

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5924933号
(P5924933)

(45) 発行日 平成28年5月25日 (2016. 5. 25)

(24) 登録日 平成28年4月28日 (2016. 4. 28)

(51) Int. Cl.

F I

B 4 1 M 5/00 (2006. 01)

B 4 1 M 5/00 A

B 4 1 M 5/50 (2006. 01)

B 4 1 M 5/00 B

B 4 1 M 5/52 (2006. 01)

B 3 2 B 7/14

B 3 2 B 7/14 (2006. 01)

B 4 1 J 2/01

B 4 1 J 2/01 (2006. 01)

B 4 1 J 2/01 5 O 1

請求項の数 6 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2011-287120 (P2011-287120)
 (22) 出願日 平成23年12月28日 (2011. 12. 28)
 (65) 公開番号 特開2013-136156 (P2013-136156A)
 (43) 公開日 平成25年7月11日 (2013. 7. 11)
 審査請求日 平成26年12月10日 (2014. 12. 10)

(73) 特許権者 000208743
 キヤノンファインテック株式会社
 埼玉県三郷市中央1丁目14番地1
 (74) 代理人 100098707
 弁理士 近藤 利英子
 (74) 代理人 100135987
 弁理士 菅野 重慶
 (74) 代理人 100161377
 弁理士 岡田 薫
 (74) 代理人 100169812
 弁理士 阿部 寛志
 (72) 発明者 北城 大造
 埼玉県三郷市谷口717 キヤノンファインテック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録画像用の保護シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

被記録媒体に形成された記録画像を保護するためのインクジェット記録画像用の保護シートであって、基材フィルム上にインク受容層と接着層とが積層されてなり、前記インク受容層は親水性樹脂を主体とする樹脂組成物よりなり、前記接着層は、熱可塑性樹脂もしくは粘着性樹脂を主体とする樹脂組成物よりなり、かつ、前記インク受容層が部分的に露出した状態で設けられていることを特徴とするインクジェット記録画像用の保護シート。

【請求項 2】

前記インク受容層の表面の一部に、不連続の格子状もしくはドット形状を有する有効厚みが 0 . 2 ~ 5 μm の接着層が積層されて、インク受容層が部分的に露出した状態で接着層が形成されている請求項 1 に記載のインクジェット記録画像用の保護シート。

【請求項 3】

前記接着層の前記インク受容層に対する面積比率が、30% ~ 80% である請求項 1 又は 2 に記載のインクジェット記録画像用の保護シート。

【請求項 4】

前記親水性樹脂が、ビニルアルコールのアセタール化合物を含む単量体を重合してなる樹脂、セルロース系樹脂、ポリビニルピロリドン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂およびポリアミド系樹脂よりなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録画像用の保護シート。

【請求項 5】

前記被記録媒体が、多孔性合成樹脂フィルムを用いたキャストコート紙である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録画像用の保護シート。

【請求項 6】

前記基材フィルムのインク受容層と接着層とが積層されている面の反対側に、親水性樹脂を主体とする樹脂組成物よりなるインク受容層が形成されている請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録画像用の保護シート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、被記録媒体に所望のインクジェット記録画像を形成した後、該画像の記録面に設けることで、該記録画像をラミネートによる画像劣化を生じることなく良好な状態で保護することができるインクジェット記録画像用の保護シート（保護フィルム）に関する。

10

【背景技術】

【0002】

従来より、被記録媒体に形成された記録画像に対して、その画像の保護のために、透明なシートをラミネートすることが行われている。この透明シートに求められている機能としては、画像劣化の要因となる酸化性ガスを遮断する機能や、該シートに紫外線吸収能を持たせて、紫外線による画像の変退色を防止する機能が挙げられる。画像の保護のために透明なシートをラミネートする目的は、その他にも、画像を形成しているインクが、画像に接触した消しゴム等の各種可塑剤を含む物品に移行することを防止する画像に対する耐可塑剤性の付与や、耐磨耗性や耐皮脂性の付与など、多岐にわたる。

20

【0003】

このような記録画像用の保護シートを記録画像にラミネートする方法については、熱ローラを用いて被保護画像面に熱圧着する方法や、常温で粘着性樹脂を用いて被保護画像面に粘着する方法などが知られている。また、基材シート上に、画像保護層を積層した転写型画像保護シートを用意し、この転写型画像保護シートの画像保護層を被保護画像に熱転写することによって、画像保護層を記録画像面にラミネートする方法も知られている。さらに、記録画像用の保護シートの接着面側にインク受容層を形成し、水性インクを使用したインクジェット記録方式に対応することについての提案がある（特許文献 1 参照）。また、保護シートの構成を、表面層と接着層とを有する保護層を、耐熱性基材上に積層することによって、インクジェット記録方式で印字された被記録部に、保護シートをラミネートする場合において屈曲を行っても、該被記録部の微細なひび割れに沿って保護層にひび割れが発生することが防止されることが開示されている（特許文献 2）。

30

【0004】

上記したような記録画像用の保護シートを用いた場合には、熱転写時に過熱された部分のみを被保護画像上にラミネートするので、ラミネート後に記録媒体がカールすることを防止できる。また、インク受容層と画像保護とを順次形成した一体型インクリボンを用いた場合には、熱転写用記録装置内部で、画像の形成に引き続いて画像上に画像保護層をラミネートすることも可能になる。また、保護シートの接着面にインク受容層を備える保護シートを用いれば、液体インクを使用するインクジェット記録装置でラミネートすることも可能となる。

40

【0005】

また、インクジェット記録方式に対応したインク受容層を記録面に備える被記録媒体に形成したインクジェット記録画像の保護については、特許文献 3 によると、保護紙表面を平滑にし、保護紙表面が記録媒体よりも柔らかく、保護紙の密度が低くかつ剛性が低いシートにすることで、顔料インクで記録した画像を擦れや傷付きから保護し、画像の劣化を良好に防止するとされている。

【0006】

さらに、特許文献 4 では、基材と基材上に熱可塑性樹脂及び滑剤成分を含有した転写層

50

を備える画像用の保護シートを用いることで、あるいは、樹脂エマルジョンと滑剤成分を含有する画像保護液をインクジェット記録画像部に施して、顔料インクにより形成された画像の保護層を設けることで、インクジェット記録物の表面にキズの付きにくい保護層を備えるインクジェット記録物を形成できるとしている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平10-324054号公報

【特許文献2】特開2005-161810号公報

【特許文献3】特開2002-52815号公報

【特許文献4】特開2004-1446号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ここで、従来、熱可塑性樹脂を使用する昇華型熱転写方式で画像を形成する際に用いられる被記録媒体では、水性インクが被記録媒体中に吸収されにくいため、画像用の保護シートを貼り合わせることによって、水性スタンプや水性インクに対する筆記性を付与する方法が取られていた。しかし、水性インクを、電界、熱、圧力等を駆動源とする記録ノズルから被記録媒体に吐出させて画像形成を行うインクジェット記録方式では、通常、水性スタンプよりも画像形成に必要な液量が多いため、上記した画像保護シートでは、水性インクを吸収しきれず、画像の形成や保護シートの被記録媒体への接着性を確保することが困難であるという問題があった。なお、近年、インクジェット記録方式は、オフィスや家庭内における利用の拡大は著しく、昇華型熱転写方式に使用される被記録媒体や保護シートの兼用化も望まれる。

【0009】

本発明は、上述のような従来技術の問題を解決しようとするものであり、その目的は、被保護画像の上に貼り合わせることによって被保護画像を保護する効果を有し、さらに、必要に応じて、その状態で保護シートの上にインクジェット記録方式の水性インクによる画像形成を可能とでき、保護する記録画像を形成している水性インクが被記録媒体表面に未吸収の状態であったとしても、貼り合せ時に水性インクを遮断することによる浮きが生じることがなく、画像劣化の発生を防止できる粘着剤層を有するインクジェット記録画像用の保護シートを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記の目的は、下記の本発明によって達成される。すなわち、本発明は、被記録媒体に形成されたインクジェット記録画像を保護するためのインクジェット記録画像用の保護シートであって、基材フィルム上にインク受容層と接着層とが積層されてなり、前記インク受容層は親水性樹脂を主体とする樹脂組成物よりなり、前記接着層は、熱可塑性樹脂もしくは粘着性樹脂を主体とする樹脂組成物よりなり、かつ、前記インク受容層が部分的に露出した状態で同一面を形成するようにして接着層が設けられていることを特徴とするインクジェット記録画像用の保護シートを提供する。

【0011】

本発明のインクジェット記録画像用の保護シートの好ましい形態としては、下記のものが挙げられる。前記インク受容層の表面の一部に、不連続の格子状もしくはドット形状を有する有効厚みが0.2～5μmの接着層が積層されて、インク受容層が部分的に露出した状態で接着層が形成されているインクジェット記録画像用の保護シート。前記接着層の前記インク受容層に対する面積比率が、30%～80%であるインクジェット記録画像用の保護シート。前記親水性樹脂が、ビニルアルコールのアセタール化合物を含む単量体を重合してなる樹脂、セルロース系樹脂、ポリビニルピロリドン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂およびポリアミド系樹脂よりなる群より選ばれる少なくとも1種であるインク

10

20

30

40

50

ジェット記録画像用の保護シート。前記インク受容層は、記録インクと接触して吸収する際に起きるインク滲み率の程度が、インクジェット記録画像が形成された被記録媒体を構成しているインク受容層と同じかもしくは同程度であるインクジェット記録画像用の保護シート。前記被記録媒体に形成されたインクジェット記録画像が、多孔性合成樹脂フィルムを用いたキャストコート紙であるインクジェット記録画像用の保護シート。前記基材フィルムのインク受容層と接着層とが積層されている面の反対側に、親水性樹脂を主体とする樹脂組成物よりなるインク受容層が形成されているインクジェット記録画像用の保護シート。

【0012】

上記におけるインク滲み率とは、「記録ノズルより放出される1発当たりインク滴が被記録媒体のインク受容層表面に着弾した際に形成されるドットの直径/記録ノズルより放出される1発当たりインク滴の直径」を意味する。

【発明の効果】

【0013】

本発明のインクジェット記録画像用の保護シートは、保護シートの一方の面に、「接着層」と「インク受容層」とが機能が分離され、かつ、両方の機能を兼ね備えた一体的な面が形成された状態の構造を有するため、本発明によれば、インクジェット記録画像が形成された被記録媒体のインク受容層表面上に未吸収の記録インクが存在したとしても、保護シートの接着面に露出した状態で設けられているインク受容層が該インクを速やかに吸収し、保護シートを貼り合せる際に、その接着性が損なわれることなく、所望の特性を示す表面保護層の形成が可能になる。

インクジェット記録方式は非接触印刷の特性を活用した記録速度の高速化については目覚ましいものがあり、表示ラベル、IDカードといった用途があるが、本発明によれば、記録インクが、画像形成直後に被記録媒体表面上に残っている状態、所謂未定着の状態にもかかわらず、保護シートを貼り付けることが可能になるため、記録物の生成に要する時間を短縮することが可能になる。このため、インクジェット記録画像であるにも関わらず、高い堅牢性（耐擦過、耐光、耐酸化性ガス）を要求される屋外や熱機関を使用する自動車、航空機などの用途にも利用可能な記録物が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】インクジェット記録された画像が形成された被記録媒体に、本発明の保護シートを貼り付けていた状態を示す模式図である。

【図2】被記録媒体に本発明の保護シートを貼り合わせた状態を側面から見た模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下に、本発明の保護シート及び保護シートについて、その好ましい実施形態に基いて詳細に説明する。まず、本発明の保護シートについて説明する。図1は、本発明の保護シート及び保護シートの使用形態の概略を示す斜視図である。図2は、本発明の保護シートを、被記録媒体の画像形成面に貼り付けた状態を説明するための模式図である。

【0016】

本発明の保護シートは、図1に示したように、インクジェット記録方式で被記録媒体に画像を形成した後、記録物の画像形成面を保護する目的のものである。そして、本発明の保護シートは、図2に示したように、基材フィルム上10に、インク受容層2と接着層3とが積層されてなり、かつ、インク受容層が部分的に露出した状態で、インク受容層2とほぼ同一面を形成するようにして接着層3が設けられていることを特徴とする。図1では、インク受容層の表面の一部に、ドット形状（網点状）を有する接着層が積層されてインク受容層が部分的に露出する状態となっている。このように、インク受容層2が部分的に露出するようにして接着層3が積層されているため、記録画像を形成している記録インクが、被記録媒体の基材1が備えるインク受容層4上に未吸収の状態が存在していたとして

も、該未吸収の記録インクを、保護シートのインク受容層 2 で速やかに吸収でき、しかも、良好な状態に貼り合わせることができるので、インクが未定着の状態で保護シートを貼り合わせた場合の画像劣化の発生を有効に防止できる。

【0017】

本発明の保護シートは、シートの強度を維持する点と、保護シートを被記録媒体に貼り合わせた際におけるシート自身の重量による記録物への影響を防止する点から、基材フィルム 10 の坪量を $10 \sim 100 \text{ g/m}^2$ 程度とすることが好ましい。

【0018】

以下、本発明の保護シートの形成材料および保護の対象となる被記録媒体について説明する。本発明の保護シートは、インクジェット用被記録媒体の基材 1 上に、インク受容層 4 が形成された被記録媒体に画像を形成した後、画像形成面を保護するために、インク受容層 4 に貼り合わされて使用されるが、その構成は、基材フィルム 10 上に、インク受容層 2 と接着層 3 とが積層されてなる。

【0019】

本発明の保護シートを貼り合わせる被記録媒体の構成としては、従来のインクジェット記録用に用いられているものであれば使用できるが、被記録媒体の基材として、多孔性合成樹脂フィルム（以下、多孔性フィルムとも呼ぶ）を用いた、普通紙等よりもインク吸収性が劣るキャストコート紙を用いた場合にも優れた効果が発揮される。以下、本発明の保護シートを貼り合わせて、記録画像の保護を良好な状態で行うことができるキャストコート紙の構成について説明する。多孔性フィルムとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリスチレン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブチレン共重合体等のポリオレフィン樹脂系ポリマー、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂系ポリマー、ポリウレタン、フェノール系ポリエーテル、酢酸セルロース、アクリロニトリル系重合体、アミド系樹脂、ポリエステル樹脂等の、単体あるいは混合物のフィルムを一軸または二軸方向に延伸して製造されるものが使用できる。

【0020】

また、上記したような材料からなるフィルム中に、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、酸化チタン、シリカ、珪藻土、酸化亜鉛等の無機充填剤や 6 - ナイロン、6,6 ナイロン等のポリアミド、ポリ四フッ化エチレン、四フッ化エチレン - 六フッ化プロピレン共重合体等のフッ素系樹脂、ポリイミド、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、あるいはスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等とジビニルベンゼン等の架橋剤との共重合体等の合成樹脂粒子を単独あるいは複数で配合したものも有用である。中でも充填剤として、シリカを使用したものは、インクジェット印字濃度を高める効果があり、より好ましく使用される。また、コロナ放電加工を行った後、その上に、インク受容層を形成するのが好ましい。

【0021】

一般に延伸の程度、充填剤の粒子径によって、多孔性フィルムの孔径が調節されるが、該孔径としては特に限定しない。例えば、平均細孔径として $0.2 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ のものが例示できる。これらの微細孔は、多孔性フィルムの表面から裏面へ貫通している部分があり、通気性を有する必要がある。すなわち、後述するキャスト加工時に水分が蒸気となって表面から裏面へ透過し、蒸発乾燥がなされるためである。本発明で支持体として使用する多孔性フィルムは、上述した通気性がよいことが特徴であり、JIS P - 8117 による透気度が 200 秒以下であることが必要である。透気度が 200 秒を越える場合は、キャスト加工時に乾燥による水分の蒸発が細孔を通じて十分になされないため、キャストドラムから剥離しにくいだけでなく、インクジェットのインクの浸透が遅くなるため、インクの乾燥が遅れるといった問題が生じる。透気度は好ましくは 120 秒以下であり、特に下限はないが、市販品で入手可能なものは現時点では 30 秒程度までである。一般に透気度は、無機充填剤の添加量を増加させる等の製法により低く調整することができる。

【0022】

次に、本発明において使用するキャストコート紙の基材 1 の重要な性質である熱収縮率について述べる。熱収縮率は、基材サンプル（約 50 cm × 50 cm）を 80 の空気中に 10 分放置した後、フィルムの長さの変化を、フィルム製造機の流れ方向に対して平行な方向（タテ方向）と、垂直な方向（ヨコ方向）の 2 点について測定し、収縮した度合いを % で表す。一般にタテ方向のほうがヨコ方向よりも、熱収縮率が高いが、本発明において熱収縮率とは、タテ方向、ヨコ方向の収縮率のうち大きい方を言う。例えば熱収縮率が 10 % 以下とは、タテ方向の熱収縮率とヨコ方向の熱収縮率を測定し、大きい方（通常はタテ方向）の熱収縮率が 10 % 以下であるものを選択する。熱収縮率は、10 % 以下が必要であり、好ましくは 0 ~ 5 % である。熱収縮率が 10 % を越えるとキャスト後のカールが著しく、インクジェットプリンターで印字するときに、搬送トラブルの原因となる。また熱収縮率は樹脂の種類、延伸の程度によって調整することができる。

10

【0023】

次に、上記のキャストコート紙の基材 1 上の下塗り層の構成について述べる。まず、顔料としては、カオリン、クレー、焼成カオリン、無定形シリカ、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、プラスチックピグメント等を適宜使用することができるが、インクジェット印字適性が良好な無定形シリカ、酸化アルミニウム、焼成カオリン等が特に好ましく使用される。

【0024】

前記顔料と併用される接着剤としては、カゼイン、大豆蛋白、合成蛋白等の蛋白質類、澱粉や酸化澱粉等の各種澱粉類、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースやメチルセルロース等のセルロース誘導体、スチレン - ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート - ブタジエン共重合体の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル系重合体ラテックス、エチレン - 酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス等、一般に塗被紙用として用いられている従来公知の接着剤が単独、あるいは 2 種以上が併用して用いられる。なお、接着剤の配合量は顔料に対し、5 ~ 50 重量 %、より好ましくは 10 ~ 30 重量 % の範囲で調節される。

20

【0025】

本発明では、カチオン性樹脂を、上記下塗り層中に添加してなるものも使用でき、これにより、耐水性や印字発色濃度を向上させることができる。この際に使用されるカチオン性樹脂としては、例えば、ポリエチレンポリアミンやポリプロピレンポリアミンなどのポリアルキレンポリアミン類、またはその誘導体、第 3 級アミノ基や第 4 級アンモニウム基を有するアクリル樹脂、ジアクリルアミン等が適宜併用される。なお、カチオン性樹脂の添加量も特に限定しないが、顔料に対し、1 ~ 30 重量 % 程度、好ましくは 5 ~ 20 重量 % の範囲で調節される。その他、一般塗被紙の製造において使用される分散剤、増粘剤、消泡剤、着色剤、帯電防止剤、防腐剤等の各種助剤を適宜添加することもできる。

30

【0026】

上記材料をもって構成される下塗り層用組成物は、一般に固形分濃度を 1 ~ 65 重量 % 程度に調整され、前述した多孔性フィルムよりなる支持体上に乾燥重量で 2 ~ 30 g / m²、好ましくは 5 ~ 10 g / m² 程度になるようにブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラシコーター、チャンプレックスコーター、バーコーター、グラビアコーター等の各種の塗工装置により塗布、乾燥され、下塗りシートを得る。さらに、必要に応じて下塗り層の乾燥後にスーパーキャレンダー、ブラシ掛け等の平滑化処理を施すこともできる。

40

【0027】

キャストコート紙の基材 1 上に設ける表面層としてのインク受容層は、通常、基材 1 の片面に形成するが、所望により両面に形成してもよい。基材 1 の両面にインク受容層を設けると、カール防止効果得られる。基材 1 の片面のみにインク受容層を形成する場合には、その反対面に他の材質からなるカール防止層を設けてもよい。

【0028】

50

インク受容層は、例えば、エチレン性不飽和結合を有するモノマーを重合させてなる、40 以上のガラス転移点を有する重合体を含有する樹脂組成物によって形成できる。エチレン性不飽和結合を有するモノマー（以下エチレン性モノマーという）を重合してなる重合体としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート等のアルキル基炭素数が1～18個のアクリル酸エステル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等のアルキル基炭素数が1～18個のメタクリル酸エステル、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、エチレン、ブタジエン等のエチレン性モノマーを重合して得られる重合体が例示できる。

【0029】

なお、この場合の重合体は、必要に応じて2種類以上のエチレン性モノマーを併用した共重合体であってもよいし、さらに、これら重合体あるいは共重合体の置換誘導体でもよい。置換誘導体としては、例えば、カルボキシル基化したもの、またはそれをアルカリ反応性にしたもの等が例示される。また、上記のエチレン性不飽和結合を有するモノマーをコロイダルシリカの存在下で重合させ、Si-O-R（R：重合体成分）結合によって複合体になった形で使用することも可能である。上記のエチレン性モノマーを重合してなる重合体は、そのガラス転移点が40 以上のものであることが好ましい。

【0030】

すなわち、従来のキャストコート紙の製造においては、優れた表面光沢を得るために、キャスト仕上げを行う際にコート用組成物中の樹脂分を十分に成膜させ、高い光沢を得ていた。しかし、このような従来の方法では、キャストコート層表面の多孔性が減少し、結果として、インクジェット記録時のインクの吸収性が低下し、望ましいインクジェット記録適性を備えたキャストコート紙を得ることができない。このインクの吸収性を低下させないためには、ガラス転移点の高い重合体を使用し、かつ、重合体が完全に成膜を起こさない状態でキャスト仕上げを行うことが好ましい。このようにすることで、コート層表面の多孔性が効果的に維持されるので、粘着糊の吸収性がよく、かつ、優れた光沢面を有するキャストコート面を得ることができる。

【0031】

一方、重合体のガラス転移点が40 未満であると、キャストドラム表面の熱によって、樹脂分の成膜化が必要以上に進み易くなり、結果として、キャストコート層表面の多孔性が減少し、表面の光沢値は高く仕上がるものの、粘着糊吸収性が低下してしまうので、好ましくない。

【0032】

なお、キャスト用コート組成物中には白色度、粘度、流動性等を調節するために、一般の印刷用塗被紙やインクジェット記録用紙に使用されている顔料（前記した下塗り層の顔料を含む）、分散剤、増粘剤、消泡剤、着色剤、帯電防止剤、防腐剤等の各種助剤を適宜添加することができる。

【0033】

かくして得られたキャストコート用塗工液を、前述した下塗りコート層を設けたシート上に、ブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラシコーター、チャンプレックスコーター、バーコーター、グラビアコーター等の各種公知の塗工装置によりコートし、前述したようにコート層が湿潤状態にある間に、加熱された鏡面ドラムに圧接、乾燥してキャスト仕上げを行い、インクジェット用記録媒体を得る。この場合のキャストコート液のコート量は、乾燥固形分で0.2～3.0 g/m²、好ましくは、1～1.0 g/m²である。

【0034】

次に、基材フィルム上にインク受容層と接着層とが積層されてなる本発明の保護シート

10

20

30

40

50

の形成材料について説明する。基材フィルムには、ポリエステルフィルム（例えばPETフィルム）、ポリオレフィンフィルム（例えばPEフィルム、PPフィルム）や合成紙等のフィルム基材を使用することができる。これらは2層以上積層していてもよいし、紙や金属蒸着層を積層していてもよい。例えば、本発明の保護シートを用いた記録物をPETボトルに用いた場合を想定した場合、後述する接着層の形成用材料として、洗浄液の浸透性が優れ、かつ、洗浄液に対して溶解または膨潤する性能を有するものを用いれば、水の浸透性のない基材フィルムを用いることができる。特に、熱収縮性のない基材フィルムを用いることは、耐熱性に優れ、ボトルを殺菌する工程や内容物を充填する工程や流通過程の保管時の熱、洗浄工程の洗浄液の熱でラベルが意図しない収縮による変形がないので好ましい。なお、ここでいう熱収縮性のないフィルムとは、80における伸縮率が10%以下のものである。好適には熱収縮性のないPPフィルムが、PETボトルの回収工程においてPETと比重分離可能なため優れている。

10

【0035】

本発明の保護シートを構成するインク受容層は、親水性樹脂を主体とする樹脂組成物より形成すればよい。親水性樹脂としては、ビニルアルコールのアセタール化合物を含む単量体を重合してなる樹脂、セルロース系樹脂、ポリビニルピロリドン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂およびポリアミド系樹脂よりなる群より選ばれる少なくとも1種が挙げられ、これらを用いて従来公知の方法で形成すればよい。該インク受容層の形成には、前記した被記録媒体のインク受容層を形成する成分を適宜選択して用いてもよいが、保護シートであることから、その透明性が確保されることを要する。

20

【0036】

本発明の保護シートを構成する、上記したインク受容層に積層させられている接着層について説明する。該接着層は、熱可塑性樹脂もしくは粘着性樹脂を主体とする樹脂組成物よりなる。保護シートであることから、接着層の形成に用いる樹脂組成物も、実質的に透明であることが好ましく、また、経時的に変色しない材料を用いることが好ましい。そして、インク受容層が部分的に露出した状態で、インク受容層とほぼ同一面を形成するようにして接着層が設けられている構造とする。より具体的には、インク受容層の表面の一部に、不連続の格子状もしくはドット形状を有する有効厚みが0.2～5μmの接着層が積層されて、インク受容層が部分的に露出した状態で接着層が形成されるようにすることが好ましい。以下、格子形状の接着層を形成する方法について説明する。インク受容層上に、接着層を形成する樹脂組成物を用い、例えば、不連続で、30線～320線の格子状の印刷文様となるように接着層を設ければよい。

30

【0037】

すなわち、本発明においては、インク受容層が露出していることが重要であり、その全域に接着層を設けないことを特徴としている。しかしながら、接着層の占める割合が少なすぎると、接着力が低下してしまい、保護シートを貼り合わせて使用した場合に、意図しない剥離やシートの浮きが生じることになる。接着層のインク受容層に対する面積比率は30%～80%が好ましい。面積比率が30%より低いと、接着力が乏しくなり、逆に面積比率が80%より高いと、インク受容層への未吸収インクの吸収が不十分になる恐れがあるので好ましくない。ここでいう面積比率とは、インク受容層表面における接着層を設けた部分の面積比率のことである。

40

【0038】

上記で述べた「不連続で」とは、連続した印刷文様は含まないことを意味する。不連続の中でも、千鳥格子状あるいはドット状（円形、四角形など任意の形状で独立していればよい）から選択される文様とした場合に、安定した接着性と、インク吸収性とが、両立された状態で発揮されるので好ましい。

【0039】

上記で述べた「30線～320線の印刷文様」とは、1インチあたりの線の数、もしくは1インチあたりの網点の個数の事である。一般的に、線数が少ない程大きな文様の印刷パターンとなり、多い程細かい文様の印刷パターンとなる。印刷文様の線数が30線より

50

少ないと印刷される文様が大きいと、接着性を有する部分と、インク吸収性を有する部分の各々のブロックが大きくなる。あまり大きくなりすぎると、例えば、PETボトルに本発明の保護シートを使用したラベルを用いたような場合に、意図としない剥離が生じたり、保護シートが被記録媒体から浮く等保護シート本来の機能や外観を損ねる恐れがあるので好ましくない。逆に印刷文様の線数が320線より多いと、印刷される接着層の文様が細くなるため、インク受容層の露出が不十分となりやすく、インク受容層への未吸収インクの吸収が不十分になる恐れがある。

【0040】

接着層を形成する際に用いる印刷方法としては、一般にラベル印刷に用いられる方式が適用できる。具体的には、凸版印刷、凸版オフセット印刷、平版印刷、彫刻凹版印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷、フレキソ印刷などが挙げられる。これらの中で凸版印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷が特に好適である。印刷に用いる接着層用の樹脂組成物としては、印刷後に着色を帯びない透明なものであればよい。詳細については後述する。また、本発明の保護シートを貼り合わせる際に、適宜乾燥オープン等による加熱や紫外線照射装置による紫外線照射により、乾燥や硬化処理を施して接着させる構成の材料を用いてもよい。

10

【0041】

本発明の保護シートを構成する接着層は、透明の樹脂組成物により形成することが好ましく、保護シートのヘーズ値が7%未満となるようにすること、或いは、保護シートをPETフィルムに貼付した後のヘーズ値が7%未満となるようにすることが好ましい。ここで言うヘーズ値とは曇り度のことをさし、ヘーズメーター（型式HGM-2K スガ試験機株式会社製）で測定した値であり、数値が大きいほど曇っている、すなわち、数値が小さいほど透明であることを意味している。ヘーズ値が7%以上であると、透明性を損ねるため、本発明の保護シートを貼り合わせた場合に、記録画像の品位に影響を及ぼすことが考えられるので好ましくない。

20

【0042】

接着層の塗工量は、有効厚みで0.2~5μm、好ましくは0.5~3μmの範囲で調節することが好ましい。0.2μm未満では、接着力を十分に発揮できないおそれがあり、一方、5μmを超えると接着剤の量が多すぎて、透明性が低下するおそれもあり、また、経済上の点からも好ましくない。

30

【0043】

本発明の保護シートを構成する接着層を形成する接着剤としては、PETボトルに本発明の保護シートを使用したラベルを用いることを考慮した場合、アルカリ温水及び/又は温水に分散もしくは可溶であることが好ましい。冷水に耐性があることが望ましい。

【0044】

上記した特性を有する接着剤としては、例えば、下記に挙げるような材料および配合からなる樹脂組成物が挙げられる。具体的には、(a-1)カルボキシル基含有ビニル系単量体：20~100重量%、(a-2)一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}_2\text{COOR}_3$ （但し、 R_2 はHまたは CH_3 、 R_3 は炭素数1~12の直鎖または分岐アルキル基を表す）で示される（メタ）アクリル酸エステル系単量体：0~50重量%、(a-3)官能基を有する不飽和単量体：0~5重量%、(a-4)(a-2)以外で上記一般式の R_2 または R_3 がグリコールである（メタ）アクリル酸エステル系単量体：0~20重量%、の上記(a-1)~(a-4)からなる単量体を、有機性媒体中で共重合して得られる重合体溶液100重量部に対して、(b-1)界面活性剤：0.1~50重量部、(b-2)(a-1)に中和（ケン化）可能な1価の陽イオンを含む水酸化物：1~100重量部、(b-3)架橋剤もしくは硬化剤：0.1~30重量部、(b-4)タックファイヤーおよび可塑剤：0~50重量部、の上記(b-1)~(b-4)からなる添加剤を混合して得られる樹脂組成物が例示できる。

40

【0045】

上記(a-1)のカルボキシル基含有重合性ビニル系単量体としては、アクリル酸、メ

50

タクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、無水フマル酸、イタコン酸、クロトン酸などが挙げられる。これらの中でアクリル酸、メタクリル酸が好適である。特に、アクリル酸の単独重合体がアクリル酸とメタクリル酸との共重合体が温水やアルカリ水の洗浄性に対して優れた性能を発揮する。

【0046】

前記(a-2)の単量体は、一般式 $\text{CH}_2=\text{CR}_2\text{COOR}_3$ で表される(メタ)アクリル酸エステルであり、その R_2 は水素またはメチル基であり、その R_3 は炭素数1~12の直鎖もしくは分岐アルキル基を示し、そのような基 R_3 の例としては、メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、n-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基、i-オクチル基、n-ノニル基、i-ノニル基、n-デシル基、n-ドデシル基などを挙げることができる。このような(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、i-オクチル(メタ)アクリレート、n-ノニル(メタ)アクリレート、i-ノニル(メタ)アクリレート、n-デシル(メタ)アクリレートなどを例示できる。

【0047】

一方、前記(a-3)の官能基を含有する単量体としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、i-プロピルアクリレート等のアルキル基の炭素数が1~3のアクリル酸エステル類、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類、ジメチルマレート、ジ-n-ブチルマレート、ジ-2-エチルヘキシルマレート、ジ-n-オクチルマレート、ジメチルフマレート、ジ-n-ブチルフマレート、ジ-2-エチルヘキシルフマレート、ジ-n-オクチルフマレート等のマレイン酸エステルもしくはフマル酸エステル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等の飽和脂肪酸ビニルエステル類、スチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリルより選ばれた単量体もしくは、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、アミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、アミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ビニルメルカプタン、アリルメルカプタン、(ポリ)エチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、アリルアクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、(ポリ)エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、アリルメタクリレート等のアミド基もしくは置換アミド基、アミノ基もしくは置換アミノ基、水酸基、エポキシ基、メルカプト基、ラジカル重合性不飽和基などの官能性基を1分子中に少なくとも1個含有する不飽和単量体(以下、官能性単量体と称することがある)で前記単量体(a-1)や(a-2)以外の官能性単量体も必要に応じて使用できる。この他、単量体(a-3)としては、特に制限されたものではなく、種々の不飽和単量体を、本発明の効果が損なわれない範囲において適宜使用できる。

【0048】

さらに、(a-2)以外で上記一般式の R_2 または R_3 がグリコールである(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、例えば、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレー

ト（NPGDMA）、ジエチレングリコールジメタクリレート（DEGDMA）、トリエチレングリコールジメタクリレート（TEGDMA）等のグリコールを含有する（メタ）アクリル酸エステル系単量体で前記以外の単量体も必要に応じて使用できる。

【0049】

上記（b-1）の界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤をそれぞれ単独あるいは併用して使用できる。得られた保護シートの耐水性があり、かつ、高温の洗浄液では溶解しやすい、という相反する性質や、粘着物性（粘着力、タック、保持力）低下の観点からは、ノニオン系界面活性剤を多く用いる方が好ましい。

【0050】

ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；例えば、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；例えば、ソルピタンモノラウレート、ソルピタンモノステアレート、ソルピタントリオレート等のソルピタン高級脂肪酸エステル類；例えば、ポリオキシエチレンソルピタンモノラウレート等のポリオキシエチレンソルピタン高級脂肪酸エステル類；例えば、オレイン酸モノグリセライド、ステアリン酸モノグリセライド等のグリセリン高級脂肪酸エステル類；例えば、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン・ブロックコポリマー；等を例示できる。

【0051】

アニオン系界面活性剤としては、例えば、オレイン酸ソーダ等の高級脂肪酸塩類；例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ等のアルキルアリアルスルホン酸塩類；例えば、ラウリル硫酸ソーダ等のアルキル硫酸エステル塩類；例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ソーダ等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類；例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ソーダ等のポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル硫酸エステル塩類；モノオクチルスルホコハク酸ソーダ、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ、ポリオキシエチレンラウリルスルホコハク酸ソーダ等のアルキルスルホコハク酸エステル塩およびその誘導体類；等を例示できる。

【0052】

前記（b-2）の（a-1）に中和（ケン化）可能な1価の陽イオンを含む水酸化物としては、1価の陽イオン（ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属イオンやアンモニウムイオン）を含む水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムやアンモニアなど）を例示できる。

【0053】

接着剤中に含まれるカルボキシル基を1価の陽イオン（ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属イオンやアンモニウムイオン）を含む水酸化物で中和することにより、接着剤中に含まれる疎水性のカルボキシル基含有ポリマーがケン化し親水性も発現する。また、接着剤中のカルボキシル基を一部残存させることにより、残存するカルボキシル基が洗浄時のアルカリ水（水酸化ナトリウム水溶液など）とケン化反応し、洗浄液になじみやすくなる。

【0054】

前記（b-3）架橋剤もしくは硬化剤としては、例えばイソシアネート系架橋剤、キレート系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、エポキシ基を有するポリグリシジル化合物または多価アルコールのグリシジルエーテルやヒドラジド系架橋剤やポリカルボジイミド系架橋剤、金属キレート化合物などを含むイオン性架橋剤などが挙げられる。これらの架橋剤は、前記接着剤の分子量調整の他、接着層の被記録媒体への密着性を向上せしめる目的、すなわち、接着剤の凝集力、接着剤と被記録媒体の投錨力を高めるなどの目的で使用される。

【0055】

前記に列挙した架橋剤は、前記したような接着剤中に含まれる官能性基と反応する基を一分子中に2個以上有するものであれば特に限定されるものではないが、接着剤組成物中

10

20

30

40

50

に硬化剤を添加してしばらくすると接着剤と反応してゲル化、増粘したり、凝集物が発生するものは好ましくない。すなわち、架橋剤は、接着層を形成する前（塗工前）に化学的に安定であり、接着剤塗工時に分散媒が揮発、もしくは接着剤組成物を乾燥したのちに不可逆的に架橋反応が進行することが望ましい。このような架橋剤と官能基の組み合わせは、前述の公知のものでかまわない。

【0056】

前記（b-4）タッキファイヤーおよび可塑剤としては、Tgが $-70 \sim -10$ である可塑剤またはタッキファイヤー。例えば、ナフテン系プロセスオイル、パラフィン系オイル等のオイル、ジオクチルフタル酸などの可塑剤、安定化ロジングリセリンエステル、
-ピネン樹脂、
-ピネン樹脂を重合したテルペン樹脂、C5系石油樹脂、C9系石油樹脂なども含まれる。

10

【0057】

前記アクリル系樹脂の重合に使用する重合開始剤として、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシビバレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビスメチルイソブチレート等の油性重合開始剤、または、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩類、前述の如き有機過酸化物類、過酸化水素などの水溶性重合開始剤、還元剤、例えば、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、2-エチルヘキシルチオグリコレート、トリクロロプロモメタン等の連鎖移動剤などを挙げることができる。

20

【0058】

前記アクリル系樹脂は、例えば、以上に詳しく述べた如き単量体混合物を塊状重合法、溶液重合法などの任意の方法で得られる。得られた保護シートを水中に浸せきした際に接着層が白濁しないためには、前記アクリル系単量体混合物は、溶剤重合することがより好ましい。具体的には、アクリル酸などの単量体混合物をメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、t-ブタノール、アセトン、トルエン、酢酸エチルなどに代表される有機溶剤から選択される1種または複数種の溶媒中で重合反応を行い、ベースポリマーを得ることができる。

30

【0059】

分子量のコントロールは、触媒量や重合調整剤の使用、重合時の昇温速度、反応温度の調節などの公知の方法により行い、保護シートのタックや保持力などの諸物性のバランスから、得られた接着剤組成物の分子量はポリスチレン換算で20万～150万となることが好ましい。

【0060】

本発明の保護シートは、貼着使用するまでの間、接着層を保護するために剥離シートを積層するとよい。剥離シートには、一般慣用のものが使用できる。剥離シートの基材としては、例えば、ポリエチレンなどに挙げられる熱可塑性樹脂のラミネート紙、グラシン紙、クレーコート紙、または、上質紙等に、例えば、カゼイン、デキストリン、澱粉およびその誘導体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリル酸エステル共重合体等の天然または合成樹脂および/または顔料とを主成分とした目止め層を、乾燥重量で、 $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 程度設けた基紙や、PETフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムや合成紙、不織布等のフィルム基材が挙げられる。なお、透明性を重視する場合にはPETフィルム等高平滑なフィルム基材を用いることが望ましい。また、前記顔料としては、カオリン、炭酸カル

40

50

シウム、クレー、タルク、焼成カオリン、デラミカオリン、二酸化チタン、水酸化アルミニウム、シリカ、ホワイトカーボン等の無機顔料、或いはポリスチレン樹脂微粒子、尿素・ホルマリン樹脂微粒子、微小中空粒子等の有機合成顔料等を用いることができる。剥離剤としては一般のものが使用でき、例えば、水分散型、溶剤型あるいは無溶剤型のシリコーン樹脂やフッ素樹脂等が使用でき、前記剥離基材に乾燥重量で $0.05 \sim 3 \text{ g/m}^2$ 程度コート後、熱硬化、紫外線硬化、電離放射線硬化等によって剥離層を形成し、剥離シートを得られる。

【0061】

本発明の保護シートの製造方法は、特に限定されないが、下記のような方法が挙げられる。例えば、剥離シートの剥離剤塗工層に先に説明したような樹脂組成物からなる接着層用塗液を、先に述べたような格子状或いはドット形状に塗工し、接着層を設け、次いで、これを基材フィルムのインク受容層が形成された面に貼合する方法（所謂転写法）、基材フィルムのインク受容層が形成された面に接着層用塗液を、先に述べたような格子状或いはドット形状に塗工し、乾燥して接着層を設け、次いで、剥離シート剥離剤塗工層と貼合する方法（所謂直接法）で仕上げられる。

【0062】

次に、本発明の接着層用塗液を基材フィルムのインク受容層が形成された面に、または剥離シートなどの被塗布物へ塗布する装置としては、例えば、ロールコーター、リバースロールコーター、ナイフコーター、エアークナイフコーター、バーコーター、スロットダイコーター、リップコーター、グラビアコーター、リバースグラビアコーター、スプレー噴霧器等の一般の塗布装置が挙げられ、また、スクリーン印刷、グラビア印刷等の印刷機でも製造することができる。

【0063】

接着層の塗工量は、乾燥重量で $3 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 程度の範囲で調節される。 3 g/m^2 未満では、得られる保護シートの被塗布物に対する接着性能が不十分となり、一方 30 g/m^2 を越えると品質的に飽和し、経済上の点から好ましくない。

【0064】

上記したような構成の本発明の保護シートによって保護される被記録媒体上の記録画像は、顔料を着色剤として含むもの、あるいは染料を着色剤として含むもののいずれのインク組成物を用いて形成したものであってもよい。顔料を着色剤として含有するインクによって形成された記録画像であって、特に浸透性の劣るキャストコート紙に形成した画像である場合に、本発明の効果はより顕著なものとなる。

【0065】

顔料を着色剤として含む顔料インクの場合、顔料としては、特別な制限はなく、無機顔料、有機顔料のいずれも使用することができる。無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタクト法、ファーンズ法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。

【0066】

本発明においては、これらの顔料は、分散剤または界面活性剤で水性媒体中に分散させて得られた顔料分散液としてインクに添加することができる。すなわち、本発明において用いられるインクは、先に挙げたような顔料を、分散剤又は界面活性剤で水性媒体中に分散させてなる従来公知のものが使用できる。分散剤としては、顔料分散液を調製するのに慣用されている分散剤、例えば、高分子分散剤を使用することができる。また界面活性剤及び水性媒体としては、通常、この種のインク組成物に用いられるものであれば特に制限なく用いることができる。また、各成分の組成比も、通常のインク組成物と同じ範囲でよ

10

20

30

40

50

い。

【0067】

本発明の保護シートは、該保護シートを適用する被記録媒体の画像形成面に用いるが、保護対象の画像を形成するためのインクは、染料を着色剤として含むものであってもよい。該染料は特に限定されないが、例えばカラーインデックス(COLOR INDEX)に記載されている水溶性酸性染料、直接染料、塩基性染料及び反応性染料を好ましく用いることができる。本発明においてこのインク組成物はブラックインクであっても、またカラーインクであってもよい。また、このインク組成物はグリコールエーテルを含むことができる。これらの添加によってインク組成物の記録媒体への浸透性が高くでき、種々の記録媒体においてにじみの少ない印字が期待できる。

10

【0068】

また、本発明の保護シートを適用する、保護対象の画像を形成するための被記録媒体とインク組成物との組み合わせとしては、特に制限されることはなく、先に挙げたキャストコート紙以外の被記録媒体にも好適に用いられる。例えば、顔料インク用のインク受容層を有する記録媒体及び顔料を着色剤として含むインクの組み合わせで形成された記録画像の保護に有用であり、好ましく用いられる。特に好ましい組み合わせとしては、下記の被記録媒体及びインクの組み合わせが挙げられる。

【0069】

記録媒体；支持体としての普通紙(特に、王子製紙製「マシュマロ」)；と、この支持体上に設けられたインク受容層とからなり、該インク受容層中に、シリカ(特に、トクヤマ製「X37B」)、ポリビニルアルコール(特に、クラレ(株)製「PVA217」)、カチオンポリマー(特に、住友化学(株)製スミレーズレジ「1001」)を含む、記録媒体。

20

インク組成物；WO99/05230に記載のインク組成物、具体的には、着色剤と、水と、水溶性分散剤と、浸透剤とを少なくとも含んでなるインク組成物であって、着色剤としてC.I.ピグメントブルー15:3を2~4重量%、C.I.ピグメントレッド122を3~5重量%、C.I.ピグメントイエロー74を3~5重量%、カーボンブラックを2~5重量%、C.I.ピグメントオレンジ43若しくはC.I.ピグメントオレンジ36、またはC.I.ピグメントグリーン7若しくはC.I.ピグメントグリーン36を含んでなり、浸透剤としてアセチレングリコール化合物を0.1~5重量%含み、かつ前記水溶性分散剤がスチレン-(メタ)アクリル酸系水溶性樹脂であって、該スチレン-(メタ)アクリル酸系水溶性樹脂をその固形分量換算で顔料に対して0.1~1重量部の割合で含んでなる、インク組成物。

30

【0070】

そして、本発明の保護シートAは、図1に示すように、被記録媒体1における画像を記録した画像記録面を覆うように、保護シートAの接着層が形成された面を重ね合わせるにより使用することができる。図1に示すように、画像が形成された被記録媒体のインク受容層4に保護シートAを重ね合わせて貼り合わせた状態とする。この結果、記録画像を保存した場合に、画像が擦れたりして傷つくことにより劣化するのを防止することができる。

40

【0071】

記録画像を形成するための方式としては、インクジェット記録方式、電子写真記録方式、感熱記録方式、熱転写記録方式など公知の記録方法があるが、本発明の保護シートは、インクジェット記録方式で形成した未定着のインクが存在する記録画像面を保護するものとして特に好適である。記録も、単色からフルカラーまで可能である。なお、同一面に異なる記録方法を併用することも可能であり、表裏面に異なる記録方法を併用することも可能である。記録方式として熱のかかる方式の場合、基材が記録時の熱により収縮しないように、熱量を調節するとよい。また、一旦別のシートに記録後、基材に記録像を転写するか、別の表示用シートに記録したものを基材に貼付し積層してもよい。インクジェット記録方式は、基材が熱収縮するような熱を必要としないので、記録媒体に直接記録が可能な

50

ため、好ましい記録方式であるが、液滴を吐出させて画像を形成する方式のものであるため、特に被記録媒体に速やかに吸収されず、未吸収のインクがあり、保護シートを記録画像面に設けた場合に、画像が劣化するという課題があった。本発明は、かかる課題を先に述べた構成の保護シートによって解決する。

【実施例】

【0072】

以下に製造例、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。また、例中の「部」および「%」は特に断らない限り、それぞれ質量部および質量%を示す。

まず、実施例および比較例で用いたインクジェット記録画像を形成するための被記録媒体として、キャストコート紙を下記のようにして製造した。

【0073】

<製造>

[製造例1 - キャストコート紙の製造]

顔料として無定形シリカ（ファインシールX-37：トクヤマ製）100部、接着剤として、ポリビニルアルコール（PVA117：クラレ製）10部、カチオン性樹脂としてポリエチレンポリアミン系樹脂15部（ネオフィックスE-117：日華化学製）、分散剤として、ポリ燐酸ソーダ0.5部を添加し、固形分濃度18%の下塗り用塗工液を調製した。この下塗り用塗工液を、ポリプロピレン系多孔性フィルム（NFシートNG：トクヤマ製、厚さ120 μ m品、透気度50秒/100cc、充填剤として炭酸カルシウム使用、熱収縮率4.0%）上に、乾燥重量で8g/m²になるように、エアークリーナーで塗布して下塗り層を有するシートを得た。

【0074】

一方、キャストコート用塗工液として、ガラス転移点70 $^{\circ}$ Cのスチレン-2メチルヘキシルアクリレート共重合体50部、コロイダルシリカ50部、離型剤としてステアリン酸亜鉛2部よりなる固形分濃度が30%のキャストコート用塗工液を調製した。この塗工液を上記の下塗りシート上にロールコーターを用いて塗布した後、ただちに表面温度が70 $^{\circ}$ Cの鏡面ドラムに圧接し、乾燥後、離型させ、インクジェット記録媒体であるキャストコート紙を得た。このときの塗布量は固形分重量で、7g/m²であった。

【0075】

[製造例2 - キャストコート紙の製造]

製造例1において、基材をポリプロピレン系多孔性フィルム（NFシートNS：トクヤマ製厚さ140 μ m品、透気度100秒/100cc、充填剤としてシリカ使用、熱収縮率2.5%）とした以外は、製造例1と同様にしてインクジェット記録用のキャストコート紙を得た。ただし、このときの塗布量の形成に用いた塗工液の塗布量は固形分重量で7g/m²、キャストコートコート用塗工液の塗布量は6g/m²であった。

【0076】

[製造例3]

製造例1において、基材をポリプロピレン系多孔性フィルム（NFシートNG：トクヤマ製、厚さ190 μ m品、透気度50秒/100cc、充填剤として炭酸カルシウム使用、熱収縮率2.0%）とした以外は、製造例1と同様にしてインクジェット記録用のキャストコート紙を得た。このときの塗布量の形成に用いた塗工液の塗布量は固形分重量で5g/m²、キャストコートコート用塗工液の塗布量は6g/m²であった。

【0077】

[製造例4]

キャストコート用塗工液として、ガラス転移点が50 $^{\circ}$ Cのスチレン-メチルアクリレート共重合体100部、離型剤としてステアリン酸アンモニウム5部よりなる固形分濃度が35%の塗工液を調製した。この塗工液を製造例1で得た下塗りシート上にロールコーターを用いて塗布した後、ただちに表面温度が70 $^{\circ}$ Cの鏡面ドラムに圧接し、乾燥後、離型させ、インクジェット記録用シートを得た。ただし、このときのキャストコート用塗工液

の塗布量は固形分重量で、 3 g/m^2 であった。

【0078】

[製造例5]

キャストコート用塗工液として、ガラス転移点 70 のスチレン-メチルアクリレート共重合体とコロイダルシリカの複合体（共重合体とコロイダルシリカの質量比 $60:40$ ） 100 部、離型剤としてオレイン酸アンモニウム 3 部よりなる固形分濃度が 40% の塗工液を調製した。この塗工液を製造例1で得た下塗りシート上にロールコーターを用いて塗布した後、ただちに表面温度が 70 である加熱鏡面ドラムに圧接し、乾燥後、離型させ、インクジェット記録用シートを得た。ただしこのときの塗布量は固形分重量で、 6 g/m^2 であった。

<保護シートの作製>

[実施例1]

（保護シート用の接着層用塗工液の製造）

温度計、攪拌機、窒素導入管及び還流冷却器を備えた反応器に、酢酸エチル 300 部、トルエン 200 部添加し、攪拌を行いながら昇温し、内温が約 70 となったら窒素パージによる置換を行った。次に、アクリル酸 192 部、ブチルアクリレート 106 部、 α -ヒドロキシエチルアクリレート若しくは α -ヒドロキシエチルメタクリレート 6 部、ジエチレングリコールジメタクリレート（DEGDMA） 16 部、過酸化ベンゾイル 1.2 部を溶解した溶液を 3 時間にわたって滴下した。重合反応は、 80 を保持し、モノマー滴下後 15 時間で終了し、固形分濃度が 40.0% である接着層用の樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物 100 部に対し、界面活性剤としてポリオキシエチレンラウリルエーテルを 30 部、中和剤として水酸化カリウムを 27.7 部、架橋剤としてアルミニウムトリスアセチルアセトネートを 10 部、タッキファイヤーとして軟化点 85 である水添ロジン樹脂（商品名；KR-610、荒川化学製）を 10 部配合し、中和率が 60% となる接着層用塗工液を得た。

【0079】

（インク受容層の形成）

基材フィルムとして、表面にポリビニルアルコールを主成分としてなる透明なインク受容層が形成されているPET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムを用いた。具体的には、基材として厚さ $100 \mu\text{m}$ の透明PETフィルムを用い、その一方の面に、厚さ $20 \mu\text{m}$ 程度の透明なインク受容層を塗工してなる。具体的には、透明PETフィルムからなる基材に、インク受容層用の樹脂組成物として、ポリビニルアルコール及びポリビニルアセタール、でんぷん、カゼイン、セルロース誘導体、アクリル、ポリウレタン、ポリエステル、酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル、スチレン-ブタジエン共重合体はそのいずれかを含有し、凝固剤が硼酸または硼砂から 1 種以上選択して組合せたものを塗工、乾燥してインク受容層を形成したものをを用いた。

【0080】

（接着層の形成）

上記で得たインク受容層が一方の面に設けられている透明PETフィルムのインク受容層の上に、凸版輪転印刷機（コーパックインターナショナル（株）製）にて、透明の接着糊である剥離OPニス K-1.8（商品名：（株）T&K TOKA製）を用いて、下記の方法で、インク受容層が部分的に露出した構成の接着層を形成した。すなわち、線数/ 60 線、印刷文様/点状（直径 $0.32 \mu\text{m}$ の円形）、形成した接着層の面積率が 50% となるように、樹脂製の印刷版を用いて接着糊の有効塗工厚が $1 \mu\text{m}$ となるように印刷した。印刷後、これを紫外線照射装置で乾燥、硬化させて、粘着層を設けた保護シートを得た。

【0081】

[実施例2]

接着層の形成において、線数が 150 線である印刷版を用いた以外は、実施例1と同様にして、インク受容層が部分的に露出した構成の接着層が形成された保護シートを得た。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 2 】

[実施例 3]

粘着層の形成において、面積率が 3 5 % となる印刷版を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてインク受容層が部分的に露出した構成の接着層が形成された保護シートを得た。

【 0 0 8 3 】

[実施例 4]

粘着層の形成において、面積率が 7 0 % となる印刷版を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてインク受容層が部分的に露出した構成の接着層が形成された保護シートを得た。

【 0 0 8 4 】

[比較例 1]

粘着層の形成を行わなかった以外は、実施例 1 と同様にして保護シートを得た。

【 0 0 8 5 】

[比較例 2]

粘着層の形成において、粘着層をベタ印刷した以外は、実施例 1 と同様にして保護シートを得た。

【 0 0 8 6 】

[実施例 5]

粘着層の形成において、印刷文様を千鳥格子状（一辺 0 . 3 μ m）にした以外は、実施例 1 と同様にして保護シートを得た。

【 0 0 8 7 】

[参考例 1]

粘着層の形成において、面積率を 1 0 % とした以外は、実施例 1 と同様にして保護シートを得た。

【 0 0 8 8 】

[参考例 2]

粘着層の形成において、粘着糊の有効塗工厚が 6 μ m となるように印刷し、紫外線照射装置で乾燥、硬化させて、粘着層を設けた以外は、実施例 1 と同様にして保護シートを得た。

【 0 0 8 9 】

< 評価 >

上記で得た各保護シートを用い、先に調製したキャストコート紙上にインクジェット記録方式で記録画像を形成し、その後、速やかに保護シートを貼り合わせて該記録面を保護した。

【 0 0 9 0 】

[使用例]

製造例 1 ~ 5 で製造した各キャストコート紙上に、図 1 に示したようなベタ塗り部分の多い同一画像を、水性の顔料インクを用いたインクジェット記録装置を用いてそれぞれ形成した。そして、画像を形成した直後に、先に調製した実施例、比較例および参考例の各保護シートを貼り合わせた。そして、記録画像を目視観察と、輪郭部を拡大鏡で観察して、画像劣化が生じていないかを、 \square 、 \square 、 \times の三段階で相対評価した。また、貼り合わせた状態で浮きが生じないかについて、 \square 、 \square 、 \times の三段階で相対評価した。さらに、記録物を 4 0 $^{\circ}$ C の温水中に 1 時間浸漬させた後、記録画像を目視観察と、輪郭部を拡大鏡で観察して、画像ににじみが生じていないかについて、 \square 、 \square 、 \times の三段階で相対評価した。表 1 に得られた評価結果を示した。

【 0 0 9 1 】

10

20

30

40

表 1-1 : 評価結果

	キャストコート紙	画像劣化	浮きの発生	画像にじみ
実施例 1	製造例 1	○	○	△
	製造例 2	○	○	△
	製造例 3	○	△	×
	製造例 4	○	○	△
	製造例 5	○	△	△
実施例 2	製造例 1	○	○	△
	製造例 2	○	○	△
	製造例 3	○	△	△
	製造例 4	○	○	△
	製造例 5	○	△	△
実施例 3	製造例 1	○	×	○
	製造例 2	○	×	○
	製造例 3	○	△	△
	製造例 4	○	×	○
	製造例 5	○	×	○
実施例 4	製造例 1	○	○	×
	製造例 2	○	○	×
	製造例 3	○	○	×
	製造例 4	○	○	×
	製造例 5	○	○	×
実施例 5	製造例 1	○	×	△
	製造例 2	○	×	△
	製造例 3	○	△	×
	製造例 4	○	×	△
	製造例 5	○	×	△

10

20

30

表 1-2 : 評価結果

	キャストコート紙	画像劣化	浮きの発生	画像にじみ
比較例 1	製造例 1	○	×	○
	製造例 2	○	×	○
	製造例 3	○	×	○
	製造例 4	○	×	○
	製造例 5	○	×	○
比較例 2	製造例 1	○	○	×
	製造例 2	○	○	×
	製造例 3	○	○	×
	製造例 4	○	○	×
	製造例 5	○	○	×
参考例 1	製造例 1	○	×	○
	製造例 2	○	×	○
	製造例 3	○	×	○
	製造例 4	○	×	○
	製造例 5	○	×	○
参考例 2	製造例 1	○	×	△
	製造例 2	○	×	△
	製造例 3	○	△	×
	製造例 4	○	×	△
	製造例 5	○	×	△

10

20

30

【産業上の利用可能性】

【0093】

従来からの最も代表的な印刷方式である熱転写記録方式や熱昇華型記録方式に対してインクジェット記録方式は非接触印刷の特性を活用した記録速度の高速化については目覚しいものがあり、表示ラベル、IDカードといった用途がある。本発明によれば、記録インクが画像形成直後に該インクが記録媒体表面上に残っている状態、所謂未定着の状態にも関わらず、保護シートを貼り付けることが可能になるため、記録物の生成に要する時間を短縮することが可能になるため、高い堅牢性（耐擦過、耐光、耐酸化性ガス）を要求される屋外や熱機関を使用する自動車、航空機などの用途にも利用可能である。

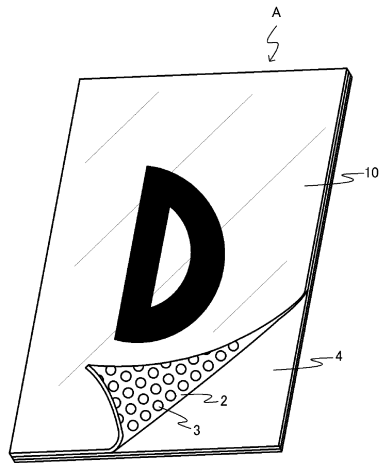
【符号の説明】

40

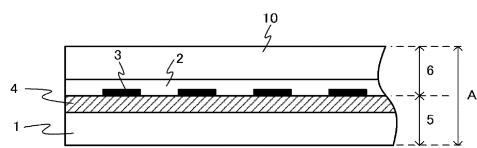
【0094】

- 1 インクジェット記録用被記録媒体の基材である。
- 2 本発明の保護シートのインク受容層である。
- 3 本発明の保護シートの接着層である。
- 4 インクジェット記録用被記録媒体のインク受容層である。
- 5 インクジェット記録用被記録媒体である。
- 6 本発明の保護シートである。
- 10 本発明の保護シートの基材フィルムである。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

審査官 宮澤 浩

- (56)参考文献 特開平09 - 174762 (JP, A)
特開平09 - 193535 (JP, A)
特開平09 - 240196 (JP, A)
特開平11 - 099738 (JP, A)
特開平11 - 099741 (JP, A)
特開2001 - 105534 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 4 1 M	5 / 0 0
B 3 2 B	7 / 1 4
B 4 1 J	2 / 0 1
B 4 1 M	5 / 5 0
B 4 1 M	5 / 5 2