

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3875081号
(P3875081)

(45) 発行日 平成19年1月31日(2007. 1. 31)

(24) 登録日 平成18年11月2日(2006. 11. 2)

(51) Int. Cl.

F I

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

B 4 1 M 5/00 B

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

B 4 1 J 3/04 I O 1 Y

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

D 2 1 H 19/20 B

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

D 2 1 H 19/20 (2006. 01)

請求項の数 6 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2001-353451 (P2001-353451)
 (22) 出願日 平成13年11月19日(2001. 11. 19)
 (65) 公開番号 特開2003-154746 (P2003-154746A)
 (43) 公開日 平成15年5月27日(2003. 5. 27)
 審査請求日 平成16年11月4日(2004. 11. 4)

(73) 特許権者 000004101
 日本合成化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号
 (72) 発明者 北村 清晴
 大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本
 合成化学工業株式会社 中央研究所内
 (72) 発明者 渋谷 光夫
 大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本
 合成化学工業株式会社 中央研究所内

審査官 野田 定文

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット用記録シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アミノ基を含有するポリビニルアルコール系樹脂(A)およびオキシアルキレン基含有ポリビニルアルコール系樹脂(B)を含有してなる樹脂組成物を支持基材中または支持基材表面に有してなることを特徴とするインクジェット用記録シート。

【請求項 2】

アミノ基の含有量が8モル%以上であるポリビニルアルコール系樹脂(A)を用いることを特徴とする請求項1記載のインクジェット用記録シート。

【請求項 3】

ポリビニルアルコール系樹脂(A)が0.1~1.0モル%のアミド基を含有していることを特徴とする請求項1または2記載のインクジェット用記録シート。 10

【請求項 4】

オキシアルキレン基の含有量が0.2~5モル%であるポリビニルアルコール系樹脂(B)を用いることを特徴とする請求項1~3いずれか記載のインクジェット用記録シート。

【請求項 5】

樹脂組成物がさらに耐水化剤(C)を含有してなることを特徴とする請求項1~4いずれか記載のインクジェット用記録シート。

【請求項 6】

耐水化剤(C)が、アルデヒド化合物であることを特徴とする請求項5記載のインクジ 20

ェット用記録シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット方式により印字・印刷されるインクジェット用記録シートに関し、さらに詳しくは、印字後の耐水性に優れ、かつ長期間保存してもコーティング層のインク受理性能が低下しないインクジェット用記録シートに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、インクジェット方式により印字・印刷されるインクジェット用記録シートの印刷性能を向上させるために、シート基材表面に特定のコーティング層（インク受容層）を設けることが検討されている。 10

【0003】

特に、インク吸収性やインク受理性などを考慮して、アミド基あるいはアミノ基で変性されたポリビニルアルコール系樹脂を該コーティング層に用いることが検討されている。

たとえば、 1 特開昭63-162271、162273、162274号公報においては、アミド基含有のノニオン変性置換基を有する変性ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール系重合体とポリN-（非）置換（メタ）アクリルアミドとのブロック共重合体、さらにはN、N-ジメチルアクリルアミド等の特定の単量体と共重合体した変性ポリビニルアルコールを用いることが提案されており、また、 2 特開平4-263984 20号公報においては、分子内に一級アミノ基、一級アンモニウム塩基、二級アミノ基および二級アンモニウム塩基から選ばれた官能基を有するポリビニルアルコールと耐水化剤を用いることが記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の各公報に記載の内容を詳細に検討したところ、 1 については、印字後の耐水性が不十分であり、また、 2 についても耐水性が改善されるものの充分ではなく、さらには塗工紙のインク受理性が経時的に低下するという問題点があることが判明し、印字後の耐水性に優れ、かつ（コーティングされた後）長期間保存された後でもインク受理性能の低下がないインクジェット用記録シートが望まれるところである。 30

【0005】

【問題を解決するための手段】

そこで、本発明者は、かかる目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、アミノ基を含有するポリビニルアルコール系樹脂（A）およびオキシアルキレン基含有ポリビニルアルコール系樹脂（B）を含有してなる樹脂組成物を支持基材中または支持基材表面に有してなるインクジェット用記録シートが、印字後の耐水性に優れ、かつ長期間保存してもインク受理性能が低下しないことを見出して本発明を完成するに至った。

また、本発明においては、さらに該樹脂組成物が耐水化剤（C）を含有してなるとき、本発明の作用効果をより顕著に得ることが可能となる。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明を以下に詳しく説明する。

【0007】

本発明に用いられるアミノ基を含有するポリビニルアルコール系樹脂（A）とは、ポリビニルアルコール系樹脂（PVAと略記することがある）内に下記一般式（1）で示される構造単位を有するものである。

【0008】

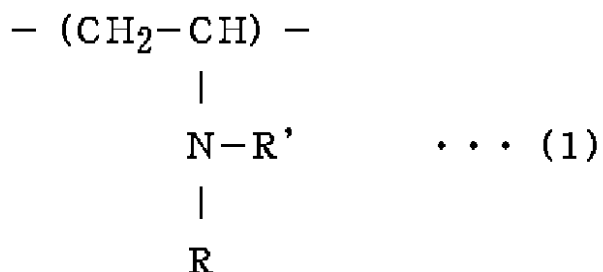
【化1】

10

20

30

40



(R、R' はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す)

【 0 0 0 9 】

上記 (1) 式において、R は水素原子又はメチル基が好ましく、特に水素原子が好ましい。また、R' は水素原子が好ましい。

【 0 0 1 0 】

かかるポリビニルアルコール系樹脂 (A) を製造するに当たっては、ア) ビニルエステル系モノマーとN - ビニルカルボン酸アミドを共重合した後に、かかる共重合体をケン化し、続いて加水分解することによって得る方法、イ) ビニルエステル系モノマーとN - ビニルカルボン酸アミドを、特開 2 0 0 0 - 2 1 9 7 0 6 号公報または特開平 5 - 8 6 1 1 5 号公報に記載の方法に準じて、脱塩水中あるいは有機溶媒中で懸濁重合した後、得られた共重合体を懸濁状態で加水分解することによって得る方法等により得ることができる。

かかるビニルエステル系モノマーとしては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カブリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、パーサチック酸ビニル等が挙げられ、また、N - ビニルカルボン酸アミドとしては、N - ビニルホルムアミド、N - ビニルアセトアミド等を挙げるができる。

【 0 0 1 1 】

尚、本発明においては、本発明の目的を阻害しない範囲において、更に他のモノマーも共重合に利用することができ、かかる他のモノマーとしては、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、 - オクテン、 - ドデセン、 - オクタデセン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいはモノ又はジアルキルエステル等、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩、アルキルビニルエーテル類、N - アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルビニルケトン、N - ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ポリオキシエチレン (メタ) アリルエーテル、ポリオキシプロピレン (メタ) アリルエーテルなどのポリオキシアルキレン (メタ) アリルエーテル、ポリオキシエチレン (メタ) アクリレート、ポリオキシプロピレン (メタ) アクリレート等のポリオキシアルキレン (メタ) アクリレート、ポリオキシエチレン (メタ) アクリルアミド、ポリオキシプロピレン (メタ) アクリルアミド等のポリオキシアルキレン (メタ) アクリルアミド、ポリオキシエチレン (1 - (メタ) アクリルアミド - 1 , 1 - ジメチルプロピル) エステル、ポリオキシエチレンビニルエーテル、ポリオキシプロピレンビニルエーテル、ポリオキシエチレンアリルアミン、ポリオキシプロピレンアリルアミン、ポリオキシエチレンビニルアミン、ポリオキシプロピレンビニルアミン等を挙げるができる。

【 0 0 1 2 】

以下に、上記ア) の方法について具体的に説明する。

ビニルエステル系モノマーとN - ビニルカルボン酸アミドを共重合するに当たっては、特に制限はなく、例えば塊状重合や溶液重合の公知の方法を採用することができるが、通常は溶液重合が行われ、かかる重合方法について説明する。

溶液重合を行うに当たっては、溶媒中で、重合開始剤の共存下でビニルエステル系モノマ

10

20

30

40

50

ーとN - ビニルカルボン酸アミドを共重合すればよい。

【0013】

かかる溶剤としては、メタノール、エタノール、i - プロパノール、n - 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を挙げることができるが、好適にはメタノールが用いられる。溶媒の使用量は、目的とする共重合体の重合度に合わせて、溶媒の連鎖移動定数を考慮して適宜選択すれば良い。例えば、溶剤がメタノールの時は、 S (溶剤) / M (モノマー) = 0.1 ~ 1 (重量比) 程度の範囲から選択される。

【0014】

また、重合開始剤としては、例えば2,2 - アゾビス - (2,4 - ジメチルバレロニトリル)、ジメチル - 2,2 - アゾビスイソブチレート、2,2 - アゾビスイソブチロニトリル、2,2 - アゾビス - (4 - メトキシ - 2,4 - ジメチルバレロニトリル) 等のアゾ化合物、t - ブチルパーオキシネオデカノエート、t - ブチルパーオキシピバレート、t - ヘキシルパーオキシピバレート等のパーオキシエステル類、ビス - (4 - t - ブチルシクロヘキシル) パーオキシ - ジ - カーボネート、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシ - ジ - カーボネート、ジ - イソプロピルパーオキシ - ジ - カーボネート、ジ - n - プロピルパーオキシジカーボネート等のパーオキシ - ジ - カーボネート類、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、イソブチラルパーオキサイド等のジアシルパーオキシド類などを挙げることができ、好適にはアゾ化合物が用いられる。尚、必要に応じて、メルカプタン系化合物等の公知の連鎖移動剤を併用することも可能である。

【0015】

また、重合温度は、35 ~ 75 (更には60 ~ 75) の範囲から選択することができる。

【0016】

次いで、上記で得られたビニルエステル - N - ビニルカルボン酸アミド共重合体がケン化されるのであるが、かかるケン化も公知の方法で行うことができる。例えば、得られたビニルエステル - N - ビニルカルボン酸アミド共重合体のビニルエステル単位に対して2 ~ 20ミリモル%程度になるようにケン化触媒を添加して、ケン化処理を行えばよい。

【0017】

かかるケン化触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラート等のアルカリ金属の水酸化物やアルコラートの如きアルカリ触媒や硫酸、p - トルエンスルホン酸、塩酸等の酸触媒を挙げることができ、好適には水酸化ナトリウムが用いられる。

【0018】

ケン化温度は特に制限はないが、通常は10 ~ 70 (更には30 ~ 50、特には35 ~ 45) の範囲から選ぶことが好ましい。ケン化反応は、通常0.5 ~ 3時間にわたって行なわれる。

上記の如きケン化を行うに当たっては、連続式でもバッチ式でも特に限定されないが、粒子径の制御の意味から好ましくはバッチ式が採用される。かかるバッチ式のケン化装置としては、ニーダー、リボンブレンダー等を挙げることができる。

【0019】

かかる酢酸ビニル成分のケン化度の好ましい範囲は60 ~ 100モル%で、さらには90 ~ 100モル%で、かかるケン化度が60モル%未満では、最終的に得られるポリビニルアルコール系樹脂(A)の水溶性が低下したり、ポリビニルアルコール(B)との相溶性が低下したりする場合があります好ましくない。

【0020】

かくしてケン化時の溶媒を含有したビニルアルコール - N - ビニルカルボン酸アミド共重合体のスラリーが得られ、次いで、該共重合体は加水分解に供されるのであるが、この時にかかる溶媒を除去した後に加水分解に供しても良いが、工業的には、かかるスラリーを溶剤(ケン化時に使用した溶媒)で洗浄して残留酢酸エステルを溶剤と置換した後に加水

10

20

30

40

50

分解に供することが好ましい。

【0021】

得られたビニルアルコール - N - ビニルカルボン酸アミド共重合体は、加水分解されるのであるが、かかる加水分解は、アルコール系溶媒中で、かつ水の存在下で酸又は塩基にて行われるもので、以下に説明する。

【0022】

加水分解に用いる溶媒としては、アルコール系の溶媒が用いられ、具体的にはメタノール、エタノール、i - プロパノール、n - プロパノール、炭素数2 ~ 6のジオール、炭素数2 ~ 6のアルキルエステル等が挙げられ、加水分解物が着色されにくい点からメタノールが好適に用いられる。

10

【0023】

かかる溶媒の使用量としては、系内のビニルアルコール - N - ビニルカルボン酸アミド共重合体の含有量が10 ~ 65重量% (更には10 ~ 50重量%) となるようにすることが好ましく、かかる含有量が10重量%未満では、生産性が低下し、逆に65重量%を越えると加水分解を行う系内の攪拌負荷が大きくなり攪拌効率が低下する結果となって好ましくない。

【0024】

また、水の共存が必要で、かかる水の共存量は、アルコール系溶媒100重量部に対して、1 ~ 30重量部 (更には1 ~ 20重量部、特には5 ~ 20重量部) が好ましく、かかる共存量が1重量部未満では加水分解速度が遅くなり、アミン転化率も低くなり、逆に30重量部を越えるとケン化物粒子が膨潤して反応中にママコを形成する恐れがあり好ましくない。

20

【0025】

さらに触媒として、酸又は塩基を用いることが必要で、酸としては、塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸、硝酸、ハロゲン酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸等が挙げられ、塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属塩を挙げることができ、好適には塩基が用いられる。

【0026】

かかる触媒の使用量は、ビニルアルコール - N - ビニルカルボン酸アミド共重合体粒子中のアミド基に1当量に対して、0.8 ~ 5当量 (更には1.0 ~ 2当量) の範囲で用いられる。

30

加水分解反応の系の温度は、通常50 ~ 180 (更には70 ~ 150) が好ましく、該反応時間は、反応温度や溶媒等により一概に言えないが、通常は1 ~ 24時間の範囲である。

【0027】

該反応は、終始固 - 液二相系で進行するので、反応終了後、得られた共重合体をそのまま濾別することにより、溶媒と目的物とに分離することができる。必要に応じて適当な溶媒で洗浄を行い、共重合体に残存する塩等の量を低減させることもでき、更に乾燥工程を経ることにより、溶媒の除去を行ってもよい。上記加水分解反応時の温度、反応時間、触媒量、攪拌条件等の条件を変更することにより、加水分解率をコントロールすることができ、その結果、アミド基をほぼ全量アミン基に変換することもでき、また一部アミド基を残した形で反応を終了させることもできる。

40

以上、ア)の方法について説明したが、イ)の方法については、前述のように、特開2000 - 219706号公報または特開平5 - 86115号公報に開示の方法に準じて製造すればよい。

【0028】

本発明においては、酸アミド単位のアミン転化率を調節して、ポリビニルアルコール系樹脂(A)中に一部アミド基を残しておくことが好ましく、かかるアミド基の含有量は、0.1 ~ 1.0モル%が好ましく、かかる含有量が0.1モル%未満では得られる樹脂組成物の水溶液の粘度が高速塗工時には上昇しやすく、逆に1.0モル%を越えると耐水性や

50

べたつき防止性能が低下する場合があります好ましくない。

かかる酸アミド単位のアミン転化率は、加水分解時の水の共存量、触媒量、温度、時間、ビニルアルコール - N - ビニルカルボン酸アミド共重合体粒子の大きさ等により調節することができる。

【 0 0 2 9 】

また、得られたポリビニルアルコール系樹脂 (A) 中のアミノ基の含有量は、8 モル % 以上が好ましく、さらには 8 ~ 15 モル %、特に 10 ~ 14 モル % で、かかる含有量が 8 モル % 未満では耐水性やべたつき防止効果が充分でない時があり、また印刷された画像の安定性や解像度が低下する傾向にあり好ましくない。かかる含有量の上限については特に限定されないがあまり多すぎると耐光性が低下する傾向にあり好ましくない。なお、アミノ基は、アミン塩の形態も含まれる。

10

さらに、ポリビニルアルコール系樹脂 (A) の平均重合度は、200 ~ 5000 (さらには 200 ~ 2600、特に 500 ~ 2600) が好ましく、かかる平均重合度が 200 未満では、耐水性が低下する傾向にあり、逆に 5000 を越えると得られる樹脂組成物の水溶液の粘度が上がりすぎて作業性が低下して好ましくない。

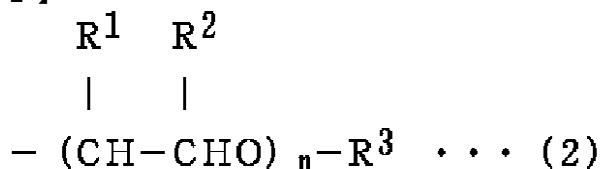
【 0 0 3 0 】

本発明に用いるオキシアルキレン基含有ポリビニルアルコール系樹脂 (B) とは、下記一般式 (2) で示されるオキシアルキレン基を含有する P V A で、より具体的には該一般式 (2) で示されるオキシアルキレン基を含有する不飽和単量体とビニルエステル系化合物との共重合体をケン化することによって得られる。

20

【 0 0 3 1 】

【 化 2 】



【 0 0 3 2 】

〔但し、 R^1 、 R^2 は水素又はアルキル基 (特にメチル基又はエチル基)、 R^3 は水素又はアルキル基又はアルキルアミド基、 n は正の整数〕

30

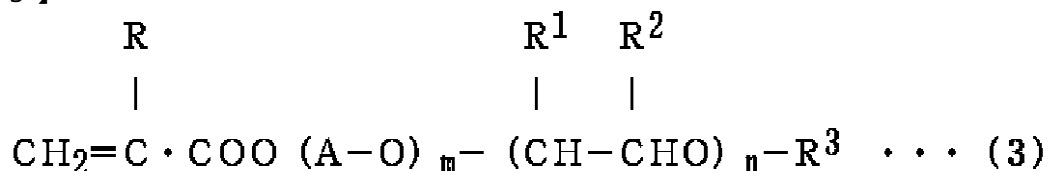
【 0 0 3 3 】

オキシアルキレン基を有する不飽和単量体としては次のようなものが例示されるが、本発明ではこれらのみに限定されるものではない。

〔 (メタ) アクリル酸エステル型 〕

【 0 0 3 4 】

【 化 3 】



40

【 0 0 3 5 】

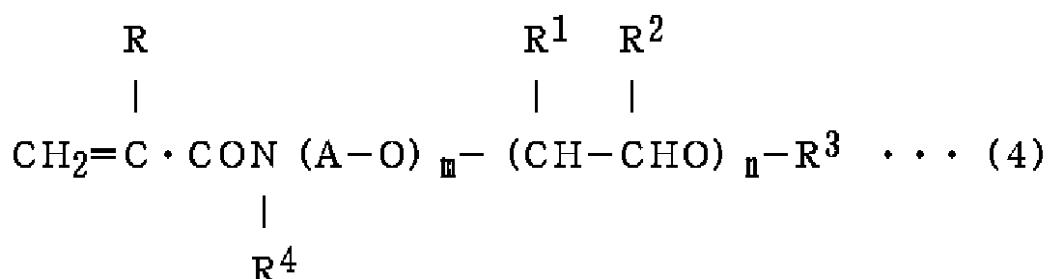
上記一般式 (3) で示される (但し、 R は水素又はメチル基、 R^1 、 R^2 はそれぞれ水素又はアルキル基、 R^3 は水素又はアルキル基又はアルキルアミド基、 A はアルキレン基、置換アルキレン基、フェニレン基、置換フェニレン基のいずれか、 m は 0 又は 1 以上の整数、 n は 1 ~ 100 の整数) もので、具体的にはポリオキシエチレン (メタ) アクリレート、ポリオキシプロピレン (メタ) アクリレート等が挙げられる。

〔 (メタ) アクリル酸アミド型 〕

【 0 0 3 6 】

【 化 4 】

50



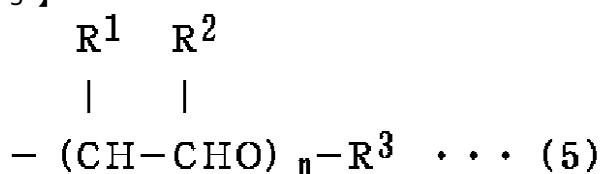
【 0 0 3 7 】

上記一般式(4)で示される(但し、 R^4 は水素又はアルキル基又は下記一般式(5)で示されるもの、 A 、 R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 m 、 n は前記と同様)もので、具体的にはポリオキシエチレン(メタ)アクリル酸アミド、ポリオキシプロピレン(メタ)アクリル酸アミド、ポリオキシエチレン(1-(メタ)アクリルアミド-1,1-ジメチルプロピル)エステル等が挙げられる。

10

【 0 0 3 8 】

【化5】



20

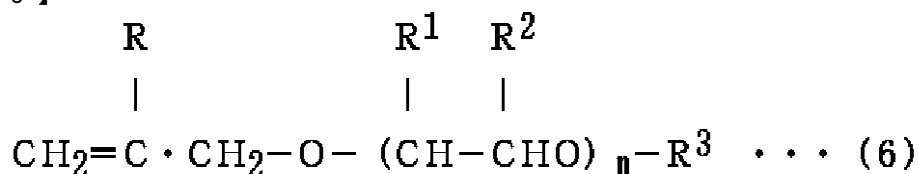
【 0 0 3 9 】

[但し R^1 、 R^2 、 R^3 は上記と同様、 n は1~300の整数を示す]

[(メタ)アリルアルコール型]

【 0 0 4 0 】

【化6】



30

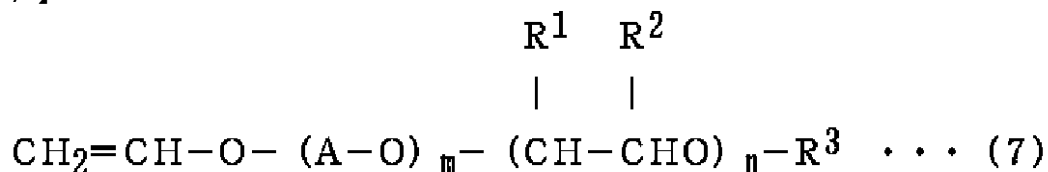
【 0 0 4 1 】

上記一般式(6)で示される(R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 n は前記と同様)もので、具体的にはポリオキシエチレン(メタ)アリルエーテル、ポリオキシプロピレン(メタ)アリルエーテル等が挙げられる。

[ビニルエーテル型]

【 0 0 4 2 】

【化7】



40

【 0 0 4 3 】

上記一般式(7)で示される(A 、 R^1 、 R^2 、 m 、 n は前記と同様)もので、具体的にはポリオキシエチレンビニルエーテル、ポリオキシプロピレンビニルエーテル等が挙げられる。

上記のオキシアルキレン基を有する不飽和単量体の中で(メタ)アルコール型のものが好適に使用される。

【 0 0 4 4 】

50

また、ポリオキシエチレンアリルアミン、ポリオキシプロピレンアリルアミン等のポリオキシアリレンアリルアミン、ポリオキシエチレンビニルアミン、ポリオキシプロピレンビニルアミン等のポリオキシアリレンビニルアミン等を用いることも可能である。

【0045】

上記のオキシアリレン基を有する不飽和単量体と共重合されるビニルエステル系化合物としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パーサティック酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等が単独又は併用で用いられるが実用上は酢酸ビニルが好適である。

【0046】

上記の共重合を行うに当たっては、特に制限はなく公知の重合方法が任意に用いられるが、普通メタノール、エタノールあるいはイソプロピルアルコール等のアルコールを溶媒とする溶液重合が実施される。勿論、乳化重合、懸濁重合も可能である。かかる溶液重合において単量体の仕込み方法としては、まずビニルエステル系化合物の全量と前記のオキシアリレン基を有する不飽和単量体の一部を仕込み、重合を開始し、残りの不飽和単量体を重合期間中に連続的に又は分割的に添加する方法、前者を一括仕込みする方法等任意の手段を用いて良い。共重合反応は、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化アセチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなどの公知のラジカル重合触媒や公知の各種低温活性触媒を用いて行われる。又反応温度は35 ~ 沸点程度の範囲から選択される。

【0047】

得られた共重合体は、次いでケン化されるのであるが、かかるケン化に当たっては、アルカリケン化又は酸ケン化のいずれも採用できるが、工業的には該共重合体をアルコールに溶解してアルカリ触媒の存在下に行なわれる。該アルコールとしてはメタノール、エタノール、ブタノール等が挙げられる。アルコール中の共重合体の濃度は20 ~ 50重量%の範囲から選ばれる。また、必要に応じて、0.3 ~ 10重量%程度の水を加えても良く、更には、ケン化時の溶媒の誘電率制御の目的で酢酸メチル等の各種エステル類やベンゼン、ヘキサン、DMSO等の各種溶剤類を添加しても良い。

【0048】

ケン化触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラート等のアルカリ金属の水酸化物やアルコラートの如きアルカリ触媒を具体的に挙げることができ、かかる触媒の使用量はビニルエステル系化合物に対して1 ~ 100ミリモル当量にすることが好ましい。

【0049】

かくしてオキシアリレン基含有ポリビニルアルコール系樹脂(B)が得られるわけであるが、本発明においては、オキシアリレン基の含有量を0.2 ~ 5モル% (さらには0.5 ~ 3モル%、特に1 ~ 3モル%) とすることが好ましく、かかる含有量が0.2モル%未満ではコーティングした後の長時間放置後のインク受理性が低下する傾向にあり、逆に5モル%を越えると耐水性が低下する傾向にあり好ましくない。

【0050】

また、かかるポリビニルアルコール系樹脂(B)の(酢酸ビニル成分の)ケン化度は特に限定されないが、ケン化度が50 ~ 100モル% (さらには70 ~ 100モル%、特に85 ~ 99モル%) が好ましく、かかるケン化度が50モル%未満では、耐水性が低下する傾向にあり好ましくない。

【0051】

また、該ポリビニルアルコール系樹脂(B)の平均重合度は、100 ~ 3000 (更には200 ~ 2600、特に500 ~ 1000) が好ましく、かかる平均重合度が100未満では耐水性が低下する傾向にあり、逆に3000を越えると得られる樹脂組成物の水溶液の塗工性が低下したり、インク吸収性が低下して好ましくない。

【0052】

本発明のインクジェット用記録シートに用いられる樹脂組成物は、上記の如きポリビニル

10

20

30

40

50

アルコール系樹脂（Ａ）およびポリビニルアルコール系樹脂（Ｂ）を含有するものでその含有割合については特に限定されないが、かかる含有割合（Ａ／Ｂ）を１００／１～１００／１００（さらには１００／１～１００／５０、特に１００／１～１００／２０）（いずれも重量比）とすることが好ましく、かかる含有割合が１００／１を越えると長時間放置後のインク受理性が低下し、逆に１００／１００未満では耐水性が低下する傾向にあり好ましくない。

【００５３】

本発明においては、かかる樹脂組成物に耐水化剤（Ｃ）を含有させることも好ましく、耐水化剤（Ｃ）としては、上記のポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）と架橋反応をするものであればよく、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のモノアルデヒド化合物、グリオキサール、グルタルアルデヒド、ジアルデヒド澱粉等の多価アルデヒド化合物、メチロールメラミン、ジメチロール尿素等のメチロール化合物、ヘキサメチレンテトラミン等のアンモニアとホルムアルデヒドとの反応物等のアルデヒド化合物、アルミニウム、鉄、銅、亜鉛、チタン、マグネシウム、クロム、ジルコニウム等の金属の水溶性塩、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコ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、ヘキサンジオールジ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等の多価エポキシ化合物などを挙げることができ、中でもアルデヒド化合物が好ましく、さらにはジアルデヒド化合物が好適に用いられる。

【００５４】

耐水化剤（Ｃ）の含有量は特に限定されないが、ポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）１００重量部に対して、１～１５重量部（さらには１～１０重量部、特に１～５重量部）が好ましく、かかる含有量が１重量部未満では耐水性付与の効果が小さく、逆に１５重量部を越えるとインク吸収速度が低下したり、得られる樹脂組成物の水溶液の粘度安定性が低下して好ましくない。

【００５５】

本発明で用いられる樹脂組成物は、上記の如き（Ａ）及び（Ｂ）、さらには（Ｃ）を含有するものであるが、本発明の目的を阻害しない範囲において、無機充填剤（合成シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ等）、消泡剤、離型剤、界面活性剤（シリコン系、フッ素系、ポリエチレングリコール系等）、防腐剤、防虫剤、防錆剤、増粘剤等の公知の添加剤を添加することもでき、また、他の紙加工剤、例えば、従来公知の他のポリビニルアルコール、澱粉、カルボキシメチルセルロース等の水溶性樹脂、アクリル系ラテックス、ＳＢＲラテックス等の水分散性樹脂、硫酸アルミニウム等の水溶性無機化合物なども混合することができる。

【００５６】

本発明のインクジェット用記録シートは、上記の樹脂組成物を支持基材中または支持基材表面に有してなるもので、かかるシートの製造方法について説明する。

まず、支持基材としては、たとえば、ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリカーボネート、ポリイミド、セロファン、セルロイド等の樹脂のフィルム、シート、上質紙、中質紙、（セミ）グラシン紙、光沢紙、（樹脂）コート紙、合成紙等の紙類を挙げることができ、さらには、布、金属、木材等のフィルム、シートなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【００５７】

樹脂組成物を基材に適用するにあたっては、該樹脂組成物を基材表面に塗工することにより、基材の表面あるいは基材に浸透して基材中に該樹脂組成物を存在させることができ、かかる塗工にあたっては、サイズプレスコート、ロールコーター法、エヤードクター法、ブレードコーター法、ゲートロールコーター法等の公知の任意の方法が採用されるが、該樹脂組成物を塗工するときは、固形分が１～７０重量％（更には２～６０重量％、特に５～５０重量％）の水溶液とすることが好ましく、かかる固形分が、１重量％未満では、

10

20

30

40

50

付着量が少なく、印画濃度や表面紙力強度も低く実用性に乏しいものとなり、逆に70重量%を越えると塗工液の粘度が高くなるため、塗工が困難になり、また塗工斑も生じるために好ましくない。基材に塗工される樹脂組成物の塗布量は、固形分換算で $0.1 \sim 40 \text{ g/m}^2$ 、特に好ましくは $0.5 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 程度になるようにするのが適当である。

【0058】

かくして得られた本発明のインクジェット用記録シートは、特定の樹脂組成物がその表面あるいは基材中にあるため、印字後の耐水性に優れ、かつ長時間保存後のインク受理性にも優れている。

【0059】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

尚、実施例中、「部」、「%」とあるのは、特にことわりのない限り重量基準を示す。

【0060】

〔ポリビニルアルコール系樹脂(A)の製造〕

製造例1

3リットルのジャケット付反応缶(パドル翼)に、酢酸ビニル(VAc)1000g、N-ビニルホルムアミド(NVF)12.9g及びメタノール150gを仕込んで、還流(内温 $60 \sim 63$)するまでジャケットを加熱した。別途、重合触媒として、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)3.81gをメタノール50gに溶解したものを用意して、上記の反応缶に仕込み(VAcに対して、AIBNは0.2モル%)、重合を開始したと同時に、NVF50%メタノール溶液の仕込みを開始した。尚、NVFは、VAcと均一に重合するように、HANNAの式[NVFの反応性比(r_1) = 9.543 、VAcの反応性比(r_1) = 0.094]から求めた量を重合速度に合わせて仕込んだ。VAcの重合率が84%のとき、追加するNVF量は100.2g(50%メタノール溶液として200.4g)となる。VAc重合率が84%に到達したとき、禁止剤としてm-ジニトロベンゼン0.03gをメタノール500gに溶解したものを反応缶に仕込みジャケットを冷却し、内温を30以下にして、重合を停止して、酢酸ビニル-N-ビニルホルムアミド共重合体のペースト(樹脂分濃度51.2%)を得て、得られた酢酸ビニル-N-ビニルホルムアミド共重合体のペーストを蒸留塔の上部より300g/hrで仕込み、蒸留塔の下部よりメタノール蒸気120g/hrを仕込み、蒸留塔の頂部より未反応のVAcをメタノールと共沸させて、回収した。蒸留塔の底部からは、未反応のVAcの無い、酢酸ビニル-N-ビニルホルムアミド共重合体のペースト(樹脂分濃度51.0%)が得られた。

【0061】

2リットルのニーダー式ケン化装置に、上記で得られた酢酸ビニル-N-ビニルホルムアミド共重合体のペースト(樹脂分30%)400gを仕込み、ジャケット温調により、ペースト温度を35とし、ケン化触媒として、水酸化ナトリウムの4%メタノール溶液2.45g(VAc単位に対して2ミリモル%)を仕込み、ケン化を開始した。ケン化触媒添加後30分で、ケン化物が析出し始めてペーストが増粘し、ケン化母液が発生し、スラリー状態となった。ペーストが増粘して1.5時間後、酢酸の10%メタノール溶液1.18gを添加し(ケン化触媒に対し、0.8倍モル)、スラリーを中和して、ビニルアルコール-N-ビニルホルムアミド共重合体のスラリー(樹脂分濃度17.0%)を得た。得られたビニルアルコール-N-ビニルホルムアミド共重合体を、 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz; 5% D_2O 溶液を使用し、溶媒飽和法にて測定)により、共重合組成を測定したところ、N-ビニルホルムアミド単位が14.0モル%、残存酢酸基量が0.9モル%であった。

【0062】

得られたビニルアルコール-N-ビニルホルムアミド共重合体のスラリーを遠心分離機にて固液分離して、得られた該共重合体のケーキをメタノールで洗浄して、ケーキ中の酢酸メチルをメタノールと置換して、遠心分離機にて固液分離して、ケーキ状とし、かかるケ

10

20

30

40

50

ーキ 87.9 g (樹脂分 68.3 g) を、リフラックスコンデンサー及びジャケット付きの 1 リットルの反応缶に仕込んだ。ついで、攪拌しながら、イソプロピルアルコール 341.3 g、イオン交換水 30.7 g を仕込み、ジャケットを加熱して、還流させた (内温は 68)。還流開始 30 分後に、加水分解用の触媒として、水酸化カリウムの 7.5 % メタノール溶液 223.1 g (NVF 単位に対して 1.5 倍モル) を仕込み、加水分解を開始した。触媒仕込み後の樹脂分濃度は 10 重量% で、溶媒中に含まれる水は 5 重量% となる。触媒添加 5 hr 後にジャケットを冷却し、内温を 30 以下にして、加水分解を停止し、ビニルアルコール - N - ビニルアミン共重合体のスラリーを得て、該スラリーを遠心分離機にて固液分離し、得られたビニルアルコール - N - ビニルアミン共重合体のケーキをメタノールで洗浄し、その後、N₂乾燥機にて、60 で 24 hr 乾燥し、ビニルアルコール - N - ビニルアミン共重合体 [ポリビニルアルコール系樹脂 (A - 1)] 粒子 (揮発分 5 %) を得た。

10

【0063】

得られたポリビニルアルコール系樹脂 (A - 1) を ¹H - NMR (400 MHz ; 5 % D₂O 溶液) を使用し、溶媒飽和法にて測定) により測定したところ、アミノ基含有量が 13.1 モル%、残アミド基含有量が 0.9 モル%、平均重合度が 1300 であった。

【0064】

製造例 2

製造例 1 において、初期の NVF 及びメタノールの仕込量をそれぞれ 9.3 g 及び 125 g とし、VAc の重合率 84 % の時の NVF の追加量を 72.7 g (50 % メタノール溶液として 145.4 g) とした以外は同様に行って、未反応の VAc の無い、酢酸ビニル - N - ビニルホルムアミド共重合体のペーストを得た。

20

【0065】

ついで、製造例 1 において、ニーダーへの仕込みペースト (400 g) の樹脂分濃度を 45 % とし、かつケン化触媒として、水酸化ナトリウムの 4 % メタノール溶液 2.20 g (VAc 単位に対して 2 ミリモル%) を仕込んだ以外は同様に行って、ビニルアルコール - N - ビニルホルムアミド共重合体のスラリー (樹脂分濃度 24.7 %) を得た。得られたビニルアルコール - N - ビニルホルムアミド共重合体を、¹H - NMR (400 MHz ; 5 % D₂O 溶液) を使用し、溶媒飽和法にて測定) により、共重合組成を測定したところ、N - ビニルホルムアミド単位が 10.0 モル%、残存酢酸基量が 0.5 モル% であった。

30

【0066】

上記で得られたビニルアルコール - N - ビニルホルムアミド共重合体のスラリーを製造例 1 と同様に加水分解を行い、ケン化触媒添加 9.5 hr 後に加水分解を停止し、その後製造例 1 と同様に乾燥を行って、ビニルアルコール - N - ビニルアミン共重合体 [ポリビニルアルコール系樹脂 (A - 2)] 粒子 (揮発分 5 %) を得た。

【0067】

得られたポリビニルアルコール系樹脂 (A - 2) を ¹H - NMR (400 MHz ; 5 % D₂O 溶液) を使用し、溶媒飽和法にて測定) により測定したところ、アミノ基含有量が 10.3 モル%、残アミド基含有量が 0.2 モル%、平均重合度が 1700 であった。

【0068】

40

〔ポリビニルアルコール系樹脂 (B)〕

以下のポリビニルアルコール系樹脂 (B) を用意した。

(B - 1) ; オキシエチレン基 (平均鎖長 n = 8) 含有量 3 モル%、ケン化度 98.5 モル%、平均重合度 500 の変性 PVA

(B - 2) ; オキシエチレン基 (平均鎖長 n = 15) 含有量 1 モル%、ケン化度 93.0 モル%、平均重合度 800 の変性 PVA

【0069】

〔耐水化剤 (C)〕

以下の耐水化剤を用意した。

(C - 1) ; グリオキザール

50

【 0 0 7 0 】

実施例 1

上記の (A - 1) 1 0 0 部及び (B - 1) 2 5 部からなる 1 0 % 水溶液 1 0 0 0 部に、非晶質の合成シリカ (富士シリシア化学社製 『サイリシア 4 4 6』、形状：球形、粒子径：4 . 5 μ m) 7 部を加えて、水溶液 (塗工液) を得て、該塗工液を坪量 1 0 0 g / m² の上質紙に樹脂固形分で 1 5 . 0 g / m² になるようにバーコートを行った後、円筒回転式ドライヤーにて 1 0 5 ° で 2 分間乾燥させて、本発明のインクジェット用記録シートを得た。

【 0 0 7 1 】

得られたインクジェット用記録シートの耐水性および長期間保存後のインク受理性能を以下の要領で評価した。 10

【 0 0 7 2 】

(耐水性)

得られたインクジェット用記録シートにインクジェットプリンター (セイコーエプソン社製 『 P M - 7 5 0 C 』) で、印字後に、記録シートを 2 0 % 、 6 5 % R H 雰囲気中で 5 分間放置後、印字面に水滴を垂らし、その上に未印字の記録シートを重ねて 5 k g / 1 0 c m² の荷重を 3 0 秒間かけた後の印字部の状況を目視観察して、以下のように評価した。

- ・ ・ ・ 全く変化無し
- ・ ・ ・ かすかににじみがみられる
- ・ ・ ・ 多少のにじみがみられる
- × ・ ・ ・ 明らかににじみがみられる
- × × ・ ・ ・ にじみが著しい

20

【 0 0 7 3 】

(インク受理性能)

得られたインクジェット用記録シートを 2 0 % 、 6 5 % R H 雰囲気下に 1 ヶ月間放置後、インクジェットプリンター (セイコーエプソン社製 『 P M - 7 5 0 C 』) で、該記録シートに 3 0 0 字印字後、約 5 秒間隔で 1 字ずつ指で擦っていき、印字が変化しなくなるまで行ってその時の時間 (秒) を調べた。

【 0 0 7 4 】

実施例 2 ~ 3、比較例 1

30

表 1 に示される如きポリビニルアルコール系樹脂 (A) 及びポリビニルアルコール系樹脂 (B) を用いて、実施例 1 と同様にインクジェット用記録シートを作製して、実施例 1 と同様に評価を行った。

実施例及び比較例の評価結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 5 】

〔 表 1 〕

PVA (A)		PVA (A)		耐水化剤 (C)	
種類	配合部	種類	配合部	種類	配合部
実施例 1 (A-1)	1 0 0	(B-1)	2 5	(C-1)	0
〃 2 (A-1)	1 0 0	(B-2)	1 0	(C-1)	2
〃 3 (A-2)	1 0 0	(B-2)	4 0	(C-1)	0
比較例 1 (A-1)	1 0 0	(B-1)	0	(C-1)	0

40

【 0 0 7 6 】

〔 表 2 〕

	耐水性	インク受理性能 (秒)
実施例 1	○	<1
〃 2	◎	15
〃 3	◎	10
比較例 1	××	120

【 0 0 7 7 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明のインクジェット用記録シートは、特定の樹脂組成物とその表面あるいは基材中にあるため、印字後の耐水性および長期間保存後のインク受理性能に優れ、基材も紙基材のみならず、P E T、P V C、P P等の樹脂基材にも最適である。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平9 - 302595 (JP, A)
特開平10 - 86507 (JP, A)
特開平4 - 263984 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/00
B41M 5/50
B41M 5/52