(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3884787号

(P3884787)

(45)発行日　平成19年2月21日(2007.2.21)　(24)登録日　平成18年11月24日(2006.11.24)

(51)Int.Cl.			F I		
B41M	5/00	(2006.01)	B41M	5/00	B
B41M	5/50	(2006.01)	B05D	7/04	
B41M	5/52	(2006.01)	B05D	7/24	302M
B05D	7/04	(2006.01)	C08J	7/04	E
B05D	7/24	(2006.01)			

請求項の数 3　(全 6 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7-351597
(22)出願日　平成7年12月26日(1995.12.26)
(65)公開番号　特開平9-175009
(43)公開日　平成9年7月8日(1997.7.8)
審査請求日　平成14年12月25日(2002.12.25)

(73)特許権者　000125978
株式会社きもと
東京都新宿区新宿２丁目１９番１号
(74)代理人　100113136
弁理士　松山　弘司
(72)発明者　太田　哲司
埼玉県与野市鈴谷４丁目６番３５号
株式会社きもと　開発研究所内
(72)発明者　米山　祐一郎
埼玉県与野市鈴谷４丁目６番３５号
株式会社きもと　開発研究所内

審査官　藤原　伸二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】インクジェット記録材料の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ポリエステルフィルム上に、

少なくともポリイソシアネート及びポリイソシアネートと相溶性の良い樹脂とからなり、前記ポリイソシアネートと相溶性の良い樹脂の水酸基価が１～３０であり、かつ前記ポリイソシアネートのＮＣＯ基と前記ポリイソシアネートと相溶性の良い樹脂の水酸基とが、モル比１：１～１０：１の範囲となるように前記ポリイソシアネート及び前記ポリイソシアネートと相溶性の良い樹脂とが混合されてなり、前記ポリイソシアネートと相溶性の良い樹脂としてポリエステル樹脂を用いてなるプライマー剤を塗布し、

当該プライマー剤中のＮＣＯ基が残っているうちに、その上に水酸基を含む親水性又は水溶性樹脂からなるインク受容層を設けることを特徴とするインクジェット記録材料の製造方法。

【請求項２】

前記水酸基を含む親水性又は水溶性樹脂が、ポリビニルアルコールであることを特徴とする請求項１記載のインクジェット記録材料の製造方法。

【請求項３】

インク受容層を設けた後、さらに４０～８０℃の温度下でキュアリングすることを特徴とする請求項１又は２記載のインクジェット記録材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】
本発明は、ポリビニルアルコール系樹脂への密着性に優れた易接着性塗膜を形成しうるポリエステルフィルム用プライマー剤を用いてなるインクジェット記録材料の製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
熱可塑性ポリエステルであるポリエチレンテレフタレート若しくはその重合体、ポリエチレンナフタレート若しくはその重合体、或いはこれらと小割合の他の樹脂とのブレンド物等を溶融押出しし二軸延伸後、熱固定して得られるポリエステルフィルムは、表面が高度に結晶配向されているため、塗料、接着剤、インク等の受容性に乏しいという問題がある。従って、記録用インクを吸収せず、インクが流れて画像が不鮮明になったり、インクの乾燥が悪い等のために擦れや重ね合わせで記録画像が汚れたり、貼り付いたりする欠点があった。
【０００３】
かかる不都合を解決すべくポリエステルフィルムに適度のインク吸収性を付与するため、ポリエステルフィルム上にポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子を塗布してインク受容層を形成したもの（特開昭６１－１０４８３号公報、同６１－１８８１８１号公報）等が提案されている。
【０００４】
しかしながら、かかる水溶性高分子は基材であるポリエステルフィルムに対して接着性が悪く、記録後にインクが基材表面に到達したとき、基材とインク受容層との界面接着力を弱くするため、インク受容層が浮き上がったり、剥がれたりする不都合が生じていた。水溶性高分子の中でも特にポリビニルアルコールはポリビニルピロリドン等の他の水溶性高分子に比べて、インク吸収性、乾燥性、透明性等の諸性能が優れているため、インクジェット記録におけるインク受容層の主たる樹脂として好適であり、従来よりポリビニルアルコールとポリエステルフィルムとを強固に接着させるプライマー剤の出現が望まれていた。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、上述の難点を解消するためになされたもので、インク受容層のインク吸収性を低下させることなく、ポリエステルフィルム及びインク受容層双方を強固に接着しうる易接着性塗膜を備えたインクジェット記録材料の製造方法を提供することを目的とする。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
かかる目的は以下に述べる本発明によって解決される。即ち、本発明のインクジェット記録材料の製造方法は、ポリエステルフィルム上に、少なくともポリイソシアネート及びポリイソシアネートと相溶性の良い樹脂とからなり、前記ポリイソシアネートと相溶性の良い樹脂の水酸基価が１～３０であり、かつ前記ポリイソシアネートのＮＣＯ基と前記ポリイソシアネートと相溶性の良い樹脂の水酸基とが、モル比１：１～１０：１の範囲となるように前記ポリイソシアネート及び前記ポリイソシアネートと相溶性の良い樹脂とが混合されてなり、前記ポリイソシアネートと相溶性の良い樹脂としてポリエステル樹脂を用いてなるプライマー剤を塗布し、当該プライマー剤中のＮＣＯ基が残っているうちに、その上に水酸基を含む親水性又は水溶性樹脂からなるインク受容層を設けることを特徴とする。
【０００７】
また、本発明のインクジェット記録材料の製造方法は、特に前記水酸基を含む親水性又は水溶性樹脂がポリビニルアルコールである場合は接着性が抜群によくなり好ましい。また、本発明のインクジェット記録材料の製造方法は、好ましくはインク受容層を設けた後、さらに４０～８０℃の温度下でキュアリングすることを特徴とする。
【０００８】

【発明の実施の形態】
以下、本発明を詳細に説明する。
【０００９】
本発明のポリエステルフィルム用プライマー剤は、少なくともポリイソシアネートと、前記ポリイソシアネートと相溶性のよい樹脂及び溶媒とから構成される。
【００１０】
ここで、ポリイソシアネートは後述するポリイソシアネートと相溶性のよい樹脂と架橋し、かつポリビニルアルコールの水酸基とも架橋するため、適度な反応性とＮＣＯ基が必要である。
【００１１】
本発明で生じうる化学結合は、プライマー剤中の後述する樹脂とイソシアネートとの間で起こるだけでなく、後述するインク受容層を構成する樹脂の水酸基との間でも起こらなければならない。
【００１２】
従って、プライマー剤の構成材料として反応性の高いポリオールを使用した場合は、それに添加するイソシアネートの量が一定量以下だとプライマー剤内での化学結合のみが進み、インク受容層との接着力は向上しないので、プライマー剤内の化学結合を適度に起こし、さらにインク受容層を構成する樹脂の水酸基とも反応しうるようにポリイソシアネートの量を選定する必要がある。
【００１３】
ポリイソシアネートと相溶性のよい樹脂は、ポリイソシアネート又はインク受容層を構成する樹脂との反応性にも左右されるが、水酸基価が１～３０の範囲内であることが好ましい。少なすぎるとポリイソシアネートとの化学結合が弱くなり、また３０を超えると後述するインク受容層を構成する樹脂との化学結合が起こりにくくなるからである。
【００１４】
具体的にはポリエステル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、アクリル樹脂等が挙げられ、中でもポリエステルフィルムとの接着性の点でポリエステル樹脂が最適である。
【００１５】
ポリイソシアネートの量は、水酸基を持つポリイソシアネートと相溶性のよい樹脂の種類により一概にはいえないが、ＮＣＯ基と水酸基がモル比で１：１～１０：１の範囲となるような量が適当である。かかる限定をしたのはこれよりＮＣＯ基の量が少ないとプライマー剤自体の化学結合が大きく進みインク受容層との接着性が低下するからであり、一方多すぎるとＮＣＯ基が必要以上にインク受容層の水酸基と反応したり自己架橋が進み、硬くて脆い皮膜となってしまって接着力が低下するからである。
【００１６】
なお、インク受容層－プライマー層間の化学結合をそれらの界面のみで起こすには、前記モル比の範囲内にすることが必要である。インク受容層自体の自己架橋が進むことは上述の不都合を招き、インク受容層の種々の記録特性を損なってしまうからである。
【００１７】
プライマー剤は基本的に溶媒を選ばないが、水やアルコール等水酸基を持つ溶媒や水分が混入しやすい極性溶媒等は、ポリイソシアネートと反応するので使用できない。この場合のポリイソシアネートは、ブロックイソシアネートのような形のものを用いるとよい。
【００１８】
さらに、プライマー剤には前述の性能を損なわない程度に着色剤、紫外線吸収剤、レベリング剤、界面活性剤等の添加剤を添加したものであってもよい。
【００１９】
このような構成からなる本発明のプライマー剤は、ポリエステルフィルム上にロールコーティング法、バーコーティング法、スプレーコーティング法、エアナイフコーティング法等の公知の塗工方法により塗工し、乾燥する方法により形成できる。その時の塗布厚とし

ては０．１～５μｍが好ましい。これより薄いと基材及び後述するインク受容層との良好な接着性が得られず、一方これより厚くても大きな問題はないが、インク受容層との膜厚比が大きくなってしまい、コスト面や材料自体のこしといった点で問題を生じるからである。

【００２０】

さらにプライマー層形成後に、ポリイソシアネートのＮＣＯ基と樹脂の水酸基が化学結合してしまう前に後述のインク受容層をプライマー剤と同様の方法を用いて形成する。

【００２１】

インク受容層は、水系インクに対して膨潤性を有する水溶性ないし親水性樹脂、例えば、アルブミン、ゼラチン、カゼイン、でんぷん、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ等の天然樹脂、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、ポリアミド、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリフェニルアセトアセタール、ポリエチレンイミン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジウムハライド、メラミン樹脂、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリエステル、ポリアクリル酸ソーダ、アクリル酸エステル共重合体等の１種もしくは２種以上を混合使用できる。

【００２２】

しかし、本発明におけるプライマー剤との関係では、ポリエステルフィルムとの接着性が極めて悪いポリビニルアルコール系樹脂の場合に接着性が極めて向上する。従って、このような理由により種々の記録特性に優れるポリビニルアルコール樹脂が好ましい樹脂といえる。

【００２３】

以上のようにインクジェット記録材料製造後は、常温で保存した場合でも、前述の反応が進み徐々に良好な接着力が得られるが、４０～８０℃程度の温度下でキュアリングをかけた方が安定した接着性を短時間で得られるので好ましい。

【００２４】

【実施例】

本発明の実施例について説明する。尚、特に示さない限り、部、％は重量基準である。

【００２５】

［実施例］ポリエステルフィルム上に下記の組成からなるプライマー層用塗工液をバーコーティングにより乾燥膜厚１．０μｍとなるよう塗工し、さらに下記組成のインク受容層用塗工液を同様に塗布乾燥して厚さ１０μｍのインク受容層を形成した。

【００２６】

なお、イソシアネートプレポリマーのＮＣＯ基とポリエステル樹脂のＯＨ基のモル比は１．７：１．０であった。

【００２７】

＜プライマー層用塗工液＞

・ポリエステル樹脂（ＯＨ価３）　　２．０部
（エリーテルUE3201　固形分１００％：ユニチカ社）
・イソシアネートプレポリマ（固形分６０％）０．５部
（タケネートＤ１１０Ｎ：武田薬品工業社）
・メチルエチルケトン　　１０．５部
・トルオール　　１０．０部

【００２８】

＜インク受容層用塗工液＞

・ポリビニルアルコール　　１．０部
（ゴーセノールＫＨ１７：日本合成化学工業社）
・水　　９．０部

【００２９】

［比較例１］

ポリエステルフィルム上に、直接実施例１のインク受容層用塗工液を塗布してインク受容

層を形成した。

【００３０】

［比較例２］

ポリエステルフィルム上に、実施例１と同様のプライマー層用塗工液を塗布形成した後、６０℃で２４時間熱処理を行い、ＮＣＯ基を完全に反応させた後、実施例１と同様のインク受容層用塗工液を塗布形成してインク受容層を形成した。

【００３１】

実施例、比較例で得られたインクジェット記録材料を１週間常温で放置したものと６０℃で２４時間キュアリングしたものについて接着性と印字性の評価を行った。結果を表１に示す。

【００３２】

なお、接着性については、碁盤目接着試験を行い、完全に接着しているものを１００％とした。

【００３３】

また、印字性については、ＢＪ６００Ｊ（キャノン社）を用いてカラーのベタ印字をさせ、にじみがなく乾いたものを「○」、インクの乾燥が悪くにじみがひどかったものを「△」、乾燥しないものを「×」とした。

【００３４】

【表１】

	常温１週間放置		60℃、24ｈ放置	
	接着性	印字性	接着性	印字性
実施例	９５	○	１００	○
比較例１	0	○	0	○
比較例２	0	○	0	○

【００３５】

実施例で得られたものは、両条件とも良好な接着性、印字性があるのに対し、比較例１はプライマー層がないので接着性がなく、比較例２もプライマー層のポリイソシアネート中のＮＣＯ基をプライマー層中で全て化学結合させてしまったため、インク受容層と反応する部分がなく接着性が０％となってしまった。

【００３６】

【発明の効果】

以上のように、本発明のインクジェット記録材料の製造方法によれば、プライマー剤とポリエステルフィルムとの接着性のみならず、プライマー剤とインク受容層とを強靱に接着でき、それでいてインク受容層の記録特性を低下させることがないという優れた効果を有するインクジェット記録材料を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C08J 7/04 (2006.01)

(56)参考文献 特開昭６２－１３４２８６（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２２２９８６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
B41M 5/00
B41M 5/50-5/52