

(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
2012 年 3 月 15 日(15.03.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/032841 A1

- (51) 国際特許分類:
B41M 5/00 (2006.01) *D21H 19/10* (2006.01)
B41M 5/50 (2006.01) *D21H 19/20* (2006.01)
B41M 5/52 (2006.01) *D21H 19/24* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/065538
- (22) 国際出願日: 2011 年 7 月 7 日(07.07.2011)
- (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 2010-199861 2010 年 9 月 7 日(07.09.2010) 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 3 番 5 8 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): 斉藤 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).
- (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 2 0 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, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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: INKJET RECEIVING AGENT, INKJET RECORDING MEDIUM USING SAME, AND PRINTED MATTER

(54) 発明の名称: インクジェット受理剤、それを用いたインクジェット記録媒体及び印刷物

(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide an inkjet receiving agent, which is capable of forming an ink receiving layer that has excellent water resistance and scratch resistance, and an inkjet recording medium. The present invention relates to an inkjet receiving agent which is characterized by containing a urethane resin (A) that has a hydrophilic group, a polyvinyl alcohol (B), a zirconium compound (C), a water-soluble polyvalent metal salt (D) other than the zirconium compound (C) and an aqueous medium (E). The inkjet receiving agent is also characterized in that the zirconium compound (C) is contained in an amount of 0.2-15% by mass relative to the total mass of the urethane resin (A), the polyvinyl alcohol (B), the zirconium compound (C) and the water-soluble polyvalent metal salt (D).

(57) 要約: 本発明が解決しようとする課題は、優れた耐水性と耐擦過性を有するインク受理層を形成可能なインクジェット受理剤及びインクジェット記録媒体を提供することである。本発明は、親水性基を有するウレタン樹脂 (A) と、ポリビニルアルコール (B) と、ジルコニウム化合物 (C) と、前記ジルコニウム化合物 (C) 以外の水溶性多価金属塩 (D) と、水系媒体 (E) とを含有し、前記ジルコニウム化合物 (C) が、前記ウレタン樹脂 (A) と前記ポリビニルアルコール (B) と前記ジルコニウム化合物 (C) と前記水溶性多価金属塩 (D) との合計質量に対して 0.2 質量%~15 質量%の範囲で含まれることを特徴とするインクジェット受理剤に関するものである。

WO 2012/032841 A1

明 細 書

発明の名称：

インクジェット受理剤、それを用いたインクジェット記録媒体及び印刷物 技術分野

[0001] 本発明は、屋内外に設置可能な大型看板の製造や、家庭等における写真印刷等の様々な場面で使用可能なインクジェット記録媒体及びその製造に使用可能なインクジェット受理剤に関する。

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] また、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。具体的には、染料インクに匹敵する高発色性を有し、かつ従来の染料インクと比較して耐久性に優れた印刷画像を形成できるものとして知られる顔料インクの使用が、近年、主流となりつつある。

[0004] 前記顔料インクとしては、主に水系顔料インクと溶剤系顔料インクとが知られている。水系顔料インクは、水性媒体中に顔料が分散したものであって、該インクであれば、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] しかし、前記水系顔料インクは、インク自体が親水性であるため、例えば雨水等が付着した場合に、紙間の擦れ等に起因して印刷画像のにじみや色落ち等が生じるなど、耐水性や耐擦過性の点で十分でない場合があった。

[0006] また、前記顔料インクと組み合わせ使用可能なインクジェット受理剤としては、例えば水溶性マグネシウム塩及び水性ポリウレタンを含有するインク

ジェット受理剤が挙げられ、かかる受理剤であれば、インクの吸収性や耐摩耗性等に優れた印刷画像を形成可能なインク受理層を形成できることが知られている（例えば、特許文献 1 参照。）。

[0007] しかし、前記インク受理層上に形成されたインクジェット印刷物は、雨水等の接触する機会の多い屋外広告媒体等の過酷な環境下で使用された場合に、依然として色落ち等を引き起こしたり、該印刷画像表面に局所的に強い力が加わった場合に、顔料インク等の欠落等を引き起こす場合があった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開 2 0 0 2 - 3 1 7 1 1 6 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明が解決しようとする課題は、印刷画像表面に水等が接触した場合であってもにじみや色落ち等を引き起こさないレベルの優れた耐水性を有し、かつ、該印刷画像表面に強い力が加わった場合であってもインクの欠落に起因した色落ち等を引き起こさないレベルの優れた耐擦過性を有する高発色濃度の印刷性に優れた印刷画像を形成可能なインクジェット受理剤及びインクジェット記録媒体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、前記課題を検討するにあたり、従来知られた水性ウレタン樹脂系のインクジェット受理剤をベースに、各種添加剤を組み合わせ使用することを検討した。

[0011] 具体的には、ジルコニウム化合物を本発明の膨潤タイプのインクジェット受理剤に使用することを検討した。

[0012] 前記インクジェット受理剤を用いることによって、ある程度良好な耐水性等を備えた印刷画像を形成することができたものの、非常に高いレベルの耐水性等が求められるなかで、実用レベルにあと一步及ぶものではなかった。

また、形成される印刷画像の印刷性が低下する等の問題があった。

[0013] そこで、前記ジルコニウム化合物を使用することをベースとして更に検討を進め、前記ジルコニウム化合物を特定量使用するとともに、ウレタン樹脂中に導入する親水性基としてスルホン酸基またはスルホネート基を使用したところ、本発明の課題を解決できることを見出した。

[0014] また、本発明者等は、更に検討を進めたところ、前記ウレタン樹脂として、カーボネート結合を有するウレタン樹脂を使用した場合に、特に印刷性に優れた印刷画像を形成できることを見出した。

[0015] 即ち、本発明は、スルホン酸基またはスルホネート基を有するウレタン樹脂（Ａ）と、ポリビニルアルコール（Ｂ）と、ジルコニウム化合物（Ｃ）と、前記ジルコニウム化合物（Ｃ）以外の水溶性多価金属塩（Ｄ）と、水系媒体（Ｅ）とを含有し、前記ジルコニウム化合物（Ｃ）が、前記ウレタン樹脂（Ａ）と前記ポリビニルアルコール（Ｂ）と前記ジルコニウム化合物（Ｃ）と前記水溶性多価金属塩（Ｄ）との合計質量に対して０．２質量％～１５質量％の範囲で含まれることを特徴とするインクジェット受理剤に関するものである。

[0016] また、本発明は、前記インクジェット受理剤を、基材に塗工又は含浸した後、前記水系媒体（Ｅ）を除去することによって得られる、インク受理層が前記基材上に形成されたインクジェット記録媒体、及び、そのインク受理層に水性顔料インクを用いて印刷の施された印刷物を提供するものである。

発明の効果

[0017] 本発明のインクジェット受理剤は、印刷画像表面に水等が接触した場合であっても色落ちやにじみ等を引き起こさないレベルの非常に高いレベルの耐水性を有し、かつ、該印刷画像表面に強い力が加わった場合であってもインクの欠落等を引き起こさないレベルの優れた耐擦過性を有する、印刷性に優れた印刷画像を形成できることから、例えば、屋内外に設置可能な大型または小型看板や広告板、広告旗をはじめ、家庭等での写真印刷等の様々な場面で使用することができる。特に、インク吐出量の多いプリンターを用いて印

刷した場合であっても、にじみ等を引き起こしにくく、印刷性や耐水性等に優れた印刷画像を形成することが可能である。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明のインクジェット受理剤は、スルホン酸基またはスルホネート基を有するウレタン樹脂（Ａ）と、ポリビニルアルコール（Ｂ）と、ジルコニウム化合物（Ｃ）と、前記ジルコニウム化合物（Ｃ）以外の水溶性多価金属塩（Ｄ）と、水系媒体（Ｅ）と、必要に応じてその他の添加剤とを含有し、前記ジルコニウム化合物（Ｃ）が、前記ウレタン樹脂（Ａ）と前記ポリビニルアルコール（Ｂ）と前記ジルコニウム化合物（Ｃ）と前記水溶性多価金属塩（Ｄ）との合計質量に対して０．２質量％～１５質量％の範囲で含まれることを特徴とする、前記ウレタン樹脂（Ａ）自身がインク中の溶媒を吸収しインクを固着させる、一般に膨潤タイプといわれるインク受理層を形成可能なものである。

[0019] 本発明のインクジェット受理剤で使用するウレタン樹脂（Ａ）は、水系媒体（Ｅ）中に溶解または分散可能なものである。したがって、前記ウレタン樹脂（Ａ）としては、前記水系媒体（Ｅ）中に溶解または分散可能な量の親水性基を有する。

[0020] 本発明では、前記親水性基として、スルホン酸基や、その一部または全部を塩基性化合物等によって中和して形成されたスルホネート基を使用することが、本発明が解決しようとする課題を解決するうえで重要である。

[0021] つまり、本発明のインクジェット受理剤は、単に特定量のジルコニウム化合物（Ｃ）やそれ以外の水溶性多価金属塩（Ｄ）、ポリビニルアルコール（Ｂ）等を組み合わせ使用すればよいものではなく、それらを、スルホン酸基またはスルホネート基を有するウレタン樹脂（Ａ）と組み合わせ使用することが、優れた耐水性と耐擦過性とを付与するとともに、印刷画像の発色濃度の低下を防止するうえで必須である。

[0022] ここで、前記スルホン酸基やスルホネート基を有するウレタン樹脂（Ａ）の代わりに、カルボキシル基やカルボキシレート基を有するウレタン樹脂を

使用した場合、前記ジルコニウム化合物（C）等を組み合わせ使用しても、長期間にわたり優れた耐水性や耐擦過性を維持できない場合や、印刷画像の発色濃度の低下を引き起こす場合がある。

[0023] 前記スルホン酸基の中和に使用可能な塩基性化合物としては、例えばアンモニア、トリエチルアミン、ピリジン、モルホリン等の有機アミンや、モノエタノールアミン等のアルカノールアミンや、Na、K、Li、Ca等を含む金属塩基化合物等が挙げられる。

[0024] 前記スルホン酸基及びスルホネート基は、前記ウレタン樹脂（A）全体に対して合計10mmol/kg～1000mmol/kgの範囲で存在することが、水系媒体（E）中におけるウレタン樹脂（A）の良好な水分散安定性を付与するとともに、長期間にわたる優れた耐水性や耐擦過性の両立と、高印刷性の維持とを図るうえで好ましい。

[0025] 本発明で使用するウレタン樹脂（A）は、高発色濃度の印刷性に優れ、耐水性や耐擦過性等の耐久性に優れた印刷画像を形成するうえで、カーボネート結合を有することが特に好ましい。

[0026] 前記カーボネート結合は、ウレタン樹脂（A）を製造する際に使用するポリオール（a1）としてポリカーボネートポリオール（a1-1）を使用することによって、ウレタン樹脂（A）中に導入することができる。

[0027] また、前記ウレタン樹脂（A）は、前記カーボネート結合とともに、エステル結合を有するものであってもよい。前記エステル結合は、基材とインク受理層との密着性を向上させるうえで有効である。

[0028] 前記エステル結合は、前記ウレタン樹脂（A）を製造する際に使用するポリオール（a1）として、ポリエステルポリオールを使用することによってウレタン樹脂（A）中に導入することができる。

[0029] また、前記ウレタン樹脂（A）は、ウレア結合を有するものを使用することが、高い凝集力から得られる耐擦過性を付与できるため好ましい。前記ウレタン樹脂（A）としては、前記ウレア結合を50～1000mmol/kgの範囲で有するものを使用することが好ましい。

- [0030] 前記ウレタン樹脂（A）としては、耐擦過性等の耐久性に優れた印刷画像を形成するうえで、1万～20万の範囲の重量平均分子量を有するものを使用することが好ましい。
- [0031] 前記ウレタン樹脂（A）は、例えばポリオール（a1）とポリイソシアネート（a2）とを反応させることによって製造することができる。また、前記ウレタン樹脂（A）は、ウレア結合を導入する観点から、前記ポリオール（a1）と前記ポリイソシアネート（a2）とともにポリアミン（a3）とを反応させることによって製造することができる。
- [0032] 前記ポリオール（a1）としては、従来知られるものを使用することができるが、得られるウレタン樹脂（A）中にカーボネート結合や親水性基を導入する観点から、ポリカーボネートポリオール（a1-1）や、スルホン酸基またはスルホネート基含有ポリオール（a1-2）を使用することが好ましい。
- [0033] 前記ポリカーボネートポリオール（a1-1）としては、例えば炭酸エステルとポリオールとを反応させて得られるものや、ホスゲンとビスフェノールA等とを反応させて得られるものを使用することができる。前記ポリカーボネートポリオールは、親水性基を有していても有さなくてもよい。
- [0034] 前記炭酸エステルとしては、メチルカーボネートや、ジメチルカーボネート、エチルカーボネート、ジエチルカーボネート、シクロカーボネート、ジフェニルカーボネート等を使用することができる。
- [0035] 前記炭酸エステルと反応しうる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、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,5-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,1

2-ドデカンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2-ブチル-2-エチルプロパンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノール-A、ビスフェノール-F、4, 4'-ビフェノール等の比較的低分子量のジヒドロキシ化合物や、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールや、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリヘキサメチレンサクシネート、ポリカプロラクトン等のポリエステルポリオール等を使用することができる。

[0036] 前記ポリカーボネートポリオール (a 1-1) としては、前記炭酸エステルと、前記1, 6-ヘキサンジオールとを反応させて得られるものを使用することが、インク受理層の強度を高め、耐水性や耐擦過性に優れた印刷画像を形成するうえで好ましい。

[0037] また、前記ポリカーボネートポリオール (a 1-1) としては、500～3000の範囲の数平均分子量を有するものを使用することが好ましい。

[0038] 前記ポリカーボネートポリオール (a 1-1) は、前記ウレタン樹脂 (A) の製造に使用するポリオール (a 1) 及びポリイソシアネート (a 2) の全量に対して、30質量%～85質量%の範囲で使用することが、耐水性や耐擦過性に優れた印刷画像を形成するうえで好ましい。

[0039] 前記スルホン酸基またはスルホネート基含有ポリオール (a 1-2) としては、前記ポリカーボネートポリオール (a 1-1) 以外のものであって、例えば5-スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、4-スルホフタル酸、5-[4-スルホフェノキシ]イソフタル酸、およびそれらのエステル誘導体やその塩と、低分子量ポリオールとを反応させて得られるスルホン酸基またはスルホネート基含有ポリオール等を使用することもできる。

[0040] 前記スルホン酸基またはスルホネート基含有ポリオールとしては、前記5

ースルホイソフタル酸等と、低分子量ポリオールとを反応して得られるスルホン酸基またはスルホネート基含有ポリエステルポリオールを使用することが好ましい。

[0041] 前記5-ースルホイソフタル酸やそれらのエステル誘導体と反応しうる前記低分子量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、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,5-ヘキサンジオール、2,5-ヘキサンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、2-ブチル-2-エチルプロパンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノール-A、ビスフェノール-F、4,4'-ビフェノール等の比較的低分子量のジヒドロキシ化合物や、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールや、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリヘキサメチレンサクシネート、ポリカプロラクトン等のポリエステルポリオール等を使用することができる。

[0042] また、前記ポリオール(a1)としては、前記ポリカーボネートポリオール(a1-1)及び前記スルホン酸基またはスルホネート基含有ポリオール(a1-2)以外のその他のポリオールを使用することもできる。

[0043] 前記その他のポリオールとしては、例えば、前記ウレタン樹脂(A)中にエステル結合を導入し、基材とインク受理層との密着性を向上する観点から

、ポリエステルポリオールを使用することができる。

[0044] 前記ポリエステルポリオールとしては、例えば低分子量のポリオールとポリカルボン酸とをエステル化反応して得られる脂肪族ポリエステルポリオールや芳香族ポリエステルポリオール、 ε -カプロラクトン等の環状エステル化合物を開環重合反応して得られるポリエステルや、これらの共重合ポリエステル等を使用することができる。

[0045] 前記低分子量の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等を使用することができる。

[0046] また、前記ポリカルボン酸としては、例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、及びこれらの無水物またはエステル形成性誘導体などを使用することができる。

[0047] また、前記その他のポリオールとしては、ポリエーテルポリオールを使用することもできる。

[0048] 前記ポリエーテルポリオールとしては、例えば活性水素原子を2個以上有する化合物の1種または2種以上を開始剤として、アルキレンオキシドを付加重合させたものを使用することができる。

[0049] 前記開始剤としては、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、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、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等を使用することができる。

[0050] また、前記アルキレンオキシドとしては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、エピクロルヒドリン、テトラヒドロフラン等を使用することができる。

[0051] また、前記ポリオール(a1)と反応しうるポリイソシアネート(a2)としては、例えばフェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳

香族ジイソシアネートや、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタ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等の脂肪族または脂肪族環式構造含有ジイソシアネート等を、単独で使用または2種以上を併用して使用することができる。

[0052] 本発明のインクジェット受理剤を用いて形成されたインク受理層を有するインクジェット記録媒体は、例えば宣伝広告用バナー等として屋外で利用される場合がある。かかる場合には、耐水性や耐擦過性のほかに、耐光性、耐候性が要求される場合がある。

[0053] その場合、耐熱変色、耐光変色による表面外観の劣化を防止する観点から、前記ポリイソシアネート(a2)として、一般に無黄変型といわれる脂環式ポリイソシアネート及び／又は脂肪族ポリイソシアネートを使用することが好ましい。

[0054] また、前記ウレタン樹脂(A)の製造に使用可能なポリアミン(a3)としては、例えば、エチレンジアミン、1,2-プロパンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、1,4-シクロヘキサンジアミン、N-ヒドロキシメチルアミノエチルアミン、N-ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、N-ヒドロキシプロピルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレントトラミン、N-エチルアミノエチルアミン、N-メチルアミノプロピルアミン、ヒドラジン、N,N'-ジメチルヒドラジン、1,6-ヘキサメチレンビスヒドラジン、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、 β -セミカルバジドプロピオン酸ヒドラジド、3-セミカルバジド-プロピルカルバジン酸エステル、セミカルバジド-3-セミカルバジドメチル

ー3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン等を使用することができる。

[0055] 前記ポリアミン (a 3) としては、前記したもの他に、N-(2-アミノエチル)-2-アミノエタンスルホン酸やそのナトリウム塩等のスルホン酸基またはスルホネート基含有ポリアミン (a 3-1) を使用することができる。前記スルホン酸基またはスルホネート基含有ポリアミン (a 3-1) を使用することによって、得られるウレタン樹脂 (A) 中にスルホン酸基やスルホネート基を導入することができる。前記スルホン酸基またはスルホネート基含有ポリアミン (a 3-1) を使用する場合には、前記スルホン酸基またはスルホネート基含有ポリオール (a 1-2) を必ずしも使用する必要はない。

[0056] 前記親水性基含有ポリアミン (a 3-1) や前記親水性基含有ポリオール (a 1-2) 等の親水性基含有化合物は、前記ウレタン樹脂 (A) の製造に使用するポリオール (a 1) とポリイソシアネート (a 2) とポリアミン (a 3) との合計質量に対して、0.5質量%~30質量%の範囲で使うことが、良好な水分散性と耐水性等とを両立するうえで好ましい。

[0057] 前記ウレタン樹脂 (A) は、例えば無溶剤下または有機溶剤の存在下で、前記ポリオール (a 1) や前記ポリイソシアネート (a 2) や必要に応じて前記ポリアミン (a 3) を反応させることでウレタン樹脂を製造し、次いで、水系媒体 (E) 中に転相乳化することによって、前記ウレタン樹脂 (A) が水系媒体 (E) 中に溶解または分散した水分散液を製造することができる。

[0058] 前記ウレタン樹脂 (A) を製造する際には、必要に応じて鎖伸長剤を使用してもよい。前記鎖伸長剤は、ウレタン樹脂の有機溶剤溶液を製造し、次いでウレタン樹脂を水系媒体 (E) へ転相乳化する前に行っても、転相乳化後に行ってもよい。

[0059] 前記鎖伸長剤としては、前記ポリアミン (a 3) として例示したものと同様のものや、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、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブ

タンジオール、1,4-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、等のグリコール類；ビスフェノールA、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、水素添加ビスフェノールA、ハイドロキノン等のフェノール類及びそれらのアルキレンオキサイド付加物、グリセリン、トリメチロールプロパン、ソルビトール等のポリヒドロキシ化合物類、及び水等を使用することができる。

[0060] また、前記ウレタン樹脂（A）を製造する際には、水系媒体（E）中における分散安定性を向上する観点から、前記ウレタン樹脂（A）中の親水性基の一部または全部を中和してもよい。前記中和に、例えば前記親水性基がアニオン性基である場合には、前記した塩基性化合物を使用することが好ましい。

[0061] 前記ポリオール（a1）とポリイソシアネート（a2）と、必要に応じて使用可能な前記ポリアミン（a3）との反応は、例えば、前記ポリオール（a1）が有する水酸基と、前記ポリアミン（a3）の有するアミノ基との合計量に対する、前記ポリイソシアネート（a2）が有するイソシアネート基の当量割合が、0.8～1.1の範囲で行うことが好ましい。また、前述する鎖伸長剤を使用する場合には、前記当量割合が1.1～1.5の範囲であることが好ましい。

[0062] 前記ウレタン樹脂（A）を製造する際に使用可能な有機溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；アセトニトリル等のニトリル類；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類を、単独で使用または2種以上を使用することができる。

[0063] 前記方法で得られたウレタン樹脂（A）の水分散液中には、その製造過程で使用した有機溶剤が残留している場合がある。前記有機溶剤は、必要に応じて、反応の途中又は反応終了後に、例えば減圧加熱などの方法により除去することが好ましい。

[0064] 前記で得られたウレタン樹脂（Ａ）は、前記ウレタン樹脂（Ａ）と前記ポリビニルアルコール（Ｂ）と前記ジルコニウム化合物（Ｃ）と前記水溶性多価金属塩（Ｄ）との合計質量に対して５質量％～６０質量％の範囲で使用するものが好ましく、５質量％～３０質量％の範囲で使用するものがより好ましい。

[0065] 次に、本発明で使用するポリビニルアルコール（Ｂ）について説明する。

[0066] ポリビニルアルコール（Ｂ）は水溶性樹脂の一種であり、インクジェット受理剤の業界では幅広く使用されている。その理由としては、該樹脂が透明性、皮膜強度、顔料に対するバインダー力などの、インクジェット受理剤に必要な物性を有しており、かつ入手が容易で、変性物等の種類が豊富であることが挙げられる。

[0067] ポリビニルアルコール（Ｂ）は一般に、酢酸ビニルポリマーのアセチル基部位を、水酸化ナトリウム等の強塩基で加水分解し水酸基にすること（鹼化）によって得られる。ポリビニルアルコールとしては、種々の鹼化の割合（鹼化度）のものや種々の重合度を有するものが市販されている。本発明では、目的とする顔料インクに対する印刷性、吸収性に優れ、顔料インク、染料インクのいずれにおいても印刷画像の耐水性が良好であるインクジェット受理層を与える、インクジェット受理剤を提供する観点から、７０モル％～９９モル％の範囲の鹼化度を有するポリビニルアルコールを使用することが好ましく、８７モル％～９９モル％の範囲の鹼化度を有するポリビニルアルコールを使用することがより好ましい。なお、上記鹼化度とは、ポリビニルアルコールが有する酢酸基と水酸基との合計数に対する、前記水酸基の数の割合を百分率で表したものである。

[0068] 前記ポリビニルアルコール（Ｂ）としては、いかなる重合度のものも用いることができるが、インクの吸収性、印刷画像の発色濃度、及び耐水性を向上させる観点から、５００～４０００の範囲の重合度を有するものを使用することが好ましい。

[0069] 前記鹼化度が７０モル％～９９モル％のポリビニルアルコールとしては、

具体的にクラレポバールPVA224、PVA235（以上、（株）クラレ製）、ゴーセノール GL-05、GH-17、GH-20、GH-23（以上、日本合成化学工業（株）製）などが使用可能である。

[0070] また、前記ポリビニルアルコール（B）としては、各種の変性基を有する変性ポリビニルアルコールを使用してもよい。変性基の例としては、例えばアセトアセチル基、シリル基、第4級アンモニウム塩基、カルボン酸基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、ケトン基、メルカプト基、アミノ基、エチレン基等が挙げられる。これらは、酢酸ビニルと、前記変性基を有するモノマーとを共重合することによって、ポリビニルアルコール中に導入することができる。

[0071] 前記ポリビニルアルコール（B）としては、印刷性を更に向上させるうえで、アセトアセチル化ポリビニルアルコールを使用することがより好ましい。

[0072] 前記アセトアセチル化ポリビニルアルコールとしては、一般にポリビニルアルコールの溶液あるいは粉末に、液状またはガス状のジケテンを添加反応させたものを使用することができる。

[0073] 前記アセトアセチル化ポリビニルアルコールの市販品としては、日本合成化学工業（株）製の「ゴーセファイマーZ シリーズ」（商品名）等を使用することができる。

[0074] 前記ポリビニルアルコール（B）は、前記ウレタン樹脂（A）と前記ポリビニルアルコール（B）と前記ジルコニウム化合物（C）と前記水溶性多価金属塩（D）との合計質量に対して10質量%～80質量%の範囲で使用することが好ましく、30質量%～75質量%の範囲で使用することがより好ましい。

[0075] 次に、本発明で使用するジルコニウム化合物（C）について説明する。

前記ジルコニウム化合物（C）は、本発明のインクジェット受理剤を用いて形成されるインク受理層に優れた耐水性と耐擦過性とを付与するとともに、印刷画像の発色濃度の低下を防止するうえで必須の成分である。ここで、

前記ジルコニウム化合物（C）の代わりにカルボジイミド系架橋剤やエポキシ系架橋剤等を用いても、優れた耐水性や耐擦過性を付与できない場合や、印刷性の著しい低下を引き起こす場合がある。

[0076] また、前記ジルコニウム化合物（C）は、前記ウレタン樹脂（A）と前記ポリビニルアルコール（B）と前記ジルコニウム化合物（C）と前記水溶性多価金属塩（D）との合計質量に対して0.2質量%～15質量%の範囲で使用する必要がある。前記ジルコニウム化合物（C）の使用量が0.2質量%未満の場合は優れた耐水性及び耐擦過性を備えたインク受理層を形成できない場合がある。また、前記ジルコニウム化合物（C）の使用量が15質量%を超える場合、インクの吸収性が低下し、耐水性や耐擦過性の低下や、印刷性の著しい低下を引き起こす場合がある。

[0077] 前記ジルコニウム化合物（C）は、インク受理層に優れた耐水性と耐擦過性とを付与するとともに、印刷性の低下を防止するうえで、前記ウレタン樹脂（A）と前記ポリビニルアルコール（B）と前記ジルコニウム化合物（C）と前記水溶性多価金属塩（D）との合計質量に対して0.5質量%～10質量%の範囲で使用する事が特に好ましい。

[0078] 前記ジルコニウム化合物（C）としては、例えば酢酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、フッ化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、塩化ジルコニウム、臭化ジルコニウム、ジルコニウム酸、ジルコニウム酸塩、硫酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、炭酸ジルコニル、炭酸ジルコニウムアンモニウム、炭酸ジルコニウムカリウム、酢酸ジルコニル、ステアリン酸ジルコニル、オクチル酸ジルコニル、クエン酸ジルコニル、乳酸ジルコニル、シュウ酸ジルコニル、リン酸ジルコニル、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムモノアセチルアセトネート、ジルコニウムビスアセチルアセトネート、ジルコニウムモノエチルアセトアセテート、ジルコニウムアセテート等を使用することができる。

[0079] なかでも、酢酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム、オキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム及び硫酸ジルコニウムからなる群より選

ばれる1種以上を使用することが好ましく、酢酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウムを使用することが、各段に優れた耐水性と耐擦過性とを備え、かつ、高発色濃度で印刷性にも優れたインク受理層を形成できるため好ましい。

[0080] また、前記ジルコニウム化合物（C）は、耐水性や耐擦過性に優れ、かつ、高発色濃度で印刷性に優れた印刷画像を形成するうえで、前記ポリビニルアルコール（B）の質量に対して0.5質量%～30質量%の範囲で使用する方がより好ましい。

[0081] 次に、水溶性多価金属塩（D）について説明する。

前記水溶性多価金属塩（D）は、水に対する溶解性を有する多価金属塩のうち、前記ジルコニウム化合物（C）以外のものを指す。具体的には、20℃の水を用いて多価金属塩の飽和水溶液を調製した場合に、飽和水溶液100g中に含まれる多価金属塩が1g以上になるもののうち、ジルコニウム塩以外のものである。

[0082] 前記水溶性多価金属塩（D）は、多価の陽イオンである金属イオンを含有しており、インク中の色材である染料や顔料分子中のアニオン性基と結合するため、インク受理層の耐水性や耐擦過性の向上に寄与する。

[0083] 前記水溶性多価金属塩（D）としては、例えば、マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、鉄（II）塩、銅（II）塩、亜鉛塩等の2価の金属塩や、アルミニウム塩、クロム塩等の3価の金属塩を用いることができる。なかでも、マグネシウム塩やカルシウム塩を使用することが、耐水性や耐擦過性、インクの吸収性等を向上するうえで好ましい。

[0084] 前記マグネシウム塩としては、例えば塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩素酸マグネシウム等を単独または2種以上組み合わせ使用できる。

[0085] また、前記カルシウム塩としては、塩化カルシウム、酢酸カルシウム、等を使用することができる。

[0086] 前記水溶性多価金属塩（D）は、高発色濃度の印刷画像を形成するととも

に、優れた耐水性と耐擦過性とを付与する観点から、前記ウレタン樹脂（A）と前記ポリビニルアルコール（B）と前記ジルコニウム化合物（C）と前記水溶性多価金属塩（D）との合計質量に対して0.01質量%～30質量%の範囲で使用する事が好ましい。

[0087] また、本発明のインクジェット受理剤を構成する水系媒体（E）としては、水、及び水と混和する有機溶剤を使用することができる。水と混和する有機溶剤の例としては、メタノール、エタノール、*n*-及びイソプロパノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；ポリアルキレングリコールのアルキルエーテル類；*N*-メチル-2-ピロリドン等のラクタム類、等を使用することができる。本発明においては、水のみを用いても良く、また水及び水と混和する有機溶剤との混合物を用いても良く、水と混和する有機溶剤のみを用いても良い。安全性や環境に対する負荷の点から、水のみ、又は水及び水と混和する有機溶剤との混合物が好ましく、水のみが特に好ましい。

[0088] 本発明のインクジェット受理剤は、例えば、前記ウレタン樹脂（A）及び水系媒体（E）を含有する水分散液、ポリビニルアルコール（B）、ジルコニウム化合物（C）、水溶性多価金属塩（D）、及び必要によりその他の成分を混合することにより製造することができる。

[0089] かかる製造方法としては、例えば前記ポリビニルアルコール（B）と水系媒体（E）とを混合して得たポリビニルアルコール水溶液と、前記ウレタン樹脂（A）の水分散液と、水溶性多価金属塩（D）とを混合し、次いで該混合物とジルコニウム化合物（C）とを混合する方法が挙げられる。

[0090] また、前記製造方法としては、前記ポリビニルアルコール（B）と前記水溶性多価金属塩（D）とを、あらかじめ適当な水系媒体（E）に分散あるいは溶解させたものと、前記ウレタン樹脂（A）の水分散液とを各種の攪拌機や分散機を用いて混合し、次いで前記混合物と前記ジルコニウム化合物（C）とを混合する方法が簡便である。

- [0091] また、前記ウレタン樹脂（Ａ）の水分散液、ポリビニルアルコール（Ｂ）、水溶性多価金属塩（Ｄ）、及びその他の成分を、水系媒体中へ任意の順序で添加し混合したものと、ジルコニウム化合物（Ｃ）とを混合する方法で製造することも可能である。
- [0092] 前記ジルコニウム化合物（Ｃ）は、前記ウレタン樹脂（Ａ）やポリビニルアルコール（Ｂ）と架橋反応する場合がある。したがって、ジルコニウム化合物（Ｃ）は、その他の成分を混合したものをインクジェット受理剤として使用する直前に、別途混合し使用することが好ましい。
- [0093] 前記ウレタン樹脂（Ａ）及び水系媒体（Ｅ）からなる水分散液、ポリビニルアルコール（Ｂ）、水溶性多価金属塩（Ｄ）、及びその他の成分を混合する際に使用できる攪拌機としては、例えばタービン翼、プロペラ翼、ファウドラ翼、パドル翼、アンカー翼、マックスブレンド翼、リボン翼、ディスペー翼等を有する攪拌機を使用することができる。また、分散機としては、例えば各種ホモジナイザー、ビーズミル、サンドミル、ラインミル、ソノレーター、コロイドミル等を使用することができる。
- [0094] 本発明のインクジェット受理剤における、水系媒体（Ｅ）と、固形分〔すなわちウレタン樹脂（Ａ）、ポリビニルアルコール（Ｂ）、ジルコニウム化合物（Ｃ）及び水溶性多価金属塩（Ｄ）〕との比率は特に限定されないが、インクジェット受理剤の粘度、保存安定性を考慮して決定する必要がある。一般に水溶性樹脂を水系媒体（Ｅ）に溶解すると、その粘度は水溶性樹脂の濃度に対して指数関数的に上昇する。また、高濃度であるほど保存安定性は悪化する傾向にある。よって、インクジェット受理剤の粘度が $10\text{万 mPa}\cdot\text{s}$ 以下となるよう、水系媒体と固形分の比率を調整することが好ましい。また、本発明のインクジェット受理剤を各種基材に塗工、又は含浸する際に用いる塗工装置や含浸加工装置に適した粘度になるよう、調整することも必要である。具体的には、前記比率は、 $5\sim 30$ 質量％の範囲であることが好ましい。
- [0095] 本発明のインクジェット受理剤は、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含んでいてもよい。

[0096] 前記添加剤としては、例えば前記ポリビニルアルコール（B）以外の水溶性樹脂を使用しても良く、例えばポリビニルピロリドン、ポリビニルアセタール、ポリアルキレンオキサイド、デンプン、メチルセルロース、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリエチレンイミン、ポリアミド、各種の第4級アンモニウム塩基含有水溶性樹脂、及びこれらの変性物や、エピクロルヒドリンポリアミド樹脂、アミンエピクロルヒドリン樹脂、ポリエチレンイミン塩含有樹脂、ポリビニルアミン塩含有樹脂、ポリビニルアミジン樹脂、ポリアリルアミン塩含有樹脂、ポリアミンスルホン塩含有樹脂、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジシアンジアミドーホルマリン重縮合物、カチオン変性ポリビニルアルコール、カチオン基含有水溶性アクリル樹脂、カチオン変性デンプン、キトサンの中和塩等を使用することができる。なかでもエピクロルヒドリンポリアミド樹脂を使用することが、印刷画像の発色濃度の向上とインク固着力が強固になることによる耐水性向上に効果があることからより好ましく、質量割合としては前記ウレタン樹脂（A）と前記ポリビニルアルコール（B）と前記ジルコニウム化合物（C）と前記水溶性多価金属塩（D）との合計質量に対して0.2質量%～50質量%が好ましく、5質量%～20質量%がより好ましい。

[0097] 前記エピハロヒドリンポリアミド樹脂は、ジエチレントリアミン等の多官能ポリアミンとアジピン酸等の多塩基酸とを縮合させて得られたポリアミドポリアミンに、エピハロヒドリンを付加反応させて得られる。具体的には、ポリアミドポリアミンとエピクロルヒドリンとを反応させて得られるエピクロルヒドリンポリアミドを使用することが好ましい。

[0098] また、本発明のインクジェット受理剤に使用する添加剤としては、前記した以外にも、例えばノニオン系、カチオン系、アニオン系、両性系の各種界面活性剤や、顔料の分散剤、シリコーン系、フッ素系、アセチレンジオール

系等の各種レベリング剤、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、無機顔料、樹脂ビーズ等のブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤等が挙げられる。

[0099] これら添加剤の使用量は、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定しないが、インクジェット受理剤中の固形分の全量に対して0.01～5質量%の範囲であることが好ましい。

[0100] また、本発明のインクジェット受理剤は、その受理層表面に光沢や透明性を保持したい用途と、その逆に隠蔽性を発現したい用途ではその使用方法是異なるが、その目的と用途に応じてシリカ、クレー、アルミナ、炭酸カルシウム等の各種多孔質顔料を含んでいてもよい。前記多孔質顔料としては、インク吸収性が良好で、工業的に入手が容易で、且つ本発明を構成するウレタン樹脂（A）との相溶性が良好なシリカ、アルミナを使用することが特に好ましい。

[0101] また、本発明のインクジェット受理剤は、本発明の効果を損なわない範囲内で、水系媒体に分散可能な、公知の樹脂、例えば酢酸ビニル系、エチレン酢ビ系、アクリル系、エポキシ系、ポリエステル系、ポリアミド系、ウレタン系、スチレン・ブタジエン系、アクリロニトリル・ブタジエン系、アクリル・ブタジエン系等の合成ゴム等を含んでいても良い。

[0102] 次に、本発明のインクジェット記録媒体について説明する。

[0103] 本発明のインクジェット記録媒体は、前記インクジェット受理剤を、各種基材に塗工又は含浸した後に、インクジェット受理剤中に含まれる水系媒体（E）を除去し、基材上にインク受理層を形成することにより、インクの吸収性を損なうことなく、優れた耐水性や耐擦過性に優れた印刷画像を形成できるものである。

[0104] 前記基材としては、例えば、紙、板紙、レジコート紙、各種フィルム、合成紙、繊維、不織布、スパンボンド、人工皮革や天然皮革のように織物や不織布に樹脂が含浸及び／または塗工されたもの等を使用することができる。

- [0105] 前記インクジェット受理剤を前記各種基材上に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、特に限定しないが、例えば、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロールコーター、グラビアコーター、コンマコーター、ゲートロールコーター等の塗工機を用いる方法が簡便である。
- [0106] 本発明のインクジェット受理剤は、基材上に塗工又は含浸する際にクラックを生じさせにくい。したがって、前記基材上にインクジェット受理剤を塗工又は含浸する際には、皮膜のクラックを防止する為の工程、例えば低温条件下での乾燥工程や塗工を複数回繰り返すなどの工程が不要である。
- [0107] 本発明のインクジェット受理剤を基材上に塗工した後、水系媒体（E）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、水系媒体（E）を揮発させることが可能で、かつ基材に対して悪影響を与えない範囲の温度に設定すればよい。
- [0108] 前記製造方法によって得られた本発明のインクジェット記録媒体は、実用レベルのインク吸収性等の特性を維持し、かつ良好な生産効率を維持するうえで、 $3\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ の範囲の厚さのインクジェット受理層を有するものが好ましく、インク吸収性と製造コストを勘案すると $5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の範囲であることが特に好ましい。
- [0109] 本発明により得られたインクジェット記録媒体は、顔料インクのインク吸収性、印刷画像の耐水性に優れることから、水性顔料インク用のインクジェット記録媒体に好適に使用することができる。また、ワイドフォーマットプリンター用のインクジェット記録媒体として特に有用である。

実施例

- [0110] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。
- [0111] [調製例1] インクジェット受理剤用組成物（X-1）の調製
ハイドランHW-970 [DIC(株)製ポリカーボネート構造とスルホン酸基含有ポリウレタンの40質量%水分散体] 8.3質量部と、Z-320

〔日本合成化学(株)製、アセトアセチル化ポリビニルアルコール〕の10質量%水溶液 77.8質量部と、塩化カルシウムの50質量%水溶液 2.8質量部と、DK-6830〔星光PMC株式会社製、エピクロルヒドリンポリアミド樹脂の25質量%水溶液〕 11.1質量部とを、プロペラ翼を取り付けた攪拌機を用いて十分に混合し、最後に水で希釈することによって、不揮発分が15.0質量%のインクジェット受理剤用組成物(X-1)を調製した。

[0112] 〔調製例2〕インクジェット受理剤用組成物(X-2)の調製

ハイドランHW-970の代わりに、ハイドランHW-930〔DIC(株)製ポエステル構造とスルホン酸基含有ポリウレタンの50質量%水分散体〕 6.8質量部と、Z-320〔日本合成化学(株)製、アセトアセチル化ポリビニルアルコール〕の10質量%水溶液 79.1質量部と、塩化カルシウムの50質量%水溶液 2.8質量部と、DK-6830〔星光PMC株式会社製、エピクロルヒドリンポリアミド樹脂の25質量%水溶液〕 11.3質量部とを、プロペラ翼を取り付けた攪拌機を用いて十分に混合し、最後に水で希釈することによって、不揮発分が15.0質量%のインクジェット受理剤用組成物(X-2)を調製した。

[0113] 〔比較調製例1〕インクジェット受理剤用組成物(X'-1)の調製

ハイドランHW-970の代わりに、APX-601〔DIC(株)製ポリカーボネート構造及びポリエステル構造を有するカルボキシル基含有ポリウレタンの40質量%水分散体〕を使用すること以外は、実施例1と同様の方法でインクジェット受理剤用組成物(X'-1)を調製した。

[0114] 〔実施例1〕インクジェット受理剤(I-1)及びインクジェット記録媒体(II-1)の調製

前記インクジェット受理剤用組成物(X-1) 100質量部とジルコゾールZA-20〔第一稀元素化学工業(株)製、酢酸ジルコニウムの20質量%水溶液〕 4.5質量部とを、プロペラ翼を取り付けた攪拌機を用いて十分に混合し、水で希釈することによって、不揮発分が15.0質量%のインク

ジェット受理剤（I-1）を調製した。

[0115] 前記で得たインクジェット受理剤（I-1）を、易接着処理された透明なポリエチレンテレフタレートのフィルム（東洋紡績株式会社製、A-4100）に、ワイヤーバーの40番を用いて塗工し、熱風乾燥機を用いて120℃で3分間乾燥させることにより、乾燥膜厚が15 μm のインク受理層を有するインクジェット記録媒体（II-1）を作製した。

[0116] [実施例2]

ジルコゾールZA-20 [第一稀元素化学工業（株）製、酢酸ジルコニウムの20質量%水溶液]の使用量を4.5質量部から0.4質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法でインクジェット受理剤（I-2）及びインクジェット記録媒体（II-2）を得た。

[0117] [実施例3]

ジルコゾールZA-20 [第一稀元素化学工業（株）製、酢酸ジルコニウムの20質量%水溶液]の使用量を4.5質量部から2.3質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法でインクジェット受理剤（I-3）及びインクジェット記録媒体（II-3）を得た。

[0118] [実施例4]

ジルコゾールZA-20 [第一稀元素化学工業（株）製、酢酸ジルコニウムの20質量%水溶液]の使用量を4.5質量部から6.8質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法でインクジェット受理剤（I-4）及びインクジェット記録媒体（II-4）を得た。

[0119] [実施例5]

ジルコゾールZA-20 [第一稀元素化学工業（株）製、酢酸ジルコニウムの20質量%水溶液]の使用量を4.5質量部から9.0質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法でインクジェット受理剤（I-5）及びインクジェット記録媒体（II-5）を得た。

[0120] [実施例6]

ジルコゾールZA-20 [第一稀元素化学工業（株）製、酢酸ジルコニウ

ムの20質量%水溶液] 4. 5質量部の代わりに、ジルコゾールZC-20 [第一稀元素化学工業(株)製、オキシ塩化ジルコニウムの20質量%水溶液] 4. 5質量部を使用すること以外は、実施例1と同様の方法でインクジェット受理剤(I-6)及びインクジェット記録媒体(II-6)を得た。

[0121] [実施例7]

ジルコゾールZA-20 [第一稀元素化学工業(株)製、酢酸ジルコニウムの20質量%水溶液] 4. 5質量部の代わりに、ジルコゾールZN [第一稀元素化学工業(株)製、硝酸ジルコニウムの25質量%水溶液] 3. 6質量部を使用すること以外は、実施例1と同様の方法でインクジェット受理剤(I-7)及びインクジェット記録媒体(II-7)を得た。

[0122] [実施例8]

ジルコゾールZA-20 [第一稀元素化学工業(株)製、酢酸ジルコニウムの20質量%水溶液] 4. 5質量部の代わりに、硫酸ジルコニウム [第一稀元素化学工業(株)製、硫酸ジルコニウムの18質量%水溶液] 5. 0質量部を使用すること以外は、実施例1と同様の方法でインクジェット受理剤(I-8)及びインクジェット記録媒体(II-8)を得た。

[0123] [実施例9]

ジルコゾールZA-20 [第一稀元素化学工業(株)製、酢酸ジルコニウムの20質量%水溶液] 4. 5質量部の代わりに、ジルコゾールAC-7 [第一稀元素化学工業(株)製、炭酸ジルコニウムアンモニウムの13質量%水溶液] 6. 9質量部を使用すること以外は、実施例1と同様の方法でインクジェット受理剤(I-9)及びインクジェット記録媒体(II-9)を得た。

[0124] [実施例10]

前記インクジェット受理剤用組成物(X-1) 100質量部の代わりに、前記インクジェット受理剤用組成物(X-2) 100質量部を使用すること以外は、実施例1と同様の方法でインクジェット受理剤(I-10)及びインクジェット記録媒体(II-10)を調製した。

[0125] [比較例1]

前記インクジェット受理剤用組成物（X－1）100質量部の代わりに、前記インクジェット受理剤用組成物（X'－1）100質量部を使用すること以外は、実施例1と同様の方法でインクジェット受理剤（I'－1）及びインクジェット記録媒体（II'－1）を調製した。

[0126] 〔比較例2〕

ジルコゾールZA－20〔第一稀元素化学工業（株）製、酢酸ジルコニウムの20質量％水溶液〕の使用量を4.5質量部から0質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法でインクジェット受理剤（I'－2）及びインクジェット記録媒体（II'－2）を得た。

[0127] 〔比較例3〕

ジルコゾールZA－20〔第一稀元素化学工業（株）製、酢酸ジルコニウムの20質量％水溶液〕の使用量を4.5質量部から0.1質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法でインクジェット受理剤（I'－3）及びインクジェット記録媒体（II'－3）を得た。

[0128] 〔比較例4〕

ジルコゾールZA－20〔第一稀元素化学工業（株）製、酢酸ジルコニウムの20質量％水溶液〕の使用量を4.5質量部から11質量部に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法でインクジェット受理剤（I'－4）及びインクジェット記録媒体（II'－4）を得た。

[0129] 〔印刷性1の評価方法〕

ワイドフォーマット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－7000）を使用し、実施例及び比較例で得たインクジェット記録媒体に下記9色の水性顔料インクを、下記に例示した順に重ねて印刷した。各インクを用いて印刷する毎に、形成された印刷画像のインク吸収の度合いを目視で観察し評価した。

[0130] 〔印刷性2の評価方法〕

ワイドフォーマットインクジェットプリンター（日本ヒューレッドパッカード株式会社製、Designjet 5500ps）を使用し、実施例及

び比較例で得たインクジェット記録媒体に下記 9 色の水性顔料インクを、下記に例示した順に重ねて印刷した。各インクを用いて印刷する毎に、形成された印刷画像のインク吸収の度合いを目視で観察し評価した。

[0131] [9 色のインクの説明]

- ・ C 1 0 0 % インク
- ・ Y 1 0 0 % インク
- ・ M 1 0 0 % インク
- ・ B k 1 0 0 % インク
- ・ C 1 0 0 % と M 1 0 0 % とからなる合計 2 0 0 % のインク
- ・ M 1 0 0 % と Y 1 0 0 % とからなる合計 2 0 0 % のインク
- ・ Y 1 0 0 % と C 1 0 0 % とからなる合計 2 0 0 % のインク
- ・ C 1 0 0 % と M 1 0 0 % と Y 1 0 0 % とからなる合計 3 0 0 % のインク
- ・ C 1 0 0 % と M 1 0 0 % と Y 1 0 0 % と K 1 0 0 % とからなる合計 4 0 0 % のインク

[0132] ◎：前記「合計 4 0 0 % のインク」を用いて印刷した後に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。

○：前記「合計 3 0 0 % のインク」を用いて印刷した後に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 4 0 0 % 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。

○△：前記「C 1 0 0 % と M 1 0 0 % とからなる合計 2 0 0 % のインク」、「M 1 0 0 % と Y 1 0 0 % とからなる合計 2 0 0 % のインク」、及び、「Y 1 0 0 % と C 1 0 0 % とからなる合計 2 0 0 % 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 3 0 0 % 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。

△：前記「C 1 0 0 % インク」、「Y 1 0 0 % インク」、「M 1 0 0 % イ

ンク」及び「B k 1 0 0 %インク」を用いて印刷した後に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 2 0 0 %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。

×：前記「C 1 0 0 %インク」「Y 1 0 0 %インク」「M 1 0 0 %インク」及び「B k 1 0 0 %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。

[0133] [耐水性の評価方法]

（発色濃度による耐水性の評価）

前記各インクジェット記録媒体に、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、P X - 7 0 0 0）を用いて、シアン（C）、マゼンダ（M）、イエロー（Y）、ブラック（B k）の水性顔料インクの各色の 1 0 0 %ベタ画像をそれぞれ別々に印刷し、各色の 1 0 0 %ベタ画像を得た。

[0134] 次いで、前記で得た各 1 0 0 %ベタ画像の発色濃度を、発色濃度測定装置（X - r i t e社製のD e n s i E y e 7 0 0）を用いて測定し各印刷物の発色濃度（浸漬前の発色濃度）を得た。

[0135] 次いで、前記印刷物を 2 5 ℃の水中に浸漬し 6 時間放置した。浸漬後、前記印刷物を温度 2 5 ℃、湿度 6 5 %の条件下で 1 日放置し、十分に乾燥させた。

[0136] 乾燥後の各印刷物の発色濃度を、前記と同様の方法で測定し、各印刷物の発色濃度（浸漬後の発色濃度）を得た。

[0137] 前記で求めた浸漬前の発色濃度と、浸漬後の発色濃度と、下記式（1）とに基づき、水中への浸漬前後の発色濃度保持率を算出した。

[0138] 式（1）発色濃度保持率（%）＝〔（浸漬後の発色濃度）／（浸漬前の発色濃度）〕× 1 0 0

[0139] 前記で求めたシアン、マゼンダ、イエロー、ブラックの水性顔料インクを用い印刷して得られた各色の 1 0 0 %ベタ画像の発色濃度保持率の平均値を算出し、以下の評価基準に基づいて評価した。

- [0140] ◎：前記発色濃度保持率の平均値が81%以上100%以下
○：前記発色濃度保持率の平均値が61%以上80%未満
○△：前記発色濃度保持率の平均値が41%以上60%未満
△：前記発色濃度保持率の平均値が40%未満
×：印刷物が膨潤、溶解し、画像を保持しなかった。

[0141] [耐擦過性の評価方法]

前記9色のインクをそれぞれ用い印刷して得られた100%～400%までの各ベタ画像からなる9つの印刷物の表面を、水を十分に含んだ綿棒を用い、約500gの荷重で擦過した。前記擦過前後の印刷画像の状態を、下記条件により目視で評価した。

- [0142] ◎：全ての印刷物においてインクの剥がれや変色等が見られず、擦過前と比較して全く変化がなかった。
○：100%ベタ画像からなる印刷物では、若干のインクの剥がれや変色等が見られたが、他の印刷物は擦過前と比較して全く変化がなかった。
○△：100%及び200%ベタ画像からなる印刷物では、若干のインクの剥がれや変色等が見られたが、他の印刷物は擦過前と比較して全く変化がなかった。
△：100%ベタ画像、200%ベタ画像及び300%ベタ画像からなる印刷物で、インクの剥がれや変色等が見られた。
×：全ての印刷物においてインクの剥がれや変色が見られた。

[0143]

[表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
インクジェット受理剤	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6
インクジェット受理剤用 組成物 (X-1) [質量部]	100	100	100	100	100	100
ジルコニウム化合物						
ジルコゾール Z A-20 [質量部]	4.5	0.4	2.3	6.8	9.0	—
ジルコゾール Z C-20 [質量部]	—	—	—	—	—	4.5
ジルコニウム化合物の含 有割合 (質量%)	6.8	0.6	3.5	9.9	12.8	6.8
評価						
印刷性 1	◎	◎	◎	◎	◎	◎
印刷性 2	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐水性	◎	○	◎	◎	○	○
耐擦過性	◎	○	○	◎	○	○

[0144] [表2]

表 2	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
インクジェット受理剤	I-7	I-8	I-9	I-10
インクジェット受理剤用 組成物 (X-1) [質量部]	100	100	100	—
インクジェット受理剤用 組成物 (X-2) [質量部]	—	—	—	100
ジルコニウム化合物				
ジルコゾール Z A-20 [質量部]	—	—	—	4.5
ジルコゾール Z N [質量部]	3.6	—	—	—
硫酸ジルコニウム [質量部]	—	5.0	—	—
ジルコゾール A C-7 [質量部]	—	—	6.9	—
ジルコニウム化合物の含 有割合 (質量%)	6.8	6.8	6.8	6.8
評価				
印刷性 1	◎	◎	◎	○
印刷性 2	◎	◎	◎	○△
耐水性	○	○	○	○
耐擦過性	◎	○	◎	○

[0145] [表3]

表 3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
インクジェット受理剤	I' - 1	I' - 2	I' - 3	I' - 4
インクジェット受理剤用 組成物 (X - 1) [質量部]	—	100	100	100
インクジェット受理剤用 組成物 (X' - 1) [質量部]	100	—	—	—
ジルコニウム化合物				
ジルコゾール Z A - 2 0 [質量部]	4.5	—	0.1	11.0
ジルコゾール A C - 7 [質量部]	—	—	—	—
ジルコゾール Z N [質量部]	—	—	—	—
硫酸ジルコニウム [質量部]	—	—	—	—
ジルコニウム化合物の含 有割合 (質量%)	6.8	0	0.1	15.5
評価				
印刷性 1	○△	◎	◎	△
印刷性 2	△	○	○	×
耐水性	△	×	×	○
耐擦過性	△	×	×	×

[0146] 表 1 ～ 3 中の略称等について以下に説明する。

・ ジルコゾール Z A - 2 0 : 第一稀元素化学工業 (株) 製、酢酸ジルコニウムの 2 0 質量%水溶液

・ ジルコゾール Z C - 2 0 : 第一稀元素化学工業 (株) 製、オキシ塩化ジルコニウムの 2 0 質量%水溶液

・ ジルコゾール Z N : 第一稀元素化学工業 (株) 製、硝酸ジルコニウムの 2 5 質量%水溶液

・ 硫酸ジルコニウム : 第一稀元素化学工業 (株) 製、硫酸ジルコニウムの 1 8 質量%水溶液

・ ジルコゾール A C - 7 : 第一稀元素化学工業 (株) 製、炭酸ジルコニウムアンモニウムの 1 3 質量%水溶液

・「ジルコニウム化合物の含有割合（質量％）」は、前記ウレタン樹脂（A）と前記ポリビニルアルコール（B）と前記ジルコニウム化合物（C）と前記水溶性多価金属塩（D）との合計量に対するジルコニウム化合物（B）の質量割合を示す。

請求の範囲

- [請求項1] スルホン酸基またはスルホネート基を有するウレタン樹脂（A）と、ポリビニルアルコール（B）と、ジルコニウム化合物（C）と、前記ジルコニウム化合物（C）以外の水溶性多価金属塩（D）と、水系媒体（E）とを含有し、前記ジルコニウム化合物（C）が、前記ウレタン樹脂（A）と前記ポリビニルアルコール（B）と前記ジルコニウム化合物（C）と前記水溶性多価金属塩（D）との合計質量に対して0.2質量%～15質量%の範囲で含まれることを特徴とするインクジェット受理剤。
- [請求項2] 前記ウレタン樹脂（A）がカーボネート結合を有するものである、請求項1に記載のインクジェット受理剤。
- [請求項3] 前記ジルコニウム化合物（C）の含有量が、前記ポリビニルアルコール（B）の全量に対して0.5質量%～30質量%である、請求項1に記載のインクジェット受理剤。
- [請求項4] 前記ジルコニウム化合物（C）が、酢酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム、オキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム及び硫酸ジルコニウムからなる群より選ばれる1種以上である、請求項1に記載のインクジェット受理剤。
- [請求項5] 前記ポリビニルアルコール（B）が、70モル%～99モル%の範囲の鹸化度を有するものである、請求項1に記載のインクジェット受理剤。
- [請求項6] 前記水溶性多価金属塩（D）がマグネシウム塩またはカルシウム塩である、請求項1に記載のインクジェット受理剤。
- [請求項7] 前記マグネシウム塩が塩化マグネシウムまたは酢酸マグネシウムであり、前記カルシウム塩が塩化カルシウムである、請求項6に記載のインクジェット受理剤。
- [請求項8] 更にエピクロルヒドリンポリアミド樹脂を含有する、請求項1に記載のインクジェット受理剤。

- [請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載のインクジェット受理剤を、基材に塗工又は含浸した後、前記水系媒体（E）を除去することによって得られる、インク受理層が前記基材上に形成されたインクジェット記録媒体。
- [請求項10] 請求項9に記載のインクジェット記録媒体のインク受理層に、水性顔料インクを用いて印刷の施された印刷物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/065538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41M5/00(2006.01)i, B41M5/50(2006.01)i, B41M5/52(2006.01)i, D21H19/10(2006.01)i, D21H19/20(2006.01)i, D21H19/24(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, D21H19/10, D21H19/20, D21H19/24

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
Y	JP 2008-213485 A (Fujifilm Corp.), 18 September 2008 (18.09.2008), claims; paragraphs [0062], [0067]; examples (Family: none)	1-10
Y	JP 2003-54107 A (Konica Corp.), 26 February 2003 (26.02.2003), claims; paragraph [0074] (Family: none)	1-10

☐ 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
02 September, 2011 (02.09.11)

Date of mailing of the international search report
13 September, 2011 (13.09.11)

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（I P C））

Int.Cl. B41M5/00(2006.01)i, B41M5/50(2006.01)i, B41M5/52(2006.01)i, D21H19/10(2006.01)i,
D21H19/20(2006.01)i, D21H19/24(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（I P C））

Int.Cl. B41M5/00, B41M5/50, B41M5/52, D21H19/10, D21H19/20, D21H19/24

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
Y	JP 2008-213485 A（富士フイルム株式会社）2008.09.18, 特許請求の範囲、【0062】、【0067】、実施例（ファミリーなし）	1-10
Y	JP 2003-54107 A（コニカ株式会社）2003.02.26, 特許請求の範囲、【0074】（ファミリーなし）	1-10

☐ 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。

* 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

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

国際調査を完了した日

0 2 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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

2 H

3 4 0 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1