성예 1과 동일한 조건하에 각각 제조되었다.

표 7.

	H ₆ XDI (g)	IPDI (g)	M400 (g)	중합도 (n)	H ₆ XDI:IPDI (몰비)	
합성예	31	1942	222	2200	3	10:1
	32	971	222	800	4	5:1
	33	583	222	800	3	3:1
	34	194	222	800	1	1:1
	35	194	222	400	3	1:1

(합성예 36~40)

합성예 36 내지 40의 카르보디이미드 화합물들은, IPDI를 합성예 11의 HMDI 대신에 사용하여 표 8에 보이는 처방에 따라서 합성예 1과 동일한 조건하에 각각 제조되었다.

표 8.

	XDI (g)	IPDI (g)	M400 (g)	중합도 (n)	XDI:IPDI (몰비)	
합성예	36	1882	222	2200	3	10:1
	37	941	222	800	4	5:1
	38	565	222	800	3	3:1
	39	188	222	800	1	1:1
	40	188	222	400	3	1:1

(합성예 41~45)

합성예 41 내지 45의 카르보다이미드 화합물들은, IPDI를 합성예 16의 HMDI 대신에 사용하여 표 9에 보이는 처방에 따라서 합성예 1과 동일한 조건하에 각각 제조되었다.

표 9.

	TMHDI (g)	IPDI (g)	M400 (g)	중합도 (n)	TMHDI : IPDI (몰비)	
합성예	41	2100	222	2200	3	10:1
	42	1050	222	800	4	5:1
	43	630	222	800	3	3:1
	44	210	222	800	1	1:1
	45	210	222	400	3	1:1

(합성예 46~50)

합성예 46 내지 50의 카르보다이미드 화합물들은, IPDI를 합성예 21의 HMDI 대신에 사용하여 표 10에 보이는 처방에 따라서 합성예 1과 동일한 조건하에 각각 제조되었다.

표 10.

	NBDI (g)	IPDI (g)	M400 (g)	중합도 (n)	NBDI : IPDI (몰비)	
합성예	46	2062	222	2200	3	10:1
	47	1031	222	800	4	5:1
	48	619	222	800	3	3:1
	49	206	222	800	1	1:1
	50	206	222	400	3	1:1

(합성예 51~55)

합성예 51 내지 55의 카르보다이미드 화합물들은, TMXDI를 합성예 1의 HMDI 대신에 사용하여 표 11에 보이는 처방에 따라서 합성예 1과 동일한 조건하에 각각 제조되었다.

표 11.

	HDI (g)	TMXDI (g)	M400 (g)	중합도 (n)	HDI : TMXDI (몰비)	
합성예	51	1682	244	2200	3	10:1
	52	841	244	800	4	5:1
	53	505	244	800	3	3:1
	54	168	244	800	1	1:1
	55	168	244	400	3	1:1

(합성예 56~60)

합성예 56 내지 60의 카르보다이미드 화합물들은, TMXDI를 합성예 6의 HMDI 대신에 사용하여 표 12에 보이는 처방에 따라서 합성예 1과 동일한 조건하에 각각 제조되었다.

표 12.

	H ₆ XDI (g)	TMXDI (g)	M400 (g)	중합도 (n)	H ₆ XDI : TMXDI (몰비)	
합성예	56	1942	244	2200	3	10:1
	57	971	244	800	4	5:1
	58	583	244	800	3	3:1
	59	194	244	800	1	1:1
	60	194	244	400	3	1:1

(합성예 61~65)

합성예 61 내지 65의 카르보디이미드 화합물들은, TMXDI를 합성예 11의 HMDI 대신에 사용하여 표 13에 보이는 처방에 따라서 합성예 1과 동일한 조건하에 각각 제조되었다.

표 13.

	XDI (g)	TMXDI (g)	M400 (g)	중합도 (n)	XDI:TMXDI (몰비)	
합성예	61	1882	244	2200	3	10:1
	62	941	244	800	4	5:1
	63	565	244	800	3	3:1
	64	188	244	800	1	1:1
	65	188	244	400	3	1:1

(합성예 66~70)

합성예 66 내지 70의 카르보디이미드 화합물들은, TMXDI를 합성예 16의 HMDI 대신에 사용하여 표 14에 보이는 처방에 따라서 합성예 1과 동일한 조건하에 각각 제조되었다.

표 14.

	TMHDI (g)	TMXDI (g)	M400 (g)	중합도 (n)	TMHDI:TMXDI (몰비)	
합성예	66	2100	244	2200	3	10:1
	67	1050	244	800	4	5:1
	68	630	244	800	3	3:1
	69	210	244	800	1	1:1
	70	210	244	400	3	1:1

(합성예 71~75)

합성예 71 내지 75의 카르보디이미드 화합물들은, TMXDI를 합성예 21의 HMDI 대신에 사용하여 표 15에 보이는 처방에 따라서 합성예 1과 동일한 조건하에 각각 제조되었다.

표 15.

		NBDI (g)	TMXDI (g)	M400 (g)	중합도 (n)	NBDI:TMXDI (몰비)
합성예	71	2062	244	2200	3	10:1
	72	1031	244	800	4	5:1
	73	619	244	800	3	3:1
	74	206	244	800	1	1:1
	75	206	244	400	3	1:1

(합성예 76)

표 16에서 보이는 것과 같이, HMDI 1048g 및 카르보디이미드화 촉매(3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-1-옥사이드) 10.5g(총 이소시아네이트에 대해 1중량%)을 환류용축기 및 교반기가 장착된 5000ml 반응용기내에 충전하고 나서 185℃에서 10시간동안 질소 기류하에 교반시켰다. 반응용기를 120℃로 냉각하고 M400 800g을 첨가하고 나서 동일한 온도에서 교반하며 1시간동안 반응시키고 다시 150℃로 가열하여 교반하에 5시간동안 반응이 진행되도록 하였다. 반응의 완결은 적외선(IR) 흡수 스펙트럼을 측정, 2200 내지 2300cm⁻¹의 파장에서 이소시아네이트기의 흡수가 사라진 것을 확인하여 판단했다.

반응완결후, 반응계를 60℃로 냉각하고, 수지고형성분이 2442g(40중량%)가 되도록 증류수를 첨가하여 합성예 76의 카르보디이미드 화합물을 얻었다.

(합성예 77~81)

합성예 77 내지 81의 카르보디이미드 화합물들은, 표 16에 보이는 처방에 따라서 합성예 76과 동일한 조건하에 각각 제조되었다.

표 16.

	HMDI (g)	TMXDI (g)	IPDI (g)	M400 (g)	중합도 (n)	축매량 (g)	
합성예	76	1048			800	3	10.5
	77	1572			800	5	15.7
	78		976		800	3	19.5
	79		1952		800	7	39.0
	80			888	800	3	8.9
	81				1332	800	5

(합성예 82)

표 17에 보이는 것과 같이, HDI 673g 및 M400 800g을 환류용축기 및 교반기가 장착된 5리터 반응용기에 충전하고 나서, 기계적 교반하에 혼합하였다. 또, 카르보디이미드화 촉매(3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-1-옥사이드) 13.5g(총 이소시아네이트에 대해 2중량%)을 혼합물에 첨가하고 나서 185℃에서 5시간동안 질소 기류하에 더 교반하였다. 반응의 완결은 적외선(IR) 흡수 스펙트럼을 측정, 2200 내지 2300cm⁻¹의 파장에서 이소시아네이트기의 흡수가 사라지는 것을 확인하여 판단하였다. 반응의 완결 후에, 반응계를 60℃로 냉각하고, 수지고형성분이 2011g(40중량%)가 되도록 증류수를 첨가하여 합성예 82의 카르보디이미드 화합물을 얻었다.

(합성예 83~89)

합성예 83 내지 89의 카르보디이미드 화합물들은, 표 17에 보이는 처방에 따라서 합성예82와 동일한 조건하에 각각 제조되었다.

표 17.

	HDI (g)	H ₆ XDI (g)	XDI (g)	NBDI (g)	M400 (g)	중합도 (n)	축매량 (g)		
합성예	82	673				800	3	13.5	
	83	1008				800	5	20.2	
	84			777			800	3	15.5
	85			1165			800	5	23.3
	86				753		800	3	15.1
	87				1129		800	5	22.6
	88					824	800	3	16.5
	89					1236	800	5	24.7

(합성예 90)

표 18에 보이는 것과 같이, TDI 696g 및 M400 800g을 환류용축기 및 교반기가 장착된 5000ml 반응용기에 충전하고, 기계적 교반하에 50℃에서 1시간동안 교반하고 나서 카르보디이미드화 촉매(3-메틸-1-페닐-2-포스포렌-1-옥사이드) 7.0g(이소시아네이트 총량 기준으로 1중량%)를 첨가하고 80℃에서 질소기류하에 5시간 더 교반하였다.

반응의 완결은 적외선(IR) 흡수 스펙트럼을 측정, 2200 내지 2300cm⁻¹의 파장에서 이소시아네이트기의 흡수가 사라지는 것을 확인하여 판단하였다.

반응의 완결후에, 반응계를 60℃로 냉각하고, 수지고형성분이 2057g(40중량%)가 되도록 증류수를 첨가하여 합성예 90의 카르보디이미드 화합물을 제조하였다.

(합성예 91~93)

합성예 91 내지 93의 카르보디이미드 화합물들은, 표 18에 보이는 처방에 따라서 합성예 90과 동일한 조건하에 각각 제조되었다.

표 18.

	TDI (g)	MDI (g)	M400 (g)	중합도 (n)	축매량 (g)	
합성예	90	696		800	3	7.0
	91	1044		800	5	10.4
	92		1000	800	3	10.0
	93		1500	800	5	15.0

실시예 1

폴리비닐알콜(PVA) 수지, KL-318(Kurare Co., Ltd.)를 증류수에 용해하여 10% 수지 수용액을 만들었다. 용액 1000중량부(고형분, 즉 PVA수지 100중량부)에 합성예 1 내지 93에서 얻은 카르보다이미드 화합물을 각각 수지 성분으로서 5중량부 또는 10중량부 첨가하고, 교반하에 잘 혼합하여 수지 혼합물을 얻었다.

콜로이달 실리카(Snowtex YL, Nissan Chemical Industries, Ltd. 제) 100중량부를 수지 혼합물 고형분 30중량부에 첨가하고 나서, 100 μ m의 갭을 갖는 바코터로 PET시트 위에 코팅하고, 40 $^{\circ}$ C에서 24시간동안 경화하여 테스트 기록용 시트 No. 1~93을 얻었다.

실시예 2

필프 슬러리 91중량부, 양이온화된 전분 0.8중량부, 황산알루미늄 0.4중량부, 고령토 9중량부 및 알킬케텐 다이머 0.1중량부로 구성되고, pH 8.2인 슬러리를 장망식(Fourdriner) 초지기에서 초조하고, 건조 및 캘린더링하여 기준 중량 85g/m²인 원지를 얻었다. 이 원지는 25초의 스톡킷트 사이즈(Stockigt sizing)도를 갖는다.

테스트 기록용지 No. 1~93은, PET시트 대신에 원지를 사용했다는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건하에 각각 제조되었다.

비교예 1

실시예 1의 과정을, 어떠한 카르보다이미드 화합물도 첨가하지 않고 반복하여 테스트 기록용지를 얻었다.

비교예 2

실시예 2의 과정을, 어떠한 카르보다이미드 화합물도 첨가하지 않고 반복하여 테스트 기록용지를 얻었다.

실시예 1, 2 및 비교예 1, 2의 시트들은 각각 다음의 방법으로 잉크 젯 기록 테스트를 하였다. 그 결과는 표 19 내지 25에 보인다.

잉크 젯 기록 테스트

잉크 소적 직경이 90 μ m이고 픽셀 크기가 300 \times 300인 기록 조건하에서 다음의 a 내지 d의 네 개의 잉크를, 테스트 시트 또는 종이 위에 잉크 젯 기록하기 위해 사용하였다. 그렇게 기록된 시트는 다음의 방법에 따라서 측정된 내수성, 번짐도, 및 잉크 흡수성 면에서 평가하였다.

a. 황색 잉크(조성)

C.I. 애시드 옐로우(Acid Yellow) 23 2중량부

디에틸렌 글리콜 30중량부

물 70중량부

b. 마젠타 잉크(조성)

C.I. 애시드 레드(Acid Red) 92 2중량부

디에틸렌 글리콜 30중량부

물 70중량부

c. 시안(Cyan) 잉크(조성)

C.I. 다이렉트 블루 86 2중량부

디에틸렌 글리콜 30중량부

물 70중량부

d. 검은색 잉크(조성)

C.I. 다이렉트 블랙 19 2중량부

디에틸렌 글리콜 30중량부

물 70중량부

내수성

물을 각 기록된 시트 위에 떨어뜨리고 손가락으로 문지른 후, 시트 위의 인쇄상태를 관찰하여, 다음의 다섯 등급에 따라 평가하였다.

- 5: 변화 없음
- 4: 약간 번짐
- 3: 번짐
- 2: 필름이 일부 용해됨
- 1: 필름이 완전 용해됨

번짐도

각 시트 위에 인쇄된 도트들의 직경을 입체 현미경으로 측정하고, 잉크 소적 직경(90 μ m)에 대한 비율로 표시하였다. 낮은 비율은 번짐도가 덜하다는 것을 보여준다.

잉크 흡수성

인쇄용 시트는 서로 겹쳐지는 상이한 잉크들로 인쇄하였고, 잉크의 유출도 및 인쇄된 화상의 선명도는 다음의 기준에 따라서 평가되었다.

- 3: 선명한 화상으로 잉크 유출 없음
- 2: 화상이 약간 흐림
- 1: 화상이 선명치 않음

표 19.
(실시예 1) 내수성

No.	5부	10부	No.	5부	10부	No.	5부	10부
1	5	5	32	5	5	63	5	5
2	5	5	33	5	5	64	4	5
3	5	5	34	5	5	65	4	5
4	5	5	35	5	5	66	4	5
5	5	5	36	5	5	67	4	5
6	5	5	37	5	5	68	4	5
7	5	5	38	5	5	69	4	5
8	5	5	39	5	5	70	4	5
9	5	5	40	5	5	71	4	5
10	5	5	41	5	5	72	4	5
11	5	5	42	5	5	73	4	5
12	5	5	43	5	5	74	4	5
13	5	5	44	5	5	75	4	5
14	5	5	45	5	5	76	4	4
15	5	5	46	5	5	77	4	4
16	5	5	47	5	5	78	4	4

17	5	5	48	5	5	79	4	4
18	5	5	49	5	5	80	4	4
19	5	5	50	5	5	81	4	4
20	5	5	51	4	5	82	4	5
21	5	5	52	4	5	83	4	5
22	5	5	53	4	5	84	4	5
23	5	5	54	4	5	85	4	5
24	5	5	55	4	5	86	4	5
25	5	5	56	4	5	87	4	5
26	5	5	57	4	5	88	4	5
27	5	5	58	4	5	89	4	5
28	5	5	59	4	5	90	4	5
29	5	5	60	4	5	91	4	5
30	5	5	61	4	5	92	4	5
31	5	5	62	4	5	93	4	5

표 20.
(실시예 1) 번집도

No.	5부	10부	No.	5부	10부	No.	5부	10부
1	2	2	32	2	2	63	2	2
2	2	2	33	2	2	64	2	2
3	2	2	34	2	2	65	2	2
4	2	2	35	2	2	66	2	2
5	2	2	36	2	2	67	2	2
6	2	2	37	2	2	68	2	2
7	2	2	38	2	2	69	2	2
8	2	2	39	2	2	70	2	2
9	2	2	40	2	2	71	2	2
10	2	2	41	2	2	72	2	2
11	2	2	42	2	2	73	2	2
12	2	2	43	2	2	74	2	2
13	2	2	44	2	2	75	2	2
14	2	2	45	2	2	76	2	2
15	2	2	46	2	2	77	2	2
16	2	2	47	2	2	78	2	2
17	2	2	48	2	2	79	2	2
18	2	2	49	2	2	80	2	2
19	2	2	50	2	2	81	2	2
20	2	2	51	2	2	82	2	2
21	2	2	52	2	2	83	2	2
22	2	2	53	2	2	84	2	2
23	2	2	54	2	2	85	2	2
24	2	2	55	2	2	86	2	2
25	2	2	56	2	2	87	2	2
26	2	2	57	2	2	88	2	2
27	2	2	58	2	2	89	2	2
28	2	2	59	2	2	90	2	2
29	2	2	60	2	2	91	2	2
30	2	2	61	2	2	92	2	2
31	2	2	62	2	2	93	2	2

표 21.
(실시예 1) 잉크 흡수도

No.	5부	10부	No.	5부	10부	No.	5부	10부
1	3	3	32	3	3	63	3	3
2	3	3	33	3	3	64	3	3
3	3	3	34	3	3	65	3	3
3	3	3	35	3	3	66	3	3
5	3	3	36	3	3	67	3	3
6	3	3	37	3	3	68	3	3

7	3	3	38	3	3	69	3	3
8	3	3	39	3	3	70	3	3
9	3	3	40	3	3	71	3	3
10	3	3	41	3	3	72	3	3
11	3	3	42	3	3	73	3	3
12	3	3	43	3	3	74	3	3
13	3	3	44	3	3	75	3	3
14	3	3	45	3	3	76	3	3
15	3	3	46	3	3	77	3	3
16	3	3	47	3	3	78	3	3
17	3	3	48	3	3	79	3	3
18	3	3	49	3	3	80	3	3
19	3	3	50	3	3	81	3	3
20	3	3	51	3	3	82	3	3
21	3	3	52	3	3	83	3	3
22	3	3	53	3	3	84	3	3
23	3	3	54	3	3	85	3	3
24	3	3	55	3	3	86	3	3
25	3	3	56	3	3	87	3	3
26	3	3	57	3	3	88	3	3
27	3	3	58	3	3	89	3	3
28	3	3	59	3	3	90	3	3
29	3	3	60	3	3	91	3	3
30	3	3	61	3	3	92	3	3
31	3	3	62	3	3	93	3	3

표 22.
(실시예 2) 내수성

No.	5부	10부	No.	5부	10부	No.	5부	10부
1	5	5	32	5	5	63	4	5
2	5	5	33	5	5	64	4	5
3	5	5	34	5	5	65	4	5
4	5	5	35	5	5	66	4	5
5	5	5	36	5	5	67	4	5
6	5	5	37	5	5	68	4	5
7	5	5	38	5	5	69	4	5
8	5	5	39	5	5	70	4	5
9	5	5	40	5	5	71	4	5
10	5	5	41	5	5	72	4	5
11	5	5	42	5	5	73	4	5
12	5	5	43	5	5	74	4	5
13	5	5	44	5	5	75	4	5
14	5	5	45	5	5	76	4	4
15	5	5	46	5	5	77	4	4
16	5	5	47	5	5	78	4	4
17	5	5	48	5	5	79	4	4
18	5	5	49	5	5	80	4	4
19	5	5	50	5	5	81	4	4
20	5	5	51	4	5	82	4	5
21	5	5	52	4	5	83	4	5
22	5	5	53	4	5	84	4	5
23	5	5	54	4	5	85	4	5
24	5	5	55	4	5	86	4	5
25	5	5	56	4	5	87	4	5
26	5	5	57	4	5	88	4	5
27	5	5	58	4	5	89	4	5
28	5	5	59	4	5	90	4	5
29	5	5	60	4	5	91	4	5
30	5	5	61	4	5	92	4	5
31	5	5	62	4	5	93	4	5

표 23.
(실시예 2) 번짐도

No.	5부	10부	No.	5부	10부	No.	5부	10부
1	2	2	32	2	2	63	2	2
2	2	2	33	2	2	64	2	2
3	2	2	34	2	2	65	2	2
4	2	2	35	2	2	66	2	2
5	2	2	36	2	2	67	2	2
6	2	2	37	2	2	68	2	2
7	2	2	38	2	2	69	2	2
8	2	2	39	2	2	70	2	2
9	2	2	40	2	2	71	2	2
10	2	2	41	2	2	72	2	2
11	2	2	42	2	2	73	2	2
12	2	2	43	2	2	74	2	2
13	2	2	44	2	2	75	2	2
14	2	2	45	2	2	76	2	2
15	2	2	46	2	2	77	2	2
16	2	2	47	2	2	78	2	2
17	2	2	48	2	2	79	2	2
18	2	2	49	2	2	80	2	2
19	2	2	50	2	2	81	2	2
20	2	2	51	2	2	82	2	2
21	2	2	52	2	2	83	2	2
22	2	2	53	2	2	84	2	2
23	2	2	54	2	2	85	2	2
24	2	2	55	2	2	86	2	2
25	2	2	56	2	2	87	2	2
26	2	2	57	2	2	88	2	2
27	2	2	58	2	2	89	2	2
28	2	2	59	2	2	90	2	2
29	2	2	60	2	2	91	2	2
30	2	2	61	2	2	92	2	2
31	2	2	62	2	2	93	2	2

표 24.
(실시예 2) 잉크 흡수도

No.	5부	10부	No.	5부	10부	No.	5부	10부
1	3	3	32	3	3	63	3	3
2	3	3	33	3	3	64	3	3
3	3	3	34	3	3	65	3	3
4	3	3	35	3	3	66	3	3
5	3	3	36	3	3	67	3	3
6	3	3	37	3	3	68	3	3
7	3	3	38	3	3	69	3	3
8	3	3	39	3	3	70	3	3
9	3	3	40	3	3	71	3	3
10	3	3	41	3	3	72	3	3
11	3	3	42	3	3	73	3	3
12	3	3	43	3	3	74	3	3
13	3	3	44	3	3	75	3	3
14	3	3	45	3	3	76	3	3
15	3	3	46	3	3	77	3	3
16	3	3	47	3	3	78	3	3
17	3	3	48	3	3	79	3	3
18	3	3	49	3	3	80	3	3
19	3	3	50	3	3	81	3	3
20	3	3	51	3	3	82	3	3
21	3	3	52	3	3	83	3	3
22	3	3	53	3	3	84	3	3
23	3	3	54	3	3	85	3	3

24	3	3	55	3	3	86	3	3
25	3	3	56	3	3	87	3	3
26	3	3	57	3	3	88	3	3
27	3	3	58	3	3	89	3	3
28	3	3	59	3	3	90	3	3
29	3	3	60	3	3	91	3	3
30	3	3	61	3	3	92	3	3
31	3	3	62	3	3	93	3	3

표 25.

	내수성	번짐도	잉크 흡수성	
비교예	1	1	2	1
	2	1	2	1

표 19 내지 25의 결과로부터, 본 발명의 인쇄 및 기록용 시트는 우수한 내수성, 감소된 번짐도 및 우수한 잉크 흡수성을 가지므로 선명한 화상을 얻을 수 있다는 것을 확인하였다.

발명의 효과

본 발명의 인쇄 및 기록용 시트는 우수한 내수성, 감소된 번짐도 및 우수한 잉크 흡수성을 가지므로 선명한 화상을 얻을 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

고분자 수지와, 적어도 하나의 디이소시아네이트 또는 적어도 하나의 디이소시아네이트와 적어도 하나의 트라이소시아네이트의 혼합물을 탈이산화탄소 축합하여 얻은 축합반응물인 수용성 또는 수분산성 카르보디이미드 화합물을 포함하는 가교제로 구성된 조성물의 가교생성물인 잉크수용층 및 기재로 구성되고, 친수성기로 상기 반응 생성물의 말단 이소시아네이트기를 블록킹한 것을 특징으로 하는 인쇄 및 기록용 시트.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 디이소시아네이트 및 상기 적어도 하나의 트라이소시아네이트가 4,4'-디시클로헥실메탄 디이소시아네이트(HMDI), 테트라메틸크실릴렌 디이소시아네이트(TMXDI), 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 2,4,6-트리이소프로필페닐 디이소시아네이트(TIDI), 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI), 톨릴렌 디이소시아네이트(TDI), 수첨 톨릴렌 디이소시아네이트(HTDI) 및 분자내에 메틸렌기의 탄소에 결합된 이소시아네이트기를 적어도 두 개를 갖는 이소시아네이트로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 인쇄 및 기록용 시트.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 분자내에 메틸렌기의 탄소에 결합된 이소시아네이트기를 적어도 두 개를 갖는 상기 이소시아네이트는 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI), 수첨 크실릴렌 디이소시아네이트(H₆XDI), 크실릴렌 디이소시아네이트(XDI), 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트(TMHD), 1,12-디이소시아네이트도데칸(DDI), 노르보르난 디이소시아네이트(NBDI) 및 2,4-비스-(8-이소시아네이트옥틸)-1,3-디옥틸시클로부탄(OCDI)으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 일원인 것을 특징으로 하는 인쇄 및 기록용 시트.

청구항 4.

제 1 항에서, 상기 고분자 수지가 폴리비닐 알콜 수지인 것을 특징으로 하는 인쇄 및 기록용 시트.

청구항 5.

제 1 항에서, 상기 조성물이 충전제를 함유하는 것을 특징으로 하는 인쇄 및 기록용 시트.