

(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2008-12774

(P2008-12774A)

(43) 公開日 平成20年1月24日(2008.1.24)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 4 1 M 5/00 (2006.01)</b>	B 4 1 M 5/00 B	2 C 0 5 6
<b>B 4 1 M 5/50 (2006.01)</b>	B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y	2 H 1 8 6
<b>B 4 1 M 5/52 (2006.01)</b>		
<b>B 4 1 J 2/01 (2006.01)</b>		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2006-186034 (P2006-186034)	(71) 出願人	000005980
(22) 出願日	平成18年7月5日(2006.7.5)		三菱製紙株式会社
			東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
		(72) 発明者	鈴木 嘉代
			東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内
		F ターム(参考)	2C056 EA13 FC06
			2H186 BA13 BA34X BB02Y BB14X BB14Y
			BB15Y BB19X BB28Y BB32Y BB34X
			BB36Y BB48Z BB52X BB52Y BC02X
			BC02Y BC06Z BC17Z BC26X BC27X
			BC27Y BC34X BC34Y BC36Z BC40Z
			BC52X BC52Y BC54X BC54Y BC77X
			BC78X BC78Y BC79X BC79Y BC81X
			BC81Y BC82X BC82Y CA04 CA05
			CA07 CA11 CA13 DA13 DA19

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録材料

## (57) 【要約】

【課題】本発明は、インクジェット用記録材料に関し、詳しくは染料・顔料インクの両方で印字濃度が高く、耐傷性に優れ、マット調で深みのある落ち着いた画像が得られるインクジェット記録材料を提供することである。

【解決手段】支持体上に少なくとも2層のインク受容層を有し、支持体から最も離れた位置に設けられる最上層のインク受容層(A)が、平均二次粒子径が500nm以下の無機微粒子を主体に含有し、該最上層のインク受容層(A)と支持体との間に設けられるインク受容層(B)が、平均二次粒子径1.5~2.5μmの湿式法シリカを主体に含有し、かつ該最上層(A)の乾燥塗布量が0.2~1.5g/m<sup>2</sup>であることを特徴とするインクジェット記録材料。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

支持体上に少なくとも 2 層のインク受容層を有し、支持体から最も離れた位置に設けられる最上層のインク受容層 (A) が、平均二次粒子径が 500 nm 以下の無機微粒子を主体に含有し、該最上層のインク受容層 (A) と支持体との間に設けられるインク受容層 (B) が、平均二次粒子径 1.5 ~ 2.5  $\mu\text{m}$  の湿式法シリカを主体に含有し、かつ該最上層のインク受容層 (A) の乾燥塗布量が、0.2 ~ 1.5  $\text{g}/\text{m}^2$  であることを特徴とするインクジェット記録材料。

## 【請求項 2】

前記インク受容層 (A) が主体に含有する平均二次粒子径が 500 nm 以下の無機微粒子が気相法シリカ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。 10

## 【請求項 3】

前記インク受容層 (B) が、一級アミノ基を分子内に 2 個以上有する化合物、及びケト基を有する樹脂バインダーを含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のインクジェット記録材料。

## 【請求項 4】

前記湿式法シリカが、ゲル法シリカであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のインクジェット記録材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

20

## 【0001】

本発明は、インクジェット記録材料に関し、詳しくは染料・顔料インクの両方で印字濃度が高く、耐傷性に優れ、マット調で深みのある落ち着いた画像が得られるインクジェット記録材料に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

インクジェット記録方式に使用される記録材料として、紙やプラスチック樹脂フィルム等の支持体上にインク受容層を設けてなる記録材料が知られている。インク受容層は、2 つのタイプに大別される。1 つのタイプは、水溶性ポリマーを主成分とするインク受容層であり、もう一つのタイプは無機顔料と樹脂バインダーを主成分とする多孔質のインク受容層である。 30

## 【0003】

前者のタイプのインク受容層は、水溶性ポリマーが膨潤することによってインクを吸収する。後者のタイプのインク受容層は、無機顔料によって形成された空隙にインクを吸収する。このようなインク吸収のメカニズムの違いから前者のタイプは膨潤タイプ (あるいはポリマータイプ)、後者のタイプは空隙タイプと呼ばれている。

## 【0004】

近年、インクジェット記録方式により銀塩写真に匹敵する画質の写真画像が印刷可能となり、フォトライクな光沢や質感を有するインクジェット記録材料が求められている。このような用途に、前者のポリマータイプのインク受容層は、連続的に均一な被膜となるので光沢に優れるが、インク吸収性 (インク吸収速度; 印字後の乾燥速度) が劣り、一方、後者の空隙タイプは、インク吸収性に優れ印字濃度が高く、好ましいものである。後者の空隙タイプとしては、粒子径 500 nm 以下まで粉碎・分散した気相法シリカや湿式法シリカ等の無機微粒子をインク受容層の顔料成分として用いることが提案されている。例えば、特公平 3 - 56552 号、特開平 10 - 119423 号、特開 2000 - 211235 号、特開 2000 - 309157 号公報に気相法シリカの使用例が、特開平 9 - 286165 号、特開平 10 - 181190 号公報に粉碎沈降法シリカの使用例が、特開 2001 - 277712 号公報に粉碎ゲル法シリカの使用例が開示されている。 40

## 【0005】

インクジェット方式で印字するインクの種類については、従来主として染料系インクを 50

使用することが多かった。染料インク中の染料分子はほぼ分子状態でインク吸収層中に定着されるが、分子状態で存在することに起因して酸素の影響を受け易く、一般的に光退色が酸素の寄与で著しく加速されることから耐光性が十分でないという問題がある。従って上記空隙タイプの記録材料に印字すると、塗層中の微細な空隙中に染料インクが浸透、吸収され、インク中の水を含んだ溶剤成分が揮発すると染料は空隙中に残存することとなるため、耐光性の問題はより顕著に現れる。

#### 【0006】

上記耐光性の観点から、色剤として堅牢性の高い顔料インクを使用することが知られている。しかしながら、顔料インクは、色剤が単分子で存在している水溶性染料インクと比較すると画像保存性は優れているものの十分な印字像度が得られにくい傾向にあり、またインク粒子がインク受容層に入り込まずに表面で被膜を形成するために、印字された画像の耐傷性に問題があり解決が望まれていた。この問題を改善した無機微粒子を用いた顔料インク用インクジェット記録材料も提案されている。例えば特開2002-274021号公報(特許文献1)、特開2005-103827号公報(特許文献2)等には顔料インクの発色性に優れたインクジェット記録材料が、また特開2001-96907号公報、特開2003-251915号公報等には、耐傷性に優れたインクジェット記録材料が記載されている。

10

#### 【0007】

しかしながら従来から知られている上記インクジェット記録材料は、顔料インクを用いて印字した際には、一定の効果が認められるものの、染料・顔料インク両用のインクジェット記録材料としては十分満足できるものではなかった。染料インクを用いても顔料インクを用いても良好な記録媒体については、いくつか報告されている。例えば、特開平10-119417号公報(特許文献3)では、無機質フィラーを主成分とするインク受容層の上層に水溶性樹脂を主成分とする最表層を設ける方法が開示されている。特開2000-094831号公報(特許文献4)ではペーライト構造を有するアルミナ水和物を用いたインク受容層上に、シリカとバインダーを含む多孔質層を設ける方法が開示されている。特開2003-276316号公報(特許文献5)では、4~18 $\mu\text{m}$ の平均粒子径を有する合成非晶質シリカを用いたインク受容層上に、コロイダルシリカとバインダーを有する光沢発現層を設ける方法が開示されている。更には特開2006-001028号公報(特許文献6)では、最外表面塗工層は平均二次粒子径が500nm以下の湿式法シリカを主成分として含有し、かつ最外表面塗工層と隣接する内側塗工層が平均二次粒子径700nm以下の気相法シリカを含有するインク受容層を設ける方法が開示されている。

20

30

#### 【0008】

一方、上述のようにインクジェット記録方式により銀塩写真に匹敵する画質の写真画像が印刷可能となったことから、フォトライクな光沢や質感を有するインクジェット記録材料が求められるようになってきた。一般的には高い光沢性を有する記録材料が望まれるが、ユーザーの趣向等によりマット調で深みのある落ち着いた画像が得られる記録材料が要望されている。このような記録材料を得るには、光沢を抑え、且つ印字濃度が高くなければならない。

#### 【0009】

染料・顔料インク両用であってマット調で深みのある落ち着いた画像が得られる記録材料としては、特開2005-053136号公報(特許文献7)では、1~10 $\mu\text{m}$ の平均粒径を有する無機顔料を含有するインク受容層とその上層にアルミナもしくはアルミナ水和物を含有するインク受容層を設ける方法が開示されている。更に特開2005-280150号公報(特許文献8)では、最表層がカチオン性水溶性物質、バインダー、及び顔料を含有するインクジェット記録材料であって、該顔料がコロイド粒子5~55質量%と多孔性非晶質シリカ45~95質量%を含有する最表層を設ける方法が開示されている。しかしながら上記記録材料に染料インクを用いて印字した時、その吸収性は満足できても、発色性は十分に満足できるものではなかった。

40

#### 【0010】

50

一方、所望の特性を得るために、特性の異なるインク受容層を支持体上に複数層塗布する技術が知られている。例えばインク吸収性およびインクの滲みの少ない記録材料として特開昭58-110287号公報(特許文献9)に記載されるような、最上層とインク受容層全体の空孔分布曲線に特定のピークを有する記録材料が知られている。また特開2002-248849号公報(特許文献10)には、優れた光沢、膜強度、耐水性、耐オゾン性、耐光性を得ることを目的に、湿式法シリカを含有するインク受容層上に気相法シリカを含有する表層を設けたインクジェット記録材料が記載される。特開平10-315610号公報(特許文献11)には優れた光沢性、印字濃度、インク吸収性を得ることを目的に、また特開2003-72224号公報(特許文献12)には、優れた高光沢性を有し、印字濃度、インク吸収性、未印字部と印字部の透明性、光沢性、耐湿性等を得ることを目的に、上層のインク受容層が含有する無機微粒子の平均粒子径が、下層のインク受容層が含有する無機微粒子の平均粒子径より小さいことを特徴とするインクジェット記録シートが記載される。更には特開2004-237704号公報(特許文献13)には、平均凝集粒子径が $1.0 \sim 2.8 \mu\text{m}$ である湿式法シリカを粉碎分散したシリカ微粒子とバインダーを、最上層と最上層以外のインク受容層に用いるインクジェット記録シートが記載される。また特開2001-277712号公報(特許文献14)には、印字濃度、耐水性、表面平滑性、光沢性に優れた記録材料として、シリカ、アルミナ等の $1 \mu\text{m}$ 以下の平均粒子径を有する顔料微粒子を単層あるいは積層構造の1層中に含ませることが記載されている。しかしながらこれらの多くは表面光沢が高いため、染料・顔料インクの両方で使用でき且つ、マット調で深みのある落ち着いた画像が得られるインクジェット記録材料としては満足できるものではなかった。

10

20

30

40

50

【特許文献1】特開2002-274021号公報

【特許文献2】特開2005-103827号公報

【特許文献3】特開平10-119417号公報

【特許文献4】特開2000-094831号公報

【特許文献5】特開2003-276316号公報

【特許文献6】特開2006-001028号公報

【特許文献7】特開2005-053136号公報

【特許文献8】特開2005-280150号公報

【特許文献9】特開昭58-110287号公報

【特許文献10】特開2002-248849号公報

【特許文献11】特開平10-315610号公報

【特許文献12】特開2003-72224号公報

【特許文献13】特開2004-237704号公報

【特許文献14】特開2001-277712号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は染料・顔料インクの両方で、印字濃度が高く発色性に優れ、かつ耐傷性が良好であるマット調でかつ深みのある落ち着いた画像のインクジェット記録材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の上記目的は、以下のインクジェット記録材料によって達成された。

(1) 支持体上に少なくとも2層のインク受容層を有し、支持体から最も離れた位置に設けられる最上層のインク受容層(A)が、平均二次粒子径が $500 \text{ nm}$ 以下の無機微粒子を主体に含有し、該最上層のインク受容層(A)と支持体との間に設けられるインク受容層(B)が、平均二次粒子径 $1.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の湿式法シリカを主体に含有し、かつ該最上層のインク受容層(A)の乾燥塗布量が、 $0.2 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ であることを特徴とするインクジェット記録材料。

(2) 前記インク受容層(A)が主体に含有する平均二次粒子径が500nm以下の無機微粒子が気相法シリカであることを特徴とする上記(1)記載のインクジェット記録材料。

(3) 前記インク受容層(B)が、一級アミノ基を分子内に2個以上有する化合物、及びケト基を有する樹脂バインダーを含有することを特徴とする上記(1)または(2)に記載のインクジェット記録材料。

(4) 前記湿式法シリカが、ゲル法シリカであることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれかに記載のインクジェット記録材料。

#### 【発明の効果】

##### 【0013】

本発明のインクジェット記録材料によれば、染料・顔料インクの両方で印字濃度が高く、耐傷性に優れ、マット調でかつ深みのある落ち着いた画像が得られる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0014】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いられる支持体としては上質紙、アート紙、コート紙、キャスト塗被紙等の吸水性支持体、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートのようなポリエステル樹脂、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、ニトロセルロース、セルロースアセテートのようなセルロースエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリイミド樹脂、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、セロハン、セルロイド等のプラスチック樹脂フィルム、ポリオレフィン樹脂被覆紙等のインク吸収性のない、あるいはインク吸収性の低い支持体である所謂、非吸水性支持体等が用いられる。中でも好ましくは非吸水性支持体を用いられ、さらに非吸水性支持体の中でも特に原紙の少なくとも一方の面をポリオレフィン樹脂で被覆したポリオレフィン樹脂被覆紙が好ましく用いられる。原紙を構成するパルプとしては天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を1種もしくは2種以上混合して用いられる。この原紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤を配合してもよい。もしくは、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面塗布されていてもよい。

##### 【0015】

また、原紙の厚みに関しては特に制限はないが、紙を抄造中または抄造後カレンダー等にて圧力を印加して圧縮するなどした表面平滑性の良いものが好ましく、その坪量は30~250g/m<sup>2</sup>が好ましい。ただし、原紙の密度は剛直性のためには1.10g/cm<sup>3</sup>以下、好ましくは0.6~1.05g/cm<sup>3</sup>である。密度が小さすぎると樹脂被覆を行っても均一な表面平滑性が得られにくい。

##### 【0016】

ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレン-プロピレン共重合体などのオレフィンの2つ以上からなる共重合体及びこれらの混合物であり、各種の密度、溶融粘度指数(メルトインデックス)のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。

##### 【0017】

また、ポリオレフィン樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、イルガノックス1010、イルガノックス1076などの酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせるの好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0018】

本発明において用いられるポリオレフィン樹脂被覆紙は、走行する原紙上に加熱溶解した樹脂を流延する、いわゆる押出コーティング法により製造され、その表面または両面が樹脂により被覆される。また、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことが好ましい。ポリオレフィン樹脂被覆紙のインク受容層が塗布される面（おもて面）は、その用途に応じて光沢面、マット面などに加工される。裏面に樹脂を被覆する必要はないが、カール防止の点から樹脂被覆した方が好ましい。裏面は通常無光沢面であり、表面あるいは必要に応じて表裏両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことができる。また、ポリオレフィン樹脂被覆紙の厚みとしては特に制限はないが、一般に片面5～50μmの厚みに表面または表裏両面にコーティングされる。

10

## 【0019】

次に本発明の最上層のインク受容層（A）と支持体との間に設けられるインク受容層（B）について説明する。

本発明のインク受容層（B）には平均二次粒子径1.5～2.5μmの湿式法シリカを含有する。平均二次粒子径が1.5μm未満または2.5μmを越えると印字濃度が低下する。本発明における湿式法シリカの吸油量は200～350ml/100gの範囲が好ましい。吸油量は、JIS K-5101の記載に基づき測定される。吸油量が200ml/100g未満または350ml/100gを越えると耐傷性が悪化するため好ましくない。

20

## 【0020】

湿式法シリカは、さらに製造方法によって沈降法シリカ、ゲル法シリカに分類される。沈降法シリカは珪酸ソーダと硫酸をアルカリ条件で反応させて製造され、粒子成長したシリカ粒子が凝集・沈降し、その後濾過、水洗、乾燥、粉碎・分級の工程を経て製品化される。この方法で製造されたシリカ二次粒子は穏やかな凝集粒子となり、比較的粉碎しやすい粒子が得られる。沈降法シリカとしては、例えば東ソー・シリカ（株）からニップシールとして、（株）トクヤマからトクシール、ファインシールとして市販されている。ゲル法シリカは珪酸ソーダと硫酸を酸性条件下で反応させてケイ酸ゾルを生成する。ケイ酸ゾルは次第に重合し、一次粒子を形成し、更に三次元的に凝集体を形成し、ゲル化する。このシリカを気流粉碎等の一般的な方法で粉碎して微粉化する。すなわちゲル法では、酸性

30

## 【0021】

また、上記湿式法シリカをさらに微粉碎して使用することもできる。粉碎方法としては、水性媒体中に分散したシリカを機械的に粉碎する湿式分散法が好ましく使用できる。湿式分散機としては、ボールミル、ビーズミル、サンドグラインダー等のメディアミル、高圧ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザー等の圧力式分散機、超音波分散機、及び薄膜旋回型分散機等を使用することもできる。

40

## 【0022】

本発明において特にゲル法シリカが吸収性が高く、発色性が良化するため好ましい。本発明に用いる湿式法シリカの平均二次粒子径は、シリカの希釈分散液をレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置で測定して得ることができ、例えば、堀場製作所社製のLA 920、ベックマン・コールター社製のLS 230等の市販の粒度分布測定装置により測定可能である。

## 【0023】

本発明において、インク受容層（B）が、平均二次粒子径が1.5μm～2.5μmの

50

湿式法シリカを主体に含有するとは、インク受容層（B）における全固形分に対して該湿式法シリカを50質量%以上含有することを意味する。より好ましくは60質量%以上であり、特に好ましくは65質量%以上であり、上限は95質量%程度である。本発明において平均二次粒子径が1.5～2.5 μmの湿式法シリカの使用量としては、8 g/m<sup>2</sup>以上含有することが好ましく、更に10～40 g/m<sup>2</sup>の範囲で用いることがより好ましい。

#### 【0024】

本発明においてインク受容層（B）に使用される湿式法シリカは、通常水性媒体中で分散されるが、必要に応じて分散剤を添加することもできる。分散剤は単独で使用しても良く、2種類以上を併用しても良い。使用可能な分散剤はシリカ粒子表面に吸着して分散液を安定させる働きをするものが好ましく、例えばカチオン性化合物を挙げることができる。

10

#### 【0025】

上記湿式法シリカの分散に使用するカチオン性化合物としては、カチオン性ポリマーまたは水溶性金属化合物を使用できる。カチオン性ポリマーとしては、ポリエチレンイミン、ポリジアリルアミン、ポリアリルアミン、アルキルアミン重合体、特開昭59-20696号、特開昭59-33176号、特開昭59-33177号、特開昭59-155088号、特開昭60-11389号、特開昭60-49990号、特開昭60-83882号、特開昭60-109894号、特開昭62-198493号、特開昭63-49478号、特開昭63-115780号、特開昭63-280681号、特開平1-40371号、特開平6-234268号、特開平7-125411号、特開平10-193776号公報等に記載された1～3級アミノ基、4級アンモニウム塩基を有するポリマーが好ましく用いられる。特に、カチオン性ポリマーとしてジアリルアミン誘導体が好ましく用いられる。分散性および分散液粘度の面で、これらのカチオンポリマーの分子量は、2,000～10万程度が好ましく、特に2,000～3万程度が好ましい。

20

#### 【0026】

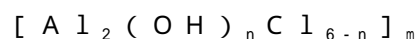
水溶性金属化合物としては、例えば水溶性の多価金属塩が挙げられ、中でもアルミニウムもしくは周期律表4A族金属（例えばジルコニウム、チタン）からなる化合物が好ましい。特に好ましくは水溶性アルミニウム化合物である。水溶性アルミニウム化合物としては、例えば無機塩としては塩化アルミニウムまたはその水和物、硫酸アルミニウムまたはその水和物、アンモニウムミョウバン等が知られている。さらに、無機系の含アルミニウムカチオンポリマーである塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物が知られており、好ましく用いられる。

30

#### 【0027】

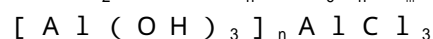
前記塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物とは、主成分が下記の一般式1、2、または3で示され、例えば[Al<sub>6</sub>(OH)<sub>15</sub>]<sup>3+</sup>、[Al<sub>8</sub>(OH)<sub>20</sub>]<sup>4+</sup>、[Al<sub>13</sub>(OH)<sub>34</sub>]<sup>5+</sup>、[Al<sub>21</sub>(OH)<sub>60</sub>]<sup>3+</sup>、等のような塩基性で高分子の多核縮合イオンを安定に含んでいる水溶性のポリ水酸化アルミニウムである。

#### 【0028】

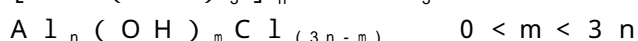


一般式1

40



一般式2



一般式3

#### 【0029】

これらのものは多木化学（株）よりポリ塩化アルミニウム（PAC）の名で水処理剤として、浅田化学（株）よりポリ水酸化アルミニウム（PahO）の名で、また、（株）理研グリーンよりピュラケムWTの名で、また他のメーカーからも同様の目的を持って上市されており、各種グレードの物が容易に入手できる。

#### 【0030】

本発明に用いられる周期表4A族元素を含む水溶性化合物としては、チタンまたはジルコニウムを含む水溶性化合物がより好ましい。チタンを含む水溶性化合物としては、塩化

50

チタン、硫酸チタンが挙げられる。ジルコニウムを含む水溶性化合物としては、酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、塩基性炭酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、乳酸ジルコニウム、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、硫酸ジルコニウム、フッ化ジルコニウム化合物等が挙げられる。本発明に於いて、水溶性とは常温常圧下で水に1質量%以上溶解することを目安とする。

#### 【0031】

上記インク受容層(B)に用いられる樹脂バインダーとしては、公知の各種バインダーを用いることができるが、親水性バインダーが好ましく用いられる。親水性バインダーの使用にあたっては、親水性バインダーがインクの初期の浸透時に膨潤して空隙を防いでしまわないことが重要であり、この観点から比較的室温付近で膨潤性の低い親水性バインダーが好ましく用いられる。バインダーとしてはカゼイン、デンプン、メチルセルロース、ポリビニルアルコール、シリル性ポリビニルアルコール等が知られている。本発明において特に好ましい親水性バインダーは完全または部分醗化のポリビニルアルコールまたはカチオン変性ポリビニルアルコールである。ポリビニルアルコールの中でも好ましいのは、醗化度が80%以上の部分又は完全醗化したものである。平均重合度200~5000のものが好ましい。その使用量は平均二次粒子径1.5~2.5 $\mu$ mの湿式法シリカに対して10~30質量%である。また本発明におけるインク受容層(B)は、各種架橋剤(硬膜剤)を用いることが好ましい。架橋剤の具体的な例は後述のインク受容層(A)に利用する架橋剤と同義である。更に染料インクでの発色性という観点からインク受容層(B)に用いられる樹脂バインダーとしてはケト基を有する樹脂バインダーが特に好ましい。

10

20

#### 【0032】

また本発明においては、インク受容層(B)に、前記のケト基を有する樹脂バインダーと共に一級アミノ基を分子内に2個以上有する化合物を含有させることが好ましい。

#### 【0033】

以下に該一級アミノ基を分子内に2個以上有する化合物、及びケト基を有する樹脂バインダーを含有する実施形態について説明する。インク受容層(B)の塗布液にケト基を有するバインダーとともに一級アミノ基を分子内に2個以上有する化合物を予め含有させることは、塗布液の粘度が不安定になることがある為、好ましくない場合がある。そのため、好ましい実施形態としては以下の方法を挙げることができるが、本発明はこれらに限定

30

#### 【0034】

(1)インク受容層(B)の塗布液にケト基を有する樹脂バインダーを含有させ、インク受容層(B)に隣接する少なくとも1層(例えば2層構成の場合は、最上層のインク受容層(A))の塗布液に、一級アミノ基を分子内に2個以上有する化合物を含有させ、後述するスライドビード方式等を用いた同時重層塗布する方法。

(2)インク受容層(B)の支持体に近い側に隣接する層(例えば中間層、支持体表面の下引き層等)として、一級アミノ基を分子内に2個以上有する化合物を含有させた層を予め塗布・乾燥した後に、ケト基を有する樹脂バインダーを含有するインク受容層(B)と最上層のインク受容層(A)を塗布する方法。

40

#### 【0035】

上記方法を用いることで、インク受容層(B)に隣接する層の塗布液に添加した一級アミノ基を分子内に2個以上有する化合物が、インク受容層(B)中に拡散することにより、インク受容層(B)に一級アミノ基を分子内に2個以上有する化合物とケト基を有する樹脂バインダーを含有させ、かつ安定に製造することが可能となる。

#### 【0036】

本発明におけるケト基を有する樹脂バインダーは、ケト基を有するモノマーと他のモノマーを共重合する方法等によって合成することができる。ケト基を有するモノマーの具体例としては、アクロレイン、ジアセトンアクリルアミド、ジアセトンメタクリレート、アセトアセトキシエチルメタクリレート、4-ビニルアセトアセトアニリド、アセトアセチル

50



アリルアミド等が挙げられる。また、ポリマー反応でケト基を導入しても良く、例えばヒドロキシ基とジケテンとの反応等によってアセトアセチル基を導入することができる。ケト基を有する樹脂バインダーの具体例としては、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル変性セルロース誘導体、アセトアセチル変性澱粉、ジアセトンアクリルアミド変性ポリビニルアルコール、特開平10-157283号公報に記載の樹脂バインダー等が挙げられる。本発明では、特にケト基を有する変性ポリビニルアルコールが好ましい。ケト基を有する変性ポリビニルアルコールとしては、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、ジアセトンアクリルアミド変性ポリビニルアルコール等が挙げられる。

**【0037】**

アセトアセチル変性ポリビニルアルコールは、ポリビニルアルコールとジケテンの反応等の公知の方法によって製造することができる。アセトアセチル化度は0.1~20モル%が好ましく、更に1~15モル%が好ましい。鹸化度は80モル%以上が好ましく、更に85モル%以上が好ましい。重合度としては、500~5000のものが好ましく、特に1000~4500のものが好ましい。

10

**【0038】**

ジアセトンアクリルアミド変性ポリビニルアルコールは、ジアセトンアクリルアミド-酢酸ビニル共重合体を鹸化する等公知の方法によって製造することができる。ジアセトンアクリルアミド単位の含有量としては、0.1~15モル%の範囲が好ましく、更に0.5~10モル%の範囲が好ましい。鹸化度としては85モル%以上、重合度としては500~5000のものが好ましい。

20

**【0039】**

本発明ではケト基を有する樹脂バインダーに加えて、ケト基を有する樹脂バインダーの効果を妨げない範囲内で、更に他の公知の樹脂バインダーを併用してもよい。例えば、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース誘導体、澱粉や各種変性澱粉、ゼラチンや各種変性ゼラチン、キトサン、カラギーナン、カゼイン、大豆蛋白、ポリビニルアルコールや例えばカチオン変性ポリビニルアルコールのような各種変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド等を必要に応じて併用することができる。更に、バインダー樹脂として各種ラテックスを併用しても良い。

**【0040】**

これら樹脂バインダーの総含有量は、少ないほどインク受容層中の空隙容積が大きくなりインク吸収性が高くなる面で好ましいが、少なすぎるとインク受容層が脆弱となりひび割れ等の表面欠陥が多くなったりするため、無機微粒子に対して10~40質量%の範囲が好ましく、特に10~30質量%が好ましい。

30

**【0041】**

次に本発明の一級アミノ基を分子内に2個以上含有する化合物について説明する。本発明の一級アミノ基とは、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基の炭素原子に結合した一級アミノ基、及び窒素原子に結合した一級アミノ基(すなわちヒドラジンの末端アミノ基)である。混合後の増粘効果の点で、ヒドラジン型のアミノ基が好ましく、特にヒドラジド、セミカルバジド、又はカルボヒドラジド構造であるものが好ましい。炭素原子に結合した一級アミノ基を2個以上有する化合物の具体例としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、メタキシレンジアミン、ノルボルナンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等が挙げられ、ヒドラジン型のアミノ基を2個以上有する化合物の具体例としては、ヒドラジン及びその塩、カルボヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、クエン酸トリヒドラジド、セバチン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド等のポリカルボン酸ヒドラジド類、1,2-ジ-4-セミカルバジドエタン、1,6-ジ-4-セミカルバジドヘキサン等のポリイソシアネートとヒドラジンの反応物、ポリアクリル酸ヒドラジド等のポリマー型ヒドラジド等が挙げられる。特に、水溶性及び反応性の点で、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジドが好ましい。

40

50

## 【0042】

本発明の一級アミノ基を分子内に2個以上含有する化合物の含有量は、生産性及び得られるインク受容層の特性の面で、ケト基を有する樹脂バインダーに対して、0.1~50質量%、更に1~20質量%の範囲が好ましい。

## 【0043】

本発明におけるインク受容層(B)には、上記ケト基を有する樹脂バインダーと共に公知のカチオン性ポリマー、防腐剤、界面活性剤、着色染料、着色顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤などを添加することもできる。

## 【0044】

次に最上層のインク受容層(A)について説明する。

本発明の最上層のインク受容層(A)に主体に含有する無機微粒子としては、平均二次粒子径が500nm以下の無機微粒子である。ここで無機微粒子を主体に含有するとは、インク受容層(A)における全固形分に対して前記無機微粒子を50質量%以上含有することであり、より好ましくは60質量%以上であり、上限は95質量%程度である。また平均二次粒子径は前述のインク受容層(B)に用いる湿式法シリカの平均二次粒子径と同様の方法により測定可能である。本発明の最上層のインク受容層(A)に主体に用いられる無機微粒子は、合成非晶質シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等公知の各種微粒子が挙げられるが、合成非晶質シリカ、アルミナ水和物が好ましく用いられる。合成非晶質シリカには、気相法によるものと湿式法及びその他によるものがあるが、本発明においては特に気相法シリカが好ましい。気相法シリカは乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シリカは日本アエロジル(株)からアエロジル、(株)トクヤマからQSタイプとして市販されており入手することができる。

10

20

## 【0045】

本発明に使用するアルミナとしては、酸化アルミニウムの型結晶である $\alpha$ -アルミナが好ましく、中でも $\gamma$ -グループ結晶が好ましい。 $\alpha$ -アルミナは一次粒子を10nm程度まで小さくすることが可能であるが、通常は数千から数万nmの二次粒子結晶を超音波や

30

## 【0046】

本発明のアルミナ水和物は $Al_2O_3 \cdot nH_2O$  ( $n=1\sim3$ )の構成式で表される。 $n$ が1の場合がベーマイト構造のアルミナ水和物を表し、 $n$ が1より大きく3未満の場合が擬ベーマイト構造のアルミナ水和物を表す。アルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミニウム塩のアルカリによる中和、アルミン酸塩の加水分解等の公知の製造方法により得られる。本発明に使用されるアルミナ水和物の平均二次粒子径は500nm以下、好ましくは20~300nmである。尚、アルミナ及びアルミナ水和物における平均二次粒子径の求め方は前述の平均二次粒子径の求め方と同義である。

40

## 【0047】

本発明に用いられる上記のアルミナ、及びアルミナ水和物は、酢酸、乳酸、ぎ酸、硝酸等の公知の分散剤によって分散された分散液の形態から使用される。

## 【0048】

本発明のインク受容層(A)に特に好ましく用いられる気相法シリカの一次粒子の平均粒径は、5~30nmが好ましく、さらに15nm以下が好ましい。また、より好ましくは一次粒子の平均粒径が5~15nmでかつBET法による比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものを用いることである。本発明で云うBET法とは、気相吸着法による粉体の表面積測定法の一つであり、吸着等温線から1gの試料の持つ総表面積、即ち比表面積を求め

50

る方法である。通常吸着気体としては、窒素ガスが多く用いられ、吸着量を被吸着気体の圧、または容積の変化から測定する方法が最も多く用いられている。多分子吸着の等温線を表すのに最も著名なものは、Brunauer、Emmett、Tellerの式であってBET式と呼ばれ表面積決定に広く用いられている。BET式に基づいて吸着量を求め、吸着分子1個が表面で占める面積を掛けて、表面積が得られる。ここで記載する平均一次粒子径とは、分散された粒子の電子顕微鏡観察により一定面積内に存在する100個の粒子各々の投影面積に等しい円の直径を粒子の粒径として求められる。

#### 【0049】

インク受容層(A)には、気相法シリカ及び湿式法シリカをカチオン性化合物の存在下で、該シリカの平均二次粒子径が500nm以下、好ましくは10~300nm、更に好ましくは20~200nmに分散したものが使用できる。分散方法としては、通常のプロペラ攪拌、タービン型攪拌、ホモキサー型攪拌等で気相法シリカと分散媒を予備混合し、次にボールミル、ビーズミル、サンドグラインダー等のメディアミル、高圧ホモジナイザー、超高压ホモジナイザー等の圧力式分散機、超音波分散機、及び薄膜旋回型分散機等を使用して分散を行うことが好ましい。カチオン性化合物については前述のインク受容層(B)の湿式法シリカの分散に用いるカチオン性化合物と同様である。

10

#### 【0050】

上記した無機微粒子の中から2種以上の無機微粒子を併用することもできる。例えば、微粉碎した湿式法シリカと気相法シリカとの併用、微粉碎した湿式法シリカとアルミナあるいはアルミナ水和物との併用、気相法シリカとアルミナあるいはアルミナ水和物との併用が挙げられる。

20

#### 【0051】

本発明における、最上層のインク受容層(A)に用いる平均二次粒子径が500nm以下の無機微粒子の量は、0.18~1.05g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.18~0.7g/m<sup>2</sup>の範囲がより好ましく、0.18~0.35g/m<sup>2</sup>の範囲が特に好ましい。上記範囲は、染料インクでの発色性及び光沢の面で好ましい。

#### 【0052】

本発明のインク受容層(A)は、上記平均二次粒子径が500nm以下の無機微粒子と共に樹脂バインダーを有する。好ましい樹脂バインダーはポリビニルアルコールまたはカチオン変性ポリビニルアルコールであり、その中でも平均重合度が200~5000であり且つ鹸化度が80%以上の部分又は完全鹸化したポリビニルアルコールが好ましい。樹脂バインダーの好ましい使用量は、平均二次粒子径が500nm以下の無機微粒子に対して5~30質量%である。

30

#### 【0053】

本発明におけるインク受容層(A)は、各種架橋剤(硬膜剤)を用いることができる。架橋剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス(2-クロロエチル尿素)、2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、米国特許第3,635,718号記載の如き反応性のオレフィンを持つ化合物、米国特許第3,103,437号記載の如きイソシアナート類、米国特許第3,017,280号、同2,983,611号記載の如きハロゲンカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシオキサンの如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウムの如き無機架橋剤、ホウ酸、ホウ酸塩等があり、これらを1種または2種以上組み合わせ用いることができる。その使用量はポリビニルアルコールに対して0.02~50質量%であり、特に0.5~35質量%が好ましい。

40

#### 【0054】

また、インク受容層(A)はインク受容層(B)と同様に、カチオン性ポリマー、防腐剤、界面活性剤、着色染料、着色顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤などを添加することもできる。また一級アミノ基を分子内に2個以上含有する化合物を添加することもできる。

50

## 【0055】

本発明における、最上層のインク受容層(A)の乾燥塗布量の範囲は、 $0.2 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ であり、 $0.2 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ の範囲がより好ましく、 $0.2 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ の範囲が特に好ましい。 $0.2 \text{ g/m}^2$ 以下の場合、染料及び顔料インクでの発色が悪化し、また $1.5 \text{ g/m}^2$ 以上とした場合、光沢が高くなってしまう。

## 【0056】

本発明の記録材料の光沢度、すなわち最上層のインク受容層(A)面のJIS-P-8741で規定されている75度鏡面光沢度は20%以下であることが好ましい。通常、光沢度を低く抑えるには、例えば特開2001-096907号、同2005-053136号公報に記載されるようなインク受容層の表面を型付けにより75度鏡面光沢度を20%以下とすること、また特開2004-001449号公報に記載されるようなマット剤と平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 以上の顔料粒子を有する最表層をインク受容層の上層に設けることが知られている。しかし上記した従来の方法では、染料・顔料の何れのインクを用いた際にもマット調でかつ深みのある落ち着いた画像を得ることはできず、また顔料インクを用いた際の十分な印字濃度及び耐傷性を確保できなかった。これに対し本発明のインク受容層(B)と最上層であるインク受容層(A)の構成を採用することにより、染料・顔料インクの両方で、印字濃度が高く発色性に優れ、かつ耐傷性が良好であるマット調でかつ深みのある落ち着いた画像のインクジェット記録材料が得られる。

## 【0057】

本発明において、インク受容層を構成している各層の塗布方法は、公知の塗布方法を用いることができる。例えば、スライドビード方式、カーテン方式、エクストルージョン方式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ロッドバーコーティング方式等がある。

## 【0058】

支持体にインク受容層の塗布液を塗布する場合、塗布に先立って、好ましくはコロナ放電処理、火炎処理、紫外線照射処理、プラズマ処理等が行われる。

## 【0059】

本発明は、支持体のインク受容層を設ける面上に天然高分子化合物や合成樹脂を主体とする下引き層を設けるのが好ましい。

## 【0060】

支持体上に設けられる下引き層はゼラチン、カゼイン等の天然高分子化合物や合成樹脂を主体とする。係る合成樹脂としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニリデン、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリスチレン、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。また、前述の(2)の実施形態では、前記の一級アミノ基を分子内に2個以上含有する化合物を含有することもできるが、それ以外の実施形態においても各種架橋剤(硬膜剤)を用いることができる。

## 【0061】

上記下引き層は、支持体上に $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ の膜厚(乾燥膜厚)で設けられる。好ましくは $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲である。

## 【0062】

本発明において、前述のインク受容層(B)にケト基を有する樹脂バインダーと1級アミノ基を分子内に2個以上有する化合物を含有させる方法において、インク受容層(B)の支持体に近い側に隣接する層として、下引き層上に更に中間層を設ける場合、該中間層は、上述した下引き層と同様のバインダー、界面活性剤を利用することができる。また、厚みとしては下引き層上に $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ の膜厚(乾燥膜厚)で設けられ、好ましくは $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲である。

## 【0063】

本発明における支持体には帯電防止性、搬送性、カール防止性などのために、各種のバックコート層を塗設することができる。バックコート層には無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、樹脂バインダー、ラテックス、顔料、硬化剤、界面活性剤などを適宜組み合わせる含有せしめることができる。

10

20

30

40

50

## 【実施例 1】

## 【0064】

以下に、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。また、実施例、及び比較例において「部」及び「%」は、特に明示しない限り質量部及び質量%を示す。なお、配合において示す部数は実質成分の数量である。

## 【0065】

(支持体の作製)

広葉樹 クラフトパルプ(LBK P)と針葉樹 サルファイトパルプ(NBSP)の1 : 1混合物をカナディアン スタンダード フリーネスで300 mlになるまで叩解し、パルプスラリーを調整した。これにサイズ剤としてアルキルケテンダイマーを対パルプ0.5%、強度剤としてポリアクリルアミドを対パルプ1.0%、カチオン化澱粉を対パルプ2.0%、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂を対パルプ0.5%添加し、水で希釈して1%スラリーとした。このスラリーを長編抄紙機で坪量170 g/m<sup>2</sup>になるように抄造し、乾燥調湿して支持体の原紙とした。抄造した原紙に、密度0.918 g/cm<sup>3</sup>の低密度ポリエチレン100%の樹脂に対して、10%のアナターゼ型チタンを均一に分散したポリエチレン樹脂組成物を320 で熔融し、200 m/分で厚さ35 μmになるように押出コーティングし、微粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆し表面とした。もう一方の面には密度0.918 g/cm<sup>3</sup>の低密度ポリエチレン樹脂30質量部のブレンド樹脂組成物を同様に320 で熔融し、厚さ30 μmになるように押出コーティングし、粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆し裏面とした。

## 【0066】

上記支持体表面に高周波コロナ放電処理を施した後、下記組成の下引き層をゼラチンが50 mg/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥して作製した。

(下引き層)

石灰処理ゼラチン：100部、スルフォコハク酸-2-エチルヘキシルエステル塩：2部、クロムミョウバン：10部

## 【0067】

(最上層のインク受容層(A))

イオン交換水にジメチルアリルアンモニウムクロライドホモポリマー(分子量9,000)4部と気相法シリカ(平均一次粒子径7 nm)100部を添加し、のこぎり歯状ブレード型分散機(ブレード周速20 m/秒)を使用して分散し、これを圧力ホモジナイザーに、40 MPaの条件で1回通過させて、固形分濃度20%、平均二次粒子径150 nmのシリカ分散液を得た。

## 【0068】

上記分散液を103部用いて、さらにポリビニルアルコール溶液(固形分濃度8%、クラレ(株)社製：PVA235、鹸化度88%、重合度3500)23部、アジピン酸ジヒドラジド10部、4%ホウ酸3.5部、フッ素系界面活性剤(セイミケミカル(株)社製：サーフロンS-131)0.3部を3%エタノール水溶液と混合してインク受容層(A)の塗布液を作製した。この時の塗布液濃度は12%にした。

## 【0069】

(インク受容層(B))

(分散液の調整)

市販湿式法シリカ(東ソー・シリカ(株)社製、商品名：NIPGEL AY-200、BET比表面積300 m<sup>2</sup>/g、細孔容積1.6 ml/g、吸油量280 ml/100 g、ゲル法シリカ)をイオン交換水と一緒に分散機(特殊機化工業(株)社製、T.K.ロボミックス)で連続的に分散した。T.K.ロボミックスは回転数3000 rpmで使用した。その後、AGESTAT A50(Ciba Specialty Chemicals Water Treatment, Inc. アメリカ、ポリエチレンポリアミン・ジメチルアミン・エピクロロヒドリン重縮合物、以下AGA50と称す)をシリカ100部に対して5部になるようにして添加して、さらに上記の分散機で回転数3000 rpmで分散させた。分散液のシリカの固形

10

20

30

40

50

分濃度は14%にした。このシリカ分散液の平均二次粒子径を粒度分布計（堀場製作所、LA-920）で測定した結果は2.3 μmであった。

【0070】

（インク受容層（B）塗布液の調整）

上記分散液を105部、酢酸0.5部、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール溶液（固形分濃度8%、日本合成化学工業（株）社製：ゴーセファイマーZ410）23部、フッ素系界面活性剤（セイミケミカル（株）社製：サーフロンS-131）0.3部を3%エタノール水溶液と混合して塗布液を作製した。このときの塗布液濃度は12%にした。

【0071】

10

（記録材料の作製）

下引き層が塗設された上記支持体表面に上記インク受容層（B）塗布液と上記最上層のインク受容層（A）塗布液を、それぞれ乾燥塗布量24.7 g/m<sup>2</sup>、0.3 g/m<sup>2</sup>になるように、スライドビード塗布装置で同時塗布し、実施例1の記録材料を作製した。

【実施例2】

【0072】

実施例1の下引き層が塗布された支持体表面上に、ポリビニルアルコール溶液（固形分濃度10%、クラレ（株）社製：PVA405、鹸化度80%、重合度500）100部、アジピン酸ジヒドラジド70部を3%エタノール水溶液と混合した塗布液を乾燥塗布量1.0 g/m<sup>2</sup>になるようにスライドビード塗布装置で塗布し、乾燥した。その後、実施例1のインク受容層（B）塗布液と、アジピン酸ジヒドラジドを添加していない実施例1の最上層のインク受容層（A）塗布液を、それぞれ乾燥塗布量24.7 g/m<sup>2</sup>、0.3 g/m<sup>2</sup>になるように、スライドビード塗布装置で同時塗布し、実施例2の記録材料を作製した。

20

【実施例3】

【0073】

実施例1における最上層のインク受容層（A）塗布液を乾燥塗布量1.0 g/m<sup>2</sup>に変更した以外は実施例1と同様にして実施例3の記録材料を作製した。

【実施例4】

【0074】

30

実施例1における最上層のインク受容層（A）塗布液を乾燥塗布量1.5 g/m<sup>2</sup>に変更した以外は実施例1と同様にして実施例4の記録材料を作製した。

【実施例5】

【0075】

実施例1におけるインク受容層（B）塗布液のアセトアセチル変性ポリビニルアルコールをジアセトンアクリルアミド変性ポリビニルアルコール（ジアセトンアクリルアミド変性度5モル%、鹸化度98モル%、重合度1700）に変更した以外は実施例1と同様にして実施例5の記録材料を作製した。

【実施例6】

【0076】

40

実施例1における最上層のインク受容層（A）塗布液のアジピン酸ジヒドラジドをコハク酸ジヒドラジドに変更した以外は実施例1と同様にして実施例6の記録材料を作製した。

【実施例7】

【0077】

実施例1におけるインク受容層（B）分散液のAY-200の代わりに、Mizkasil P-803（水澤化学工業（株）社製、BET比表面積180 m<sup>2</sup>/g、細孔容積0.6 ml/g、吸油量210 ml/100 g、沈降法シリカ）を用いた以外は実施例1と同様にして実施例7の記録材料を作製した。このシリカ分散液の平均二次粒子径を粒度分布計（堀場製作所、LA-920）で測定した結果は2.4 μmであった。

50

## 【実施例 8】

## 【0078】

実施例 1 における最上層のインク受容層 (A) 塗布液のアジピン酸ジヒドラジドを添加せず、インク受容層 (B) に塗布直前にアジピン酸ジヒドラジド 2 . 3 部をインライン添加した以外は実施例 1 と同様にして実施例 8 の記録材料を作製した。

## 【実施例 9】

## 【0079】

実施例 1 の最上層のインク受容層 (A) で用いた気相法シリカの代わりに、湿式法シリカ (東ソー・シリカ (株) 社製、NIPGEL AZ - 200、BET 比表面積  $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積  $2.0 \text{ ml} / \text{g}$ 、吸油量  $330 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 、ゲル法シリカ) を用いて以下のようにインク受容層 (A) の塗布液を作製した以外は実施例 1 と同様にして実施例 9 の記録材料を作製した。このシリカ分散液の平均二次粒子径を粒度分布計 (堀場製作所、LA - 920) で測定した結果は  $2.4 \mu \text{m}$  であった。

## 【0080】

(ゲル法シリカの分散液の一次分散工程)

電気伝導度  $150 \text{ mS} / \text{cm}$  の工業用水をカートリッジ純水製造装置 (オルガノ (株) 社製、G - 5 型) を用いて、流量  $5.0 \text{ L} / \text{分}$  に設定して電気伝導度が  $9.0 \mu \text{S} / \text{cm}$  の水を作製した。次にその水を  $7.0 \text{ kg}$  秤量し、ゲル法シリカ  $3.0 \text{ kg}$  (東ソー・シリカ (株) 社製、NIPGEL AZ - 200) を添加して分散機 (特殊機化工業 (株) 社製、ハイビスディスパーミックス 3D - 10 型) を用いて分散条件がディスパー周速  $21.0 \text{ m} / \text{秒}$ 、プラネタリー回転数  $30 \text{ rpm}$  で  $60$  分間分散して  $30\%$  ゲル法シリカ分散液を得た。

## 【0081】

(ゲル法シリカの分散液の二次分散工程)

一次分散工程で得られたゲル法シリカ分散液をビーズミル (シンマルエンタープライゼス社製、ダイノミル) でビーズ充填率  $70$  容量% ( $0.3 \text{ mm}$  ジルコニアビーズ使用)、ディスク周速  $12.5 \text{ m} / \text{秒}$ 、ポンプ流量  $300 \text{ ml} / \text{分}$  の条件で  $2$  パス処理を行った。この分散液の平均二次粒子径を粒度分布計 (堀場製作所社製、LA - 920) で測定した結果は  $200 \text{ nm}$  であった。

## 【0082】

(最上層のインク受容層 (A) 塗布液の調整)

上記分散液を  $103$  部用いて、さらにポリビニルアルコール溶液 (固形分濃度  $8\%$ 、クラレ (株) 社製: PVA 235、鹼化度  $88\%$ 、重合度  $3500$ )  $23$  部、アジピン酸ジヒドラジド  $19$  部、 $4\%$  ホウ酸  $3.5$  部、フッ素系界面活性剤 (セイミケミカル (株) 社製: サーフロン S - 131)  $0.3$  部を  $3\%$  エタノール水溶液と混合してインク受容層 (A) の塗布液を作製した。この時の塗布液濃度は  $12\%$  にした。

## 【実施例 10】

## 【0083】

実施例 1 のインク受容層 (B) で用いた湿式法シリカの代わりに、湿式法シリカ (東ソー・シリカ (株) 社製、NIPGEL AZ - 200、ゲル法シリカ) を用いて以下のようにインク受容層 (B) の塗布液を作製した以外は実施例 1 と同様にして実施例 10 の記録材料を作製した。

## 【0084】

(ゲル法シリカの分散液の一次分散工程)

電気伝導度  $150 \text{ mS} / \text{cm}$  の工業用水をカートリッジ純水製造装置 (オルガノ (株) 社製、G - 5 型) を用いて、流量  $5.0 \text{ L} / \text{分}$  に設定して電気伝導度が  $9.0 \mu \text{S} / \text{cm}$  の水を作製した。次にその水を  $7.0 \text{ kg}$  秤量し、ゲル法シリカ  $3.0 \text{ kg}$  (東ソー・シリカ製、NIPGEL AZ - 200) を添加して分散機 (特殊機化工業 (株) 製、ハイビスディスパーミックス 3D - 10 型) を用いて分散条件がディスパー周速  $21.0 \text{ m} / \text{秒}$ 、プラネタリー回転数  $30 \text{ rpm}$  で  $60$  分間分散して  $30\%$  ゲル法シリカ分散液を得た。

## 【 0 0 8 5 】

(ゲル法シリカの分散液の二次分散工程)

一次分散工程で得られたゲル法シリカ分散液をビーズミル(シンマルエンタープライゼス社製、ダイノミル)でビーズ充填率50容量%(0.3mm ジルコニアビーズ使用)、ディスク周速12.5m/秒、ポンプ流量300ml/分の条件で1パス処理を行った。この平均二次粒子径を粒度分布計(堀場製作所社製、LA-920)で測定した結果は1.8 $\mu$ mであった。

## 【 0 0 8 6 】

(インク受容層(B)塗布液の調整)

上記分散液を105部、酢酸0.5部、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール溶液(固形分濃度8%、日本合成化学工業(株)社製:ゴーセファイマーZ410)23部、フッ素系界面活性剤(セイミケミカル(株)社製:サーフロンS-131)0.3部を3%エタノール水溶液と混合して塗布液を作製した。このときの塗布液濃度は12%にした。

## 【 実施例 1 1 】

## 【 0 0 8 7 】

実施例1の最上層のインク受容層(A)のアジピン酸ジヒドラジドを削除し、インク受容層(B)のアセトアセチル変性ポリビニルアルコールを未変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)社製:PVA235、鹸化度88%、重合度3500)23部に変更し、ホウ酸23部を加えた以外は実施例1と同様にして、実施例11の記録材料を作製した。

## 【 0 0 8 8 】

(比較例1)

実施例1のインク受容層(B)で用いた湿式法シリカの代わりに、湿式法シリカ(東ソー・シリカ(株)社製、NIPGEL AZ-200、ゲル法シリカ)を用いて以下のようにインク受容層(B)の塗布液を作製した以外は実施例1と同様にして比較例1の記録用紙を作製した。

## 【 0 0 8 9 】

(ゲル法シリカの分散液の一次分散工程)

電気伝導度150mS/cmの工業用水をカートリッジ純水製造装置(オルガノ(株)製、G-5型)を用いて、流量5.0L/分に設定して電気伝導度が9.0 $\mu$ S/cmの水を作製した。次にその水を7.0kg秤量し、ゲル法シリカ3.0kg(東ソーシリカ製、NIPGEL AZ-200)を添加して分散機(特殊機化工業(株)製、ハイビスディスパーミックス3D-10型)を用いて分散条件がディスパー周速21.0m/秒、プラネタリー回転数30rpmで60分間分散して30%ゲル法シリカ分散液を得た。

## 【 0 0 9 0 】

(ゲル法シリカの分散液の二次分散工程)

一次分散工程で得られたゲル法シリカ分散液をビーズミル(シンマルエンタープライゼス社製、ダイノミル)でビーズ充填率60容量%(0.3mm ジルコニアビーズ使用)、ディスク周速12.5m/秒、ポンプ流量300ml/分の条件で1パス処理を行った。この平均二次粒子径を粒度分布計(堀場製作所社製、LA-920)で測定した結果は1.4 $\mu$ mであった。

## 【 0 0 9 1 】

(インク受容層(B)塗布液の調整)

上記分散液を105部、酢酸0.5部、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール溶液(固形分濃度8%、日本合成化学工業(株)社製:ゴーセファイマーZ410)23部、フッ素系界面活性剤(セイミケミカル(株)社製:サーフロンS-131)0.3部を3%エタノール水溶液と混合して塗布液を作製した。このときの塗布液濃度は12%にした。

## 【 0 0 9 2 】

(比較例2)



実施例 1 におけるインク受容層 (B) 分散液の A Y - 2 0 0 の代わりに、N I P G E L C Y - 2 0 0 (東ソー・シリカ (株) 社製、B E T 比表面積  $8 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔容積  $1.1 \text{ ml} / \text{g}$ 、吸油量  $1 8 5 \text{ ml} / 1 0 0 \text{ g}$ 、ゲル法シリカ) を用いた以外は実施例 1 と同様にして比較例 2 の記録材料を作製した。この平均二次粒子径を粒度分布計 (堀場製作所、L A - 9 2 0) で測定した結果は  $2.7 \mu\text{m}$  であった。

【0093】

(比較例 3)

実施例 10 のインク受容層 (A) のゲル法シリカの分散液の二次分散工程において同条件で 1 パス処理を行った以外は同様にして比較例 3 の記録材料を作製した。この平均二次粒子径を粒度分布計 (堀場製作所社製、L A - 9 2 0) で測定した結果は  $7 5 0 \text{ nm}$  であった。

10

【0094】

(比較例 4)

実施例 1 における最上層のインク受容層 (A) 塗布液を乾燥塗布量  $0.1 \text{ g} / \text{m}^2$  に変更した以外は実施例 1 と同様にして比較例 4 の記録材料を作製した。

【0095】

(比較例 5)

実施例 1 における最上層のインク受容層 (A) 塗布液を乾燥塗布量  $2.0 \text{ g} / \text{m}^2$  に変更した以外は実施例 1 と同様にして比較例 5 の記録材料を作製した。

【0096】

(比較例 6)

実施例 1 の最上層のインク受容層 (A) 塗布しなかった以外は実施例 1 と同様にして比較例 6 の記録材料を作製した。

20

【0097】

得られた記録材料について、以下の項目を評価した。その結果を表 1 に示す。

《光沢度》

日本電色工業 (株) 製変角高度計 (V G S - 1 0 0 1 D P) を用いて、 $75^\circ$  光沢度を測定し、下記の基準で評価した。

：マットである。(20.0 以下)

：やや光沢感があるものの、十分にマット調である(20.0 ~ 30.0)

30

x：光沢感がありマット調の風合いが得られない。(30.0 以上)

【0098】

《画像評価 1》

インクジェットプリンター (セイコーエプソン (株)、P M - G 8 0 0 ; 染料インク使用) でカラーの人物画像を印字し、マット調でかつ深みのある落ち着いた画像が得られているかを 100 人に聞いて視覚的に下記の基準で評価した。以上がマット調でかつ深みのある落ち着いた画像を満たしている。

：マット調でかつ印字濃度が高く深みのある落ち着いた画像が得られている。

：画像の深みではやや劣るが十分にマット調の風合いがある。

x：光沢感がありマット調の風合いが得られないか、もしくは印字濃度が低く画像の深みが劣る。

40

【0099】

《画像評価 2》

インクジェットプリンター (セイコーエプソン (株)、P X - 5 5 0 0 ; 水性顔料インク使用) でモノクロの風景画を印字し、マット調でかつ深みのある落ち着いた画像が得られているかを 100 人に聞いて視覚的に下記の基準で評価した。

：マット調でかつ印字濃度が高く深みのある落ち着いた画像が得られている。

：画像の深みではやや劣るが十分にマット調の風合いがある。

x：光沢感がありマット調の風合いが得られないか、もしくは印字濃度が低く画像の深みが劣る。

50

## 【0100】

## 《画像評価3》

インクジェットプリンター（セイコーエプソン（株）、PX-5500；水性顔料インク使用）にてカラーの人物画像を印字し、マット調でかつ深みのある落ち着いた画像が得られているかを100人に聞いて視覚的に下記の基準で評価した。

○：マット調でかつ印字濃度が高く深みのある落ち着いた画像が得られている。

△：画像の深みではやや劣るが十分にマット調の風合いがある。

×：光沢感がありマット調の風合いが得られないか、もしくは印字濃度が低く画像の深みが劣る。

## 【0101】

## 《印字濃度》

インクジェットプリンター（セイコーエプソン（株）、PX-5500；水性顔料インク使用）において黒のベタ印字を行った後、光学濃度（OD値）を光学濃度計（（株）きもと製、Gretag Machbeth AG SpectroEye No.16228）で測定した。数値が高い方が印字濃度は高く良好である。

## 【0102】

## 《耐傷性》

顔料インク用インクジェットプリンター（セイコーエプソン（株）社製PX-G900）を用いて、Blueの最大インク吐出量でベタ印字を50枚連続で行い、ギザロールが通過した画像部を目視評価した。

○：顔料インクの剥離なし。

△：顔料インクの剥離がわずかにある。

×：顔料インクの剥離があり。

## 【0103】

## 【表1】

記録材料	光沢度	画像評価1	画像評価2	画像評価3	印字濃度	耐傷性
実施例1	○	○	○	○	2.06	○
実施例2	○	○	○	○	2.05	○
実施例3	○	○	○	○	2.13	○
実施例4	△	○	△	○	2.13	△
実施例5	○	△	○	○	1.99	○
実施例6	○	○	○	○	1.97	○
実施例7	○	○	○	○	1.96	△
実施例8	○	○	○	○	2.00	○
実施例9	○	○	○	○	1.85	△
実施例10	○	△	○	○	1.98	○
実施例11	○	○	○	○	1.63	○
比較例1	○	×	×	×	1.58	○
比較例2	○	×	△	△	1.65	○
比較例3	○	△	○	○	1.61	○
比較例4	○	×	○	○	2.03	○
比較例5	×	○	△	△	2.15	×
比較例6	○	×	△	△	1.85	×

## 【0104】

上記結果より、本発明では、染料・顔料インクの両方で印字濃度が高く、耐傷性に優れ、マット調で深みのある落ち着いた画像が得られることが判る。また、最上層のインク受容層（A）が主体に含有する無機微粒子が気相法シリカである場合、及びインク受容層（B）の湿式法シリカがゲル法シリカである場合に更にその効果が高くなることが判る。一方比較例1及び2の記録材料は、インク受容層（B）に平均二次粒子径1.5～2.5μ

10

20

30

40

50

mの範囲外の湿式法シリカを含有させたため、実施例と比較すると印字濃度と画像評価がやや低かった。また比較例3の記録材料は、インク受容層(A)に平均二次粒径が500nmを越える無機微粒子を含有させたため、実施例と比較すると印字濃度と画像評価がやや低かった。また比較例4及び5の記録材料は、最上層の乾燥塗布量が0.2~1.5g/m<sup>2</sup>の範囲外であったため、染料での画像評価や光沢が悪くなる傾向が見られた。また比較例6の記録材料は、最上層のインク受容層(A)を設けなかったため、印字濃度が低く、染料インクでの発色が悪く、さらに耐傷性も劣るという結果であった。