

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-122531

(P2004-122531A)

(43) 公開日 平成16年4月22日(2004.4.22)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 4 1 M 5/00	B 4 1 M 5/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01	B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y	2 H 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2002-288690 (P2002-288690)	(71) 出願人	000002820 大日精化工業株式会社 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
(22) 出願日	平成14年10月1日 (2002.10.1)	(71) 出願人	000238256 浮間合成株式会社 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
		(74) 代理人	100081787 弁理士 小山 輝晃
		(72) 発明者	花田 和行 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 大日精化工業株式会社内
		Fターム(参考)	2C056 EA05 EA13 FC06 2H086 BA15 BA33 BA35 BA41 BA45

(54) 【発明の名称】 インクジェット用記録シート及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】特に水性インクの吸収性に優れ、且つインクドットの形状がシャープで、インクの発色性に優れ、安定した高品位な印字画像を与え、更に搬送性、透明性、耐ブロッキング性、耐水性及び耐湿性に優れるインク受容層を有するインクジェット用記録シートを提供すること。

【解決手段】親水性セグメントと第3級アミノ基と加水分解性シリル基とを有する親水性ポリウレタン系樹脂と微粒子アルミナとから形成されていることを特徴とするインクジェット用記録シート及びその製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材シートの少なくとも片面に、少なくとも一層以上のインク受容層を設けたインクジェット用記録シートにおいて、インク受容層が、有機ポリイソシアネート、高分子量親水性ポリオール及び/又はポリアミン、少なくとも1個の反応性基と少なくとも1個の第3級アミノ基とを同一分子内に有する化合物と、少なくとも1個の反応性基と少なくとも1個の加水分解性シリル基とを同一分子内に有する化合物を、必要に応じて鎖延長剤と反応させることによって得られる親水性セグメントと第3級アミノ基と加水分解性シリル基とを有する親水性ポリウレタン系樹脂と微粒子アルミナとから形成されていることを特徴とするインクジェット用記録シート。

10

【請求項 2】

微粒子アルミナの含有量が、前記の親水性ポリウレタン系樹脂に対して5～95重量%である請求項1に記載のインクジェット用記録シート。

【請求項 3】

微粒子アルミナは、前記の親水性ポリウレタン系樹脂を合成する際に、高分子量親水性ポリオール又はポリアミンの少なくとも一部として、高分子量親水性ポリオール又はポリアミンと微粒子アルミナとの混合物を用いることで前記の親水性ポリウレタン系樹脂中に含まれる請求項1に記載のインクジェット用記録シート。

【請求項 4】

微粒子アルミナの平均粒径が1～300nmである請求項1に記載のインクジェット用記録シート。

20

【請求項 5】

前記の親水性ポリウレタン系樹脂中の親水性セグメント、第3級アミノ基及び加水分解性シリル基の含有量が、それぞれ30～80重量%、0.5～50eq/g及び0.001～10eq/gである請求項1に記載のインクジェット用記録シート。

【請求項 6】

基材シートの少なくとも片面に、少なくとも一層以上のインク受容層を設けたインクジェット用記録シートを製造する方法において、インク受容層を、有機ポリイソシアネート、高分子量親水性ポリオール及び/又はポリアミン、少なくとも1個の反応性基と少なくとも1個の第3級アミノ基とを同一分子内に有する化合物と、少なくとも1個の反応性基と少なくとも1個の加水分解性シリル基とを同一分子内に有する化合物を、必要に応じて鎖延長剤と反応させることによって親水性セグメントと第3級アミノ基と加水分解性シリル基とを有する親水性ポリウレタン系樹脂を合成する際に、高分子量親水性ポリオール又はポリアミンの少なくとも一部として、高分子量親水性ポリオール又はポリアミンと微粒子アルミナとの混合物を用いてなるアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物を用いて形成することを特徴とするインクジェット用記録シートの製造方法。

30

【請求項 7】

前記の混合物は、高分子量親水性ポリオール又はポリアミンとアルミナゾルとの混合物からアルミナゾルの分散媒を除去して得られるものである請求項6に記載のインクジェット用記録シートの製造方法。

40

【請求項 8】

前記の混合物中の微粒子アルミナの含有量が、前記の親水性ポリウレタン系樹脂に対して5～95重量%となる量である請求項6に記載のインクジェット用記録シートの製造方法。

【請求項 9】

微粒子アルミナの平均粒径が、1～300nmである請求項6に記載のインクジェット用記録シートの製造方法。

【請求項 10】

前記の親水性ポリウレタン系樹脂中の親水性セグメント、第3級アミノ基及び加水分解性シリル基の含有量が、それぞれ30～80重量%、0.5～50eq/g及び0.001

50

～ 10 eq / g である請求項 6 に記載のインクジェット用記録シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はインクジェット用記録シート及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、印字画像に優れた耐水性、耐湿性を付与し、且つインクの吸収性、インクの発色性に優れ、安定した高品位な印字画像の記録が可能で、さらに透明性、搬送性、耐ブロッキング性に優れたインク受容層を有するインクジェット用記録シート及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録方式は、種々の作動原理、例えば、静電吸引方式、圧電素子を用いてインクに機械的振動又は変移を与える方式、インクを加熱して発泡させ、その圧力を利用する方式等によりインクの微小液滴を飛翔させて紙などの記録シートに付着させて画像、文字などの記録を行うものであり、高速印字、騒音の発生が少なく、高品位印字、多色印字の行える記録方式として種々の用途に急速に普及している。

【0003】

このようなインクジェット記録に用いられる被記録媒体には、被記録媒体上に付着したインクが滲みや流れを発生し、印字品位を損ねることがないように、インクの吸収を速やかにし、明瞭なインクドットが形成されるように、紙等の支持体に種々の顔料と樹脂を主成分とするインク受容層を設けたもの、あるいは紙自身に多孔質の顔料を抄き込んだ記録用シート等が提案されている。

【0004】

例えば、特許文献 1 には、顔料として無機顔料と有機顔料を併用し、水溶性高分子からなるインク受容層を設けることが、又、特許文献 2 には、微粉末シリカとシラノール基を有するポリビニルアルコール共重合体よりなるインク受容層を設けることがそれぞれ開示されている。

【0005】

しかし、装置の高速化、高精細化或いはフルカラー化等のインクジェット記録装置の性能の向上や用途の拡大に伴い、インクジェット用記録シートにも次のような高度な特性を併

(1) インクの吸収が速く、且つインク吸収容量が大きいこと、

(2) インクの発色性が高いこと、

(3) インク受容層の表面強度が高いこと、

(4) 支持体が耐水性を有し、インクにより支持体に凹凸やカールを生じないこと、

(5) インク受容層に印字された画像は、耐水性及び耐オゾン性等の画像保存性が良いこと、

(6) インク受容層が経時変化しないものであること、等。

【0006】

従来、これらの要求を満たすためにインクジェット用記録シートに設けるインク受容層の成分として、インク吸収性に優れた多孔質顔料や水溶性高分子を使用したり、インク受容層の耐水性向上のためにラテックスを使用したり、更には支持体自体に耐水性を有する合成紙やプラスチック等を用いることが提案並びに検討されてきた。

【0007】

しかしながら、支持体に紙を用いたり、水溶性高分子のみをインク受容層として用いたものは、耐水性が悪く、印字部分が滲み、画像の鮮明性に劣る。

又、インク受容層に多孔質顔料を分散させたものは、多孔質顔料は通常つや消し剤(マツト剤)として使用されるように一般的に透明性を低下させるものであり、たとえ 5 重量%以下の少ない分散量であってもその透明性は著しく低下する。

一方、支持体に合成紙やプラスチックフィルムを用いたり、インク受容層の樹脂にラテッ

10

20

30

40

50

クスを使用したものについては、インク受容層と支持体との接着性やインクの吸収性や乾燥性に問題がある。

【0008】

【特許文献1】

特開昭57-82085号公報

【特許文献2】

特開昭62-268682号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、特に水性インクの吸収性に優れ、且つインクドットの形状がシャープで、インクの発色性に優れ、安定した高品位な印字画像を与え、更に搬送性、透明性、耐ブロッキング性、耐水性及び耐湿性に優れるインク受容層を有するインクジェット用記録シートの提供を目的とするものである。

10

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記目的は以下の本発明によって達成される。

即ち、本発明は、基材シートの少なくとも片面に、少なくとも一層以上のインク受容層を設けたインクジェット用記録シートにおいて、インク受容層が、有機ポリイソシアネート、高分子量親水性ポリオール及び/又はポリアミン、少なくとも1個の反応性基と少なくとも1個の第3級アミノ基とを同一分子内に有する化合物と、少なくとも1個の反応性基と少なくとも1個の加水分解性シリル基とを同一分子内に有する化合物を、必要に応じて鎖延長剤と、反応させることによって得られる親水性セグメントと第3級アミノ基と加水分解性シリル基とを有する親水性ポリウレタン系樹脂と微粒子アルミナとから形成されていることを特徴とするインクジェット用記録シートである。

20

【0011】

又、本発明は、基材シートの少なくとも片面に、少なくとも一層以上のインク受容層を設けたインクジェット用記録シートを製造する方法において、インク受容層を、有機ポリイソシアネート、高分子量親水性ポリオール及び/又はポリアミン、少なくとも1個の反応性基と少なくとも1個の第3級アミノ基とを同一分子内に有する化合物と、少なくとも1個の反応性基と少なくとも1個の加水分解性シリル基とを同一分子内に有する化合物を、必要に応じて鎖延長剤と反応させることによって親水性セグメントと第3級アミノ基と加水分解性シリル基とを有する親水性ポリウレタン系樹脂を合成する際に、高分子量親水性ポリオール又はポリアミンの少なくとも一部として、高分子量親水性ポリオール又はポリアミンと微粒子アルミナとの混合物を用いてなるアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物を用いて形成することを特徴とするインクジェット用記録シートの製造方法である。

30

【0012】

【発明の実施の形態】

次に発明の実施の形態を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

本発明のインクジェット用記録シートは、インク受容層が樹脂成分の親水性ポリウレタン系樹脂と微粒子アルミナとから構成されている。本発明の親水性ポリウレタン系樹脂は、有機ポリイソシアネート、高分子量親水性ポリオール及び/又はポリアミン、少なくとも1個の反応性基と少なくとも1個の第3級アミノ基とを同一分子内に有する化合物と、少なくとも1個の反応性基と少なくとも1個の加水分解性シリル基とを同一分子内に有する化合物を、必要に応じて鎖延長剤と、反応させて得られる親水性セグメントと第3級アミノ基と加水分解性シリル基とを有する親水性ポリウレタン系樹脂である。

40

【0013】

一方、微粒子アルミナは、この親水性ポリウレタン系樹脂を合成する際、高分子量親水性ポリオール又はポリアミンの少なくとも一部として、高分子量親水性ポリオール又はポリアミンと微粒子アルミナとの混合物を使用することによって、生成する親水性ポリウレタ

50

ン系樹脂中に含有（分散）される（これを、本発明ではアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物と称する。）。微粒子アルミナは、分散剤を使用しないにも拘らず、親水性ポリウレタン系樹脂の溶液に安定に分散している。このアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物を用いて本発明のインクジェット用記録シートのインク受容層が形成される。尚、本発明においてはポリウレタン系樹脂とは、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリウレタン-ポリウレア樹脂を総称するものである。

【0014】

本発明において、高分子量親水性ポリオール又はポリアミンと微粒子アルミナとの混合物は、高分子量親水性ポリオール又はポリアミンに微粒子アルミナとを機械的に混合、分散させたものも使用できるが、上記ポリオール又はポリアミンとアルミナゾルとの混合物からアルミナゾルの分散媒（溶剤）を除去して得られたものを使用することが好ましい。上記ポリオール及びポリアミンをそれらの可溶性溶剤の溶液として使用する場合には、この溶剤も除去する。

10

本発明におけるアルミナゾルとは、微粒子アルミナ又は微粒子アルミナ化合物が、通常、分散媒の水及び/又はアルコール類に安定に分散させたものである。分散溶剤としては、上記以外にケトン、エステル、その他の有機溶剤も使用される。このアルミナゾル中の微粒子アルミナの平均粒径は、通常1 μ m以下であり、特に1 ~ 300 nmのもの好ましい。

【0015】

インクジェット用記録紙のインク受容層を形成する場合には、樹脂溶液や分散液等を使用する方法が一般的である。

20

微粒子アルミナをポリウレタン系樹脂の溶液に分散させる方法として、下記の方法が挙げられる。例えば、微粒子アルミナをポリウレタン系樹脂に通常の分散混合機を用いて分散させ、これを溶剤に溶解して使用方法（1）、微粒子アルミナ或いはアルミナゾルをポリウレタン系樹脂溶液に添加・分散させる方法（2）が考えられる。しかし、方法（1）は、分散剤を用いても安定な分散液が得られず、経済的にも不利である。方法（2）は、一般的な方法ではあるが、この方法でも分散剤を用いても微粒子アルミナを安定に分散させることはできない。アルミナゾルを用いても分散安定性は低く、時間とともに両者は容易に分離してしまう。この理由は、ポリウレタン系樹脂と微粒子アルミナとの相溶性（親和性）や両者のpHの変化に対する安定性或はポリウレタン系樹脂と微粒子アルミナの表面の性質が異なること等によるものである。

30

他の方法として、ポリウレタン系樹脂の合成反応時にアルミナゾルを合成系に添加する方法も考えられるが、アルミナゾルの水やアルコール系の分散媒は、イソシアネートと反応することから、使用できないのは勿論、他の溶剤系のアルミナゾルを用いても分散安定性のあるポリウレタン系樹脂溶液は得られない。

【0016】

しかし、本発明で使用する後述の高分子量親水性ポリオール及びポリアミンは、その親水性によりアルミナとの相溶性（親和性）が極めて高く、任意の割合でアルミナゾルと安定に混合することができる。そして、この混合物からアルミナゾルの分散媒を任意の方法で除去することにより、極めて安定に微粒子アルミナが分散した高分子量親水性ポリオール又はポリアミンが得られ、しかも、高分子量親水性ポリオール又はポリアミン中の微粒子アルミナの分散量が増大しても、該ポリオール及びポリアミンの粘度上昇は少なく、且つこの混合物と他の原料成分を溶剤中で反応させることによって、分散剤を使用しなくても親水性ポリウレタン系樹脂溶液中に微粒子アルミナが安定に分散した分散液が得られる。無溶剤で反応させた場合には、ポリウレタン系樹脂をその可溶性溶剤に溶解することで上記と同じ安定な分散液が得られる。これらの分散液は、いずれも極めて透明であり、これから形成されるフィルムも透明である。

40

【0017】

高分子量親水性ポリオール又はポリアミン或いはその溶液とアルミナゾルとの混合物からのアルミナゾルの分散媒や有機溶剤の除去は、一般的に減圧等で容易に除去することがで

50

きる。この場合、留去を減圧下、低温で行うことが好ましく、70以下で留去することが特に好ましい。これ以上の高温になると微粒子アルミナの凝集が起こることがあり、アルミナの分散安定性が低下するとともに、透明性の低いアルミナ分散高分子量親水性ポリオール又はポリアミンが生成することがある。高分子量親水性ポリオール又はポリアミンとアルミナゾルとの混合割合は、微粒子アルミナが生成する前記の親水性ポリウレタン系樹脂に対して5～95重量%となる量が好ましく、更に好ましくは10～90重量%となる量である。

【0018】

本発明においてインク受容層を構成する樹脂として使用する親水性ポリウレタン系樹脂は、高分子量の親水性ポリオール及び/又はポリアミンを構成単位とする親水性セグメントと、少なくとも1個の反応性基と少なくとも1個の第3級アミノ基とを同一分子内に有する化合物を構成単位とする第3級アミノ基含有セグメントと、少なくとも1個の反応性基と少なくとも1個の加水分解性シリル基とを同一分子中に有する化合物を構成単位とする加水分解性シリル基含有セグメントとを有している。これらのセグメントは、鎖延長剤を使用しない場合は、それぞれランダムにウレタン結合、ウレア結合又はウレタン-ウレア結合で結合されている。鎖延長剤を使用する場合には、これらの結合とともに、これらの結合の間に鎖延長剤の残基である短鎖が存在する結合が存在する。

10

【0019】

分子中に第3級アミノ基及び加水分解性シリル基が導入されることにより、本発明で使用する親水性ポリウレタン系樹脂には、各種素材に対する優れた接着性、且つ優れた吸水性、防曇性、透明性、可とう性、水性インクの筆記性並びに優れた耐水性、耐ブロッキング性、滑性が付与される。

20

【0020】

本発明ではインク受容層はアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物で形成されるが、このインク受容層を有する記録紙に印刷する場合の親水性ポリウレタン系樹脂に導入された第3級アミノ基と加水分解性シリル基の作用を以下に説明する。

印刷インキやインクジェットインクの染・顔料分子は、その分子中に陰イオン性のカルボキシル基やスルホン酸基を一般的に有しており、第3級アミノ基を導入した親水性ポリウレタン系樹脂と上記の染・顔料とが混合若しくは接触すると、染・顔料と該樹脂中の第3級アミノ基との間にイオン結合が形成され、染・顔料の定着性及び記録画像の耐水性が向上するものと考えられる。

30

【0021】

しかし、水分の存在下では上記の如きイオン性結合は解離し易く、上記の耐水性の向上は期待できないはずであるが、耐水性は向上する。耐水性向上の理由は定かではないが、本発明におけるポリウレタン系樹脂は親水性であるが、その分子内には疎水性部分も存在しており、該樹脂中の親水性部分及び第3級アミノ基と染・顔料との間にイオン結合が形成されたあと、疎水性部分がイオン結合部分の回りを取り囲むようになるため、加水分解性シリル基の作用と相俟って耐水性が向上するものと思われる。

【0022】

又、分子中に加水分解性シリル基が導入されることにより、本発明で使用する親水性ポリウレタン系樹脂は、水分による架橋が可能であり、架橋によって各種素材に対する優れた接着性、且つ優れた吸水性、防曇性、透明性、可とう性、水性インクの筆記性並びに優れた耐水性、耐ブロッキング性、滑性が付与される。

40

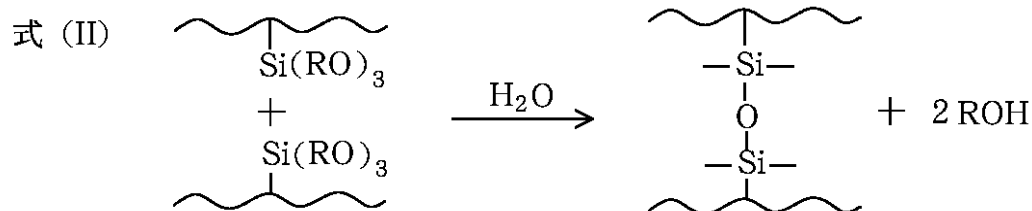
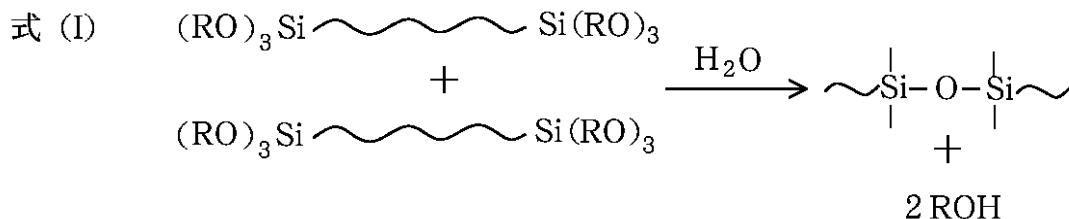
【0023】

親水性ポリウレタン系樹脂中の加水分解性シリル基の導入部位は、特に制限されないが、通常、該樹脂の分子鎖末端及び/又は側鎖である。

親水性ポリウレタン系樹脂の分子鎖末端及び/又は側鎖に導入された加水分解性シリル基は、例えば、下記の式(I)及び/又は(II)に示す水分との反応によって該樹脂を架橋させることにより、該樹脂の耐水性が向上し、且つ架橋による該樹脂皮膜の表面強度の向上により、ブロッキング性も向上する。

50

【 0 0 2 4 】



(式中のRは低級アルキル基を表す。)

10

【 0 0 2 5 】

本発明で使用する親水性ポリウレタン系樹脂の架橋は水分によって生じるが、本発明の親水性ポリウレタン系樹脂は親水性であることから、空気中の水分を利用して架橋させることもできる。架橋は、上記のように加水分解性シリル基が水分によってシラノール基に変換され、このシラノール基が縮合することによって行われるから、シラノール縮合を促進させるために本発明のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物には触媒を添加しておくのが好ましい。かかる触媒としては、一般には錫系のカルボン酸塩や酸性触媒及び塩基性触媒が好ましく、その使用量は親水性樹脂に対して0.0001～10重量%の範囲が好ましい。

20

【 0 0 2 6 】

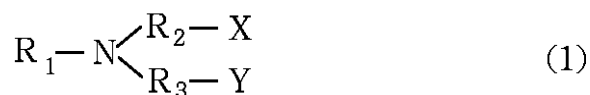
本発明において親水性ポリウレタン系樹脂を構成する分子鎖中に第3級アミノ基を導入するために使用する化合物は、分子中に少なくとも1個の反応性基(活性水素含有基)、例えば、アミノ基、エポキシ基、水酸基、メルカプト基やカルボキシ基、或はこれらの基に変換されるアルコキシ基、酸ハライド基、カルボキシエステル基、酸無水物基等を有し、且つ分子鎖中に第3級アミノ基を有する化合物である。

30

【 0 0 2 7 】

上記の如き反応性基を有する第3級アミノ基含有化合物の好ましい例としては、例えば、下記の如き化合物が挙げられる。

一般式(1)で表される化合物

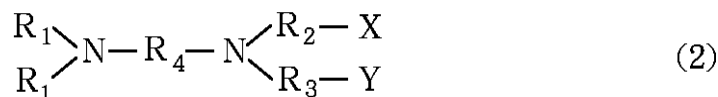


40

(式中の、R₁は炭素数20以下のアルキル基、脂環族基、芳香族基(ハロゲン、アルキル基で置換されていてもよい)であり、R₂及びR₃は-O-、-CO-、-COO-、-NHCO-、-S-、-SO-、-SO₂-等で連結されていてもよい低級アルキレン基であり、X及びYは-OH、-COOH、-NH₂、-NHR₁-、-SH等の反応性基であり、X及びYは同一でも異なってもよい。又、これらの基に誘導できるエポキシ基、アルコキシ基、酸ハライド基、酸無水物基、又はカルボキシエステル基でもよい。)

【 0 0 2 8 】

一般式(2)で表される化合物



(式中の、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 X 及び Y は前記と同じ定義であるが、但し二つの R_1 同士は環状構造を形成するものであってもよい。 R_4 は $-(CH_2)_n-$ (n は $0 \sim 20$ の整数)である。)

【0029】

一般式(3)で表される化合物



10

(式中の、 X 及び Y は前記の定義と同じであり、 W は窒素含有複素環、窒素と酸素含有複素環、又は窒素と硫黄含有複素環を表す。)

【0030】

上記の一般式(1)、(2)又は(3)で表される化合物の具体例としては以下のものが挙げられる。

N, N -ジヒドロキシエチル-メチルアミン、

N, N -ジヒドロキシエチル-エチルアミン、

N, N -ジヒドロキシエチル-イソプロピルアミン、

N, N -ジヒドロキシエチル- n -ブチルアミン、

N, N -ジヒドロキシエチル- t -ブチルアミン、

メチルイミノビスプロピルアミン、

N, N -ジヒドロキシエチルアニリン、

N, N -ジヒドロキシエチル- m -トルイジン、

N, N -ジヒドロキシエチル- p -トルイジン、

N, N -ジヒドロキシエチル- m -クロロアニリン、

N, N -ジヒドロキシエチルベンジルアミン、

N, N -ジメチル- N, N -ジヒドロキシエチル1,3-ジアミノプロパン、

N, N -ジエチル- N, N -ジヒドロキシエチル1,3-ジアミノプロパン、

【0031】

N -ヒドロキシエチル-ピペラジン、

N, N -ジヒドロキシエチル-ピペラジン、

N -ヒドロキシエトキシエチル-ピペラジン、

1,4-ビスアミノプロピル-ピペラジン、

N -アミノプロピル-ピペラジン、

ジピコリン酸、

2,3-ジアミノピリジン、

2,5-ジアミノピリジン、

2,6-ジアミノピリジン、

2,6-ジアミノ-4-メチルピリジン、

2,6-ジヒドロキシピリジン、

2,6-ピリジン-ジメタノール、

2-(4-ピリジル)-4,6-ジヒドロキシピリミジン、

2,6-ジアミノトリアジン、

2,5-ジアミノトリアゾール、

2,5-ジアミノオキサゾール等がある。

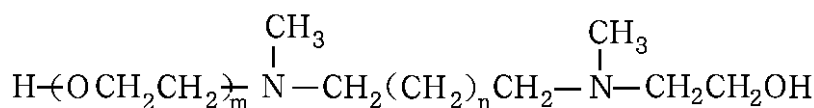
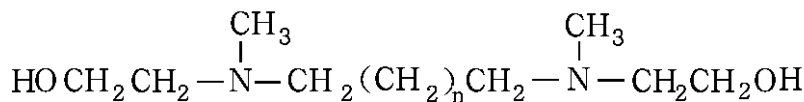
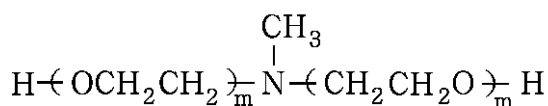
【0032】

又、これら第3級アミノ化合物のエチレンオキサイド付加物やプロピレンオキサイド付加物等も本発明に使用できる。その付加物としては、例えば、

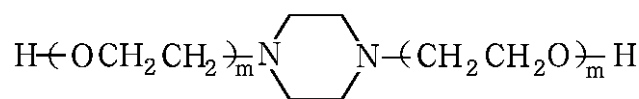
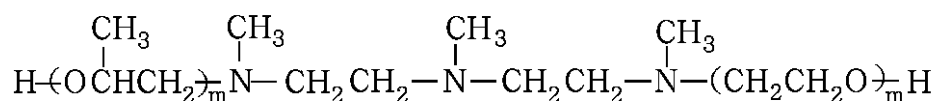
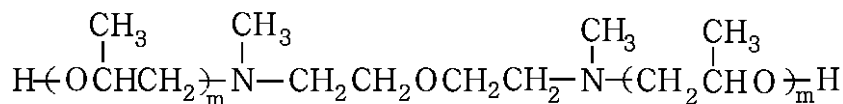
20

30

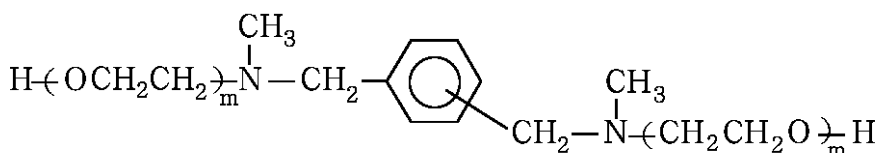
40



10



20



(上記式中の n は 1 ~ 60 の整数を、m は 1 ~ 6 の整数を表す。)

【0033】

30

本発明において親水性ポリウレタン系樹脂の分子鎖末端及び/又は分子側鎖に加水分解性シリル基を導入する方法としては、少なくとも1個の反応性基及び加水分解性基を有するシランカップリング剤、あるいは該シランカップリング剤と有機ポリイソシアネートとの反応生成物を親水性ポリウレタン系樹脂の合成原料の一部として用いる方法、親水性ポリウレタン系樹脂の分子鎖末端及び/又は分子側鎖にある反応性基と反応させる方法等が挙げられるが、特に限定されない。該シランカップリング剤の加水分解性シリル基における代表的な加水分解性基の例は、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等のアルコキシ基であるが、これ以外の加水分解性基も使用できることは勿論である。

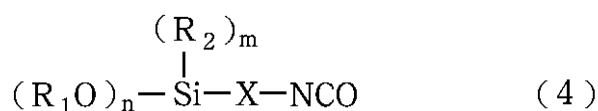
【0034】

本発明で使用する上記反応性有機官能基を有するシランカップリング剤としては、例えば

40

次の如き化合物が挙げられる。

〔1〕一般式(4)で表される、少なくとも1個の遊離イソシアネート基を有するシランカップリング剤。



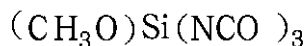
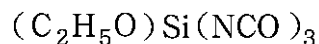
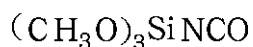
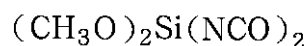
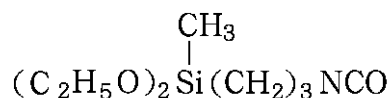
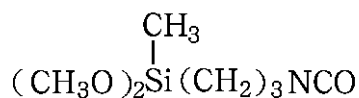
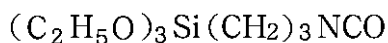
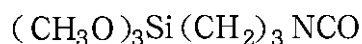
(式中の R₁ は低級アルキル基、R₂ は低級アルキル基又は低級アルコキシ基を、X は 2 価の有機基、好ましいものは C₀ ~ C₅₀ のアルキレン鎖、又は芳香族、脂肪族環であり、これらの基はその中に連結基として、-N-、-O-、

50

-CO-、-COO-、-NHCO-、-S-、-SO-、-SO₂-等を含んでいてもよい。又、m = 0 ~ 3の整数、n = 3 - mである)

【0035】

上記遊離イソシアネート基を有するシランカップリング剤の好ましい具体例は下記の通りである。



10

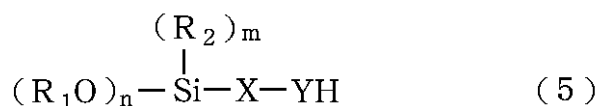
20

【0036】

〔2〕反応性有機官能基を有するシランカップリング剤と有機ポリイソシアネートとの反応生成物であり、該生成物が分子中に少なくとも1個の遊離イソシアネート基を有するものである。

この際に用いられる反応性有機官能基を有するシランカップリング剤としては、下記の一般式(5)のもの等が挙げられる。

30

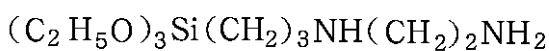
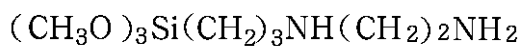
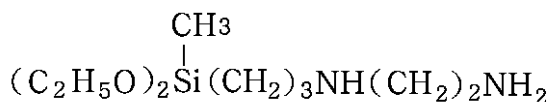
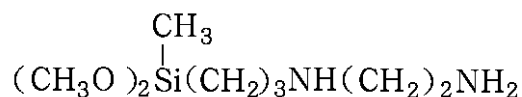


(式中のYは、-N-、-NR₃-、-O-、-S-であり、R₁、R₂、X、m、nは前記定義の通りである。R₃は低級アルキル基である。)

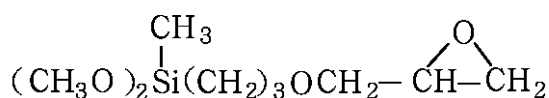
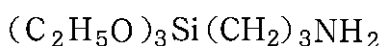
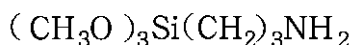
【0037】

上記、反応性有機官能基を有するシランカップリング剤の好ましい具体例は下記の通りである。

40

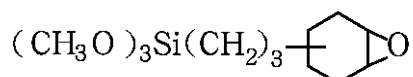
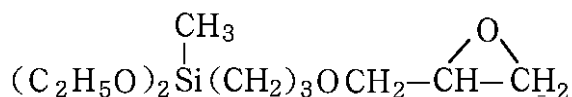


10

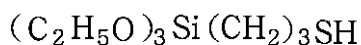


20

【 0 0 3 8 】



30



【 0 0 3 9 】

以上のシランカップリング剤は、本発明において使用する好ましいシランカップリング剤の例示であって、本発明はこれらに限定されるものではない。

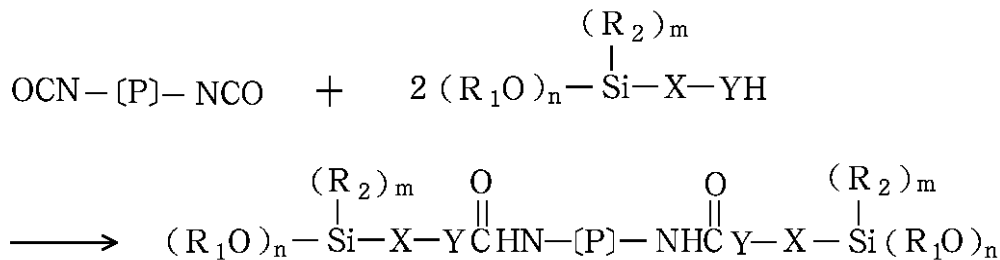
従って、上記の例示の化合物のみならず、その他公知の現在市販されており、市場から容易に入手し得る化合物は、いずれも本発明において使用できる。

40

【 0 0 4 0 】

上記のシランカップリング剤を反応させて親水性ポリウレタン系樹脂の分子鎖末端及び/又は分子側鎖に加水分解性シリル基を導入する方法の一例は下記の通りである。

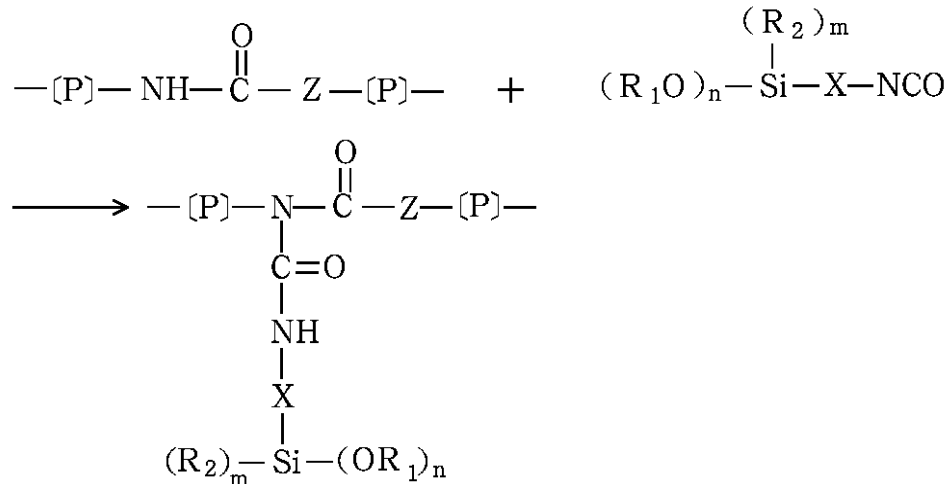
[1] 分子鎖末端への導入



【0041】

[2] 分子側鎖への導入

10



20

(上記式中の R_1 、 R_2 、 X 、 Y 、 m 及び n は前記定義と同じであり、 Z は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_3-$ 、 $-\text{NH}-$ であり、 R_3 は低級アルキレン鎖、 $[\text{P}]$ は重合体 1 分子当たり少なくとも 2 つのウレタン結合及び / 又はウレア結合を含有する親水性ポリウレタン、親水性ポリウレア又は親水性ポリウレタン - ポリウレアの分子鎖を表す。)

【0042】

上記以外の方法によっても、親水性ポリウレタン系樹脂の分子鎖末端及び / 又は分子側鎖に加水分解性シリル基を導入することができ、該基導入方法は上記の例に限定されるものではないことは勿論である。

30

【0043】

本発明で使用する有機ポリイソシアネートとしては、従来公知のものがいずれも使用でき、特に制限されない。好ましいものとして、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、水添MDI、イソホロンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート、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、1,5-ナフタ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等、或いはこれらの有機ポリイソシアネートと低分子量のポリオールやポリアミンを末端イソシアネートとなる

40

【0044】

本発明で使用する高分子量親水性ポリオール又はポリアミンとしては、水酸基、アミノ基、カルボキシル基等を有する重量平均分子量が 400 ~ 8000 の範囲のものが好ましい。

末端が水酸基で親水性を有するポリオールとしては、例えば、

ポリエチレングリコール、

ポリエチレングリコール / ポリテトラメチレングリコール共重合ポリオール、

ポリエチレングリコール / ポリプロピレングリコール共重合ポリオール、

ポリエチレングリコールアジベート、

50

ポリエチレングリコールサクシネート、
 ポリエチレングリコール/ポリ - ラクトン共重合ポリオール、
 ポリエチレングリコール/ポリバレロラクトン共重合ポリオール、
 等が挙げられる。

【0045】

末端がアミノ基で親水性を有するポリアミンとしては、例えば、
 ポリエチレンオキサジジン、
 ポリエチレンオキサジプロピレンオキサジジン、
 ポリエチレンオキサジトリアミン、
 ポリエチレンオキサジプロピレンオキサジトリアミン、
 等が挙げられる。

10

その他、カルボキシル基やビニル基を有するエチレンオキサジ付加物等が挙げられる。

【0046】

尚、親水性ポリウレタン系樹脂の製造に際しては、得られる樹脂に他の性能を付与するため、上記の如き親水性鎖を有しない他のポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸等を適宜共重合することも可能である。

又、本発明において必要により使用される鎖延長剤としては、低分子量ジオールやジアミン等の従来公知の鎖延長剤がいずれも使用でき、特に限定されない。例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。

20

【0047】

以上の原料成分を用いて得られる本発明のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物における親水性セグメントと第3級アミノ基と加水分解性シリル基とを分子鎖中に有する親水性ポリウレタン系樹脂は、重量平均分子量(GPCで測定し、標準ポリスチレン換算)は、3,000~800,000の範囲が好ましく、更に好ましくは5,000~500,000の範囲である。

【0048】

又、本発明のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物において、微粒子アルミナの含有量は、親水性ポリウレタン系樹脂に対して5~95重量%が好ましく、更に好ましくは10~90重量%である。微粒子アルミナの含有量が5重量%未満では、本発明の目的である耐ブロッキング性、滑性といった表面特性の発現が不十分となり、一方95重量%を超えると皮膜の強度、基材に対する接着性等に劣るので好ましくない。又、驚くべきことに、微粒子アルミナの含有量が75~95重量%では、本発明のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物を基材にコーティングすると、数 μm (nm)サイズの微多孔質を有し、透明性にも優れた皮膜が形成される。

30

【0049】

本発明における親水性ポリウレタン系樹脂中の第3級アミノ基の含有量は、0.1~50eq(当量)/gの範囲が好ましく、更に好ましくは0.5~20eq/gである。第3級アミノ基の含有量が0.1eq/g未満、すなわち分子量10,000当たり1個以下では、本発明の所期の目的である耐水性、耐ブロッキング性といった特性の発現が不十分となり、一方、第3級アミノ基の含有量が50eq/g以上、すなわち分子量20当たり1個以上では樹脂中の親水性部分の減少による撥水性が強くなり、吸水性能や防曇性に劣るようになるので好ましくない。

40

【0050】

本発明における親水性ポリウレタン系樹脂中の加水分解性シリル基の含有量は、0.001~10eq(当量)/gの範囲が好ましく、更に好ましくは0.01~1.0eq/g、即ち、該樹脂の分子量1,000当たり0.001~10個が好ましく、更に好ましくは0.01~1.0個である。加水分解性シリル基の含有量が少なすぎると、本発明の所期の目的である耐水性、耐ブロッキング性といった特性の発現が不十分となり、一方、加水分解性シリル基の含有量が多すぎると該樹脂中の親水性部分が減少し、又、該樹脂の架

50

橋構造により耐水性が強くなり、吸水性能や防曇性に劣るようになるので好ましくない。

【0051】

又、本発明におけるポリウレタン系樹脂中の親水性セグメントの含有量は、30～80重量%の範囲が好ましく、更に好ましくは50～75重量%の範囲である。親水性セグメントの含有量が30重量%未満では、吸水性、防曇性に劣るようになり、一方、80重量%を超えると耐水性、耐ブロッキング性に劣るようになり好ましくない。

【0052】

本発明のインクジェット用記録シートの基材シートとしては、例えば、紙、プラスチックフィルム、ガラス、布、木材、金属等が用いられるが、特に限定されない。紙としては、例えば、上質紙、中質紙、コート紙、キャストコート紙等が挙げられる。プラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエステル、セルローストリアセテート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート等の厚さ50～250 μ mのシート等が挙げられる。

又、基材シートには、必要に応じてインク受容層に対する接着性を付与するプライマー層や非受容層側である基材シートの裏面にカール防止層や摩擦係数を改良する滑性層を設けることもできる。

【0053】

本発明においてインク受容層を形成するために前記のアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物が使用される。

インク受容層を構成する樹脂成分としては、前記の親水性ポリウレタン系樹脂単独でもよいが、インクジェット記録用インクの組成により、親水性及び/又は吸水性を更に付与するか調整するために、前記の親水性ポリウレタン系樹脂に水溶性高分子を組み合わせ使用してもよい。

水溶性高分子としては、例えば、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、CMC、セルロース誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸系重合体、澱粉、カチオン澱粉、ゼラチン、カゼイン等が挙げられる。

【0054】

又、インク受容層や印字画像に耐水性や耐久性を更に付与するために、前記の親水性ポリウレタン系樹脂に疎水性の高分子を組み合わせ使用してもよい。疎水性高分子としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂等の如くインク受容層の形成に一般に使用されている合成樹脂が挙げられる。

【0055】

又、インク受容層のインクの吸収性、定着性、発色性、更にはブロッキング性及び耐水性を向上させる目的で、アルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物に、無機及び有機の顔料や樹脂粒子等を含有させることができる。

使用される顔料や樹脂粒子としては、例えば、カオリン、デラミカオリン、水酸化アルミニウム、シリカ、珪藻土、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化亜鉛、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、コロイダルシリカ、ゼオライト、ベンナイト、セリサイト、リトポン等の鉱物質顔料、多孔質顔料やポリスチレン樹脂、尿素樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリウレタン樹脂、その他有機顔料等の微粒子、多孔質微粒子及び中空粒子等の公知の顔料や樹脂粒子の中からインクジェット用記録シートの品質設計に応じて1種又は2種以上が適宜使用される。この場合、これら顔料や樹脂粒子の使用量は、インク受容層形成に使用するアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物の全固形分の0～95重量%、好ましくは10～90重量%の範囲である。

【0056】

10

20

30

40

50

更に、必要に応じて、アルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物に上記以外に増粘剤、離型剤、浸透剤、湿潤剤、熱ゲル化剤、サイズ剤、消泡剤、抑泡剤、発泡剤、着色剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、クエンチャー剤、防腐剤、帯電防止剤、架橋剤、分散剤、滑剤、可塑剤、pH調整剤、流動性改良剤、固化促進剤、耐水化剤等の各種助剤を適宜配合することも可能である。

【0057】

本発明においてインク受容層を形成するために使用するアルミナ分散親水性ポリウレタン系樹脂組成物は、溶剤中で合成した前記の親水性ポリウレタン系樹脂の溶液を使用することが好ましく、無溶剤で合成した場合には前記の親水性ポリウレタン系樹脂を溶剤に溶解して使用する。必要により添加する成分が溶剤可溶性であれば、上記の親水性ポリウレタン系樹脂組成物に直接添加して溶解してもよく、又は予め溶剤に溶解して添加してもよい。更に不溶性の添加成分を加え、アルミナ分散ポリウレタン系樹脂組成物は、通常、固形分が5～15重量%程度の塗布液に調製される。

10

【0058】

調製された塗布液は、グラビアコート、ダイレクト又はリバースロールコート、ワイヤーバーコート、エアナイフコート、カーテンコート、ブレードコート、ロッドコート、ダイコート等で基材シートに塗布される。更に、塗布後、マシンカレンダー、スーパーカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダーを用いて仕上げ、インクジェット記録用シートが得られる。

20

【0059】

形成されるインク受容層の厚みは、上記組成物の乾燥重量で5～100g/m²程度となる厚みが好ましく、更に好ましくは10～50g/m²程度である。インク受容層の厚みが5g/m²未満では、インク受容層によるインクの吸収が不十分となり、厚みが100g/m²を超えると、得られる効果は飽和となり不経済であり、その上インク受容層の折れ割れやカール等の発生が起こりやすくなる。

【0060】

【実施例】

次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中の部又は%は重量基準である。

【0061】

参考例1

ポリエチレングリコール(分子量1000)700部とアルミナ水ゾル(アルミナ平均粒径150～160nm、固形分40重量%)750部を十分に混合し、得られた混合物を攪拌しながら70℃で減圧脱水を行った。

理論量の水が留去された後、温度を120℃に上げ133.3Pa以下の減圧下で水分を除去してアルミナ含有量30%の白色固体状ポリオール(A)を得た。このポリオールは、水酸基価76mgKOH/g、水分率0.15%、80℃では透明で、粘度は380dPa·sであった。

【0062】

参考例2

ポリエチレングリコール(分子量590)100部とアルミナ水ゾル(アルミナ平均粒径10～20nm、固形分20%)500部を十分に混合し、得られた混合物を攪拌しながら70℃で減圧脱水を行った。

理論量の水が留去された後、温度を120℃に上げ133.3Pa以下の減圧下で水分を除去してアルミナ含有量50%の白色固体状ポリオール(B)を得た。このポリオールは、水酸基価95mgKOH/g、水分率0.12%、90℃で軟化するものであった。

【0063】

参考例3

ポリエチレンオキサジジン(テキサコケミカル社製ジェファミンED;分子量600)100部とアルミナ水ゾル(アルミナ平均粒径150～160nm、固形分40%

50

プロパン 9 部を 200 部のジメチルホルムアミド/メチルエチルケトン (= 1 / 1 (重量比)) の混合溶剤中で、80 で 5 時間反応させてイソシアネート末端ポリウレタン樹脂を得た。

次に内温を 20 にして、50 部のメチルエチルケトンに溶解した 9 部の 1, 4 - ジアミノブタンを徐々に滴下し、滴下終了後同温度で 1 時間反応させた。更に 50 部のメチルエチルケトンに溶解した 14 部の - アミノプロピルトリメトキシシランを徐々に滴下し、30 で 1 時間反応させ、イソシアネート基が消失していることを確認した後、固形分 20 % に調整して本発明のアルミナ分散親水性ポリウレタン - ポリウレア樹脂組成物の溶液を得た。

この溶液は 32 dPa · s (25) の粘度を有していた。ポリウレタン - ポリウレア樹脂の重量平均分子量は 57,000 であり、アルミナの含有量は 31.2 %、該樹脂中の第 3 級アミノ基の含有量は 0.60 eq / g、加水分解性シリル基の含有量は 0.30 eq / g、親水性セグメントの含有量は 45.4 % であった。

10

【0068】

参考例 6

(アルミナ分散分子鎖末端型加水分解性シリル基 - 第 3 級アミノ基含有親水性ポリウレア樹脂組成物の製造例)

19 部の水添 MDI、ポリエチレンオキサイドジアミン (ジェファーミン ED; 分子量 2,000) 5 部、参考例 3 のポリアミン (C) 145 部、メチルイミノビスプロピルアミン 2 部を 200 部のジメチルホルムアミド中で、30、4 時間反応させてイソシアネート末端ポリウレア樹脂を得た。次に内温を 20 にして、50 部のメチルエチルケトンに溶解した 1 部の 1, 4 - ジアミノブタンを徐々に滴下し、滴下終了後、同温度で 1 時間反応させた。更に 50 部のメチルエチルケトンに溶解した 3 部の - アミノプロピルトリメトキシシランを徐々に滴下し、30 で 1 時間反応させ、イソシアネート基が消失していることを確認した後、固形分 20 % に調整して本発明のアルミナ分散親水性ポリウレア樹脂組成物の溶液を得た。

20

この溶液は 17 dPa · s (25) の粘度を有していた。ポリウレア樹脂の重量平均分子量は 38,000 であり、アルミナの含有量は 75 %、該樹脂中の第 3 級アミノ基の含有量は 0.47 eq / g、加水分解性シリル基の含有量は 0.20 eq / g、親水性セグメントの含有量は 43.8 % であった。

30

【0069】

参考例 7

N - メチルジエタノールアミン及びイソシアネート基を有するシランカップリング剤を使用せず、又、参考例 1 のポリオール (A) のアルミナを除いたポリオールを使用する他は参考例 4 と同じ材料と処方によりポリウレタン樹脂の溶液を得た。

この溶液は固形分 20 % で、47 dPa · s (25) の粘度を有し、ポリウレタン樹脂の重量平均分子量は 86,000 であった。

【0070】

参考例 8

N, N - ジメチル - N, N - ジヒドロキシエチル - 1, 3 - ジアミノプロパン、イソシアネート末端シランカップリング剤及び - アミノプロピルトリメトキシシランを使用せず、又、参考例 2 のポリオール (B) のアルミナを除いたポリオールを使用する他は参考例 5 と同じ材料と処方によりポリウレタン - ポリウレア樹脂の溶液を得た。

40

この溶液は固形分 20 % で、55 dPa · s (25) の粘度を有し、ポリウレタン - ポリウレア樹脂の重量平均分子量は 91,000 であった。

【0071】

参考例 9

メチルイミノビスプロピルアミン及び - アミノプロピルトリメトキシシランを使用せず、又、参考例 3 のポリアミン (C) のアルミナを除いたポリアミンを使用する他は参考例 6 と同じ材料と処方によりポリウレア樹脂の溶液を得た。

50

表 1 インクジェット用受像層の評価結果

	ブロッキング性	透明性	発色鮮明性	インキ乾燥性 (秒)	耐水性
実施例 1	○	○	○	21	○
実施例 2	○	○	○	19	○
実施例 3	○	○	○	13	○
比較例 1	×	○	○	65	△
比較例 2	×	○	○	68	△
比較例 3	△	○	○	66	△
比較例 4	○	×	△	16	△
比較例 5	○	×	△	15	△
比較例 6	○	×	×	12	△
比較例 7	○	○	○	45	×

10

20

【 0 0 8 0 】

【 発明の効果 】

以上の本発明によれば、インクの吸収・乾燥性、発色性に優れ、安定した高品位の印字画像を形成し、印字画像に優れた耐水性、耐湿性を付与し、更にそれ自体及び印字画像の透明性に優れ、耐ブロッキング性、搬送性に優れたインク受容層を有するインクジェット用記録シートが提供される。

30