

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年2月7日(07.02.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/018492 A1

- (51) 国際特許分類:
B41M 5/00 (2006.01) *B41M 5/52* (2006.01)
B41M 5/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/067063
- (22) 国際出願日: 2012年7月4日(04.07.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-170996 2011年8月4日(04.08.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): D I C株式会社(DIC Corporation) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目35番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 齊藤 公恵 (SAITOU Yukie) [JP/JP]; 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 富士川 亘(FUJIKAWA Wataru) [JP/JP]; 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 白髪潤 (SHIRAKAMI Jun) [JP/JP]; 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C株式会社 堺工場内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR FORMING INK-RECEIVING LAYER, INK-RECEIVING BASE OBTAINED USING SAME, PRINTED MATTER, AND CONDUCTIVE PATTERN

(54) 発明の名称: インク受容層形成用樹脂組成物ならびにそれを用いて得られるインク受容基材、印刷物及び導電性パターン

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a resin composition for forming an ink-receiving layer that is capable of forming print images having excellent printability and water resistance with use of an aqueous ink or a solvent-borne ink. The present invention is a resin composition for forming an ink-receiving layer, which contains a binder resin (A) that has a weight average molecular weight of 100,000 or more and an acid value of 90-450, an aqueous medium (B), and if necessary, a component (C) that is composed of one or more materials selected from the group consisting of water-soluble resins (c1) and inorganic fillers (c2). The resin composition for forming an ink-receiving layer is characterized in that: the binder resin (A) is dispersed in the aqueous medium (B); and the content of the component (C) relative to the total mass of the binder resin (A) is from 0% by mass to 15% by mass.

(57) 要約: 本発明が解決しようとする課題は、前記水系インク及び溶剤系インクのいずれを用いても、印刷性や耐水性に優れた印刷画像を形成できるインク受容層形成用樹脂組成物を提供することである。本発明は、重量平均分子量が10万以上であり、酸価が90~450であるバインダー樹脂(A)と、水性媒体(B)と、必要に応じて水溶性樹脂(c1)及び無機充填材(c2)からなる群より選ばれる1種以上の成分(C)とを含有するインク受容層形成用樹脂組成物であって、前記バインダー樹脂(A)が水性媒体(B)に分散したものであり、前記バインダー樹脂(A)の全量に対する前記成分(C)の含有量が0質量%~15質量%であることを特徴とするインク受容層形成用樹脂組成物である。

WO 2013/018492 A1

明 細 書

発明の名称：

インク受容層形成用樹脂組成物ならびにそれを用いて得られるインク受容
基材、印刷物及び導電性パターン

技術分野

[0001] 本発明は、インクジェット印刷方式をはじめとする様々な方式によって吐出等されたインクを受容しうるインク受容層形成用樹脂組成物やインク受容基材、導電性パターン等の印刷物に関する。

背景技術

[0002] 近年、成長が著しいインクジェット印刷関連業界では、インクジェットプリンターの高性能化やインキの改良等が飛躍的に進み、一般家庭でも容易に銀塩写真並みの高精細で鮮明な画像を得ることが可能となりつつある。このため、インクジェットプリンターは、家庭内での使用にとどまらず、大型広告看板等の製造に使用することも検討されはじめている。

[0003] インクジェット印刷物の高画質化は、前記プリンターの高性能化とともに、印刷インクの改良によるところも大きい。印刷インクの改良としては、具体的にはインク中の溶媒の選択や、染料または顔料の選択等の検討が挙げられ、近年は、染料インクに匹敵する高発色性を有するものとして知られる顔料インクが注目されている。

[0004] 前記顔料インクのうち、水系インクは、水性媒体中に顔料等が分散したものであって、通常、印刷の際の色落ちやクラックの発生を引き起こしにくい印刷画像等を形成することができる。

[0005] 前記水系インク向けに開発されたインク受容層としては、例えば水溶性樹脂と、水分散性樹脂と、一分子中に2個以上のシリル基及び2個以上の2級アミノ基を有する化合物と水とを含有する水性樹脂組成物を用いて形成されたインク受容層を有するインクジェット記録媒体が知られている（例えば特許文献1参照。）。このようなインク受容層は、例えば産業用インクジェッ

トプリンターを用いた場合のように、多量のインクが基材表面に塗布された場合であっても、そのインク中の溶媒を十分に吸収でき、その結果、にじみ等を引き起こすことなく高鮮明な画像を形成するうえで、ポリビニルアルコール等の水溶性樹脂を概ね50質量%含むことが一般的である。

[0006] しかし、前記ポリビニルアルコール等の水溶性樹脂は、前記インク受容層の親水性を高め、インク受容層の耐水性を著しく低下させる場合があるため、前記インク受容層表面に雨水等が付着した場合に、溶解や膨潤を引き起こし、その結果、水系インクを用いて形成された印刷画像のにじみや色落ちを引き起こす等、耐水性の点で十分でない場合があった。

[0007] また、前記顔料インクとしては、前記水系インクのほかに、印刷画像の色落ちやにじみやクラックの発生を引き起こしにくく、高鮮明で高発色の印刷画像を形成可能な溶剤系インクが知られている。

[0008] しかし、前記高画質な印刷画像は、前記水系インクの代わりに、単に前記溶剤系インクを用いさえすれば容易に得られるというのではなく、前記溶剤系インクに対応したインク受容層を有するインク受容基材を使用する必要がある。

[0009] 具体的には、水系インク用に開発された従来のインク受容層は、水系インク中の水性媒体の吸収性の向上や染料や顔料の定着性の向上を目的として設計されたものである。そのため、水系インク用に開発された従来のインク受容層に、前記溶剤系インクを用いて印刷しても、インク受容層が溶剤を効率良く吸収することができず、その結果、高発色で、にじみや色落ちを防止した画像を得ることができないというのが技術常識であった。

[0010] 例えば、前記水系インク向けに開発されたインク受容層としては、一般にマイクロポーラスタイプといわれるシリカ等の無機充填材を概ね50質量%含有したものが知られている。かかるインク受容層もまた、インク中に含まれる溶媒を十分に吸収できることから、水系インク用の受容層として好適に使用することができる。

[0011] しかし、前記マイクロポーラスタイプのインク受容層に溶剤系インクを用

いて印刷しても、インクの吸収性が不良でにじみが発生するという問題を引き起こす場合があった。

[0012] このように、印刷に使用するインクの種類に応じてインク受容層をその都度変更する必要が生じており、印刷物の生産効率を著しく低下させる場合があった。

[0013] したがって、インクの溶媒の種類によらず、水系インク及び溶剤系インクのいずれのインクで印刷した場合であっても、優れた耐水性と、優れた印刷性とを両立可能なインク受容層を形成できる樹脂組成物の開発が、産業界から求められている。

[0014] ところで、近年、電子機器の高性能化や小型化、薄型化の要求に伴って、それに使用される電子回路や集積回路にも高密度化や薄型化が強く求められている。

[0015] 前記電子回路等に使用される導電性パターンは、従来、フォトリソグラフィによって作製されていた。しかし、前記方法は多数の工程を経る必要があり、導電性パターンの生産効率を低下させる場合があるため、その簡略化等が検討されている。

[0016] 一方、前記したようなインクジェット印刷技術の飛躍的向上もあって、インクジェットプリンターやインクの改良が進み、銀等の導電性物質を含む導電性インクをインクジェット印刷方式によって基板上に印刷し電子回路等の導電性パターンを形成する技術が開発されている。

[0017] しかし、前記導電性インクを、電子回路等に一般に使用されるポリイミドやポリエチレンテレフタレート等からなる支持体の表面に、直接、印刷しても、前記導電性インクが前記支持体表面に密着しにくいため容易に剥離し、最終的に得られる電子回路等の断線を引き起こし、通電を妨げる場合があった。

[0018] 前記問題を解決する方法としては、例えばラテックス層を設けたインク受容基材に、導電性インクを用いて、所定の方法によりパターンを描画することによって導電性パターンを作製する方法が知られ、前記ラテックス層とし

てアクリル樹脂を使用できることが知られている（例えば、特許文献2参照。）。

[0019] しかし、前記導電性パターンを構成する前記ラテックス層からなるインク受容層は、導電性インクのにじみ等を引き起こす場合があるため、電子回路等の高密度化等を実現するうえで一般に求められる、概ね $0.01\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ の幅の細線からなる導線を形成することが困難な場合があった。

[0020] また、前記導電性パターンを形成する際には、通常、導電性インク中に含まれる導電性物質同士を接触させ導電性を付与するために、導電性インクを用いて印刷した印刷物を、概ね 80°C 以上の温度で加熱し焼成する場合が多い。

[0021] しかし、前記文献2に記載されたラテックス層のようなインク受容層は、前記焼成工程で受けた熱の影響によって劣化等しやすいため、前記インク受容層と前記支持体との界面の密着性の低下を引き起こし、ごく僅かな力が加わった場合であっても容易に剥離する場合があった。また、前記焼成工程を経ることによって、インク受容層である前記ラテックス層の過剰な膨潤及び変形等を引き起こし、断線や通電不良を引き起こす場合があった。

[0022] また、前記導電性パターンを形成する際には、導電性の更なる向上を目的として、導電性パターン表面にめっき処理を行う場合が多い。

[0023] しかし、前記めっき処理に使用するめっき薬剤や、その洗浄工程で使用する薬剤は、通常、強アルカリ性や強酸性であるため、導電性パターンやその導電性インク受容層等の溶解等を引き起こし、その結果、断線等を引き起こす場合がある。

[0024] したがって、前記導電性パターンには、前記薬剤等に繰り返し、長時間にわたって浸漬等した場合であっても、導電性インク受容層の溶解等を引きこさないレベルの耐久性が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0025] 特許文献1：特開2006-96797号公報

特許文献2：特開2009-49124号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0026] 本発明が解決しようとする第一の課題は、前記水系インク及び溶剤系インクのいずれを用いて印刷した場合であっても、にじみやクラック等を引き起こすことのない印刷性や耐水性に優れた印刷画像を形成できるインク受容層形成用樹脂組成物を提供することである。
- [0027] また、本発明が解決しようとする第二の課題は、導電性物質を含む水系インク及び溶剤系インクのいずれを用いて印刷した場合であっても、電子回路等の高密度化等の実現に供しうるレベルの細線を描くことの可能なレベルの細線性や、各種支持体に対する密着性を備えた導電性パターンを形成可能なインク受容層形成用樹脂組成物を提供することである。
- [0028] また、本発明が解決しようとする第三の課題は、めっき薬剤や洗浄剤等の溶剤が付着等した場合であっても、インク受容層の溶解や剥離等を引き起こすことなく、良好な通電性を維持可能なレベルの耐久性に優れた備えた印刷物を形成可能な導電性インク受容層形成用樹脂組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0029] 本発明者等は、水系インクを用いて形成する印刷画像等の耐水性を向上するにあたり、従来のいわゆる膨潤タイプのインク受容層をベースとして検討を進めた。具体的には、従来の膨潤タイプのインク受容層中に含まれるポリビニルアルコール等の水溶性樹脂の使用を、できる限り抑制することが、耐水性を向上するうえで重要であると考え検討を進めた。
- [0030] しかし、水系インク向けの膨潤タイプのインク受容層中に、通常、含まれるポリビニルアルコール等の水溶性樹脂の使用量を低減すれば、水系インクの受容が困難になるというのが技術常識であるなかで、前記水溶性樹脂の使用量を単に低減するのみでは、やはり、水系インクを用いて形成される印刷画像のにじみやクラック等が生じ、優れた印刷性を付与することは困難で

あった。

[0031] そこで、前記インク受容層形成用樹脂組成物を構成するビニル樹脂の酸価を、従来知られているものよりも高めに設定することで、前記水溶性樹脂の使用量の低減を補えるのではないかと考え検討した。

[0032] 前記インク受容層形成用樹脂組成物の酸価を従来よりも高めに設定することによって、水系インクを用いた場合の印刷画像のにじみやクラック等は若干、改善されたものの、依然として十分といえるレベルの印刷性や耐水性を付与することは困難であった。

[0033] また、前記酸価を更に高めることを検討したが、前記酸価が高すぎると、溶剤系インクを用いた場合に印刷画像のにじみやクラック等を引き起こしやすくなり、印刷性が著しく低下する問題があった。

[0034] そこで、前記高酸価のビニル樹脂を含むインク受容層形成用樹脂組成物をベースとして、様々な検討したところ、高酸価で、かつ、高分子量であるビニル樹脂を含むインク受容層形成用樹脂組成物であれば、前記水系インク及び溶剤系インクのいずれを用いて印刷した場合であっても、にじみやクラック等を引き起こすことのない印刷性や耐水性に優れた印刷画像を形成でき、かつ、支持体との密着性に優れたインク受容層を形成できることを見出した。とりわけ、前記インク受容層形成用樹脂組成物であれば、産業用インクジェットプリンター等を用いた場合であっても、多くのインク溶媒を十分に吸収することができ、前記耐水性等に優れた印刷画像を形成できることを見出した。

[0035] また、本発明者等は、導電性物質を含む水系インク及び溶剤系インクのいずれを用いて印刷した場合であっても、電子回路等の技術分野で実用化できるレベルの細線を描くことを可能なレベルの細線性や、各種支持体に対する密着性を備えた導電性パターンを形成可能なインク受容層を形成できることを見出した。

[0036] また、本発明者等は、更に検討を進め、インク受容基材上にインクを用いて印刷した後、加熱等することで前記インク受容層中に架橋構造を形成する

ことによって、めっき薬剤や洗浄剤等の溶剤が付着等した場合であっても、インク受容層の溶解や剥離等を引き起こすことなく、良好な通電性を維持可能なレベルの耐久性に優れた印刷物を形成できることを見出した。

[0037] すなわち、本発明は、重量平均分子量が10万以上であり、酸価が90～450であるバインダー樹脂（A）と、水性媒体（B）と、必要に応じて水溶性樹脂（c1）及び無機充填材（c2）からなる群より選ばれる1種以上の成分（C）とを含有するインク受容層形成用樹脂組成物であって、前記バインダー樹脂（A）が水性媒体（B）に分散したものであり、前記バインダー樹脂（A）の全量に対する前記成分（C）の含有量が0質量%～15質量%であることを特徴とするインク受容層形成用樹脂組成物、インク受容基材及び印刷物に関するものである。

[0038] また、本発明は、前記インク受容基材を構成するインク受容層上に、前記導電性インクを用いて印刷の施された導電性パターン及び電気回路に関するものである。

[0039] また、本発明は、支持体の表面の一部または全部に、前記インク受容層形成用樹脂組成物を塗布し、前記インク受容層形成用樹脂組成物が架橋反応しない条件で乾燥することによって実質的に未架橋のインク受容層を形成し、次いで、前記インク受容層の表面に、インクを用いて印刷し、次いで、前記印刷されたインク受容層を加熱することによって架橋構造を形成することを特徴とする印刷物の製造方法に関するものである。

発明の効果

[0040] 本発明のインク受容層形成用樹脂組成物によれば、水系インク及び溶剤系インクのいずれを用いて印刷した場合であっても、優れた耐水性と優れた印刷性とを両立可能なインク受容層を形成することができる。したがって、本発明のインク受容層形成用樹脂組成物は、例えば屋内外に設置可能な広告や看板、標識等の製造に使用するインクジェット記録媒体に使用することができる。

[0041] また、本発明のインク受容層形成用樹脂組成物によれば、インク受容層と

支持体との密着性に優れたインク受容層を形成でき、導電性インクのにじみを引き起こすことなく、電子回路等の高密度化等の実現に供しうるレベルの細線を描くことを可能なレベルの細線性を備えた導電性インク受容層を形成できることから、例えば銀等の導電性物質を含む導電性インク等を用いた電子回路の形成、有機太陽電池や電子書籍端末、有機EL、有機トランジスタ、フレキシブルプリント基板、非接触ICカード等のRFID等を構成する各層や周辺配線の形成、プラズマディスプレイの電磁波シールドの配線、集積回路、有機トランジスタの製造等の、一般にプリンテッド・エレクトロニクス分野等の新規分野で使用することができる。

[0042] また、本発明のインク受容基材上にインクを用いて印刷した後、加熱等しインク受容層中に架橋構造を形成することによって、インク中に含まれる顔料や導電性物質等の欠落等を防止可能なレベルの耐久性を備えた印刷物を得ることが可能となる。

発明を実施するための形態

[0043] 本発明のインク受容層形成用樹脂組成物は、重量平均分子量が10万以上であり、酸価が90～450であるバインダー樹脂(A)と、水性媒体(B)と、必要に応じて水溶性樹脂(c1)及び無機充填材(c2)からなる群より選ばれる1種以上の成分(C)とを含有するものであって、前記バインダー樹脂(A)が水性媒体(B)に分散したものであり、前記バインダー樹脂(A)の全量に対する前記成分(C)の含有量が0質量%～15質量%であることを特徴とする。

[0044] 本発明では、前記バインダー樹脂(A)として、好ましくはビニル樹脂(A1)として、単に酸基を有するバインダー樹脂を使用するのではなく、(1)重量平均分子量が10万以上であること、及び、(2)酸価が90～450と比較的高酸価であること、の全てを充足するバインダー樹脂を使用することが、水系インク及び溶剤系インクのいずれを用いて印刷した場合であっても、優れた印刷性や耐水性等を備えたインク受容層を形成するうえで重要である。

- [0045] ここで、前記バインダー樹脂（A）の代わりに、前記（1）の条件を充足するものの、酸価が75であるバインダー樹脂を用いたインク受容層形成用樹脂組成物では、特に水系インクを用いて形成される印刷画像の印刷性が低下する傾向にある。
- [0046] また、前記バインダー樹脂（A）の代わりに、前記（1）の条件を充足するものの、酸価が480であるバインダー樹脂を用いたインク受容層形成用樹脂組成物は、特に溶剤系インクを用いて形成される印刷画像の印刷性や耐水性が著しく低下する場合がある。また、導電性パターンを製造する際に使用した場合に、細線性の低下を引き起こす場合がある。
- [0047] 一方、前記バインダー樹脂（A）の代わりに、前記（2）の条件を充足するものの、重量平均分子量が9万であるバインダー樹脂を用いたインク受容層形成用樹脂組成物では、特に溶剤系インクを用いて形成される印刷画像の印刷性を著しく低下する場合がある。また、導電性パターンを製造する際に使用した場合に、細線性の低下を引き起こす場合がある。
- [0048] 前記バインダー樹脂（A）としては、100～400の酸価を有するものを使用することが好ましく、100～300の酸価を有するものを使用することがより好ましく、100～280の酸価を有するものを使用することが特に好ましい。特に、本発明のインク受容層形成用樹脂組成物を、導電性パターンを形成する際に使用する場合には、優れた細線性と支持体に対する優れた密着性とを付与する観点から、100～300の酸価を有するものを使用することが好ましく、100～280の酸価を有するものを使用することが特に好ましい。
- [0049] 前記バインダー樹脂（A）の有する酸価は、バインダー樹脂（A）に良好な水分散性を付与することを目的として導入されうるアニオン性基等の親水性基や、後述する架橋性官能基に由来するものである。具体的には、もっぱらカルボキシル基やスルホン酸基、それらの中和物であるカルボキシレート基やスルホネート基等のアニオン性基に由来するものであることが好ましく、カルボキシル基またはカルボキシレート基に由来するものであることが好

ましい。

- [0050] 前記カルボキシル基やスルホン酸基は、その一部または全部が、水酸化カリウム等の塩基性金属化合物や、アンモニア等の塩基性非金属化合物等の塩基性化合物によって中和されカルボキシレート基を形成していてもよいが、中和されていない場合でもよい。
- [0051] 前記バインダー樹脂（A）は、前記カルボキシル基等を、良好な水分散性や架橋性を考慮した範囲で有してもよいが、それらに由来する酸価が前記した範囲となる量を有していることが好ましい。
- [0052] また、前記バインダー樹脂（A）としては、単に前記範囲の酸価を有していればよいのではなく、水系インク及び溶剤系インクのいずれを用いた場合であっても優れた印刷性と耐水性とを備えた印刷画像を形成するうえで、100万以上の重量平均分子量を有するものを使用することが必須であり、1000万以上の重量平均分子量を有するバインダー樹脂を使用することが好ましい。
- [0053] 前記バインダー樹脂（A）の重量平均分子量の上限値としては、特に限定されないが、概ね1000万以下であることが好ましく、500万以下であることが好ましい。また、導電性パターン等の形成に使用する際に、にじみがなく細線性に優れた導電性インクを受容層を形成する観点からも、前記範囲の重量平均分子量のバインダー樹脂（A）を使用することが好ましい。
- [0054] なお、前記バインダー樹脂（A）の重量平均分子量の測定は、通常、前記バインダー樹脂（A）80mgとテトラヒドロフラン20mlを混合し12時間攪拌したものを測定試料として用い、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ法（GPC法）によって行うことができる。測定装置としては、東ソー（株）製高速液体クロマトグラフHLC-8220型、カラムとしては東ソー（株）製TSKgelGMHXL×4カラム、溶離液としてはテトラヒドロフラン、検出器としてはRI検出器を使用することができる。
- [0055] しかし、前記バインダー樹脂（A）の分子量が概ね100万を超える場合には、前記GPC法等を用いた一般的な分子量測定方法でバインダー樹脂（

A) の分子量を測定することが困難な場合がある。

[0056] 具体的には、重量平均分子量が100万を超えるバインダー樹脂(A) 80mgをテトラヒドロフラン20mlと混合し12時間攪拌しても、前記バインダー樹脂(A)が完全に溶解しておらず、前記混合液を1 μ mのメンブレンフィルターを用いてろ過した場合に、前記メンブレンフィルター上に、バインダー樹脂(A)からなる残渣が確認できる場合がある。

[0057] このような残渣は、概ね100万を超える分子量を有するバインダー樹脂に由来するものであるため、前記ろ過で得られたろ液を用い、前記GPC法によって分子量を測定しても、適切な重量平均分子量を測定することが困難な場合がある。

[0058] そこで、本発明では、前記濾過の結果、前記メンブレンフィルター上に残渣が確認できたものについては、重量平均分子量が100万を超えるビニル樹脂であると判断した。

[0059] また、前記バインダー樹脂(A)は、後述する水性媒体(B)中に分散しうるものであるが、その一部が水性媒体(B)に溶解しうるものであってもよい。

[0060] 前記バインダー樹脂(A)としては、ビニル樹脂(A1)やウレタン樹脂、オレフィン樹脂等の様々なものを使用できるが、前記課題を解決するうえでビニル樹脂(A1)を使用することが特に好ましい。

[0061] 前記バインダー樹脂(A)、好ましくは前記ビニル樹脂(A1)としては、必要に応じて各種官能基を有するものを使用することができる。

[0062] 前記官能基としては例えばアミド基や、水酸基、グリシジル基、アミノ基、シリル基、アジリジニル基、イソシアネート基、オキサゾリン基、シクロペンテニル基、アリル基、カルボキシル基、アセトアセチル基等の架橋性官能基が挙げられる。

[0063] 前記架橋性官能基は、前記インク受容基材にインクを用いて印刷を施した後、加熱等することによって架橋反応し、架橋構造を形成する。これにより、めっき薬剤や洗浄剤等の溶剤が付着等した場合であっても、インク受容層

の溶解や剥離等を引き起こすことなく、良好な通電性を維持可能なレベルの耐久性に優れた導電性パターン等の印刷物を形成することができる。

[0064] 前記架橋性官能基としては、例えば、概ね100℃以上に加熱することによって架橋反応し、前記架橋構造を形成しうるものを使用することが好ましく、具体的には、メチロールアミド基及びアルコキシメチルアミド基からなる群より選ばれる1種以上の熱架橋性官能基を使用することが好ましい。

[0065] 前記アルコキシメチルアミド基としては、具体的には、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基等が窒素原子に結合し形成したアミド基が挙げられる。

[0066] また、前記架橋性官能基としては、後述する架橋剤(D)を使用する場合には、例えば水酸基やカルボキシル基等を使用することが好ましい。また、インク受容層を形成する際の条件を十分に制御できる場合には、アミノ基を使用することもできる。

[0067] また、前記バインダー樹脂(A)、好ましくは前記ビニル樹脂(A1)としては、水系インクや溶剤系インクのいずれを用いた場合であっても、にじみやクラック等を引き起こすことのない優れた印刷性を印刷画像に付与し、導電性パターンを製造する観点から、特に優れた細線性を付与する観点から1℃~70℃のガラス転移温度を有するものを使用することが好ましい。

[0068] また、インク受容層を形成する際の良好な造膜性や、インク受容基材をロール等に巻き取ったり、インク受容基材を積層した際に、インク受容を構成するインク受容層と、インク受容基材を構成する支持体の裏面との経時的な貼りつきを引き起こさないレベルの耐ブロッキング性を付与する観点から、10℃~40℃のガラス転移温度を有するものを使用することが好ましい。

[0069] 前記ビニル樹脂(A1)は、例えばカルボキシル基等の酸基を有するビニル単量体や、必要に応じてその他のビニル単量体を含むビニル単量体混合物を重合することによって製造することができる。

[0070] 前記ビニル樹脂(A1)の製造に使用可能な酸基を有するビニル単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 β -カルボキシエチル(メタ

) アクリレート、2-(メタ)アクリロイルプロピオン酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸-halfエステル、マレイン酸-halfエステル、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボキシル基を有するビニル単量体や、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸やそれらの塩、アリルスルホン酸、2-メチルアリルスルホン酸等のアリル基を有するスルホン酸類またはその塩、(メタ)アクリル酸2-スルホエチル、(メタ)アクリル酸2-スルホプロピル等の(メタ)アクリレート基を有するスルホン酸類またはその塩、(メタ)アクリルアミド-*t*-ブチルスルホン酸等の(メタ)アクリルアミド基を有するスルホン酸類またはその塩、リン酸基を有する「アデカリアソープPP-70、PPE-710」(旭電化工業(株)製)等を使用することができ、前記カルボキシル基を有するビニル単量体やその塩を使用することが好ましい。

[0071] 前記酸基を有するビニル単量体は、最終的に得られるビニル樹脂(A1)の酸価を90~450に調整する範囲で使用することができる。具体的には、前記酸基を有するビニル単量体は、前記ビニル単量体混合物の全量に対して6質量%~70質量%の範囲で使用することが好ましく、10質量%~60質量%の範囲で使用することが好ましく、15質量%~50質量%の範囲で使用することがより好ましい。前記酸基を有するビニル単量体を所定量使用することによって、得られるビニル樹脂(A1)に良好な水分散安定性等を付与することができる。

[0072] また、本発明のインク受容層形成用樹脂組成物を、導電性パターンを形成する際に使用する場合には、優れた細線性と支持体に対する優れた密着性を付与する観点から、前記酸価が100~300に調整する範囲で使用することが好ましく、10質量%~60質量%の範囲で使用することが好ましく、15質量%~50質量%の範囲で使用することがより好ましい。

[0073] 前記ビニル樹脂(A1)の製造に使用可能なビニル単量体混合物としては、例えば前記酸基含有ビニル単量体以外に、その他のビニル単量体を組み合わせ使用することが好ましい。

- [0074] 前記その他のビニル単量体としては、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸i-ブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ステアシル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ベンジル等の（メタ）アクリル酸エステル類；（メタ）アクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、（メタ）アクリル酸2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロピル、（メタ）アクリル酸パーフルオロシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、（メタ）アクリル酸 β -（パーフルオロオクチル）エチル等の（メタ）アクリル酸アルキルエステルを使用することができる。
- [0075] なかでも、（メタ）アクリル酸メチルを使用することが好ましく、メタアクリル酸メチルを使用することが、水系インク及び溶剤系インクのいずれを用いた場合であっても優れた印刷性等を付与でき、特に溶剤系インクを用いて印刷画像を形成する際に優れた印刷性を付与できるため好ましい。また、導電性インク等を用いて導電性パターンを形成する際にも、電子回路等の導電性パターンを形成する際に求められる、概ね0.01 μm ~200 μm 、好ましくは0.01 μm ~150 μm の幅からなる細線を、にじみを引き起こすことなく印刷可能なレベルの細線性を備えた導電性インク受容層を形成するうえで好ましい。
- [0076] 前記（メタ）アクリル酸メチルは、前記ビニル単量体混合物の全量に対して0.01質量%~80質量%の範囲で使用することが好ましく、0.1質量%~50質量%の範囲で使用することがより好ましく、0.5質量%~30質量%の範囲で使用することがさらに好ましく、1質量%~20質量%の範囲で使用することが特に好ましい。
- [0077] また、前記（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、前記（メタ）ア

クリル酸メチルとともに、炭素原子数2～12個のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルを使用することが好ましく、炭素原子数2～8個のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルを使用することが、水系インク及び溶剤系インクのいずれを用いた場合であっても優れた印刷性等を付与できるため好ましい。

[0078] 前記炭素原子数2～12個のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸i-ブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル等を使用することができるが、水系インク及び溶剤系インクのいずれを用いた場合であっても、印刷画像のにじみを引き起こしにくく、また、細線性に優れた導電性パターン等を形成する観点から、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-ブチルを使用することがより好ましい。

[0079] また、特に水系顔料インクを用いて印刷画像を形成する際に優れた印刷性が目留められる場合には、前記炭素原子数2～12個のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルのなかでも、（メタ）アクリル酸エチルを使用することがより好ましい。

[0080] また、前記した特定の（メタ）アクリル酸アルキルエステル以外にも、例えば（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、（メタ）アクリル酸（4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル）メチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸2-エトキシエチル等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルや、その水酸基が封止された（メタ）アクリル酸アルコキシアルキル、（メタ）アクリル酸2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸2-エトキシエチル、（メタ）アク

リル酸メトキシトリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸エチルカルビトール等を使用することが、水系インク、特に水系顔料インクを用いた場合であっても、印刷画像のじみを引き起こしにくく、また、細線性に優れた導電性パターン等を形成できることか好ましく、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル及び(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチルからなる群より選ばれる1種以上を使用することがより好ましい。

[0081] 前記したように、水系インク、特に水系顔料インクを用いた場合における印刷性の向上を図るためには、とりわけ、前記(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル及び前記炭素原子数2~12個のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルからなる群より選ばれる1種以上を使用することが好ましい。それらは、前記ビニル単量体混合物の全量に対して合計5質量%~60質量%の範囲で使用することが好ましく、35質量%~60質量%の範囲で使用することより好ましい。

[0082] また、前記ビニル樹脂(A1)の製造に使用可能なその他のビニル単量体としては、前記した以外に、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルブチラート、バーサチック酸ビニル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、アミルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、(メタ)アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルアニソール、 α -ハロスチレン、ビニルナフタリン、ジビニルスチレン、イソプレン、クロロプレン、ブタジエン、エチレン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、N-ビニルピロリドンや、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレートまたはそれらの塩等を使用することができる。

[0083] また、前記その他のビニル単量体としては、前記ビニル樹脂(A1)に、メチロールアミド基及びアルコキシメチルアミド基からなる群より選ばれる

1種以上のアミド基や、前記以外のアミド基、水酸基、グリシジル基、アミノ基、シリル基、アジリジニル基、イソシアネート基、オキサゾリン基、シクロペンテニル基、アリル基、カルボニル基、アセトアセチル基等の前記架橋性官能基を導入する観点から、架橋性官能基を有するビニル単量体を使用することができる。

[0084] 前記架橋性官能基を有するビニル単量体に使用可能なメチロールアミド基及びアルコキシメチルアミド基からなる群より選ばれる1種以上のアミド基を有するビニル単量体としては、例えばN-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシエトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ペントキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル-N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N, N'-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル-N-プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、N, N'-ジプロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル-N-プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、N, N'-ジブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル-N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N, N'-ジペントキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル-N-ペントキシメチル(メタ)アクリルアミド等を使用することができる。

[0085] なかでも、N-n-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミドを使用することが、印刷性及び耐久性に優れた印刷物や、細線性及び耐久性に優れた導電性パターン等を得るうえで好ましい。

[0086] 前記架橋性官能基を有するビニル単量体としては、前記したもの以外にも、例えば(メタ)アクリルアミド等のアミド基を有するビニル単量体や、(

メタ)アクリル酸(4-ヒドロキシメチルシクロヘキシル)メチル、(メタ)アクリル酸グリセロール、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシブチルアクリルアミド等の水酸基を有するビニル単量体；(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸アリルグリシジリエーテル等のグリシジル基を有する重合性単量体；(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸N-モノアルキルアミノアルキル、(メタ)アクリル酸N,N-ジアルキルアミノアルキル等のアミノ基を有する重合性単量体；ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン及びその塩酸塩等のシリル基を有する重合性単量体；(メタ)アクリル酸2-アジリジニルエチル等のアジリジニル基を有する重合性単量体；(メタ)アクリロイルイソシアネート、(メタ)アクリロイルイソシアネートエチルのフェノール或いはメチルエチルケトオキシム付加物等のイソシアネート基及び/またはブロック化イソシアネート基を有する重合性単量体；2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-2-オキサゾリン等のオキサゾリン基を有する重合性単量体；(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル等のシクロペンテニル基を有する重合性単量体；(メタ)アクリル酸アリル等のアリル基を有する重合性単量体；アクロレイン、ジアセトン(メタ)アクリルアミド等のカルボニル基を有する重合性単量体等を使用することができる。

[0087] また、前記架橋性官能基を有するビニル単量体としては、水性顔料インクに対する印刷性のより一層の向上を図るうえで使用可能なものとして例示し

た（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキル等の水酸基を有するビニル単量体を使用することもできる。

[0088] 前記架橋性官能基を有するビニル単量体としては、前記したとおり、加熱等によって自己架橋反応しうるN-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-イソブトキシメチル（メタ）アクリルアミドを単独、または、それらと前記（メタ）アクリルアミドや、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチル等の水酸基を有するビニル単量体とを組み合わせ使用することが好ましい。

[0089] また、後述する架橋剤（D）を使用する場合には、架橋剤（D）との架橋点となりうる官能基、例えば水酸基やカルボキシル基を導入するうえで、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチルを使用することがより好ましい。前記水酸基を有するビニル単量体を使用することは、後述する架橋剤としてイソシアネート系架橋剤を使用する場合に好ましい。

[0090] 前記架橋性官能基を有するビニル単量体は、前記ビニル単量体混合物の全量に対して0質量%～50質量%の範囲で使用することができる。なお、前記架橋剤（D）が自己架橋反応する場合には、前記架橋性官能基を有するビニル単量体を使用しなくてもよい。

[0091] 前記架橋性官能基を有するビニル単量体のうち、前記アミド基を有するビニル単量体は、自己架橋反応性のメチロールアミド基等を導入するうえで、ビニル単量体混合物の全量に対して0.1質量%～50質量%の範囲で使用することが好ましく、1質量%～30質量%の範囲で使用することがより好ましい。また、前記自己架橋反応性のメチロールアミド基と組み合わせ使用するその他のアミド基を有するビニル単量体や、水酸基含有ビニル単量体は、前記ビニル樹脂（A）の製造に使用するビニル単量体の全量に対して0.1質量%～30質量%の範囲で使用することが好ましく、1質量%～20質量%の範囲で使用することがより好ましい。

[0092] また、前記架橋性官能基を有するビニル単量体のうち、前記水酸基を有す

るビニル単量体や酸基を有するビニル単量体は、組み合わせ使用する架橋剤 (D) の種類等にもよるが、前記ビニル単量体混合物の全量に対して概ね 0.05 質量%~50 質量%の範囲で使用することが好ましく、0.05 質量%~30 質量%の範囲で使用することが好ましく、0.1 質量%~10 質量%で使用することがより好ましい。

[0093] 次に、前記ビニル樹脂 (A1) の製造方法について説明する。

前記ビニル単量体 (A1) は、前記したビニル単量体混合物を従来から知られている方法で重合することによって製造することができるが、乳化重合法で製造することが好ましい。

[0094] 前記乳化重合法としては、例えば水と、ビニル単量体混合物と、重合開始剤と、必要に応じて連鎖移動剤や乳化剤や分散安定剤等とを、反応容器中に一括供給、混合して重合する方法や、ビニル単量体混合物を反応容器中に滴下し重合するモノマー滴下法や、ビニル単量体混合物と乳化剤等と水とを予め混合したものを、反応容器中に滴下し重合するプレエマルジョン法等を適用することができる。

[0095] 前記乳化重合法の反応温度は、使用するビニル単量体や重合開始剤の種類によって異なるが、例えば 30℃~90℃程度、反応時間は例えば 1 時間~10 時間程度であることが好ましい。

[0096] 前記重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩類、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド等の有機過酸化物類、過酸化水素等があり、これら過酸化物のみを用いてラジカル重合するか、或いは前記過酸化物と、アスコルビン酸、ホルムアルデヒドスルホキシラートの金属塩、チオ硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、塩化第二鉄等のような還元剤とを併用したレドックス重合開始剤系によっても重合でき、また、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩等のアゾ系開始剤を使用することも可能であり、これらの1種または2種以上の混合物が使用できる。

- [0097] 前記ビニル樹脂（A1）の製造に使用可能な乳化剤としては、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両性イオン性界面活性剤等が挙げられ、なかでも陰イオン性界面活性剤を使用することが好ましい。
- [0098] 前記陰イオン性界面活性剤としては、例えば、高級アルコールの硫酸エステル及びその塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルの硫酸ハーフエステル塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸塩、等が挙げられ、非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体、アセチレンジオール系界面活性剤等を使用することができる。
- [0099] また、前記陽イオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルアンモニウム塩等を使用することができる。
- [0100] また、両性イオン性界面活性剤としては、例えば、アルキル（アミド）ベタイン、アルキルジメチルアミンオキシド等を使用することができる。
- [0101] 前記乳化剤としては、上記の界面活性剤の他に、フッ素系界面活性剤やシリコン系界面活性剤や、一般的に「反応性乳化剤」と称される重合性不飽和基を分子内に有する乳化剤を使用することもできる。
- [0102] 前記反応性乳化剤としては、例えば、スルホン酸基及びその塩を有する「ラテムルS-180」（花王（株）製）、「エレミノールJS-2、RS-30」（三洋化成工業（株）製）等；硫酸基及びその塩を有する「アクアロンHS-10、HS-20、KH-1025」（第一工業製薬（株）製）、「アデカリアソープSE-10、SE-20」（（株）ADEKA製）等；リン酸基を有する「ニューフロンティアA-229E」（第一工業製薬（株）製）等；非イオン性親水基を有する「アクアロンRN-10、RN-20、RN-3

0、RN-50」(第一工業製薬(株)製)等を使用することができる。

[0103] また、前記ビニル樹脂(A1)の製造に使用可能な水性媒体としては、水性媒体(B)として例示するものと同様のものを使用することができる。

[0104] また、前記ビニル樹脂(A1)をはじめとするバインダー樹脂(A)の製造に使用可能な連鎖移動剤としては、ラウリルメルカプタン等を使用することができる。前記連鎖移動剤は、水系インク及び溶剤系インクのいずれを用いた場合であっても印刷性により一層優れた印刷画像を形成可能なインク受容層を形成する観点から、前記ビニル単量体混合物の全量に対して0質量%~0.15質量%の範囲で使用することが好ましく、0質量%~0.08質量%の範囲であることがより好ましい。

[0105] 前記方法で得られたビニル樹脂(A1)等をはじめとするバインダー樹脂(A)は、本発明のインク受容層形成用樹脂組成物の全量に対して、5質量%~60質量%の範囲で含まれることが好ましく、10質量%~50質量%の範囲で含まれることがより好ましい。

[0106] 次に、前記インク受容層形成用樹脂組成物の製造に使用する水性媒体(B)について説明する。

[0107] 前記水性媒体(B)は、前記ビニル樹脂(A1)の分散に使用するものであって、水のみを使用してもよいし、或いは、水と水溶性溶剤の混合溶液を使用してもよい。前記水溶性溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチルカルビトール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のアルコール類、N-メチルピロリドン等の極性溶剤を使用することができる。

[0108] 前記水性媒体(B)は、本発明のインク受容層形成用樹脂組成物の全量に対して、35質量%~95質量%の範囲で含まれることが好ましく、40質量%~90質量%の範囲で含まれることが好ましい。

[0109] 本発明のインク受容層形成用樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて各種添加剤を使用することができ、例えば水溶性樹脂(c1)や充填剤(c2)等の、従来のインク受容層形成用樹脂組成物で使用

されているものを適宜使用することができる。但し、前記水溶性樹脂（c 1）及び充填材（c 2）からなる群より選ばれる1種以上の成分（C）は、前記ビニル樹脂（A 1）等のバインダー樹脂（A）の全量に対して0質量%～15質量%の範囲内であることが、水系インク及び溶剤系インクのいずれを用いた場合であっても、にじみ等を引き起こすことがないレベルの優れた印刷性と耐水性とを両立した印刷画像を形成可能なインク受容層を形成するうえで必須である。

[0110] 前記水溶性樹脂（c 1）に代表されるポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン等は、もっぱら水系インクに対する印刷性や細線性等を付与することを目的として使用されている。しかし、前記水系インク向けの受容層は、溶剤系インクを十分に受容できず、印刷画像のにじみ等を引き起こすのが一般的である。

[0111] 本発明のインク受容層形成用樹脂組成物は、前記ポリビニルアルコール等の水溶性樹脂（c 1）を使用しない、または最小限の使用量であっても、驚くべきことに水系インクを受容可能で、かつ、溶剤系インクをも受容可能であり、いずれのインクを用いた場合であっても優れた印刷性や細線性を備えた受容層を形成することができる。

[0112] 前記水溶性樹脂（c 1）の含有量は、前記水系インク及び溶剤系インクのいずれを用いた場合であっても優れた印刷性及び耐水性を備えた受容層を形成する観点から、0質量%～10質量%であることが好ましく、0質量%～0.5質量%であることがより好ましい。

[0113] また、前記充填材（c 2）に代表されるシリカやアルミナ、澱粉や等の成分は、通常、マイクロポーラスタイプのインク受容層を形成する際に多量に用いられる。また、膨潤タイプのインク受容層を形成する際にもインク受容層に耐ブロッキング性を付与する目的で少量使用される場合がある。

[0114] 前記マイクロポーラスタイプのインク受容層も、通常、水系インクまたは溶剤系インクのいずれか向けに設計されているから、それに水系インク及び溶剤系インクのいずれに対しても優れた印刷性や細線性を備えた印刷画像を

形成できない場合が多い。

[0115] また、インク受容層中に充填剤（c 2）が存在することに起因して、インク受容層の支持体に対する密着性が低下し、更にインク受容層の透明性や柔軟性も劣る傾向にあるため、例えばプリントド・エレクトロニクス分野等の新規分野で使用されるフィルムなどのフレキシブル基板への展開ができない場合がある。

[0116] 本発明のインク受容層形成用樹脂組成物は、前記シリカ等の充填材（c 2）を使用しない、または最小限の使用量であっても、驚くべきことに水系インクを受容可能で、かつ、溶剤系インクをも受容可能であり、いずれのインクを用いた場合であっても優れた印刷性や細線性及び耐水性を備えた受容層を形成することができる。

[0117] 前記水系インク及び溶剤系インクのいずれを用いた場合であっても優れた印刷性や細線性及び耐水性を備えた受容層を形成する観点から、前記充填材（c 2）の含有量は、前記ビニル樹脂（A 1）等のバインダー樹脂（A）の全量に対して0質量%～10質量%であることが好ましく、0質量%～0.5質量%であることが特に好ましい。特に前記インク受容層形成用樹脂組成物を導電性パターンの製造の際に使用する場合には、プリントド・エレクトロニクス分野等の新規分野で使用されるフィルムなどのフレキシブル基板への密着性の低下を防止する観点から、前記充填材等の使用量が前記範囲内であることが好ましい。

[0118] また、本発明のインク受容層形成用樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて架橋剤（D）をはじめ、pH調整剤、被膜形成助剤、レベリング剤、増粘剤、撥水剤、消泡剤等公知のものを適宜添加して使用してもよい。

[0119] 前記架橋剤（D）としては、例えば金属キレート化合物、ポリアミン化合物、アジリジン化合物、金属塩化合物、イソシアネート化合物等の、概ね25℃～100℃未満の比較的低温で反応し架橋構造を形成しうる熱架橋剤（d 1-1）や、メラミン系化合物、エポキシ系化合物、オキサゾリン化合物

、カルボジイミド化合物、及び、ブロックイソシアネート化合物からなる群より選ばれる1種以上等の概ね100℃以上の比較的高温で反応し架橋構造を形成しうる熱架橋剤(d1-2)や、各種光架橋剤を使用することができる。

[0120] 前記熱架橋剤(d1-1)を含むインク受容層形成用樹脂組成物であれば、例えばそれを支持体表面に塗布し、比較的低温で乾燥し、次いで、インクを用いて印刷を施した後に、100℃未満の温度に加熱し架橋構造を形成することで、長期にわたる熱や外力の影響によらず導電性物質や顔料等の欠落を防止可能な耐久性に優れたインク受容基材を形成することができる。

[0121] 一方、前記熱架橋剤(d1-2)を含むインク受容層形成用樹脂組成物であれば、例えばそれを支持体表面に塗布し、常温(25℃)～概ね100℃未満の低温で乾燥することで、架橋構造を形成していないインク受容基材を製造し、次いで、インク等を用いて印刷を施した後に、例えば100℃以上、好ましくは120℃以上の温度で加熱し架橋構造を形成することで、長期間にわたる熱や外力等の影響によらず、インクの剥離等を引き起こさないレベルの耐久性に優れた印刷物や導電性パターンを得ることができる。

[0122] 前記熱架橋剤(d1-1)に使用可能な金属キレート化合物としては、例えばアルミニウム、鉄、銅、亜鉛、スズ、チタン、ニッケル、アンチモン、マグネシウム、バナジウム、クロム、ジルコニウム等の多価金属のアセチルアセトン配位化合物、アセト酢酸エステル配位化合物等を使用することができ、アルミニウムのアセチルアセトン配位化合物であるアセチルアセトンアルミニウムを使用することが好ましい。

[0123] また、前記熱架橋剤(d1-1)に使用可能なポリアミン化合物としては、例えばトリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ジメチルエタノールアミン等の3級アミンを使用することもできる。

[0124] また、前記熱架橋剤(d1-1)に使用可能なアジリジン化合物としては、例えば2,2-ビスヒドロキシメチルブタノールトリス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサメチレンジエチレンウレア

、ジフェニルメタン-ビス-4, 4'-N, N'-ジエチレンウレア等を使用することができる。

[0125] また、前記架橋剤 (d 1-1) として使用可能な金属塩化合物としては、例えば硫酸アルミニウム、アルミニウムミョウバン、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物等のアルミニウム含有化合物、四塩化チタン、テトライソプロピルチタネート、チタンアセチルアセトネート、乳酸チタン等の水溶性金属塩を使用することができる。

[0126] 前記熱架橋剤 (d 1-1) に使用可能なイソシアネート化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、メチレンビス(4-フェニルメタン)トリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等のポリイソシアネートや、それらを用いて得られるイソシアヌレート型ポリイソシアネート化合物や、それらとトリメチロールプロパン等とからなるアダクト体、前記ポリイソシアネート化合物とトリメチロールプロパンなどのポリオールとを反応させて得られるポリイソシアネート基含有ウレタン等を使用することができる。なかでもヘキサメチレンジイソシアネートのヌレート体、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパン等とのアダクト体、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパン等とのアダクト体、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパン等とのアダクト体を使用することが好ましい。

[0127] また、前記熱架橋剤 (d 1-2) に使用可能なメラミン化合物としては、例えばヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、ヘキサプロポキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミン、ヘキサペンチルオキシメチルメラミン、ヘキサヘキレルオキシメチルメラミンあるいはこれらの2種を組み合わせた混合エーテル化メラミン等を使用することができる。なかでも、トリメトキシメチルメラミン、ヘキサメトキシメチルメ

ラミンを使用することが好ましい。市販品としては、ベッカミン M-3、APM、J-101 (DIC(株)製)等を使用することができる。

[0128] 前記メラミン化合物を使用する場合には、その自己架橋反応を促進するうえで、有機アミン塩等の触媒を使用してもよい。市販品としては、キャタリスト ACX、376等を使用することができる。前記触媒は、前記メラミン化合物の全量に対して概ね0.01質量%~10質量%の範囲であることが好ましい。

[0129] また、前記熱架橋剤 (d1-2) に使用可能なエポキシ化合物としては、例えばエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサメチレングリコールジグリシジルエーテル、シクロヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル等の脂肪族多価アルコールのポリグリシジルエーテル類；ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのポリグリシジルエーテル類；1,3-ビス (N, N'-ジグリシジルアミノエチル) シクロヘキサン等のポリグリシジルアミン類；多価カルボン酸 [蔞酸、アジピン酸、ブタントリカルボン酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ベンゼントリカルボン酸等] のポリグリシジルエステル類；；ビスフェノールAとエピクロルヒドリンの縮合物、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンの縮合物のエチレンオキシド付加物等のビスフェノールA系エポキシ樹脂；フェノールノボラック樹脂、；側鎖にエポキシ基を有する各種ビニル系 (共) 重合体等を使用することができる。なかでも1,3-ビス (N, N'-ジグリシジルアミノエチル) シクロヘキサン等のポリグリシジルアミン類、グリセリンジグリシジルエーテル等の脂肪族多価アルコールのポリグリシジルエーテル類、を使用することが好ましい。

[0130] また、前記エポキシ化合物としては、前記したものの他に例えば γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジエトキシシランもしくは γ -グリシドキシプロピルトリイソプロペニルオキシシラン等のグリシジル基含有シラン化合物を使用することもできる。

[0131] また、前記熱架橋剤(d1-2)に使用可能なオキサゾリン化合物としては、例えば2,2'-ビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-メチレンビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-エチレンビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-トリメチレンビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-テトラメチレンビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-ヘキサメチレンビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-オクタメチレンビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-エチレンビス-(4,4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2,2'-p-フェニレンビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-m-フェニレンビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-m-フェニレンビス-(4,4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、ビス-(2-オキサゾリニルシクロヘキサン)スルフィド、ビス-(2-オキサゾリニルノルボルナン)スルフィド等を使用することができる。

[0132] また、前記オキサゾリン化合物としては、例えば下記付加重合性オキサゾリンと、必要に応じてその他の単量体とを組み合わせ重合して得られるオキサゾリン基含有重合体を使用することもできる。

[0133] 前記付加重合性オキサゾリンとしては、例えば、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-

メチルー２－オキサゾリン、２－イソプロペニルー５－エチルー２－オキサゾリン等を単独または２種以上組み合わせ使用することができる。なかでも、２－イソプロペニルー２－オキサゾリンを使用することが、工業的に入手し易いため好ましい。

[0134] また、前記熱架橋剤（d 1－2）に使用可能なカルボジイミド化合物としては、例えばポリ〔フェニレンビス（ジメチルメチレン）カルボジイミド〕やポリ（メチルー１，３－フェニレンカルボジイミド）等を使用することができる。市販品では、カルボジライトV－01、V－02、V－03、V－04、V－05、V－06（日清紡(株)製）、UCARLINK XL－29SE、XL－29MP（ユニオンカーバイド(株)製）等を使用することができる。

[0135] また、前記熱架橋剤（b 1－2）に使用可能なブロックイソシアネート化合物としては、前記熱架橋剤（b 1－1）として例示したイソシアネート化合物の有するイソシアネート基の一部または全部が、ブロック化剤によって封止されたものを使用することができる。

[0136] 前記ブロック化剤としては、例えばフェノール、クレゾール、２－ヒドロキシピリジン、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルアルコール、メタノール、エタノール、n－ブタノール、イソブタノール、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、アセトアニリド、酢酸アミド、ε－カプロラクタム、δ－バレロラクタム、γ－ブチロラクタム、コハク酸イミド、マレイン酸イミド、イミダゾール、２－メチルイミダゾール、尿素、チオ尿素、エチレン尿素、ホルムアミドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトンオキシム、メチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム、ジフェニルアニリン、アニリン、カルバゾール、エチレンイミン、ポリエチレンイミン等を使用することができる。

[0137] 前記ブロックイソシアネート化合物としては、水分散型の市販品としてエ

ラストロン BN-69（第一工業製薬(株)製）等を使用することができる。

- [0138] 前記架橋剤（D）を使用する場合、前記ビニル樹脂（A1）として前記架橋剤（D）の有する架橋性官能基と反応しうる基を有するものを使用することが好ましい。具体的には、前記（ブロック）イソシアネート化合物やメラミン化合物、オキサゾリン化合物、カルボジイミド化合物を架橋剤（d）として使用するとともに、前記ビニル樹脂（A）として水酸基やカルボキシル基を有するビニル樹脂を使用することが好ましい。
- [0139] 前記架橋剤（D）は、種類等によって異なるものの、通常、前記ビニル樹脂（A）に対して0.01質量%～60質量%の範囲で使用することが好ましく、0.1質量%～50質量%の範囲で使用することが、印刷性及び耐久性に優れた印刷物や、細線性及び耐久性に優れた導電性パターン等を得るうえで好ましい。
- [0140] 特に、前記架橋剤（D）としてメラミン化合物は、自己縮合反応しうることから、ビニル樹脂（A）に対して0.1質量%～30質量%の範囲で使用することが好ましく、0.1質量%～10質量%の範囲で使用することが好ましく、0.5質量%～5質量%の範囲で使用することがより好ましい。
- [0141] また、前記架橋剤（D）は、本発明のインク受容層形成用樹脂組成物を支持体表面に塗工又は含浸する前に、予め添加して使用することが好ましい。
- [0142] また、本発明のインク受容層形成用樹脂組成物としては、前記した添加剤の他に、溶剤溶解性または溶剤分散性の熱硬化性樹脂、例えば、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ウレタン樹脂等を混和して使用することもできる。
- [0143] 前記インク受容層形成用樹脂組成物を用いて形成可能なインク受容層は、ビニル樹脂（A1）等のバインダー樹脂（A）がインク中に含まれる溶媒によって適度に溶解され、前記溶媒を吸収することで、インク中に含まれる金属等の導電性物質や顔料をインク受容層表面に精度よく定着することが可能な膨潤タイプであるため、にじみのない導電性パターン等の印刷物を得るこ

とが可能なるものである。また、本発明のインク受容層形成用樹脂組成物は、従来知られる多孔質タイプのインク受容層と比較して透明なインク受容層を形成することが可能である。

[0144] 次に、本発明のインク受容基材について説明する。

[0145] 本発明のインク受容基材は、各種支持体表面の一部または全部、ならびに、支持体の片面または両面に、前記インク受容層形成用樹脂組成物を用いて形成されるインク受容層を有するものである。前記インク受容層は、支持体上に積層されていてもよいが、インク受容層の一部が支持体に含浸していてもよい。

[0146] 本発明のインク受容基材は、前記インク受容基材を、支持体の片面または両面に塗工、または支持体が繊維基材等である場合には、支持体中に含浸させ、前記インク受容層形成用樹脂組成物中に含まれる水性媒体（B）を揮発させることによって、製造することができる。

[0147] 前記支持体としては、例えば、上質紙、コート紙等をはじめ、ポリイミド樹脂やポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）、ポリ（メタ）アクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、セルロースナノファイバー、シリコン、セラミックス、ガラス等からなる支持体や、それらからなる多孔質の支持体、鋼板や銅等の金属からなる支持体等を使用することができる。

[0148] また、前記支持体としては、例えば、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アラミド繊維等の合成繊維や、綿、麻等の天然繊維等からなる基材を使用することもできる。前記繊維には、予め加工が施されていてもよい。

[0149] 前記支持体上に前記インク受容層形成用樹脂組成物を塗工又は含浸する方法としては、公知慣用の方法を用いることができ、例えば、グラビア方式、コーティング方式、スクリーン方式、ローラー方式、ロータリー方式、スプ

レー方式等を適用することができる。

[0150] また、本発明のインク受容層形成用樹脂組成物を支持体上に塗工または含浸した後、該インク受容層中に含まれる水性媒体（B）を揮発させる方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、乾燥機を用いて乾燥させる方法が一般的である。乾燥温度としては、水性媒体（B）を揮発させることが可能で、かつ支持体に悪影響を与えない範囲の温度に設定すればよい。

[0151] また、本発明のインク受容層形成用樹脂組成物を支持体表面の一部または全部に塗工または含浸した後、該樹脂組成物中に含まれる溶剤等の溶媒を除去する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、乾燥機を用いて乾燥させる方法が一般的である。乾燥温度としては、前記溶媒を揮発させることが可能で、かつ支持体に悪影響を与えない範囲の温度に設定すればよい。具体的には、前記熱架橋剤（d 1 - 1）を使用する場合には、概ね 25℃～100℃未満の温度で乾燥することが好ましく、熱架橋剤（d 1 - 2）を使用する場合には、概ね 100℃以上、好ましくは 120℃～300℃程度の温度であることが好ましい。一方、前記熱架橋剤（d 1 - 2）を使用し、かつ、インク等を用いて印刷を施した後に架橋構造を形成しようとする場合には、常温（25℃）～100℃程度の比較的低温で乾燥し、印刷前においては架橋構造を形成しないよう調整することが好ましい。

[0152] 支持体上への前記インク受容層形成用樹脂組成物の付着量は、非常に高いレベルの発色性を維持し、かつ良好な生産効率を維持する観点から、支持体の面積に対して 10～60 g/m²の範囲であることが好ましく、インク吸収性と製造コストを勘案すると 20～40 g/m²が特に好ましい。

[0153] また、前記支持体への前記インク受容層形成用樹脂組成物の付着量を増加させることで、得られる印刷物の発色性をより一層向上させることができる。ただし、付着量が増加すると、印刷物の風合いが若干硬くなる傾向があるため、印刷物の使用用途等に応じて、適宜調整することが好ましい。

[0154] 前記方法で得られた本発明のインク受容基材には、水系インク及び溶剤系インクのいずれであっても印刷を施すことが可能である。そして、いずれの

インクを用いた場合であっても、にじみやクラックを引き起こすことなく印刷性と耐水性とに優れた印刷画像を形成することが可能である。

[0155] したがって、本発明のインク受容基材は、にじみやクラックを引き起こすことなく優れた印刷性と耐水性とを備えた印刷画像を形成できることから、例えば看板、車体広告、のぼり旗等の屋内外広告等に使用可能である。

[0156] 前記印刷に使用可能な水系インクとしては、水性媒体からなる溶媒中に顔料等が溶解または分散したものを使用することができる。前記水系インクの溶媒に使用可能な水性媒体としては、水のみを使用してもよいし、或いは、水と水溶性溶剤の混合溶液を使用してもよい。前記水溶性溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチルカルビトール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のアルコール類、N-メチルピロリドン等の極性溶剤を使用することができる。

[0157] 前記水性媒体に分散または溶解しうる顔料としては、例えば、キナクリドン系、アンスラキノ系、ペリレン系、ペリノン系、ジケトピロロピロール系、イソインドリノン系、縮合アゾ系、ベンズイミダゾロン系、モノアゾ系、不溶性アゾ系、ナフトール系、フラバンスロン系、アンスラピリミジン系、キノフタロン系、ピランスロン系、ピラゾロン系、チオインジゴ系、アンスアンスロン系、ジオキサジン系、フタロシアニン系、インダンスロン系等の有機顔料や、ニッケルジオキシニエロー、銅アゾメチニエロー等の金属錯体、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛等の金属酸化物、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなどの金属塩、カーボンブラック、雲母などの無機顔料、アルミニウムなどの金属微粉やマイカ微粉等を使用することができる。顔料は、水系インクの全量に対して好ましくは0.5~15重量%、より好ましくは1~10重量%の範囲で使用することが好ましい。

[0158] また、前記溶剤系インクとしては、有機溶剤からなる溶媒中に顔料等が溶解又は分散したものを使用することができる。

[0159] 前記有機溶剤としては、例えばインクジェットヘッドの乾燥や目詰まりを防止する観点から、アルコール、エーテル、エステル及びケトン等であって

、沸点100～250℃のものを使用することが好ましく、沸点120～220℃のものがより好ましい。

[0160] 前記アルコール類としては、例えば、エチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等を使用することができる。

[0161] エーテル類としては、例えば、エチレングリコールモノ（メチル、エチル、ブチル、フェニル、ベンジル、エチルヘキシル）エーテル、エチレングリコールジ（メチル、エチル、ブチル）エーテル、ジエチレングリコールモノ（メチル、エチル、ブチル）エーテル、ジエチレングリコールジ（メチル、エチル、ブチル）エーテル、テトラエチレングリコールモノ（メチル、エチル、ブチル）エーテル、テトラエチレングリコールジ（メチル、エチル、ブチル）エーテル、プロピレングリコールモノ（メチル、エチル、ブチル）エーテル、ジプロピレングリコールモノ（メチル、エチル）エーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等を使用することができる。

[0162] エステル類としては、例えば、エチレングリコールモノ（メチル、エチル、ブチル）エーテルアセテート、エチレングリコールジ（メチル、エチル、ブチル）エーテルアセテート、ジエチレングリコールモノ（メチル、エチル、ブチル）エーテルアセテート、ジエチレングリコールジ（メチル、エチル、ブチル）エーテルアセテート、プロピレングリコールモノ（メチル、エチル、ブチル）エーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノ（メチル、エチル）エーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-（メトキシ、エトキシ、ブトキシ）エチルアセテート、2-エチルヘキシルアセテート、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、乳酸ブチル等が挙げられる。ケトン類としては、シクロヘキサノン等が挙げられる。

[0163] なかでも、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコール

モノメチルエーテルアセテートを使用することが好ましい。

[0164] 前記溶剤系インクに使用する顔料としては、前記水系インクに使用可能なものとして例示した顔料と同様のものを使用することができる。

[0165] 前記インクを用いて本発明のインク受容基材に印刷する方法としては、各種印刷法を適用できるが、インクジェット印刷法を採用することが好ましい。

[0166] また、本発明のインク受容基材は、導電性物質を含むインクに対しても優れた印刷性を有し、例えば電子回路等の導電性パターンを形成する際に求められる、概ね $0.01\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ の幅からなる細線を、にじみを引き起こすことなく印刷することが可能であることから（細線性）、銀インク等を用いた電子回路の形成、有機太陽電池や電子書籍端末、有機EL、有機トランジスタ、フレキシブルプリント基板、RFID等を構成する各層や周辺配線の形成、プラズマディスプレイの電磁波シールドの配線等のプリンテッド・エレクトロニクス分野等でも好適にすることができる。

[0167] 前記導電性パターンの形成に使用可能な導電性インク受容基材は、前記と同様に、各種支持体の表面の一部または全部に、前記インク受容層形成用樹脂組成物を用いて形成された導電性インク受容層を有するものである。前記導電性インク受容層は、支持体上に積層されていてもよいが、前記導電性インク受容層の一部が支持体に含浸していてもよい。また、前記導電性インク受容層は、支持体の片面または両面のいずれに設けられていてもよく、その表面の一部または全部に塗布されていてもよい。

[0168] 本発明の導電性インク受容基材は、前記導電性インク受容層形成用樹脂組成物を、支持体の片面または両面の一部または全部に塗工、含浸させた後、前記導電性インク受容層形成用樹脂組成物中に含まれる水性媒体（B）を除去することによって、製造することができる。

[0169] 前記導電性インク受容層を積層するのに適した支持体としては、例えば、ポリイミド樹脂やポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンテ

レフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）、ポリ（メタ）アクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、セルロースナノファイバー、シリコン、セラミックス、ガラス等からなる支持体や、それらからなる多孔質の支持体、鋼板や銅等の金属からなる支持体等を使用することができる。

[0170] なかでも、前記支持体としては、一般に、回路基板等の導電性パターンを形成する際の支持体として使用されることの多い、ポリアミド樹脂やポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ガラス、セルロースナノファイバーなどからなる支持体を使用することが好ましい。

[0171] また、前記支持体のうち、ポリアミド樹脂やポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）、アクリル樹脂やガラス等からなる基材は、一般に難付着性であるため、樹脂等が密着しにくい場合が多い。

[0172] また、前記支持体としては、柔軟性が必要な用途等に使用される場合は、比較的柔軟で折り曲げ等が可能なものを使用することが、導電性パターンに柔軟性を付与し、折り曲げ可能な最終製品を得るうえで好ましい。具体的には、一軸延伸等することによって形成されたフィルムまたはシート状の支持体を使用することが好ましい。

[0173] 前記フィルムまたはシート状の支持体としては、例えばポリエチレンテレフタレートフィルムやポリアミドフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム等が挙げられる。

[0174] 前記支持体表面の一部または全部に、前記インク受容層形成用樹脂組成物を塗工又は含浸する方法としては、公知慣用の方法を用いることができ、例えば、グラビア方式、コーティング方式、スクリーン方式、ローラー方式、ロータリー方式、スプレー方式、インクジェット方式等を適用することができる。

- [0175] また、本発明のインク受容層形成用樹脂組成物を支持体表面の一部または全部に塗工または含浸した後、該樹脂組成物中に含まれる水性媒体（B）を除去する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、乾燥機を用いて乾燥させる方法が一般的である。乾燥温度としては、前記溶媒を揮発させることが可能で、かつ支持体に悪影響を与えない範囲の温度に設定すればよい。
- [0176] 前記支持体表面への前記インク受容層形成用樹脂組成物の付着量は、導電性インク中に含まれる溶媒量や、導電性パターン等の厚み等を勘案し、支持体の面積に対して樹脂固形分として、 $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 50 \text{ g/m}^2$ の範囲であることが好ましく、導電性インクの吸収性と製造コストを勘案すると $0.5 \text{ g/m}^2 \sim 40 \text{ g/m}^2$ が特に好ましい。
- [0177] また、支持体表面への前記インク受容層形成用樹脂組成物の付着量を増加させることで、導電性インク受容基材の細線性をより一層向上させることができる。ただし、付着量が増加すると、導電性インク受容基材の風合いが若干硬くなる傾向があるため、例えば、折り曲げ可能な有機EL等の良好な柔軟性の求められる場合には、概ね $0.5 \text{ g/m}^2 \sim 30 \text{ g/m}^2$ の比較的薄めにするのが好ましい。一方、用途等によっては、概ね $10 \text{ g/m}^2 \sim 100 \text{ g/m}^2$ の比較的厚膜となる態様で使用してもよい。
- [0178] 前記方法で得られた本発明の導電性インク受容基材は、前記したプリントエレクトロニクス分野において、もっぱら導電性パターン等の形成に好適に使用できる。より具体的には、電子回路や集積回路等に使用される回路形成用基板に好適に使用することができる。
- [0179] 前記した導電性インク受容基材や回路形成用基板には、導電性インクを用いて印刷を施すことができる。具体的には、前記導電性インク受容基材を構成する導電性インク受容層上に、導電性インクを用いて印刷を施し、次いで、焼成工程を経ることによって、前記導電性インク受容基材上に、例えば導電性インク中に含まれる銀等の金属からなる導電性物質からなる導電性パターンを形成することができる。

- [0180] 前記導電性インクとしては、例えば導電性物質と溶媒と、必要に応じて分散剤等の添加剤を含有するものを使用することができる。
- [0181] 前記導電性物質としては、遷移金属やその化合物を使用することができる。なかでもイオン性の遷移金属を使用することが好ましく、例えば銅、銀、金、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト等の遷移金属を使用することが好ましく、銀、金、銅等を使用することが、電気抵抗が低く、腐食に強い導電性パターンを形成できるのでより好ましい。
- [0182] 前記導電性物質としては、概ね1 nm～50 nmの平均粒径を有する粒子状のものを使用することが好ましい。なお、前記平均粒径は、中心粒径(D50)を意味するものであり、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置で測定した場合の値を示す。
- [0183] 前記金属等の導電性物質は、前記導電性インクの全量に対して10質量%～60質量%の範囲で含まれることが好ましい。
- [0184] 前記導電性インクに使用する溶媒は、各種有機溶剤をはじめ、水等の水性媒体を使用することができる。
- [0185] 本発明では、前記導電性インクの溶媒として主に有機溶剤を含む溶剤系導電性インクや、前記溶媒として主に水を含む水性導電性インク、更には、前記有機溶剤及び水の両方を含む導電性インクを適宜選択し使用することができる。
- [0186] なかでも、形成する導電性パターン等の細線性や密着性等を向上する観点から、前記導電性インクの溶媒として前記有機溶剤及び水の両方を含む導電性インクや、前記導電性インクの溶媒として主に有機溶剤を含む溶剤系導電性インクを使用することが好ましく、前記導電性インクの溶媒として主に有機溶剤を含む溶剤系導電性インクを使用することがより好ましい。
- [0187] 特に、本発明の導電性インク受容基材の有するインク受容層は、もっぱら前記有機溶剤として、極性溶剤を含む導電性インクと組み合わせ使用することが、前記極性溶剤によって引き起こされうるにじみや密着性の低下等を十分に防止でき、電子回路等の高密度化等の実現に供しうるレベルの細線性を

実現することができるため好ましい。

[0188] 前記溶剤系の導電性インクに使用する溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、イソブチルアルコール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、ヘプタノール、ヘキサノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール、ステアリルアルコール、セリルアルコール、シクロヘキサノール、テルピネオール、ターピネオール、ジヒドロターピネオール等のアルコール系溶剤、2-エチル1,3-ヘキサジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコ

ールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤、グリセリンをはじめとする極性溶剤を使用することができる。

[0189] 前記極性溶剤のなかでも、グリコール系溶剤を含む導電性インクは、前記導電性インク受容層との組み合わせで使用することが、前記グリコール系溶剤によって引き起こされうるにじみや密着性の低下等を防止し、電子回路等の高密度化等の実現に供しうるレベルの細線性を実現するうえで好適である。

[0190] 前記グリコール系溶剤のなかでも、特にエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール等を使用することがより好ましい。

[0191] また、前記溶剤系導電性インクは、物性調整のため、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤を組み合わせ使用することができる。その他、酢酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート等のエステル系溶剤、トルエン等の炭化水素系溶剤、特に炭素数が8以上の炭化水素系溶剤、例えば、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、シクロオクタン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、ドデシルベンゼン、テトラリン、トリメチルベンゼンシクロヘキサノン等の非極性溶剤を、必要に応じて組み合わせ使用することもできる。更に、混合溶剤であるミネラルスピリット及びソルベントナフサ等の溶媒を併用することもできる。

[0192] しかし、本発明のインク受容層形成用樹脂組成物を用いて形成されるインク受容層は、特に極性溶剤を含む導電性インクと組み合わせ使用することが好ましいから、前記非極性溶剤は、前記導電性インク中に含まれる溶媒の全量に対して0質量%~40質量%であることがより好ましい。

[0193] また、前記導電性インクの溶媒に使用可能な水性媒体としては、前記水性

媒体（B）と同様のものを使用することができ、例えば水のみを使用してもよいし、或いは、水と水溶性溶剤の混合溶液を使用してもよい。前記水溶性溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチルカルビトール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のアルコール類、N-メチルピロリドン等の極性溶剤を使用することができる。

[0194] 前記導電性インク中に含まれる溶媒は、導電性インクの全量に対して40質量%～90質量%の範囲で含まれることが好ましい。また、前記極性溶剤は、前記溶媒の全量に対して40質量%～100質量%含まれることが好ましい。

[0195] また、前記導電性インクには、前記金属及び溶媒の他に、必要に応じて各種添加剤を使用することができる。

[0196] 前記添加剤としては、例えば前記金属の前記溶媒中における分散性を向上する観点から、分散剤を使用することができる。

[0197] 前記分散剤としては、例えばポリエチレンイミン、ポリビニルピロリドン等のアミン系の高分子分散剤、またポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース等の分子中にカルボン酸基を有する炭化水素系の高分子分散剤、ポリビニルアルコール、スチレン-マレイン酸共重合体、オレフィン-マレイン酸共重合体、或いは1分子中にポリエチレンイミン部分とポリエチレンオキサイド部分とを有する共重合体等の極性基を有する高分子分散剤等を使用することができる。なお、前記ポリビニルアルコールは、溶剤系の導電性インクを使用する場合であっても、分散剤として使用してもよい。

[0198] 前記した導電性インク受容基材等に、前記導電性インクを用いて印刷する方法としては、例えばインクジェット印刷法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、スピンコート法、スプレーコート法、バーコート法、ダイコート法、スリットコート法、ロールコート法、ディップコート法等が挙げられる。

[0199] なかでも、電子回路等の高密度化を実現する際に求められる概ね0.01

μm ～ $100\mu\text{m}$ の細線を印刷する場合には、インクジェット印刷法を採用することが好ましい。

[0200] 前記インクジェット印刷法としては、一般にインクジェットプリンターといわれるものを使用することができる。具体的には、コニカミノルタEB100、XY100（コニカミノルタI J株式会社製）や、ダイマティックス・マテリアルプリンターDMP-3000、ダイマティックス・マテリアルプリンターDMP-2831（富士フィルム株式会社製）等が挙げられる。

[0201] 前記導電性インク受容基材上に、前記した方法で印刷の施された印刷物は、前記導電性インク中に含まれる金属間を密着し接合することで導電性を付与する観点から、焼成することが好ましい。

[0202] 前記焼成は、概ね 80°C ～ 300°C の範囲で、概ね2分～200分程度行うことが好ましい。前記焼成は大気中で行っても良いが、前記金属の酸化を防止する観点から、焼成工程の一部または全部を還元雰囲気下で行っても良い。

[0203] また、前記焼成工程は、例えばオーブンや熱風式乾燥炉、赤外線乾燥炉、レーザー照射等を用いて行うことができる。

[0204] 前記焼成工程を経ることによって得られた印刷物の表面には、導電性インク中に含まれる金属によって導電性パターンが形成される。かかる導電性パターンは、各種電気製品等の回路基板や集積回路基板等に使用することができる。

[0205] また、前記架橋剤（e2）を用い、導電性インク等を用いて印刷を施した後に架橋構造を形成しようとする場合には、前記焼成工程を経ることによって、印刷後に架橋構造が形成される。これにより、導電性パターン等の印刷物の耐久性を向上することができる。

[0206] 前記架橋反応と前記焼成工程とをかねる場合、前記加熱温度は、使用する前記架橋剤（D）等の種類や架橋性官能基の組み合わせ等によって異なるが、概ね 80°C ～ 300°C の範囲であることが好ましく、 100°C ～ 300°C がより好ましく、 120°C ～ 300°C が特に好ましい。なお、前記支持体が

比較的熱に弱い場合には、温度の上限が好ましくは200℃以下、より好ましくは150℃以下である。

[0207] 以上のように、本発明のインク受容層形成用樹脂組成物を用いて形成された導電性インク受容層を有する導電性インク受容基材等に対して、導電性インクを用いて印刷することによって得られた印刷物は、高温または高湿度環境下で使用された場合であっても、導電性インクの剥離や導電性パターンの断線等を引き起こさないレベルの耐水性を有し、かつ、にじみを引き起こすことなく、電子回路等の高密度化等の実現に供しうるレベルの細線を形成することが可能である。

[0208] したがって、前記印刷物は、例えば、銀インク等を用いた電子回路の形成、有機太陽電池や電子書籍端末、有機EL、有機トランジスタ、フレキシブルプリント基板、RFID等を構成する各層や周辺配線の形成、プラズマディスプレイの電磁波シールドの配線等を製造する際の導電性パターン、より具体的には回路基板の形成に好適に使用することが可能である。

[0209] また、前記方法で得られた導電性パターンのうち、導電性インクによる印刷後に、その導電性インク受容層中に架橋構造を形成して得られた導電性パターンは、めっき薬剤や洗浄剤等の溶剤が付着等した場合であっても、導電性インク受容層の溶解や剥離等を引き起こすことなく、良好な通電性を維持可能なレベルの耐久性を有することから、銀インク等を用いた電子回路や集積回路等に使用される回路形成用基板の形成、有機太陽電池や電子書籍端末、有機EL、有機トランジスタ、フレキシブルプリント基板、RFID等を構成する各層や周辺配線の形成、プラズマディスプレイの電磁波シールドの配線等のうち、特に耐久性の求められる用途に好適に使用することができる。

実施例

[0210] 以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

[0211] 実施例1<インク受容層形成用樹脂組成物(I-1)の調製及びそれを用いたインク受容基材(II-1)の作製>

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下漏斗を備えた反応容器に脱イオン水350質量部、ラテムルE-118B（花王(株)製：有効成分25質量%）4質量部を入れ、窒素を吹き込みながら70℃まで昇温した。

[0212] 攪拌下、反応容器中にメタクリル酸メチル25.0質量部、アクリル酸n-ブチル45.0質量部、メタクリル酸30.0質量部からなるビニル単量体混合物とアクアロンKH-1025（第一工業製薬(株)製：有効成分25質量%）4質量部と脱イオン水15質量部とを混合して得られたモノマーブレエマルジョンの一部（5質量部）を添加し、続いて過硫酸カリウム0.1質量部を添加し、反応容器内温度を70℃に保ちながら60分間で重合させた。

[0213] 次いで、反応容器内の温度を70℃に保ちながら、残りのモノマーブレエマルジョン（114質量部）と、過硫酸カリウムの水溶液（有効成分1.0質量%）30質量部とを、各々別の滴下漏斗を使用して、180分間かけて滴下した。滴下終了後、同温度にて60分間攪拌した。

[0214] 前記反応容器内の温度を40℃に冷却し、ついで、不揮発分が20.0質量%になるように脱イオン水を使用した後、200メッシュ濾布で濾過することによって、本発明で使用するインク受容層形成用樹脂組成物（I-1）を得た。

[0215] 前記で得たインク受容層形成用樹脂組成物（I-1）を、乾燥膜厚が3μmになるように、下記（i）～（iii）で示される3種類の基材の表面に、バーコーターを用いてそれぞれ塗工し、熱風乾燥機を用いて70℃で3分間乾燥することによって、各基材上にインク受容層の形成された3種類のインク受容基材（II-1）を得た。

[0216] [支持体]

（i）PET；ポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡績株式会社製コスモシャインA4300，厚み50μm）

（ii）PI；ポリイミドフィルム（東レ・デュポン株式会社製Kapton 200H，厚み50μm）

(iii) GL ; ガラス : ガラス板, J I S R 3 2 0 2 , 厚み 2 m m

[0217] 実施例 2 ~ 6、8 及び 9 < インク受容層形成用樹脂組成物 (I-2) ~ (I-6)、(I-8) 及び (I-9) の調製及びそれらを用いたインク受容基材 (II-2) ~ (II-6)、(II-8) 及び (II-9) の作製 >

ビニル単量体混合物の組成を下記表 1 に記載の組成にそれぞれ変更すること以外は、実施例 1 記載の方法と同様の方法で、不揮発分 20 質量% のインク受容層形成用樹脂組成物 (I-2) ~ (I-6)、(I-8) 及び (I-9) を調製した。

[0218] また、前記インク受容層形成用樹脂組成物 (I-1) の代わりに、前記インク受容層形成用樹脂組成物 (I-2) ~ (I-6)、(I-8) 及び (I-9) をそれぞれ使用すること以外は、実施例 1 記載の方法と同様の方法で、インク受容基材 (II-2) ~ (II-6)、(II-8) 及び (II-9) を作製した。

[0219] 実施例 7 < インク受容層形成用樹脂組成物 (I-7) の調製及びそれらを用いたインク受容基材 (II-7) の作製 >

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、温度計、滴下漏斗を備えた反応容器に脱イオン水 350 質量部、ラテムル E-118B (花王(株)製 : 有効成分 25 質量%) 4 質量部を入れ、窒素を吹き込みながら 70°C まで昇温した。

[0220] 攪拌下、反応容器中にメタクリル酸メチル 25.0 質量部、アクリル酸 n-ブチル 45.0 質量部、メタクリル酸 30.0 質量部からなるビニル単量体混合物とアクアロン KH-1025 (第一工業製薬(株)製 : 有効成分 25 質量%) 4 質量部と脱イオン水 15 質量部とを混合して得られたモノマープレエマルジョンの一部 (5 質量部) を添加し、続いて過硫酸カリウム 0.1 質量部を添加し、反応容器内温度を 70°C に保ちながら 60 分間で重合させた。

[0221] 次いで、反応容器内の温度を 70°C に保ちながら、残りのモノマープレエマルジョン (114 質量部) と、過硫酸カリウムの水溶液 (有効成分 1.0 質量%) 30 質量部とを、各々別の滴下漏斗を使用して、180 分間かけて

滴下した。滴下終了後、同温度にて60分間攪拌した。

[0222] 前記反応容器内の温度を40℃に冷却し、ついで、不揮発分が20.0質量%になるように脱イオン水を使用した後、200メッシュ濾布で濾過することによって、本発明で使用するインク受容層形成用樹脂組成物(I-7)を得た。

[0223] 次いで、前記混合物の100質量部と、メラミン系化合物〔ベッカミンM-3(DIC(株)製)、不揮発分78%〕0.8質量部(固形分質量比100:3)と、脱イオン水を混合することによって、不揮発分20質量%のインク受容層形成用樹脂組成物(I-7)を得た。

[0224] 前記で得たインク受容層形成用樹脂組成物(I-7)を、乾燥膜厚が3μmになるように、下記(i)～(iii)で示される3種類の基材の表面に、バーコーターを用いてそれぞれ塗工し、熱風乾燥機を用いて70℃で3分間乾燥することによって、各基材上にインク受容層の形成された3種類のインク受容基材(II-7)を得た。

[0225] 比較例1<比較用インク受容層形成用樹脂組成物(I'-1)の調製及びそれを用いたインク受容基材(II'-1)の作製>

実施例1で得られたインク受容層形成用樹脂組成物(I-2)に水溶性樹脂として、PVA210〔株式会社クラレ製、ケン化度87モル%～89モル%、重合度1000のポリビニルアルコール〕の10質量%水溶液を、インク受容層形成樹脂組成物(I-2):PVA210=300:400(固形分質量比60:40)で混合することによって、不揮発分14質量%のインク受容層形成用樹脂組成物(I'-1)を得た。

[0226] 前記で得たインク受容層形成用樹脂組成物(I'-1)を、乾燥膜厚が3μmになるように、下記(i)～(iii)で示される3種類の基材の表面に、バーコーターを用いてそれぞれ塗工し、熱風乾燥機を用いて70℃で3分間乾燥することによって、各基材上にインク受容層の形成された3種類のインク受容基材(II'-1)を得た。

[0227] 比較例2<比較用導電性インク受容層形成用樹脂組成物(I'-2)の調製

及びそれを用いた導電性インク受容基材 (II' - 2) の作製>

実施例 1 で得られたインク受容層形成用樹脂組成物 (I-2) に充填材として、スノーテックス O [日産化学工業(株)、コロイダルシリカ、SiO₂ 20 質量%水分散体] を、インク受容層形成樹脂組成物 (I-2) : スノーテックス C = 300 : 200 (固形分質量比 60 : 40) で混合することによって、不揮発分 20 質量%のインク受容層形成用樹脂組成物 (I' - 2) を得た。

[0228] 前記で得たインク受容層形成用樹脂組成物 (I' - 2) を、乾燥膜厚が 3 μm になるように、下記 (i) ~ (iii) で示される 3 種類の基材の表面に、バーコーターを用いてそれぞれ塗工し、熱風乾燥機を用いて 70°C で 3 分間乾燥することによって、各基材上にインク受容層の形成された 3 種類のインク受容基材 (II' - 2) を得た。

[0229] 比較例 3 ~ 4 <インク受容層形成用樹脂組成物 (I' - 3) ~ (I' - 4) の調製及びそれらを用いたインク受容基材 (II' - 3) ~ (II' - 4) の作製>

ビニル単量体混合物の組成を下記表 1 に記載の組成にそれぞれ変更すること以外は、実施例 1 記載の方法と同様の方法で、不揮発分 20 質量%のインク受容層形成用樹脂組成物 (I' - 3) ~ (I' - 4) を調製した。

[0230] また、前記インク受容層形成用樹脂組成物 (I-1) の代わりに、前記インク受容層形成用樹脂組成物 (I' - 3) ~ (I' - 4) をそれぞれ使用すること以外は、実施例 1 記載の方法と同様の方法で、インク受容基材 (II' - 3) ~ (II' - 4) を作製した。

[0231]

[表1]

表 1		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
MMA	質量部	25.0	15.0	5.0	35.0	2.0	15.0	25.0
NBMAM		-	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	-
BA		45.0	40.0	40.0	35.0	38.0	39.95	45.0
MAA		30.0	30.0	30.0	15.0	45.0	30.0	30.0
CHMA		-	-	10.0	-	-	-	-
L-SH		-	-	-	-	-	0.05	-
酸価		195	195	195	98	293	195	195
重量平均分子量		>100万	>100万	>100万	>100万	>100万	70万	>100万
架橋剤1	質量部	-	-	-	-	-	-	3.0
水溶性樹脂		-	-	-	-	-	-	-
充填材		-	-	-	-	-	-	-
架橋構造を形成する成分		なし	NBMAM	NBMAM	NBMAM	NBMAM	NBMAM	架橋剤 1

[0232] [表2]

表 2		実施例		比較例			
		8	9	1	2	3	4
MMA	質量部	25.0	20.0	25.0	25.0	19.0	-
NBMAM		-	-	-	-	-	-
BA		-	-	45.0	45.0	35.0	23.3
MAA		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	76.7
CHMA		-	-	-	-	-	-
EA		45.0	40.0	-	-	-	-
2-HEMA		-	10.0	-	-	-	-
L-SH		-	-	-	-	1.0	-
酸価		195	195	195	195	195	500
重量平均分子量		>100万	>100万	>100万	>100万	9万	>100万
架橋剤1	質量部	-	-	-	-	-	-
水溶性樹脂		-	-	66.7	-	-	-
充填材		-	-	-	66.7	-	-
架橋構造を形成する成分		なし	なし	NBMAM	なし	NBMAM	なし

[0233] 表 1～2 中の略称の説明

MMA：メタクリル酸メチル

NBMAM：N-n-ブトキシメチルアクリルアミド

BA：アクリル酸n-ブチル

MAA：メタクリル酸

AM：アクリルアミド

CHMA：メタクリル酸シクロヘキシル

EA：アクリル酸エチル

2HEMA：2-ヒドロキシエチルメタクリレート

L-SH：ラウリルメルカプタン

架橋剤1：メラミン系化合物〔ベッカミン M-3（DIC(株)製）、トリメトキシメチルメラミン〕

水溶性樹脂：PVA210〔株式会社クラレ製、ケン化度87モル%～89モル%、重合度1000のポリビニルアルコール〕

充填材：スノーテックスO〔日産化学工業(株)、コロイダルシリカ、SiO₂ 20%水分散体〕

[0234] [酸価の測定法]

バインダー樹脂の酸価は、バインダー樹脂の製造に使用したビニル単量体の全量に対する酸基含有ビニル単量体の使用量に基づいて算出した計算値であり、〔酸基含有ビニル単量体が有する酸基の物質量（モル）／ビニル単量体の全質量〕×56100によって求めた値である。具体的には、実施例1でいえば、カルボキシル基を1個有するメタクリル酸（分子量86.09）30質量部に対して、ビニル単量体の全量が100質量部であるから、〔{(30/86.09)×1} / 100〕×56100=195と算出できる。

[0235] [重量平均分子量の測定法]

前記バインダー樹脂（A）80mgとテトラヒドロフラン20mlを混合し12時間攪拌したものを測定試料として用い、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ法（GPC法）によって測定した。測定装置やカラムは以下のものを使用した。

測定装置：高速GPC装置（東ソー株式会社製「HLC-8220GPC」）

カラム：東ソー株式会社製の下記のカラムを直列に接続して使用した。

- [0236] 「TSK gel G5000」（7.8mm I. D. ×30cm）×1本
「TSK gel G4000」（7.8mm I. D. ×30cm）×1本
「TSK gel G3000」（7.8mm I. D. ×30cm）×1本
「TSK gel G2000」（7.8mm I. D. ×30cm）×1本

検出器：RI（示差屈折計）

カラム温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン

流速：1.0 mL/分

注入量：100 μL

標準試料：下記の標準ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

（標準ポリスチレン）

東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	A-500」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	A-1000」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	A-2500」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	A-5000」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-1」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-2」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-4」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-10」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-20」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-40」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-80」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-128」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-288」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-550」

[0237] なお、前記バインダー樹脂（A）80 mgとテトラヒドロフラン20 mlとを混合し12時間攪拌しても、前記バインダー樹脂（A）が完全に溶解せず、前記混合液を1 μmのメンブランフィルターを用いてろ過した場合に、前記メンブランフィルター上に、バインダー樹脂（A）からなる残渣が目視で確認できたものについては、重量平均分子量が100万を超えるものであると判断した。

[0238] [印刷性の評価方法]

支持体として前記『(i) PET ; ポリエチレンテレフタレートフィルム (東洋紡績株式会社製 コスモシャインA4300, 厚み50 μ m)』を用いて得られたインク受容基材表面に、インクジェットプリンター (Roland社製のSP-300V) を用い、グリコール系高極性溶剤と顔料とを含む溶剤系顔料インクを、下記に例示した順に重ねて印刷することによって色調やインク濃度の異なる下記9種類の印刷物を得た。

[0239] [9色のインクの説明]

- ・ C (シアン) 100%インク
- ・ Y (イエロー) 100%インク
- ・ M (マゼンダ) 100%インク
- ・ Bk (ブラック) 100%インク
- ・ C 100%とM 100%とからなる合計200%のインク
- ・ M 100%とY 100%とからなる合計200%のインク
- ・ Y 100%とC 100%とからなる合計200%のインク
- ・ C 100%とM 100%とY 100%とからなる合計300%のインク
- ・ C 100%とM 100%とY 100%とK 100%とからなる合計400%のインク

[0240] 前記溶剤系顔料インクを用いて印刷して得られた前記印刷物の印刷性は、下記基準に基づいて評価した。

[0241] A ; 前記「合計400%のインク」を用いて形成された印刷画像に色むらやにじみ、クラック等が一切発生しておらず、均一な印刷画像を形成した。

[0242] B ; 前記「合計300%のインク」を用いて形成された印刷画像には色むらやにじみ、クラック等が一切発生していなかったものの、続けて、前記印刷画像上に重ねて、前記「合計400%のインク」を用いて印刷し得られた印刷画像には、若干のにじみや色むらが発生した。

[0243] C ; 前記「C 100%とM 100%とからなる合計200%のインク」、
「M 100%とY 100%とからなる合計200%のインク」、及び、「Y 100%とC 100%とからなる合計200%のインク」を用い印刷して形

成された印刷画像には、色むらやにじみ、クラック等が一切発生していなかったが、続けて前記印刷画像上に重ねて、前記「合計300%のインク」を用いて印刷して得られた印刷画像には、にじみや色むらが発生した。

[0244] D；前記「C100%インク」、「Y100%インク」、「M100%インク」及び「Bk100%インク」を用いて形成された印刷画像には色むらやにじみ、クラック等が一切発生していなかったものの、続けて前記印刷画像上に重ねて、前記「合計200%のインク」を用いて印刷して得られた印刷画像には、にじみや色むらが発生した。

[0245] E；前記「C100%インク」「Y100%インク」「M100%インク」及び「Bk100%インク」のいずれのインクを用いて印刷した場合も、得られた印刷画像ににじみや色むら、クラックの発生が見られた。

[0246] また、前記インクジェットプリンター（Roland社製のSP-300V）及び前記溶剤系顔料インクの代わりに、インクジェットプリンター（セイコーエプソン株式会社製 PX-W8000）、ならびに、水及び各種顔料を含む水系顔料インクを、下記に例示した順に重ねて印刷することによって色調やインク濃度の異なる下記10種類の印刷物を得た。

[0247] [10色のインクの説明]

- ・ C100%インク
- ・ Y100%インク
- ・ M100%インク
- ・ Bk100%インク
- ・ C100%とM100%とからなる合計200%のインク
- ・ M100%とY100%とからなる合計200%のインク
- ・ Y100%とC100%とからなる合計200%のインク
- ・ C100%とM100%とY100%とからなる合計300%のインク
- ・ C100%とM100%とY100%とK100%とからなる合計400%のインク
- ・ C100%とM100%とY100%とK100%とホワイトインク1

00%からなる合計500%のインク

[0248] 前記水系顔料インクをそれぞれ用いて印刷して得られた印刷画像の印刷性は、下記基準に基づいて評価した。

[0249] A ; 前記「C100%とM100%とY100%とK100%とホワイトインク100%からなる合計500%のインク」を用いて形成された印刷画像には色むらやにじみ、クラック等が一切発生していなかった。

[0250] B ; 前記「合計400%のインク」を用いて形成された印刷画像に色むらやにじみ、クラック等が一切発生しておらず、均一な印刷画像を形成したが、続けて、前記印刷画像上に重ねて、前記「白色100%のインク」を用いてべた印刷し得られた印刷画像には、ごくわずかににじみや色むらが発生した。

[0251] C ; 前記「合計300%のインク」を用いて形成された印刷画像には色むらやにじみ、クラック等が一切発生していなかったものの、続けて、前記印刷画像上に重ねて、前記「合計400%のインク」を用いて印刷し得られた印刷画像には、ごくわずかににじみや色むらが発生した。

[0252] D ; 前記「C100%とM100%とからなる合計200%のインク」、「M100%とY100%とからなる合計200%のインク」、及び、「Y100%とC100%とからなる合計200%のインク」を用い印刷して形成された印刷画像には、色むらやにじみ、クラック等が一切発生していなかったが、続けて前記印刷画像上に重ねて、前記「合計300%のインク」を用いて印刷して得られた印刷画像には、にじみや色むらが発生した。

[0253] E ; 前記「C100%インク」、「Y100%インク」、「M100%インク」及び「Bk100%インク」を用いて形成された印刷画像には色むらやにじみ、クラック等が一切発生していなかったものの、続けて前記印刷画像上に重ねて、前記「合計200%のインク」を用いて印刷して得られた印刷画像には、にじみや色むらが発生した。

[0254] F ; 前記「C100%インク」「Y100%インク」「M100%インク」及び「Bk100%インク」のいずれのインクを用いて印刷した場合も、

得られた印刷画像ににじみや色むら、クラックの発生が見られた。

[0255] [耐水性の評価方法]

支持体として前記『(i) PET ; ポリエチレンテレフタレートフィルム (東洋紡績株式会社製 コスモシャインA4300, 厚み50 μ m)』を用いて得られたインク受容基材に、インクジェットプリンター (Roland社製のSP-300V) を用い、グリコール系高極性溶剤と顔料とを含む溶剤系顔料インクを用いC100%とM100%とY100%とK100%とからなる合計400%のベタ画像を印刷し印刷物を得た。前記印刷物を、3cm \times 3cmに切り取り、イオン交換水に40 $^{\circ}$ C 24時間に浸漬した。

[0256] また、支持体として前記『(i) PET ; ポリエチレンテレフタレートフィルム (東洋紡績株式会社製 コスモシャインA4300, 厚み50 μ m)』を用いて得られたインク受容基材に、インクジェットプリンター (セイコーエプソン株式会社製 PX-5002)、ならびに、水及び各種顔料を含む水系顔料インクを用いC100%とM100%とY100%とK100%とからなる合計400%のベタ画像を印刷し印刷物を得た。前記印刷物を、3cm \times 3cmに切り取り、イオン交換水に40 $^{\circ}$ C 24時間に浸漬した。

[0257] 浸漬後、常温下で乾燥したインク受容基材の外観を目視で観察し、外観に全く変化が見られなかったものを [A]、インク受容層のごく一部で白化が見られる、またはインクのごく一部がイオン交換水中に流れ出したものを [B]、インク受容層のほぼ全面が白化する、またはインクの一部がイオン交換水中に流れ出したものを [C]、インク受容層の一部が溶解し、支持体表面から欠落する、またはインクがイオン交換水中に顕著に流れ出したものを [D]、インク受容層のほぼ半分以上の範囲が溶解し、支持体表面から欠落、またはインクがイオン交換水中に全て流れ出したものを [E] と評価した。

[0258] [インクの調製方法]

[インクジェット印刷用ナノ銀インク1の調製]

ジエチレングリコールジエチルエーテル65質量部と、 γ -ブチロラクト

ン 18 質量部と、テトラエチレングリコールジメチルエーテル 15 質量部と、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル 2 質量部とからなる混合溶媒に、平均粒径 30 nm の銀粒子を分散させることによって、溶剤系インクジェット印刷用ナノ銀インク 1 を調製した。

[0259] [インクジェット印刷用ナノ銀インク 2 の調製]

エチレングリコール 45 質量部と、イオン交換水 55 質量部との混合溶媒に、平均粒径 30 nm の銀粒子を分散させることによって、水系インクジェット印刷用ナノ銀インク 2 を調製した。

[0260] [インクジェット印刷用ナノ銀インク 3 の調製]

テトラドデカンからなる溶媒に平均粒径 30 nm の銀粒子を分散させることによって、溶剤系インクジェット印刷用ナノ銀インク 3 を調製した。

[0261] [スクリーン印刷用銀ペーストの調製]

銀ペースト（ハリマ化成（株）製 NPS）を用いた。

[0262] [インクジェット印刷法による印刷]

前記インクジェット印刷用ナノ銀インク 1～3 を、それぞれ、前記支持体 (i)、(ii) 及び (iii) を用いて得られた 3 種のインク受容基材表面に、インクジェットプリンター（コニカミノルタ I J（株）製インクジェット試験機 EB100、評価用プリンタヘッド KM512L、吐出量 42 pl）を用い、線幅 100 μ m、膜厚 0.5 μ m の直線を約 1 cm 印刷し、次いで 150℃ の条件下で 30 分乾燥することによって、それぞれ印刷物（導電性パターン）を得た。実施例 2～7 と比較例 1～3 に記載のインク受容基材を用いた場合には、上記インクを用いて印刷した後の、前記 150℃ の条件で 30 分乾燥工程を経ることによって、インク受容層に架橋構造が形成された。架橋構造が形成されたか否かは、表 3 及び表 4 中に示す「常温（23℃）で乾燥し、その後 70℃ で加熱して形成された導電性インク受容層のゲル分率」と、「更に 150℃ で加熱することによって形成された導電性インク受容層のゲル分率」とに基づいて判断した。具体的には、150℃ で加熱して得た導電性インク受容層のゲル分率が、「常温乾燥した後、70℃ で加熱して

得た導電性インク受容層のゲル分率（未架橋状態）と比較して、25質量%以上増加したものを、高温加熱により架橋構造が形成されたと判断した。

[0263] なお、前記ゲル分率は、架橋構造の有無だけでなく、樹脂の分子量をはじめとする様々な要因によって変化しうる。したがって、前記ゲル分率の値の大小のみをもって架橋構造の有無を判断するのは適切でない。しかし、加熱前のゲル分率と比較して加熱後のゲル分率が概ね25質量%以上増加した場合、その増加要因として考えられる主要因は、加熱による新たな架橋構造の形成であることから、本発明では、前記加熱前後のゲル分率の変化に基づいて、前記架橋構造の有無を判断することとした。

[0264] 常温（23℃）で乾燥し、次いで70℃で加熱して形成された導電性インク受容層のゲル分率は、以下の方法により算出した。

[0265] 厚紙で囲いをしたポリプロピレンフィルム上に乾燥後の膜厚が100μmとなるように導電性インク受容層形成用樹脂組成物を流し入れ、温度23℃及び湿度65%の状況下で、24時間乾燥し、次いで70℃で3分間加熱処理することによって導電性インク受容層を形成した。得られた導電性インク受容層を前記ポリプロピレンフィルムから剥離し縦3cm及び横3cmの大きさに切り取ったものを試験片とした。前記試験片1の質量（X）を測定した後、前記試験片1を25℃に調整した50mlのメチルエチルケトンに24時間浸漬した。

[0266] 前記浸漬により、メチルエチルケトンに溶解しなかった試験片1の残渣（不溶解分）を300メッシュの金網で濾過した。

[0267] 前記で得た残渣を108℃で1時間、乾燥したものの質量（Y）を測定した。

[0268] 次いで、前記質量（X）及び（Y）の値を用い、 $[(Y) / (X)] \times 100$ の式に基づいてゲル分率を算出した。

[0269] また、前記「150℃で加熱することによって形成された導電性インク受容層のゲル分率」は、下記の方法によって算出した。

[0270] 厚紙で囲いをしたポリプロピレンフィルム上に乾燥後の膜厚が100μm

となるように導電性インク受容層形成用樹脂組成物を流し入れ、温度 23℃及び湿度 65% の状況下で 24 時間乾燥し、次いで、150℃で 30 分間加熱乾燥することによって導電性インク受容層を形成した。得られた導電性インク受容層を前記ポリプロピレンフィルムから剥離し縦 3 cm 及び横 3 cm の大きさに切り取ったものを試験片 2 とした。前記試験片 2 の質量 (X') を測定した後、前記試験片 2 を 25℃に調整した 50 ml のメチルエチルケトンに 24 時間浸漬した。

[0271] 前記浸漬により、メチルエチルケトンに溶解しなかった試験片 2 の残渣 (不溶解分) を 300 メッシュの金網で濾過した。

[0272] 前記で得た残渣を 108℃で 1 時間、乾燥したものの質量 (Y') を測定した。

[0273] 次いで、前記質量 (X') 及び (Y') の値を用い、 $[(Y') / (X')]$ × 100 の式に基づいてゲル分率を算出した。

[0274] [スクリーン印刷法による印刷]

前記スクリーン印刷用銀ペーストを、それぞれ、前記支持体 (i)、(ii) 及び (iii) を用いて得られた 3 種のインク受容基材表面に、メタルメッシュ 250 のスクリーン版を用いて、線幅 50 μm、膜厚 1 μm の直線を約 1 cm 印刷し、次いで 150℃の条件下で 30 分間乾燥することによって印刷物 (導電性パターン) を得た。

実施例 2~7 と比較例 1~3 に記載の導電性インク受容基材については、上記インクを用いて印刷した後の、前記 150℃の条件で 30 分間乾燥工程を経ることによって、インク受容層に架橋構造が形成された。架橋構造の有無は、前記と同様の方法で判断した。

[0275] [細線性の評価方法]

前記した方法で得られた印刷物 (導電性パターン) 表面に形成された印刷部 (線部) 全体を、光学顕微鏡 ((株) キーエンス製デジタルマイクロスコープ VHX-100) を用いて観察し、該印刷部のにじみの有無を確認した。

[0276] 具体的には、印刷部（線部）の外縁部ににじみが見られず、印刷部と非印刷部との境界が明確であり、線部の外縁部と中央部とで高さに差が見られず線部全体として平滑であるものを「A」、印刷部（線部）の外縁部のごく一部に、若干のにじみが確認できたものの、全体として印刷部と非印刷部との境界が明確であり、線部全体が平滑であるものを「B」、印刷部（線部）の外縁部の約 $1/3$ 以内の範囲に、若干のにじみが確認でき、その部分において印刷部と非印刷部との境界が一部で不明確であるものの、線部全体は平滑であり使用可能なレベルであるものを「C」、印刷部（線部）の外縁部の約 $1/3 \sim 1/2$ 程度の範囲でにじみが確認でき、その部分において印刷部と非印刷部との境界が一部で不明確となり、線部の外縁部と中央部とで平滑でなかったものを「D」、印刷部（線部）の外縁部の約 $1/2$ 以上の範囲でにじみが確認でき、その部分において印刷部と非印刷部との境界が一部で不明確となり、線部の外縁部と中央部とで平滑でなかったものを「E」と評価した。

[0277] [耐久性の評価方法]

前記インクジェット印刷用ナノ銀インク 1 を、それぞれ、前記支持体 (ii) を用いて得られたインク受容基材表面に、インクジェットプリンター（コニカミノルタ I J（株）製インクジェット試験機 EB 1 0 0、評価用プリンタヘッド KM 5 1 2 L、吐出量 4 2 p l）を用い、縦 3 c m、横 1 c m の長方形の範囲（面積）を、膜厚 0. 5 μ m で印刷し、次いで 1 5 0 $^{\circ}$ C の条件下で 3 0 分間乾燥することによって、それぞれ印刷物（導電性パターン）を得た。実施例 2 ~ 7 と比較例 1 ~ 3 に記載の導電性インク受容基材については、上記インクを用いて印刷した後の、前記 1 5 0 $^{\circ}$ C の条件で 3 0 分間乾燥工程を経ることによって、インク受容層に架橋構造が形成された。

[0278] 前記印刷物（導電性パターン）を印刷部と非印刷部のインク受容層の両方が観察できるよう 3 c m \times 3 c m に切り取り、4 0 $^{\circ}$ C に調整した 5 質量%塩酸水溶液及び 5 質量%水酸化ナトリウム水溶液にそれぞれ 2 4 時間浸漬した後の外観を確認した。具体的には、前記浸漬後、常温下で乾燥した前記印刷

物の印刷部とインク受容層の外観を目視で観察し、外観に全く変化が見られなかったものを [A]、印刷部には変化が見られないが、インク受容層のごく一部で白化が見られたものの実用上問題ないレベルであるものを [B]、印刷部には変化が見られないが、インク受容層のほぼ全面が白化したものを [C]、インク受容層の一部が溶解し、印刷部やインク受容層の一部が支持体表面から欠落したものを [D]、インク受容層のほぼ半分以上の範囲が溶解し、印刷部やインク受容層の半分以上が支持体表面から欠落したものを [E] と評価した。

[0279] [通電性の評価方法]

前記インクジェット印刷用ナノ銀インク 1 を、それぞれ、前記支持体 (i) 及び (ii) を用いて得られた 2 種の導電性インク受容基材表面に、インクジェットプリンター (コニカミノルタ I J (株) 製インクジェット試験機 EB 100、評価用プリンタヘッド KM512L、吐出量 42 p l) を用い、縦 3 cm、横 1 cm の長方形の範囲 (面積) を、膜厚 0.5 μ m で印刷し、次いで 150°C の条件下で 30 分間乾燥することによって、それぞれ印刷物 (導電性パターン) を得た。実施例 2~7 と比較例 1~3 に記載の導電性インク受容基材については、上記インクを用いて印刷した後の、前記 150°C の条件で 30 分間乾燥工程を経ることによって、インク受容層に架橋構造が形成された。

[0280] また、前記スクリーン印刷用銀ペーストを、それぞれ、前記支持体 (i) 及び (ii) を用いて得られた 2 種の導電性インク受容基材表面に、メタルメッシュ 250 のスクリーン版を用いて、縦 3 cm、横 1 cm の長方形の範囲 (面積) を、膜厚 1 μ m 印刷し、次いで 150°C の条件下で 30 分乾燥することによって印刷物 (導電性パターン) を得た。

[0281] 前記した方法で得られた印刷物 (導電性パターン) 表面に形成された縦 3 cm、横 1 cm の長方形の範囲のベタ印刷部の体積抵抗率を、ロレスタ指針計 (三菱化学 (株) 製 MCP-T610) を用いて測定した。体積抵抗率が $5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であったものを「A」、 5×10^{-6} 以上 9×10^{-6}

$\Omega \cdot \text{cm}$ 未満であり十分使用可能なレベルであるものを「B」、 9×10^{-6} 以上 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であって使用可能であるレベルのものを「C」、 5×10^{-5} 以上 $9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であるものを「D」、 9×10^{-5} 以上であって実用上使用することが困難であるものを「E」と評価した。

[0282] [支持体とインク受容層との密着性の評価方法]

前記印刷を施す前の各インク受容基材の表面（インク受容層上）にセロハン粘着テープ（ニチバン（株）製，CT405AP-24，24mm）を指で圧着した後、前記セロハン粘着テープを、導電性インク受容基材の表面に対して90度方向に剥離した。剥離したセロハン粘着テープの粘着面を目視で観察し、その付着物の有無に基づいて前記密着性を評価した。

[0283] 前記剥離したセロハン粘着テープの粘着面に、インク受容層が全く付着していなかったものを「A」、粘着テープの貼付面積に対して約5%未満の範囲のインク受容層が支持体から剥離し、粘着テープに付着したものを「B」、粘着テープの貼付面積に対して約5%以上50%未満の範囲のインク受容層が支持体から剥離し、粘着テープに付着したものを「C」、粘着テープの貼付面積に対して約50%以上の範囲のインク受容層が支持体から剥離し、粘着テープに付着したものを「D」と評価した。

[0284] [表3]

表3	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
ゲル分率 (70°C乾燥後;質量%)	66	65	70	72	60	50	45
ゲル分率 (150°C加熱後;質量%)	70	100	100	99	100	98	97

[0285]

[表4]

表4	実施例		比較例			
	8	9	1	2	3	4
ゲル分率 (70°C乾燥後;質量%)	76	80	47	53	20	40
ゲル分率 (150°C加熱後;質量%)	81	85	73	78	24	45

[0286] [表5]

表5			実施例				
			1	2	3	4	5
印刷性	溶剤系顔料インク	PET	A	B	B	A	B
	水系顔料インク	PET	B	B	B	C	B
耐水性	溶剤系顔料インク	PET	A	A	B	A	B
	水系顔料インク	PET	A	A	A	A	A
細線性	溶剤系インクジェット印刷用ナノ銀インク1	PET	A	A	B	A	B
		PI	A	A	B	A	B
	水系インクジェット印刷用ナノ銀インク2	PET	A	A	C	B	A
		PI	A	A	C	B	A
	溶剤系インクジェット印刷用ナノ銀インク3	PET	B	B	B	B	B
		PI	B	B	B	B	B
スクリーン印刷用銀ペースト	PET	A	A	B	B	B	
	PI	A	A	B	B	B	
耐久性	5質量%塩酸水溶液	PI	E	A	B	A	A
	5質量%水酸化ナトリウム水溶液	PI	E	A	B	A	A
通電性	溶剤系インクジェット印刷用ナノ銀インク1	PET	A	A	B	A	B
		PI	A	A	B	A	B
	スクリーン印刷用銀ペースト	PET	A	A	B	B	B
		PI	A	A	B	B	B
密着性		PET	A	A	A	A	A
		PI	B	A	A	A	A
		GL	B	A	A	A	A

[0287]

[表6]

表 6			実施例			
			6	7	8	9
印刷性	溶剤系顔料インク	P E T	B	A	A	A
	水系顔料インク	P E T	B	B	A	A
耐水性	溶剤系顔料インク	P E T	B	A	B	B
	水系顔料インク	P E T	A	A	A	A
細線性	溶剤系インクジェット 印刷用ナノ銀インク 1	P E T	B	A	A	A
		P I	B	A	A	A
	水系インクジェット印 刷用ナノ銀インク 2	P E T	A	B	A	A
		P I	A	B	A	A
	溶剤系インクジェット 印刷用ナノ銀インク 3	P E T	B	C	B	B
		P I	B	C	B	B
	スクリーン印刷用銀 ペースト	P E T	B	B	A	A
		P I	B	B	A	A
耐久性	5質量%塩酸水溶液	P I	B	A	E	E
	5質量%水酸化ナトリ ウム水溶液	P I	B	A	E	E
通電性	溶剤系インクジェット 印刷用ナノ銀インク 1	P E T	B	A	A	A
		P I	B	A	A	A
	スクリーン印刷用銀 ペースト	P E T	B	B	A	A
		P I	B	B	A	A
密着性		P E T	A	A	A	A
		P I	A	A	B	B
		G L	A	A	B	B

[0288]

[表7]

表 7			比較例			
			1	2	3	4
印刷性	溶剤系顔料インク	P E T	E	E	E	E
	水系顔料インク	P E T	B	F	D	F
耐水性	溶剤系顔料インク	P E T	E	E	E	E
	水系顔料インク	P E T	E	E	C	E
細線性	溶剤系インクジェット印刷用ナノ銀インク 1	P E T	E	E	E	E
	水系インクジェット印刷用ナノ銀インク 2	P E T	C	E	E	E
	溶剤系インクジェット印刷用ナノ銀インク 3	P I	C	E	E	E
	スクリーン印刷用銀ペースト	P E T	E	E	E	E
		P I	E	E	E	E
		P E T	E	E	E	E
耐久性	5質量%塩酸水溶液	P I	E	E	E	E
	5質量%水酸化ナトリウム水溶液	P I	E	E	E	E
通電性	溶剤系インクジェット印刷用ナノ銀インク 1	P E T	E	E	E	E
	スクリーン印刷用銀ペースト	P I	E	E	E	E
		P E T	E	E	E	E
密着性		P E T	D	D	C	D
		P I	D	D	C	D
		G L	D	D	C	D

[0289] 実施例1で得た印刷物は、いずれもにじみ等を引き起こすことなく優れた耐水性と良好な密着性とを備えたものであった。実施例2、3、5、6及び7で得た印刷物は、いずれもにじみ等を引き起こすことなく耐水性や密着性に優れるものであった。実施例4で得た印刷物は、水系顔料インクで印刷した際に若干のにじみ等を引き起こす場合があったが実用上問題なく、耐水性や密着性にも優れたものであった。実施例8及び9で得た印刷物は、とりわけ水系顔料インクに対して非常に優れた印刷性を有するものであった。

[0290] 一方、水溶性樹脂であるポリビニルアルコールを含む受容層を用いて得た比較例1の印刷物は、水系顔料インクに対して優れた印刷性を有するものの、溶剤系顔料インクを用いて印刷した場合には、著しいにじみ等を引き起こすものであった。充填剤を含む受容層を用いて得た比較例2や、受容層を形成する樹脂として重量平均分子量が10万以下の樹脂を用いて得た比較例3、酸価が所定範囲外の樹脂を用いて得た比較例4の印刷物は、溶剤系顔料インク及び水系顔料インクのいずれを用いて印刷した場合も、にじみ等を引き

起こし、また、基材に対する密着性も十分でなかった。

[0291] 実施例 1、8 及び 9 で得た導電性パターンは、パターンの細線性や通電性に優れたものであった。実施例 2 で得た導電性パターンは、パターンの細線性や通電性に優れ、かつ、耐久性にも優れたものであった。実施例 3 で得た導電性パターンは、良好な細線性や通電性、耐久性を備えたものであった。実施例 4 及び 5 で得た導電性パターンは、優れた耐久性と、良好な細線性及び通電性を備えたものであった。実施例 6 で得た導電性パターンは、良好な細線性や通電性、耐久性を備えたものであった。実施例 7 で得た導電性パターンは、ナノ銀インクの種類によっては若干の細線性の低下を引き起こす場合があったものの、優れた耐久性や通電性とともにより良好な細線性を備えたものであった。

[0292] 一方、比較例は 1～4 で得た導電性パターンは、細線性、耐久性及び通電性の点で実用上十分でなく、電気回路等に使用することが困難なものであった。

請求の範囲

- [請求項1] 重量平均分子量が10万以上であり、酸価が90～450であるバインダー樹脂(A)と、水性媒体(B)と、必要に応じて水溶性樹脂(c1)及び無機充填材(c2)からなる群より選ばれる1種以上の成分(C)とを含有するインク受容層形成用樹脂組成物であって、前記バインダー樹脂(A)が水性媒体(B)に分散したものであり、前記バインダー樹脂(A)の全量に対する前記成分(C)の含有量が0質量%～15質量%であることを特徴とするインク受容層形成用樹脂組成物。
- [請求項2] 前記バインダー樹脂(A)がビニル樹脂(A1)である請求項1に記載のインク受容層形成用樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ビニル樹脂(A1)がビニル単量体混合物を重合し、必要に応じて中和して得られるものであって、前記ビニル単量体混合物が、前記ビニル単量体混合物の全量に対して6質量%～70質量%の酸基を有するビニル単量体と、0.01質量%～80質量%のメタクリル酸メチルと、合計5質量%～60質量%の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル及び炭素原子数2～12のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルからなる群より選ばれる1種以上とを含有するものである請求項2に記載のインク受容層形成用樹脂組成物。
- [請求項4] 前記(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル及び炭素原子数2～12のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルからなる群より選ばれる1種以上が、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル及び(メタ)アクリル酸エチルからなる群より選ばれる1種以上である請求項3に記載のインク受容層形成用樹脂組成物。
- [請求項5] 前記ビニル樹脂(A1)が架橋性官能基を有するものである請求項2に記載のインク受容層形成用樹脂組成物。

- [請求項6] 前記架橋性官能基が、メチロールアミド基及びアルコキシメチルアミド基からなる群より選ばれる1種以上の熱架橋性官能基である請求項5に記載のインク受容層形成用樹脂組成物。
- [請求項7] 更に、架橋剤(D)を含有するものであって、前記架橋剤(D)が、100℃以上に加熱することによって架橋反応しうるものである請求項1または5に記載のインク受容層形成用樹脂組成物。
- [請求項8] 前記架橋剤(D)が、メラミン系化合物、エポキシ系化合物、ブロックイソシアネート化合物、オキサゾリン化合物、及び、カルボジイミド化合物からなる群より選ばれる1種以上の熱架橋剤(d1-2)である請求項7に記載のインク受容層形成用樹脂組成物。
- [請求項9] 支持体表面の一部または全部に、請求項1～8のいずれか1項に記載のインク受容層形成用樹脂組成物を用いて形成されたインク受容層を有することを特徴とするインク受容基材。
- [請求項10] 請求項9に記載のインク受容基材を構成するインク受容層上に、インクによって印刷の施された印刷物。
- [請求項11] 前記インクが、顔料を含む顔料インク、または、導電性物質を含有する導電性インクである請求項10に記載の印刷物。
- [請求項12] 請求項9に記載のインク受容基材を構成するインク受容層上に、前記導電性インクを用いて印刷の施された導電性パターン。
- [請求項13] 請求項9に記載のインク受容基材に、導電性インクを用いて印刷し、次いで印刷の施されたインク受容層に架橋構造を形成することによって得られる導電性パターン。
- [請求項14] 請求項12または13に記載の導電性パターンからなる電気回路。
- [請求項15] 支持体の表面の一部または全部に、請求項5～8のいずれか1項に記載されたインク受容層形成用樹脂組成物を塗布し、前記インク受容層形成用樹脂組成物が架橋反応しない条件で乾燥することによってインク受容層を形成し、次いで、前記インク受容層の表面に、インクを用いて印刷し、次いで、前記印刷されたインク受容層を加熱することに

よって架橋反応させ架橋構造を形成することを特徴とする印刷物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/067063

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41M5/00(2006.01) i, B41M5/50(2006.01) i, B41M5/52(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B41M5/00, B41M5/50, B41M5/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 7-257023 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 09 October 1995 (09.10.1995), claims; examples & EP 672537 A1 & SG 80547 A	1-5, 9, 10 11-14 6-8, 15
Y	JP 2008-81550 A (Japan Aviation Electronics Industry Ltd.), 10 April 2008 (10.04.2008), claims; examples (Family: none)	11-14
Y	JP 2004-256757 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 16 September 2004 (16.09.2004), claims; examples (Family: none)	11-14

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 September, 2012 (04.09.12)Date of mailing of the international search report
18 September, 2012 (18.09.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B41M5/00(2006.01)i, B41M5/50(2006.01)i, B41M5/52(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B41M5/00, B41M5/50, B41M5/52

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 7-257023 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 1995.10.09, 特許請求の範囲、実施例 & EP 672537 A1 & SG 80547 A	1-5, 9, 10 11-14 6-8, 15
Y	JP 2008-81550 A (日本航空電子工業株式会社) 2008.04.10, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	11-14
Y	JP 2004-256757 A (旭硝子株式会社) 2004.09.16, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	11-14

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献</p>
---	---

国際調査を完了した日 04.09.2012	国際調査報告の発送日 18.09.2012
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 神尾 寧 電話番号 03-3581-1101 内線 3231