

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4405601号  
(P4405601)

(45) 発行日 平成22年1月27日(2010.1.27)

(24) 登録日 平成21年11月13日(2009.11.13)

(51) Int. Cl. F 1  
**B 4 1 M 5/00 (2006.01)** B 4 1 M 5/00  
**D 2 1 H 27/00 (2006.01)** D 2 1 H 27/00

請求項の数 2 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願平10-76174	(73) 特許権者	000226161 日華化学株式会社 福井県福井市文京4丁目2番1号
(22) 出願日	平成10年3月24日(1998.3.24)	(74) 代理人	100075351 弁理士 内山 充
(65) 公開番号	特開平11-268406	(72) 発明者	山田 理生 福井県福井市文京4丁目2番1号 日華化学株式会社内
(43) 公開日	平成11年10月5日(1999.10.5)	(72) 発明者	高橋 俊章 福井県福井市文京4丁目2番1号 日華化学株式会社内
審査請求日	平成17年3月18日(2005.3.18)	(72) 発明者	木下 裕貴 福井県福井市文京4丁目2番1号 日華化学株式会社内
審判番号	不服2008-7187(P2008-7187/J1)		
審判請求日	平成20年3月24日(2008.3.24)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用紙用耐水性向上剤及びインクジェット記録用紙

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 2個以上のイソシアネート基を有する有機イソシアネート化合物、(B) イソシアネート基と反応しうる活性水素原子を2個以上有するポリオール化合物及び(C) 2~10個のヒドロキシル基及び/又はアミノ基を有する第3級アミン化合物を、{[(B)及び(C)のヒドロキシル基及びアミノ基]/[(A)のイソシアネート基]}の当量比0.5以上1.0未満の割合で反応させて得られるポリウレタン分子のイソシアネート基に、(D) 1~4個のヒドロキシル基若しくはアミノ基を有する第3級アミン化合物又は(E) 2個以上のアミノ基を有するアミン化合物を反応させて得られるポリウレタン分子の第3級アミン構造の中和又は4級化により得られるカチオン性ポリウレタン樹脂を含有することを特徴とするインクジェット記録用紙用耐水性向上剤。

10

【請求項2】

請求項1記載のインクジェット記録用紙用耐水性向上剤をコーティングしてなることを特徴とするインクジェット記録用紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット記録用紙用耐水性向上剤及びインクジェット記録用紙に関する。さらに詳しくは、本発明は、パルプ繊維に混合してスラリーとして抄造し、あるいは、普通紙や塗工紙に含浸又はコーティングすることにより、記録用紙上に記録される画像や

20

文字などの耐水性を向上し、かつインク滲みを減少することができるインクジェット記録用紙用耐水性向上剤及び該耐水性向上剤をコーティングしてなるインクジェット記録用紙に関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット方式のプリンターは、ノズルからインクをジェット状に噴射して印字するプリンターである。インクジェット記録は、印字が静かで、現像定着などの工程がなく、記録装置が簡単で、普通紙や塗工紙を使用することができ、しかも、カラー化が容易で、自由に画像や文字図形の記録ができるという特徴を有しており、今日急激な成長が見られ、その将来性が注目されている。

10

しかし、インクジェット記録用紙として普通紙を用いた場合には、記録後の水の付着により染料が滲み出るなどの問題が生じるので、一般には耐水性向上剤が使用される。耐水性向上剤としては、例えば、ジシアンジアミド縮合物、ポリアミン、ポリエチレンイミンなどのカチオン性樹脂が提案されているが、耐水性の不足、色調の変色、白紙部分の黄変、インク滲みなどの問題が生じており、耐水性が良好で、色調の変色や白紙部の黄変がなく、インク滲みのないインクジェット記録用紙用耐水性向上剤及びインクジェット記録用紙が求められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、普通紙や塗工紙にコーティングすることにより、記録用紙上に記録される画像や文字などの耐水性を向上し、かつインク滲みを減少することができるインクジェット記録用紙用耐水性向上剤及びインクジェット記録用紙を提供することを目的としてなされたものである。

20

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、(A)2個以上のイソシアネート基を有する有機イソシアネート化合物、(B)活性水素原子を2個以上有するポリオール化合物及び(C)2~10個のヒドロキシル基及び/又はアミノ基を有する第3級アミン化合物を、(ヒドロキシル基及びアミノ基)/(イソシアネート基)の当量比0.5以上1.0未満の割合で反応させて得られるポリウレタン分子のイソシアネート基に、(D)1~4個のヒドロキシル基若しくはアミノ基を有する第3級アミン化合物又は(E)2個以上のアミノ基を有するアミン化合物を反応させて得られるポリウレタン分子の第3級アミン構造の中和又は4級化により得られるカチオン性ポリウレタン樹脂をコーティングした記録用紙は、インクジェットプリンターにより記録された印字の耐水性が良好で、かつインク滲みも生じないことを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

30

すなわち、本発明は、

(1) (A)2個以上のイソシアネート基を有する有機イソシアネート化合物、(B)イソシアネート基と反応しうる活性水素原子を2個以上有するポリオール化合物及び(C)2~10個のヒドロキシル基及び/又はアミノ基を有する第3級アミン化合物を、 $\{(B) \text{ 及び } (C) \text{ のヒドロキシル基及びアミノ基} / \{(A) \text{ のイソシアネート基} \}$ の当量比0.5以上1.0未満の割合で反応させて得られるポリウレタン分子のイソシアネート基に、(D)1~4個のヒドロキシル基若しくはアミノ基を有する第3級アミン化合物又は(E)2個以上のアミノ基を有するアミン化合物を反応させて得られるポリウレタン分子の第3級アミン構造の中和又は4級化により得られるカチオン性ポリウレタン樹脂を含有することを特徴とするインクジェット記録用紙用耐水性向上剤、及び、

40

(2) 第(1)項記載のインクジェット記録用紙用耐水性向上剤をコーティングしてなることを特徴とするインクジェット記録用紙、  
を提供するものである。

さらに、本発明の好ましい態様として、

(3) (A)成分の有機イソシアネート化合物と(B)成分のポリオール化合物を反応させた

50

のち、得られた反応生成物と(C)成分の第3級アミン化合物を反応する第(1)項記載のインクジェット記録用紙用耐水性向上剤、

(4)(A)成分の有機イソシアネート化合物が有するイソシアネート基と、(B)成分のポリオール化合物が有するヒドロキシル基の当量比、(ヒドロキシル基)/(イソシアネート基)が0.05~0.20である第(1)項記載のインクジェット記録用紙用耐水性向上剤、及び、

(5)(A)成分の有機イソシアネート化合物が有するイソシアネート基と、(C)成分の第3級アミン化合物が有するヒドロキシル基及びアミノ基の当量比、(ヒドロキシル基及びアミノ基)/(イソシアネート基)が0.50~0.80である第(1)項記載のインクジェット記録用紙用耐水性向上剤、

を挙げることができる。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明のインクジェット記録用紙用耐水性向上剤は、(A)2個以上のイソシアネート基を有する有機イソシアネート化合物、(B)イソシアネート基と反応しうる活性水素原子を2個以上有するポリオール化合物及び(C)2~10個のヒドロキシル基及び/又はアミノ基を有する第3級アミン化合物を、(ヒドロキシル基及びアミノ基)/(イソシアネート基)の当量比0.5以上1.0未満の割合で反応させて得られるポリウレタン分子のイソシアネート基に、(D)1~4個のヒドロキシル基若しくはアミノ基を有する第3級アミン化合物又は(E)2個以上のアミノ基を有するアミン化合物を反応させて得られるポリウレタン分子の第3級アミン構造の中和又は4級化により得られるカチオン性ポリウレタン樹脂を含有するものである。

本発明において(A)成分として使用する2個以上のイソシアネート基を有する有機イソシアネート化合物には特に制限はなく、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジクロロ-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1,5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-シクロヘキシレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどを挙げることができる。これらの有機イソシアネート化合物は、1種を単独で使用することができ、あるいは2種以上を組み合わせで使用することもできる。これらの有機イソシアネート化合物の中で、ヘキサメチレンジイソシアネート及びキシリレンジイソシアネートを特に好適に使用することができる。

【0006】

本発明において(B)成分として使用するイソシアネート基と反応しうる活性水素原子を2個以上有するポリオール化合物には特に制限はなく、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリチオエーテルポリオールなどを挙げることができる。

ポリエステルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、分子量が300~1,000であるポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、1,4-シクロヘキサジメ

10

20

30

40

50

タノール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、水素添加ビスフェノールA、ハイドロキノン、又は、これらの化合物のアルキレンオキサイド付加体などのジオール成分と、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、1,2-ビスフェノキシエタン-p,p'-ジカルボン酸、又は、これらのジカルボン酸の無水物若しくはエステル形成性誘導体などのジカルボン酸成分とから、縮合反応によって得られるポリエステル類、  
-カプロラクトンなどの環状エステル化合物の開環重合反応によって得られるポリエステル類、これらの共重合ポリエステル類などを挙げることができる。

10

## 【0007】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、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、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、テトラメチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、しょ糖、ビスフェノールA、ビスフェノールS、水素添加ビスフェノールA、アコニット酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、燐酸、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリイソプロパノールアミン、ピロガロール、ジヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフタル酸、1,2,3-プロパントリチオールなどの活性水素を2個以上有する化合物に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロロヒドリン、テトラヒドロフランなどのモノマーの1種又は2種以上を付加重合した化合物などを挙げることができる。

20

ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコールなどのグリコールとジフェニルカーボネート又はホスゲンとの反応によって得られる化合物などを挙げることができる。

本発明において、(B)成分のポリオール化合物は、1種を単独で用いることができ、あるいは2種以上を組み合わせることもできる。上記のポリオール化合物の中で、ポリプロピレングリコール、アジピン酸とジエチレングリコールの縮合物、ポリヘキサメチレンカーボネートグリコール、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物及びポリテトラメチレングリコールを好適に使用することができる。

30

## 【0008】

本発明において(C)成分として使用する2~10個のヒドロキシル基及び/又はアミノ基を有する第3級アミン化合物としては、一般式[1]で表される化合物などを挙げることができる。

## 【化1】



40

一般式[1]において、X及びYは-O-又は-NH-であり、R<sup>1</sup>は炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のヒドロキシルアルキル基又はアミノアルキル基であり、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は炭素数1~4のアルキレン基であり、nは1~8である。XとYは同一であっても異なってもよく、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>は同一であっても異なってもよい。また、nが2~8の場合、複数のR<sup>1</sup>はすべて同一であっても異なるものが混在していてもよく、複数のR<sup>3</sup>はすべて同一であっても異なるものが混在していてもよい。

一般式[1]において、X及びYが-O-であり、R<sup>1</sup>がアルキル基であるジオール化合

50

物としては、例えばN - メチルジメチロールアミン、N - エチルジメチロールアミン、N - ブチルジメチロールアミン、N - メチルジエタノールアミン、N - エチルジエタノールアミン、N - ブチルジエタノールアミン、N - メチルジプロパノールアミン、N - エチルジプロパノールアミン、N - ブチルジプロパノールアミン、N, N' - ジメチル - N, N' - ジヒドロキシエチルエチレンジアミン、N, N' - ジエチル - N, N' - ジヒドロキシエチルエチレンジアミン、N, N' - ジブチル - N, N' - ジヒドロキシエチルエチレンジアミン、N, N' - ジメチル - N, N' - ジヒドロキシエチルプロピレンジアミン、N, N' - ジエチル - N, N' - ジヒドロキシエチルプロピレンジアミン、N, N' - ジブチル - N, N' - ジヒドロキシエチルプロピレンジアミン、N, N', N'' - トリメチル - N, N'' - ジヒドロキシエチルジエチレントリアミン、N, N', N'' - トリエチル - N, N'' - ジヒドロキシエチルジエチレントリアミン、N, N', N'' - トリブチル - N, N'' - ジヒドロキシエチルジエチレントリアミン、N, N', N'' - トリメチル - N, N'' - ジヒドロキシエチルジプロピレントリアミン、N, N', N'' - トリエチル - N, N'' - ジヒドロキシエチルジプロピレントリアミン、N, N', N'' - トリブチル - N, N'' - ジヒドロキシエチルジプロピレントリアミン、3, 6, 9, 12 - テトラメチル - 3, 6, 9, 12 - テトラアザテトラデカン - 1, 14 - ジオール、3, 6, 9, 12 - テトラエチル - 3, 6, 9, 12 - テトラアザテトラデカン - 1, 14 - ジオール、3, 6, 9, 12 - テトラブチル - 3, 6, 9, 12 - テトラアザテトラデカン - 1, 14 - ジオール、3, 6, 9, 12, 15 - ペンタメチル - 3, 6, 9, 12, 15 - ペンタアザヘプタデカン - 1, 17 - ジオール、3, 6, 9, 12, 15 - ペンタエチル - 3, 6, 9, 12, 15 - ペンタアザヘプタデカン - 1, 17 - ジオール、3, 6, 9, 12, 15 - ペンタブチル - 3, 6, 9, 12, 15 - ペンタアザヘプタデカン - 1, 17 - ジオールなどを挙げることができる。

#### 【0009】

一般式 [ 1 ] において、X 及び Y が - NH - であり、R<sup>1</sup>がアルキル基であるジアミン化合物としては、例えば、メチルイミノビスエチルアミン、エチルイミノビスエチルアミン、ブチルイミノビスエチルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、ブチルイミノビスプロピルアミンなどを挙げることができる。

一般式 [ 1 ] において、X 及び Y が - O - であり、R<sup>1</sup>がヒドロキシアルキル基であり、n が 1 であるトリオール化合物としては、例えば、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミンなどを挙げることができる。

一般式 [ 1 ] において、X 及び Y が - NH - であり、R<sup>1</sup>がアミノアルキル基であり、n が 1 であるトリアミン化合物としては、例えばトリ(2 - アミノエチル)アミン、トリ(2 - アミノプロピル)アミンなどを挙げることができる。

本発明において、2 ~ 10 個のヒドロキシル基及び/又はアミノ基を有する第3級アミン化合物としては、さらに、エチレンジアミン、プロピレンジアミンなどのアミノ基を有する化合物に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロロヒドリン、テトラヒドロフランなどを付加した化合物などを挙げることができる。

本発明において、(C)成分として用いる2 ~ 10 個のヒドロキシル基及び/又はアミノ基を有する第3級アミン化合物は、1種を単独で用いることができ、あるいは2種以上を組み合わせて用いることもできる。上記の第3級アミン化合物の中で、N - メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミンのプロピレンオキサイド付加物、メチルイミノビスプロピルアミン及びトリ(2 - アミノエチル)アミンを好適に使用することができる。

#### 【0010】

本発明において、(A)成分の有機イソシアネート化合物、(B)成分のポリオール化合物及び(C)成分の第3級アミン化合物を反応させる方法には特に制限はなく、例えば、(A)成分、(B)成分及び(C)成分を同時に反応させることができ、(A)成分と(B)成分を反応させたのち(C)成分を反応させることができ、あるいは、(A)成分と(C)成分を反応させたのち(B)成分を反応させることもできる。これらの方法の中で、(A)成分の有機イソシア

10

20

30

40

50

ネート化合物と(B)成分のポリオール化合物を反応させたのち(C)成分の第3級アミン化合物を反応させる方法が好ましい。(A)成分と(B)成分を反応させたのち(C)成分を反応させることにより、反応の再現性を高めてロット間のばらつきを減少し、安定した品質を有するインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を得ることができる。

本発明のインクジェット記録用紙用耐水性向上剤においては、(A)成分の有機イソシアネート化合物、(B)成分のポリオール化合物及び(C)成分の第3級アミン化合物を、(ヒドロキシル基及びアミノ基)/(イソシアネート基)の当量比0.5以上1.0未満の割合、より好ましくは0.6~0.9の割合、さらに好ましくは0.7~0.8の割合で反応させて、ポリウレタンを合成する。(ヒドロキシル基及びアミノ基)/(イソシアネート基)の当量比が0.5未満であると、反応に関与しないイソシアネート基が多くなり、水に不溶性の白色粉末状化合物を生じ、(ヒドロキシル基及びアミノ基)/(イソシアネート基)の当量比が1.0以上であると、イソシアネート基が消費し尽くされ、(D)成分の1~4個のヒドロキシル基若しくはアミノ基を有する第3級アミン化合物又は(E)成分の2個以上のアミノ基を有するアミン化合物を反応させることが不可能となり、いずれの場合も得られるインクジェット記録用紙用耐水性向上剤の耐水性向上効果が十分に発現しないおそれがある。本発明において、(A)成分の有機イソシアネート化合物が有するイソシアネート基と、(B)成分のポリオール化合物が有するヒドロキシル基は、(ヒドロキシル基)/(イソシアネート基)の当量比が0.05~0.20であることが好ましく、0.10~0.15であることがより好ましい。

本発明において、(A)成分の有機イソシアネート化合物が有するイソシアネート基と、(C)成分の第3級アミン化合物が有するヒドロキシル基及び/又はアミノ基は、(ヒドロキシル基及びアミノ基)/(イソシアネート基)の当量比が0.50~0.80であることが好ましく、0.60~0.70であることがより好ましい。

#### 【0011】

本発明においては、(A)成分の有機イソシアネート化合物、(B)成分のポリオール化合物及び(C)成分の第3級アミン化合物との反応に際して、反応促進剤として、錫系触媒又はアミン系触媒を用いることができる。このような錫系触媒には特に制限はなく、例えば、ジブチルスズジラウレート、スタナスオクトエートなどを挙げることができる。アミン系触媒には特に制限はなく、例えば、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン、テトラメチルプロパンジアミン、テトラメチルブタンジアミン、N-メチルモルホリンなどを挙げることができる。

本発明において、(A)成分の有機イソシアネート化合物、(B)成分のポリオール化合物及び(C)成分の第3級アミン化合物との反応は、無溶剤下に行うことができ、あるいは、反応系の反応抑制やベース粘度コントロールなどを目的として、イソシアネート基の反応に直接関与しない有機溶剤の存在下に行うこともできる。反応に関与しない有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどのケトン類、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチルなどの有機酸エステル、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどの窒素化合物系溶剤などを挙げることができる。

#### 【0012】

本発明において(D)成分として使用する1~4個のヒドロキシル基又はアミノ基を有する第3級アミン化合物には特に制限はなく、例えば、2-ジメチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、3-ジメチルアミノプロパノール、3-ジエチルアミノプロパノール、ジメチルアミノエトキシプロピルアルコール、N-メチル-3-ヒドロキシピペリジン、N-エチル-3-ヒドロキシピペリジン、N-メチル-4-ヒドロキシピペリジン、N-メチル-3-ピペリジンメタノールなどの1個のヒドロキシル基を有する第3級アミン、2-ジメチルアミノエチルアミン、2-ジエチルアミノエチルアミン、3-ジメチルアミノプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノエトキシプロピルアミン、N-アミノメチルピペリジン、N-アミノエチルピペリジン、N-

アミノプロピルピペリジンなどの1個のアミノ基を有する第3級アミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、N-メチルジプロパノールアミン、N-エチルジプロパノールアミン、N-ブチルジプロパノールアミン、N,N'-ジメチル-N,N'-ジヒドロキシエチルエチレンジアミン、N,N'-ジエチル-N,N'-ジヒドロキシエチルエチレンジアミン、N,N'-ジブチル-N,N'-ジヒドロキシエチルエチレンジアミン、N,N'-ジメチル-N,N'-ジヒドロキシエチルプロピレンジアミン、N,N'-ジエチル-N,N'-ジヒドロキシエチルプロピレンジアミン、N,N'-ジブチル-N,N'-ジヒドロキシエチルプロピレンジアミンなどの2個のヒドロキシル基を有する第3級アミン、メチルイミノビスエチルアミン、エチルイミノビスエチルアミン、ブチルイミノビスエチルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、ブチルイミノビスプロピルアミンなどの2個のアミノ基を有する第3級アミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミンなどの3個のヒドロキシル基を有する第3級アミン、トリ(2-アミノエチル)アミン、トリ(2-アミノプロピル)アミンなどの3個のアミノ基を有する第3級アミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミンなどのアミノ基を有する化合物に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどを付加して得られる4個のヒドロキシル基を有する第3級アミンなどを挙げることができる。これらの第3級アミン化合物は、1種を単独で用いることができ、あるいは2種以上を組み合わせることもできる。これらの中で、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、トリエタノールアミン及びエチレンジアミンのプロピレンオキサイド付加物を好適に使用することができる。

本発明において(E)成分として使用する2個以上のアミノ基を有するアミン化合物には特に制限はなく、例えば、エチレンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノプロパン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、イミノビスプロピルアミン、p-フェニレンジアミンなどを挙げることができる。これらのアミン化合物は、1種を単独で用いることができ、あるいは2種以上を組み合わせることもできる。これらの中で、ジエチレントリアミンを好適に使用することができる。

#### 【0013】

本発明において、(A)成分の有機イソシアネート化合物、(B)成分のポリオール化合物及び(C)成分の第3級アミン化合物を反応させて得られるポリウレタン分子のイソシアネート基に、(D)1~4個のヒドロキシル基若しくはアミノ基を有する第3級アミン化合物又は(E)2個以上のアミノ基を有するアミン化合物を反応させる方法には特に制限はなく、イソシアネート基を有するポリウレタンを含む反応混合物に、(D)成分の第3級アミン化合物又は(E)成分のアミン化合物を添加し、混合、加熱することにより、未反応で残存するイソシアネート基とヒドロキシル基又はアミノ基を反応することができる。

本発明においては、(A)成分の有機イソシアネート化合物、(B)成分のポリオール化合物及び(C)成分の第3級アミン化合物を反応し、さらに(D)成分の第3級アミン化合物又は(E)成分のアミン化合物を反応することにより得られたポリウレタン分子の第3級アミン構造を酸により中和し、あるいは、4級化剤により4級化する。中和に用いる酸には特に制限はなく、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸などの有機酸や、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、フッ酸などの無機酸を挙げることができる。これらの酸は、1種を単独で用いることができ、あるいは2種以上を組み合わせることもできる。これらの酸の中で、酢酸を特に好適に使用することができる。本発明において、ポリウレタン分子の有する第3級アミン構造はその全部を中和することができ、あるいは、その一部の中和にとどめることもできる。

4級化に用いる4級化剤には特に制限はなく、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロロヒドリンなどのオキシラン化合物、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、パラトルエンスルホン酸メチルなどのエステル化合物、メチルクロライド、エチルクロライド、ベンジルクロライド、メチルプロマイド、エチルプロマイドなどのハロゲン化物などを挙げることができる。これらの4級化

10

20

30

40

50

剤は、1種を単独で用いることができ、あるいは2種以上を組み合わせることもできる。これらの4級化剤の中で、ジエチル硫酸を特に好適に使用することができる。本発明において、ポリウレタン分子の有する第3級アミン構造はその全部を4級化することができ、あるいは、その一部の4級化にとどめることもできる。

本発明において、第3級アミン構造の中和又は4級化を終了したポリウレタン分子に、なお未反応のイソシアネート基が残存する場合は、イソシアネート基を水と反応することによりアミノ基に変換することが好ましい。イソシアネート基と水との反応条件には特に制限はなく、例えば、イソシアネート基が残存するポリウレタンを過剰量の水に溶解又は分散し、常温～60℃、より好ましくは30～50℃において、0.5～5時間、より好ましくは1～3時間反応することにより、イソシアネート基を分解してアミノ基に変換することができる。イソシアネート基をアミノ基に変換することにより、インクジェット記録用紙用耐水性向上剤の安定性を向上することができる。

#### 【0014】

本発明のインクジェット記録用紙用耐水性向上剤の形態には特に制限はなく、例えば、第3級アミン構造の中和又は4級化を行い、さらに必要に応じて未反応のイソシアネート基を水と反応して分解したカチオン性ポリウレタン樹脂を、水系媒体に溶解又は分散した形態とすることができる。使用する水系媒体には特に制限はなく、例えば、水に極性有機溶剤を添加した媒体などとすることができる。添加する極性有機溶剤には特に制限はなく、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ドデシルアルコールなどのアルコール、フェノール、クレゾールなどのフェノール類、3-メチル-3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、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、エチレングリコールエ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ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジブピレングリコールモノエチルエーテル、ジブピレングリコールモノプロピルエーテル、ジブピレングリコールモノブチルエーテル、トリブピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、ジブピレングリコールなどのグリコールなどを挙げることができる。水系媒体に極性有機溶剤を含有せしめることにより、インクジェット記録用紙用耐水性向上剤の安定性を向上することができる。

#### 【0015】

本発明のインクジェット記録用紙用耐水性向上剤には、必要に応じて、公知のバインダー、無機顔料、有機顔料などを配合することができる。バインダーとしては、例えば、酸化デンプン、ポリビニルアルコールなどを挙げることができる。また、無機顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン（白土）、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、合成シリカ、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポンなどを挙げることができる。有機顔料としては、例えば、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、尿素樹脂顔料などを挙げることができる。

本発明のインクジェット記録用紙用耐水性向上剤の使用方法には特に制限はなく、例えば、紙料の調成時に混合チェストにおいてリファイニングを終了したパルプに対して、填料、薬品、染料などとともインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を添加し、抄紙することができる。使用するパルプ繊維は、通常用いられる木材パルプを主体とするが、他に合成パルプ、合成繊維、ガラス繊維などの繊維状物質を併用することもできる。また、本発

10

20

30

40

50

明のインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を含有する処理浴を調製し、普通紙や塗工紙を含浸させたのち、普通紙や塗工紙の表裏部の余分な含浸液をサイズプレスなどにより取り除き、乾燥することができる。さらに、本発明のインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を、普通紙や塗工紙にコーティングすることもできる。これらの方法の中で、インクジェット記録用紙用耐水性向上剤をコーティングする方法は、工程管理が容易であり、多品種少量生産にも対応することができる。カチオン性ポリウレタン樹脂を紙の表層部分のみに存在させて有効に活用することができるので、特に好適に実施することができる。本発明のインクジェット記録用紙用耐水性向上剤をコーティングする場合、その塗工量はカチオン性ポリウレタン樹脂として  $0.1 \sim 10.0 \text{ g/m}^2$  であることが好ましく、 $0.2 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$  であることがより好ましい。本発明のインクジェット記録用紙用耐水性向上剤をコーティングする方法には特に制限はなく、例えば、エアナイフコーター、ロールコーター、ブレードコーター、パーコーター、ブラシコーター、チャンプレックスコーター、グラビアコーターなどにより普通紙や塗工紙にコーティングし、乾燥することができる。

【0016】

本発明のインクジェット記録用紙用耐水性向上剤の使用に際しては、染色媒染剤、消泡剤、分散剤、増粘剤、着色剤、帯電防止剤、防腐剤、水溶性樹脂、接着剤などを併用することができる。染色媒染剤としては、例えば、ジシアンジアミド縮合物、ポリアミン、ポリエチレンジアミンなどを挙げるができる。また、水溶性樹脂及び接着剤としては、例えば、酸化デンプン、エーテル化デンプン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導體、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、ポリビニルアルコール及びその誘導體、無水マレイン酸樹脂、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などの共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの重合体又は共重合体などの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などのビニル系重合体ラテックス、メラミン樹脂、尿素樹脂などの熱硬化性樹脂の水性接着剤、ポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂などの熱可塑性樹脂などを挙げるができる。なお、普通紙とは、一般に使用される酸性紙又は中性紙であり、塗工紙とは、バインダー、無機顔料、有機顔料などを塗工したコーティング紙である。

本発明のインクジェット記録用紙用耐水性向上剤で処理したインクジェット記録用紙に水性インクで記録すると、水性インク中の染料とインクジェット記録用紙中のカチオン性ポリウレタン樹脂が結合し、染料の溶出が防止され、耐水性が向上するものと考えられる。使用する水性インクは、染料としてアニオン性直接染料又は酸性染料を含有し、その他に湿潤剤、染料溶解剤、防腐剤などを含有するものであることが好ましい。

【0017】

水性インクに使用されるアニオン性直接染料としては、例えば、C.I. Direct Black 2、4、9、11、14、17、19、22、27、32、36、38、41、48、49、51、56、62、71、74、75、77、78、80、105、106、107、108、112、113、117、132、146、154、194、C.I. Direct Yellow 1、2、4、8、11、12、24、25、26、27、28、33、34、39、41、42、44、48、50、51、58、72、85、86、87、88、98、100、110、C.I. Direct Orange 3、8、10、26、29、39、41、49、51、102、C.I. Direct Red 1、2、4、8、9、11、13、17、18、20、23、24、28、31、33、37、39、44、46、47、48、51、59、62、63、73、75、77、80、81、83、84、85、90、94、99、101、108、110、145、189、197、220、224、225、226、227、230、C.I. Direct Violet 1、7、9、12、35、48、51、90、94、C.I. Direct Blue 1、2、6、8、15、22、25、34、69、70、71、72、75、76、78、80、81、82、83、86、90、98、106、108、110、12

10

20

30

40

50

0、123、158、163、165、192、193、194、195、196、199、200、201、202、203、207、218、236、237、239、246、258、C.I.Direct Green 1、6、8、28、33、37、63、64、C.I.Direct Brown 1、2、6、25、27、44、58、95、100、101、106、112、173、194、195、209、210、211などを挙げる事ができる。

【0018】

また、酸性染料としては、例えば、C.I.Acid Black 1、2、7、15、17、24、26、28、31、41、48、52、60、63、94、107、109、112、118、119、121、122、131、155、156、C.I.Acid Yellow 1、3、4、7、11、12、13、14、17、18、19、23、25、29、34、36、38、40、41、42、44、49、53、55、59、61、71、72、76、78、99、111、114、116、122、135、161、172、C.I.Acid Orange 7、8、10、33、56、64、C.I.Acid Red 1、4、6、8、13、14、15、18、19、21、26、27、30、32、34、35、37、40、42、51、52、54、57、80、82、83、85、87、88、89、92、94、97、106、108、110、115、119、129、131、133、134、135、154、155、172、176、180、184、186、187、249、254、256、317、318、C.I.Acid Violet 7、11、15、34、35、41、43、49、75、C.I.Acid Blue 1、7、9、22、23、25、27、29、40、41、43、45、49、51、53、55、56、59、62、78、80、81、83、90、92、93、102、104、111、113、117、120、124、126、145、167、171、175、183、229、234、236、C.I.Acid Green 3、12、19、27、41、C.I.Acid Brown 4、14などを挙げる事ができる。

【0019】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例において、インクジェット記録用紙用耐水性向上剤の評価は下記の方法により行った。

(1) インクジェット記録用紙の作製

インクジェット記録用紙用耐水性向上剤を水で希釈して不揮発分2.6重量%の水溶液とし、JIS P 3101に規定される坪量64g/m<sup>2</sup>の印刷用紙Aに、バーコーターを用いて19.2g/m<sup>2</sup>塗工し乾燥することにより、カチオン性ポリウレタン樹脂0.5g/m<sup>2</sup>でコーティングされたインクジェット記録用紙を作製する。

(2) 耐水性の評価

インクジェット記録用紙に、インクジェットプリンター[エプソン(株)、MJ-700V2C]を用いて、黒色(Black)、シアン(Cyan)、マゼンタ(Magenta)及び黄色(Yellow)の各単色をベタ印刷し、1時間放置したのち流水に5分間浸漬し、印字部分の変化を目視で観察して、下記の基準により評価する。

○：印字部分が、水で流されたり、滲んだりしない。

△：印字部分が、やや滲む。

×：印字部分が、明らかに水で流され、滲む。

(3) インクしみ防止性の評価

インクジェット記録用紙に、インクジェットプリンター[エプソン(株)、MJ-700V2C]を用いて、黒色単色をドット印字し、倍率50倍のルーペを用いてドット部分を観察し、下記の基準により評価する。

○：しみがない。

△：ややしみがある。

10

20

30

40

50

×：明らかに滲みがある。

#### 実施例 1

窒素置換した4つ口フラスコに、ポリプロピレングリコール(平均分子量1,000)93.5重量部、N,N-ジメチルホルムアミド20.0重量部及びヘキサメチレンジイソシアネート125.6重量部を仕込み、80℃で3時間反応させた。反応混合物を50℃以下に冷却したのち、N-メチルジエタノールアミン55.6重量部を添加し、70℃で2時間反応させた。次に、反応混合物を20℃以下に冷却したのち、予めジエチレントリアミン38.5重量部を99%酢酸44.9重量部で部分中和したアミン塩水溶液を添加し、70℃で1時間、未反応のイソシアネート基と反応させてポリウレタンを得た。得られたポリウレタンに、99重量%酢酸28.0重量部及び水593.9重量部を添加して均一に溶解させ、31.3重量%カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液からなるインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を得た。

10

このインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を用いてインクジェット記録用紙を作製し、耐水性とインク滲み防止性の評価を行った。黒色、シアン、マゼンタ及び黄色のいずれの単色についても、印字部分が、水で流されたり、滲んだりすることはなかった。また、黒色単色をドット印字したドット部分には、滲みは認められなかった。

【0020】

#### 実施例 2

窒素置換した4つ口フラスコに、ポリプロピレングリコール(平均分子量1,000)88.4重量部、N,N-ジメチルホルムアミド20.0重量部及びヘキサメチレンジイソシアネート118.8重量部を仕込み、80℃で3時間反応させた。反応混合物を50℃以下に冷却したのち、N-メチルジエタノールアミン52.6重量部を添加し、70℃で2時間反応させた。次に、2-ジメチルアミノエタノール31.5重量部を添加し、70℃で1時間、未反応のイソシアネート基と反応させてポリウレタンを得た。得られたポリウレタンに、99%酢酸48.2重量部及び水640.5重量部を添加して均一に溶解させ、29.1重量%カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液からなるインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を得た。

20

このインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を用いてインクジェット記録用紙を作製し、耐水性とインク滲み防止性の評価を行った。黒色、シアン、マゼンタ及び黄色のいずれの単色についても、印字部分が、水で流されたり、滲んだりすることはなかった。また、黒色単色をドット印字したドット部分には、滲みは認められなかった。

30

#### 実施例 3

窒素置換した4つ口フラスコに、ポリプロピレングリコール(平均分子量1,000)85.5重量部、N,N-ジメチルホルムアミド20.0重量部及びヘキサメチレンジイソシアネート114.8重量部を仕込み、80℃で3時間反応させた。反応混合物を50℃以下に冷却したのち、N-メチルジエタノールアミン50.8重量部を添加し、70℃で2時間反応させた。次に、N-メチルジエタノールアミン40.6重量部を添加し、70℃で1時間、未反応のイソシアネート基と反応させてポリウレタンを得た。得られたポリウレタンに99%酢酸46.6重量部及び水641.7重量部を添加して均一に溶解させ、29.2重量%カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液からなるインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を得た。

40

このインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を用いてインクジェット記録用紙を作製し、耐水性とインク滲み防止性の評価を行った。黒色、シアン、マゼンタ及び黄色のいずれの単色についても、印字部分が、水で流されたり、滲んだりすることはなかった。また、黒色単色をドット印字したドット部分には、滲みは認められなかった。

#### 実施例 4

窒素置換した4つ口フラスコに、ポリプロピレングリコール(平均分子量1,000)82.6重量部、N,N-ジメチルホルムアミド20.0重量部及びヘキサメチレンジイソシアネート111.0重量部を仕込み、80℃で3時間反応させた。反応混合物を50℃以下に冷却したのち、N-メチルジエタノールアミンを49.1重量部を添加し、70℃で

50

2時間反応させた。次に、トリエタノールアミン49.2重量部を添加し、70で1.5時間、未反応のイソシアネート基と反応させてポリウレタンを得た。得られたポリウレタンに99%重量酢酸45.0重量部及び水643.1重量部を添加して均一に溶解させ、29.2重量%カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液からなるインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を得た。

このインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を用いてインクジェット記録用紙を作製し、耐水性とインク滲み防止性の評価を行った。黒色、シアン、マゼンタ及び黄色のいずれの単色についても、印字部分が、水で流されたり、滲んだりすることはなかった。また、黒色単色をドット印字したドット部分には、滲みは認められなかった。

【0021】

#### 実施例5

窒素置換した4つ口フラスコに、ポリプロピレングリコール(平均分子量1,000)88.5重量部、N,N-ジメチルホルムアミド20.0重量部及びヘキサメチレンジイソシアネート119.0重量部を仕込み、80で3時間反応させた。反応混合物を50以下に冷却したのち、N-メチルジエタノールアミン52.7重量部を添加し、70で2時間反応させた。次に、エチレンジアミンのプロピレンオキサイド付加物(平均分子量450)159.3重量部を添加し、70で1時間、未反応のイソシアネート基と反応させてポリウレタンを得た。得られたポリウレタンに99重量%酢酸68.8重量部及び水384.3重量部を添加して均一に溶解させ、47.0重量%カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液からなるインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を得た。

このインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を用いてインクジェット記録用紙を作製し、耐水性とインク滲み防止性の評価を行った。黒色とマゼンタの印字部分は、水で流されたり、滲んだりすることはなかったが、シアンと黄色の印字部分には、やや滲みが見られた。また、黒色単色をドット印字したドット部分には、滲みは認められなかった。

#### 実施例6

窒素置換した4つ口フラスコに、ポリプロピレングリコール(平均分子量1,000)88.5重量部、N,N-ジメチルホルムアミド20.0重量部及びヘキサメチレンジイソシアネート119.0重量部を仕込み、80で3時間反応させた。反応混合物を50以下に冷却したのち、N-メチルジエタノールアミン52.7重量部を添加し、70で2時間反応させた。次に、ジメチルアミノエチルアミン31.2重量部を添加し、70で1時間、未反応のイソシアネート基と反応させてポリウレタンを得た。得られたポリウレタンに99重量%酢酸48.3重量部及び水640.3重量部を添加し均一に溶解させ、29.1重量%カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液からなるインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を得た。

このインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を用いてインクジェット記録用紙を作製し、耐水性とインク滲み防止性の評価を行った。黒色、シアン、マゼンタ及び黄色のいずれの単色についても、印字部分が、水で流されたり、滲んだりすることはなかった。また、黒色単色をドット印字したドット部分には、滲みは認められなかった。

【0022】

#### 実施例7

窒素置換した4つ口フラスコに、ポリプロピレングリコール(平均分子量1,000)77.8重量部、N,N-ジメチルホルムアミド20.0重量部及びヘキサメチレンジイソシアネート104.5重量部を仕込み、80で3時間反応させた。反応混合物を50以下に冷却したのち、N-メチルジエタノールアミン46.3重量部を添加し、70で2時間反応させた。次に、反応混合物を20以下に冷却したのち、予めメチルイミノビスプロピルアミン45.1重量部を99重量%酢酸18.9重量部で部分中和したアミン塩水溶液を添加し、70で1時間、未反応のイソシアネート基と反応させてポリウレタンを得た。得られたポリウレタンに99重量%酢酸42.4重量部を添加し、中和反応終了後水645.0重量部を添加して均一に溶解させ、27.4重量%カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液からなるインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を得た。

このインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を用いてインクジェット記録用紙を作製し、耐水性とインク滲み防止性の評価を行った。黒色、シアン、マゼンタ及び黄色のいずれの単色についても、印字部分が、水で流されたり、滲んだりすることはなかった。また、黒色単色をドット印字したドット部分には、滲みは認められなかった。

#### 実施例 8

窒素置換した4つ口フラスコに、ポリプロピレングリコール(平均分子量1,000)77.8重量部、N,N-ジメチルホルムアミド20.0重量部及びヘキサメチレンジイソシアネート104.5重量部を仕込み、80℃で3時間反応させた。反応混合物を50℃以下に冷却したのち、N-メチルジエタノールアミン46.3重量部を添加し、70℃で2時間反応させた。次に、反応混合物を20℃以下に冷却したのち、予めトリ(2-アミノエチル)アミン45.3重量部を99重量%酢酸37.8重量部で部分中和したアミン塩水溶液を添加し、70℃で1時間、未反応のイソシアネート基と反応させてポリウレタンを得た。得られたポリウレタンに99重量%酢酸42.4重量部を添加し、中和反応終了後水644.8重量部を添加して均一に溶解させ、26.9重量%カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液からなるインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を得た。

このインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を用いてインクジェット記録用紙を作製し、耐水性とインク滲み防止性の評価を行った。黒色、シアン、マゼンタ及び黄色のいずれの単色についても、印字部分が、水で流されたり、滲んだりすることはなかった。また、黒色単色をドット印字したドット部分には、滲みは認められなかった。

#### 実施例 9

窒素置換した4つ口フラスコに、ポリプロピレングリコール(平均分子量1,000)93.5重量部、N,N-ジメチルホルムアミド20.0重量部及びヘキサメチレンジイソシアネート125.6重量部を仕込み、80℃で3時間反応させた。反応混合物を50℃以下に冷却したのち、トリエタノールアミン46.4重量部を添加し、70℃で2時間反応させた。次に、2-ジメチルアミノエタノール33.3重量部を添加し、70℃で1時間、未反応のイソシアネート基と反応させてポリウレタンを得た。得られたポリウレタンに99重量%酢酸41.1重量部及び水640.1重量部を添加して均一に溶解させ、29.9重量%カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液からなるインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を得た。

このインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を用いてインクジェット記録用紙を作製し、耐水性とインク滲み防止性の評価を行った。黒色、シアン、マゼンタ及び黄色のいずれの単色についても、印字部分が、水で流されたり、滲んだりすることはなかった。また、黒色単色をドット印字したドット部分には、滲みは認められなかった。

#### 【0023】

#### 実施例 10

窒素置換した4つ口フラスコに、ポリプロピレングリコール(平均分子量1,000)93.5重量部、N,N-ジメチルホルムアミド20.0重量部及びヘキサメチレンジイソシアネート125.6重量部を仕込み、80℃で3時間反応させた。反応混合物を50℃以下に冷却したのち、エチレンジアミンのプロピレンオキサイド付加物(平均分子量450)105.2重量部を添加し、70℃で2時間反応させた。次に、2-ジメチルアミノエタノール33.3重量部を添加し、70℃で1時間、未反応のイソシアネート基と反応させてポリウレタンを得た。得られたポリウレタンに99重量%酢酸50.5重量部及び水571.9重量部を添加して均一に溶解させ、35.8重量%カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液からなるインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を得た。

このインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を用いてインクジェット記録用紙を作製し、耐水性とインク滲み防止性の評価を行った。黒色、シアン、マゼンタ及び黄色のいずれの単色についても、印字部分が、水で流されたり、滲んだりすることはなかった。また、黒色単色をドット印字したドット部分には、滲みは認められなかった。

#### 実施例 11

窒素置換した4つ口フラスコに、ポリプロピレングリコール(平均分子量1,000)9

10

20

30

40

50

3.5重量部、N,N-ジメチルホルムアミド20.0重量部及びヘキサメチレンジイソシアネート125.6重量部を仕込み、80℃で3時間反応させた。反応混合物を40℃以下に冷却したのち、メチルイミノビスプロピルアミン67.7重量部を添加し、40℃で2時間反応させた。次に、2-ジメチルアミノエタノール33.3重量部を添加し、70℃で1時間、未反応のイソシアネート基と反応させてポリウレタンを得た。得られたポリウレタンに99重量%酢酸50.9重量部及び水640.5重量部を添加して均一に溶解させ、31.0重量%カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液からなるインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を得た。

このインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を用いてインクジェット記録用紙を作製し、耐水性とインク滲み防止性の評価を行った。黒色、シアン、マゼンタ及び黄色のいずれの単色についても、印字部分が、水で流されたり、滲んだりすることはなかった。また、黒色単色をドット印字したドット部分には、滲みは認められなかった。

10

#### 実施例12

窒素置換した4つ口フラスコに、ポリプロピレングリコール(平均分子量1,000)93.5重量部、N,N-ジメチルホルムアミド20.0重量部及びヘキサメチレンジイソシアネート125.8重量部を仕込み、80℃で3時間反応させた。反応混合物を50℃以下に冷却したのち、トリ(2-アミノエチル)アミン45.6重量部を添加し、40℃で2時間反応させた。次に、2-ジメチルアミノエタノール33.4重量部を添加し、70℃で1時間、未反応のイソシアネート基と反応させてポリウレタンを得た。得られたポリウレタンに99重量%酢酸41.6重量部及び水626.5重量部を添加して均一に溶解させ、30.2重量%カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液からなるインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を得た。

20

このインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を用いてインクジェット記録用紙を作製し、耐水性とインク滲み防止性の評価を行った。黒色、シアン、マゼンタ及び黄色のいずれの単色についても、印字部分が、水で流されたり、滲んだりすることはなかった。また、黒色単色をドット印字したドット部分には、滲みは認められなかった。

#### 【0024】

#### 実施例13

窒素置換した4つ口フラスコに、ポリプロピレングリコール(平均分子量1,000)78.0重量部、N,N-ジメチルホルムアミド20.0重量部及びキシリレンジイソシアネート117.2重量部を仕込み、80℃で3時間反応させた。反応混合物を50℃以下に冷却したのち、N-メチルジエタノールアミン46.4重量部を添加し、70℃で2時間反応させた。次に、2-ジメチルアミノエタノール27.7重量部を添加し、70℃で1時間、未反応のイソシアネート基と反応させてポリウレタンを得た。得られたポリウレタンに99重量%酢酸42.1重量部及び水668.6重量部を添加して均一に溶解させ、26.9重量%カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液からなるインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を得た。

30

このインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を用いてインクジェット記録用紙を作製し、耐水性とインク滲み防止性の評価を行った。黒色、マゼンタ及び黄色のいずれの単色についても、印字部分が、水で流されたり、滲んだりすることはなかったが、シアンの印字部分には、やや滲みが見られた。また、黒色単色をドット印字したドット部分に、やや滲みが認められた。

40

#### 実施例14

窒素置換した4つ口フラスコに、アジピン酸とジエチレングリコールの縮合物(平均分子量2,000)からなるポリエステルポリオール136.8重量部、N,N-ジメチルホルムアミド20.0重量部及びヘキサメチレンジイソシアネート91.9重量部を仕込み、80℃で3時間反応させた。反応混合物を50℃以下に冷却したのち、N-メチルジエタノールアミン40.7重量部を添加し、70℃で2時間反応させた。次に、2-ジメチルアミノエタノール24.4重量部を添加し、70℃で1時間、未反応のイソシアネート基と反応させてポリウレタンを得た。得られたポリウレタンに99重量%酢酸37.3重量部及

50

び水635.9重量部を添加して均一に溶解させ、29.8重量%カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液からなるインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を得た。

このインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を用いてインクジェット記録用紙を作製し、耐水性とインク滲み防止性の評価を行った。黒色、シアン、マゼンタ及び黄色のいずれの単色についても、印字部分が、水で流されたり、滲んだりすることはなかった。また、黒色単色をドット印字したドット部分に、やや滲みが認められた。

#### 【0025】

##### 実施例15

窒素置換した4つ口フラスコに、ポリヘキサメチレンカーボネートグリコール(平均分子量990)からなるポリカーボネートポリオール90.1重量部、N,N-ジメチルホルムアミド20.0重量部及びヘキサメチレンジイソシアネート122.3重量部を仕込み、80℃で3時間反応させた。反応混合物を50℃以下に冷却したのち、N-メチルジエタノールアミン54.1重量部を添加し、70℃で2時間反応させた。次に、2-ジメチルアミノエタノール32.4重量部を添加し、70℃で1時間、未反応のイソシアネート基と反応させてポリウレタンを得た。得られたポリウレタンに99重量%酢酸49.1重量部及び水632.0重量部を添加して均一に溶解させ、29.9重量%カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液からなるインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を得た。

このインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を用いてインクジェット記録用紙を作製し、耐水性とインク滲み防止性の評価を行った。黒色、シアン、マゼンタ及び黄色のいずれの単色についても、印字部分が、水で流されたり、滲んだりすることはなかった。また、黒色単色をドット印字したドット部分には、滲みは認められなかった。

##### 実施例16

窒素置換した4つ口フラスコに、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物(平均分子量558)からなるポリエーテルポリオール45.5重量部、N,N-ジメチルホルムアミド20.0重量部及びヘキサメチレンジイソシアネート109.6重量部を仕込み、80℃で3時間反応させた。反応混合物を50℃以下に冷却したのち、N-メチルジエタノールアミン48.5重量部を添加し、70℃で2時間反応させた。次に、2-ジメチルアミノエタノール29.0重量部を添加し、70℃で1時間、未反応のイソシアネート基と反応させてポリウレタンを得た。得られたポリウレタンを40℃以下に冷却し、ジエチル硫酸113.0重量部を滴下し、80℃で3時間反応させたのち、水634.4重量部を添加して均一に溶解させ、34.6重量%カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液からなるインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を得た。

このインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を用いてインクジェット記録用紙を作製し、耐水性とインク滲み防止性の評価を行った。黒色、シアン、マゼンタ及び黄色のいずれの単色についても、印字部分が、水で流されたり、滲んだりすることはなかった。また、黒色単色をドット印字したドット部分には、滲みは認められなかった。

##### 実施例17

窒素置換した4つ口フラスコに、ポリテトラメチレングリコール(平均分子量1,000)95.3重量部、N,N-ジメチルホルムアミド20.0重量部及びヘキサメチレンジイソシアネート128.0重量部を仕込み、80℃で3時間反応させた。反応混合物を50℃以下に冷却したのち、N-メチルジエタノールアミン56.7重量部を添加し、70℃で2時間反応させた。次に、2-ジメチルアミノエタノール34.0重量部を添加し、70℃で1時間、未反応のイソシアネート基と反応させてポリウレタンを得た。得られたポリウレタンに、99重量%酢酸23.1重量部を添加して部分中和を行い、さらに水642.9重量部を添加して均一に溶解させ、31.4重量%カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液からなるインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を得た。

このインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を用いてインクジェット記録用紙を作製し、耐水性とインク滲み防止性の評価を行った。黒色、シアン及びマゼンタのいずれの単色についても、印字部分が、水で流されたり、滲んだりすることはなかったが、黄色の印字部分には、やや滲みが見られた。また、黒色単色をドット印字したドット部分には、滲みは

10

20

30

40

50

認められなかった。

【 0 0 2 6 】

比較例 1

窒素置換した4つ口フラスコに、ポリプロピレングリコール(平均分子量1,000)163.3重量部、N,N-ジメチルホルムアミド20.0重量部及びヘキサメチレンジイソシアネート73.1重量部を仕込み、80℃で3時間反応させた。反応混合物を50℃以下に冷却したのち、N-メチルジエタノールアミン19.4重量部を添加し、70℃で2時間反応させてポリウレタンを得た。得られたポリウレタンに、99重量%酢酸16.3重量部を添加し攪拌して均一化し、さらに水707.8重量部を添加し均一に溶解した。溶解初期から未反応イソシアネート基と水との反応は始まったが、未反応イソシアネート基と水を完全に反応させるために、さらに40℃で2時間反応させて、25.1重量%カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液からなるインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を得た。

10

このインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を用いてインクジェット記録用紙を作製し、耐水性とインク滲み防止性の評価を行った。黒色、シアン、マゼンタ及び黄色のいずれの単色についても、印字部分にやや滲みが見られた。また、黒色単色をドット印字したドット部分に、やや滲みが認められた。

比較例 2

窒素置換した4つ口フラスコに、ポリプロピレングリコール(平均分子量1,000)86.5重量部、N,N-ジメチルホルムアミド20.0重量部及びヘキサメチレンジイソシアネート116.3重量部を仕込み、80℃で3時間反応させた。反応混合物を50℃以下に冷却したのち、N-メチルジエタノールアミン22.6重量部を添加し、70℃で2時間反応させた。次に、2-ジメチルアミノエタノール73.9重量部を仕込み、70℃で1時間、未反応のイソシアネート基と反応させてポリウレタンを得た。得られたポリウレタンに99重量%酢酸31.0重量部を添加して部分中和を行い、水619.5重量部を添加して均一に溶解させ、30.9重量%カチオン性ポリウレタン樹脂水溶液からなるインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を得た。

20

このインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を用いてインクジェット記録用紙を作製し、耐水性とインク滲み防止性の評価を行った。黒色、シアン、マゼンタ及び黄色のいずれの単色についても、印字部分が、明らかに水で流され、滲んでいた。また、黒色単色をドット印字したドット部分には、明らかに滲みが認められた。

30

【 0 0 2 7 】

比較例 3

窒素置換した4つ口フラスコに、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物(平均分子量558)からなるポリエーテルポリオール46.1重量部、N,N-ジメチルホルムアミド10.0重量部及びヘキサメチレンジイソシアネート55.2重量部を仕込み、80℃で3時間反応させた。反応混合物にポリエチレングリコール(平均分子量600)98.6重量部を添加し、さらに70℃で2時間反応させてポリウレタンを得た。得られたポリウレタンに水790.0重量部を添加し均一に溶解した。溶解初期から未反応イソシアネート基と水との反応が始まったが、未反応イソシアネート基と水を完全に反応させるために、さらに40℃で2時間反応させて、19.9重量%ノニオン性ポリウレタン樹脂水溶液からなるインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を得た。

40

このインクジェット記録用紙用耐水性向上剤を用いてインクジェット記録用紙を作製し、耐水性とインク滲み防止性の評価を行った。黒色、シアン、マゼンタ及び黄色のいずれの単色についても、印字部分が、明らかに水で流され、滲んでいた。また、黒色単色をドット印字したドット部分には、明らかに滲みが認められた。

比較例 4

カチオン性ポリウレタン樹脂の代わりに、ポリエチレンイミン(分子量1,200)を使用して、インクジェット記録用紙を作製し、耐水性とインク滲み防止性の評価を行った。黒色及びマゼンタの単色については、印字部分がやや滲み、シアン及び黄色の印字部分に

50

については、印字部分が明らかに水で流され、滲んでいた。また、黒色単色をドット印刷したドット部分には、明らかに滲みが認められた。

実施例1～17及び比較例1～4の原料組成及び耐水性とインク滲み防止性の評価結果を第1表に示す。

【0028】

【表1】

第1表-1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7		
原料組成 (重量部)	(A)成分	HMDI <sup>1)</sup>	125.6	118.8	114.8	111.0	119.0	119.0	104.5	
		(B)成分	PPG <sup>3)</sup>	93.5	88.4	85.5	82.6	88.5	88.5	77.8
		(C)成分	MDEA <sup>8)</sup>	55.6	52.6	50.8	49.1	52.7	52.7	46.3
		(OH+NH <sub>2</sub> )/(NCO)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
			DMAE <sup>14)</sup>	-	31.5	-	-	-	-	-
			MDEA <sup>8)</sup>	-	-	40.6	-	-	-	-
			TEA <sup>9)</sup>	-	-	-	49.2	-	-	-
		(D)成分	EDAPO <sup>10)</sup>	-	-	-	-	159.3	-	-
			DMAEA <sup>15)</sup>	-	-	-	-	-	31.2	-
			MIBPA <sup>11)</sup>	-	-	-	-	-	-	45.1
		AA <sup>16)</sup>	-	-	-	-	-	-	18.9	
	(E)成分	DETA <sup>17)</sup>	38.5	-	-	-	-	-	-	
		AA <sup>16)</sup>	44.9	-	-	-	-	-	-	
	中和	AA <sup>16)</sup>	28.0	48.2	46.6	45.0	68.8	48.3	42.4	
耐水性		黒色	○	○	○	○	○	○	○	
		シアン	○	○	○	○	△	○	○	
		マゼンタ	○	○	○	○	○	○	○	
		黄色	○	○	○	○	△	○	○	
インク滲み防止性		○	○	○	○	○	○	○	○	

10

20

30

40

50

【 0 0 2 9 】

【 表 2 】

第1表-2

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
(A)成分	HMDI <sup>1)</sup> XDI <sup>2)</sup>	104.5 -	125.6 -	125.6 -	125.6 -	125.8 117.2	91.9 -
(B)成分	PPG <sup>3)</sup> PEPO <sup>4)</sup>	77.8 -	93.5 -	93.5 -	93.5 -	78.0 -	- 136.8
(C)成分	MDEA <sup>8)</sup> TEA <sup>9)</sup>	46.3 -	- 46.4	- -	- -	- -	46.4 -
	EDAPO <sup>10)</sup> MIBPA <sup>11)</sup>	- -	- -	105.2 -	- 67.7	- -	- -
	TAEA <sup>12)</sup>	-	-	-	45.6	-	-
(OH+NH <sub>2</sub> )/(NCO)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
(D)成分	DMAE <sup>14)</sup> TAEA <sup>12)</sup> AA <sup>16)</sup>	- 45.3 37.8	33.3 -	33.3 -	33.3 -	33.4 -	27.7 -
中和	AA <sup>16)</sup>	42.4	41.1	50.5	50.9	41.6	37.3
耐水性	黒色	○	○	○	○	○	○
	シアン	○	○	○	○	○	○
	マゼンタ	○	○	○	○	○	○
インク滲み防止性	黄色	○	○	○	○	○	○
		○	○	○	○	○	△

【 0 0 3 0 】

【 表 3 】

10

20

30

40

第1表-3

		実施例15	実施例16	実施例17	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(A)成分	HMDI <sup>1)</sup>	122.3	109.6	128.0	73.1	116.3	55.2	
	PPG <sup>3)</sup>	-	-	-	163.3	86.5	-	
(B)成分	PCPO <sup>5)</sup>	90.1	-	-	-	-	-	
	BPAPPO <sup>6)</sup>	-	45.5	-	-	-	46.1	
	PTMG <sup>7)</sup>	-	-	95.3	-	-	-	
(C)成分	MDEA <sup>8)</sup>	54.1	48.5	56.7	19.4	22.6	-	
	PEG <sup>13)</sup>	-	-	-	-	-	98.6	
(OH+NH <sub>2</sub> )/(NCO)		0.75	0.75	0.75	0.75	0.40	0.75	
(D)成分	DMAE <sup>14)</sup>	32.4	29.0	34.0	-	73.9	-	
中和	AA <sup>16)</sup>	49.1	-	23.1	16.3	31.0	-	
4級化	DES <sup>18)</sup>	-	113.0	-	-	-	-	
耐水性	黒色	○	○	○	△	×	×	△
	シアン	○	○	○	△	×	×	×
	マゼンタ	○	○	○	△	×	×	△
	黄色	○	○	△	△	×	×	×
インク滲み防止性		○	○	○	△	×	×	×

ポリエチレン  
イミン

【0031】

[注] 1) HMDI : ヘキサメチレンジイソシアネート。

2) XDI : キシリレンジイソシアネート。

3) PPG : ポリプロピレングリコール (平均分子量 1,000)。

10

20

30

40

50

- 4) PEPO: ポリエステルポリオール、アジピン酸とジエチレングリコールの縮合物(平均分子量2,000)。
- 5) PCPO: ポリカーボネートポリオール、ポリヘキサメチレンカーボネートグリコール(平均分子量990)。
- 6) BPAPO: ポリエーテルポリオール、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物(平均分子量558)。
- 7) PTMG: ポリテトラメチレングリコール(平均分子量1,000)。
- 8) MDEA: N-メチルジエタノールアミン。
- 9) TEA: トリエタノールアミン。
- 10) EDAP: エチレンジアミンのプロピレンオキサイド付加物(平均分子量450)。
- 11) MIBPA: メチルイミノビスプロピルアミン。
- 12) TAEA: トリ(2-アミノエチル)アミン。
- 13) PEG: ポリエチレングリコール(平均分子量600)。
- 14) DMAE: 2-ジメチルアミノエタノール。
- 15) DMAEA: ジメチルアミノエチルアミン。
- 16) AA: 99重量%酢酸。
- 17) DETA: ジエチレントリアミン。
- 18) DES: ジエチル硫酸。

第1表の結果から明らかなように、実施例1~17の本発明のインクジェット記録用紙用耐水性向上剤をコーティングして作製したインクジェット記録用紙は、いずれのインクに対しても優れた耐水性を有し、また、インクしみ防止性にも優れている。これに対して、(D)成分の第3級アミン化合物も、(E)成分のアミン化合物も反応させていない比較例1及び比較例3のインクジェット記録用紙用耐水性向上剤、(A)成分の有機イソシアネート化合物、(B)成分のポリオール化合物及び(C)成分の第3級アミン化合物の反応において、(ヒドロキシル基及びアミノ基)/(イソシアネート基)の当量比が0.4である比較例2のインクジェット記録用紙用耐水性向上剤、従来よりインクジェット記録用紙用耐水性向上剤として使用されているポリエチレンジアミンを用いて作製したインクジェット記録用紙は、いずれも耐水性及びインクしみ防止性に劣っている。

【0032】

【発明の効果】

本発明のインクジェット記録用紙用耐水性向上剤をコーティングすることにより、インクジェットプリンターを用いて記録される画像や文字の耐水性を向上させ、インクしみのない優れた画質のイメージを記録することができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 玄正 俊男  
福井県福井市文京4丁目23番1号 日華化学株式会社内

合議体

審判長 木村 史郎

審判官 伏見 隆夫

審判官 大森 伸一

(56)参考文献 特開昭55-133465(JP,A)  
特開昭60-212455(JP,A)  
欧州特許出願公開第829574(EP,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/00

D21H 19/24

D21H 27/00