

(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2008-162083

(P2008-162083A)

(43) 公開日 平成20年7月17日(2008.7.17)

(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 9 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2006-352715 (P2006-352715)	(71) 出願人	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成18年12月27日 (2006.12.27)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	小林 正径 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内
		Fターム(参考)	2C056 EA04 EA13 FC06

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録媒体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】ブロンジング、記録された画像部の写像性、画像濃度、及び染料インクでの印字部保存性を向上する。

【解決手段】支持体上に、多孔質系コロイダルシリカとバインダーとを含む最上層と、前記支持体及び前記最上層間に設けられ、平均一次粒子径が20nm未満の無機微粒子とバインダーとを含み、無機微粒子の含有量が10g/m<sup>2</sup>以上であり、無機微粒子の質量Aとバインダー質量Bとの質量比率A/Bが3~15である中間層とを有し、最上層及び中間層の少なくとも1層がスルホキシド系化合物及び/又はチオエーテル系化合物を含んでいる。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

支持体の一方の側に少なくとも 2 層を有し、  
前記支持体から最も離れた最上層が多孔質系コロイダルシリカとバインダーとを含み、  
前記最上層以外の少なくとも 1 層が、平均一次粒子径が 20 nm 未満の無機微粒子とバインダーとを含み、前記無機微粒子の含有量が  $10 \text{ g/m}^2$  以上であり、前記無機微粒子 (A) と前記バインダー (B) との質量比率 (A/B) が 3 ~ 15 であって、前記最上層及び前記最上層以外の層の少なくとも 1 層がスルホキシド系化合物及び/又はチオエーテル系化合物を含むインクジェット記録媒体。

**【請求項 2】**

前記最上層及び前記最上層以外の層の少なくとも一層が、屈折率 1.50 以上の化合物を更に含むことを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット記録媒体。

**【請求項 3】**

前記屈折率 1.50 以上の化合物が、金属化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載のインクジェット記録媒体。

**【請求項 4】**

前記多孔質系コロイダルシリカは、平均一次粒子径が 10 ~ 50 nm の球状コロイダルシリカが 50 ~ 200 nm の長さに結合したコロイダルシリカであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録媒体。

**【請求項 5】**

前記屈折率 1.50 以上の化合物の少なくとも一種は、ジルコニウム又はアルミニウムを含むことを特徴とする請求項 2 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録媒体。

**【請求項 6】**

前記支持体は、ポリオレフィン系樹脂を原紙の両面にラミネートした樹脂被覆支持体であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録媒体。

**【請求項 7】**

平均一次粒子径が 20 nm 未満の無機微粒子とバインダーとスルホキシド系化合物及び/又はチオエーテル系化合物とを含み、前記無機微粒子の含有量が  $10 \text{ g/m}^2$  以上であり、前記無機微粒子 (A) とバインダー (B) との質量比率 (A/B) が 3 ~ 15 である中間層用塗布液と、多孔質系コロイダルシリカとバインダーとを含む最上層用塗布液と、を支持体上に塗布する塗布工程を有し、

前記支持体の一方の側に、少なくとも中間層と最上層とを前記支持体側から順に形成するインクジェット記録媒体の製造方法。

**【請求項 8】**

前記支持体は、ポリオレフィン系樹脂を原紙の両面にラミネートした樹脂被覆支持体であることを特徴とする請求項 7 に記載のインクジェット記録媒体の製造方法。

**【請求項 9】**

少なくとも前記最上層用塗布液が前記バインダーを架橋する架橋剤を更に含み、  
前記塗布工程で塗布された少なくとも前記最上層の表面に塩基性ガスを用いてアルカリ処理を施して前記最上層を乾燥させる乾燥工程を更に有することを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載のインクジェット記録媒体の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、着色材料として顔料又は染料を用いたインクを受容して画像記録するのに好適なインクジェット記録媒体及びその製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

近年情報産業の急速な発展に伴い種々の情報処理システムが開発され、その情報システムに適した記録方法及び装置も開発され、各々実用化されている。

10

20

30

40

50

種々ある記録方法の中でインクジェット記録方法は、多種の記録材料に記録可能なこと、ハード（装置）が比較的安価であること、コンパクトであること、静粛性に優れること等の点から、オフィスは勿論いわゆるホームユースにおいても広く用いられてきている。

【0003】

また、近年のインクジェットプリンタの高解像度化に伴ない、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得ることも可能になってきた。更に、ハード（装置）の発展に伴なってインクジェット記録用の記録媒体も各種開発されてきている。更に、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得る目的で用いられるフォト光沢紙の用途としては、前記特性に加えて光沢性、表面平滑性、銀塩写真に類似した印画紙状の風合い等も要求される。

【0004】

これらの要求を満たすインクジェット記録用シートとして、支持体上に、無機微粒子、媒染剤、PVA等の水溶性樹脂、該水溶性樹脂の硬化剤を含有する液を塗布して色材受容層を形成するものや、支持体に、無機微粒子、金属化合物、PVA等の水溶性樹脂を含む液を塗布し、塗布層が完全に乾燥する前に、塗布層に水溶性樹脂の硬化剤を含む液を付与して色材受容層を形成するもの、等が知られている。例えば、前者では気相法シリカ、カチオン性ポリマー（ジメチルジアリルアンモニウムクロライドポリマー）、PVA及びホウ酸を含有する塗布液を塗布、乾燥させることにより色材受容層が得られ、後者では、無機微粒子（例えば平均一次粒子径が20nm以下の気相法シリカ）、水溶性樹脂（例えばPVA）及び2価以上の水溶性金属塩を含む塗布液を支持体上に塗布し、該塗布と同時あるいは該塗布した層が減率乾燥を示すようになる前に水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤（例えばホウ砂又はホウ酸）を含む溶液を付与し硬化することにより色材受容層が得られるものであり、後者はひび割れ防止の点でも有効である。しかしながら、記録画像の印画濃度及び光沢の点ではいずれの場合も必ずしも充分ではない。

【0005】

また、インク吸収性の向上を目的として、鎖状や分岐状に連結したコロイダルシリカの一次粒子が有機化合物と共有結合で連結することで高い空隙率を得、付与されたインクの吸収性を高めたインクジェット記録用紙（例えば、特許文献1参照）や、重層構成とし、その上層の親水性バインダーの重合度を支持体側の親水性バインダーの重合度より高としたインクジェット記録用紙が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

【0006】

一方、インクジェット記録用の材料に顔料インクを用いて画像を記録する場合、ブロンズが発生しやすい。顔料インクは、一般に染料インクに比べて長期での保存性に優れているため、記録用インクとして従来から汎用されており、ブロンズの発生を抑制する技術の確立は重要とされている。

【0007】

上記に関連して、無機微粒子及び親水性バインダーと共に、ジルコニウム原子又はアルミニウム原子を含む化合物Aと、化合物Aと異なる多価金属原子を含む化合物Bを所定の比率で含有するインクジェット記録用紙、平均二次粒子径が500nm以下の無機微粒子と樹脂バインダーからなる下層と最低成膜温度40未満の熱可塑性樹脂粒子からなり、塗布時に40以上で乾燥し、乾燥固形分量が0.2g/m<sup>2</sup>以下である上層を設けたインクジェット記録材料が提案されており（例えば、特許文献3～4参照）、インク吸収性が高く、ブロンジングを抑制できるとされている。

【特許文献1】特開2001-158167号公報

【特許文献2】特開2006-44041号公報

【特許文献3】特開2002-274013号公報

【特許文献4】特開2005-254769号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、鎖状や分岐状に連結したコロイダルシリカの一次粒子と有機化合物との

10

20

30

40

50

間に共有結合を形成する構成の場合、例えばコロイダルシリカとシランカップリング剤を反応させるため塗布液が不安定になりやすく、また、上記の特許文献2～4ではいずれも、インク吸収性の低下や顔料粒子の染み込みが悪く、ブロンジング特性の向上効果としては不十分である。

【0009】

本発明は、上記に鑑みなされたものであり、顔料インクでのブロンジングの発生を抑え、高濃度で光沢感のある高画質画像の記録が可能であると共に、染料インクでの印字部保存性に優れたインクジェット記録媒体及びその製造方法を提供することを目的とし、該目的を達成することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

10

【0010】

前記課題を達成するための具体的手段は以下の通りである。

< 1 > 支持体の一方の側に少なくとも2層を有し、前記支持体から最も離れた最上層が多孔質系コロイダルシリカとバインダーとを含み、前記最上層以外の少なくとも1層が、平均一次粒子径が20nm未満の無機微粒子とバインダーとを含み、前記無機微粒子の含有量が10g/m<sup>2</sup>以上であり、前記無機微粒子(A)と前記バインダー(B)との質量比率(A/B)が3～15であって、前記最上層及び前記最上層以外の層の少なくとも1層がスルホキンド系化合物及び/又はチオエーテル系化合物を含むインクジェット記録媒体である。

本発明のインクジェット記録媒体は、顔料インク及び/又は染料インクを用いて記録を行なうのに好適である。

20

< 2 > 前記最上層及び前記最上層以外の層の少なくとも一層が、屈折率1.50以上の化合物を更に含むことを特徴とする前記< 1 >に記載のインクジェット記録媒体である。

< 3 > 前記屈折率1.50以上の化合物が、金属酸化物であることを特徴とする前記< 2 >に記載のインクジェット記録媒体である。

< 4 > 前記多孔質系コロイダルシリカは、平均一次粒子径が10～50nmの球状コロイダルシリカが50～200nmの長さには結合したコロイダルシリカであることを特徴とする前記< 1 >～< 3 >のいずれか1つに記載のインクジェット記録媒体である。

< 5 > 前記屈折率1.50以上の化合物の少なくとも一種は、ジルコニウム又はアルミニウムを含むことを特徴とする前記< 2 >～< 4 >のいずれか1つに記載のインクジェット記録媒体である。

30

< 6 > 前記支持体は、ポリオレフィン系樹脂を原紙の両面にラミネートした樹脂被覆支持体であることを特徴とする前記< 1 >～< 5 >のいずれか1つに記載のインクジェット記録媒体である。

【0011】

< 7 > 平均一次粒子径が20nm未満の無機微粒子とバインダーとスルホキンド系化合物及び/又はチオエーテル系化合物とを含み、前記無機微粒子の含有量が10g/m<sup>2</sup>以上であり、前記無機微粒子(A)とバインダー(B)との質量比率(A/B)が3～15である中間層用塗布液と、多孔質系コロイダルシリカとバインダーとを含む最上層用塗布液と、を支持体上に塗布する塗布工程を有し、前記支持体の一方の側に、少なくとも中間層と最上層とを前記支持体側から順に形成するインクジェット記録媒体の製造方法である。

40

< 8 > 前記支持体は、ポリオレフィン系樹脂を原紙の両面にラミネートした樹脂被覆支持体であることを特徴とする前記< 7 >に記載のインクジェット記録媒体の製造方法である。

< 9 > 少なくとも前記最上層用塗布液が前記バインダーを架橋する架橋剤を更に含み、前記塗布工程で塗布された少なくとも前記最上層の表面に塩基性ガスを用いてアルカリ処理を施して前記最上層を乾燥させる乾燥工程を更に有することを特徴とする前記< 7 >又は< 8 >に記載のインクジェット記録媒体の製造方法である。

50

## 【発明の効果】

## 【0012】

本発明によれば、顔料インクでのブロンジングの発生を抑え、高濃度で光沢感のある高画質画像の記録が可能であると共に、染料インクでの印字部保存性に優れたインクジェット記録媒体及びその製造方法を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0013】

以下、本発明のインクジェット記録媒体及びその製造方法について詳細に説明する。

本発明のインクジェット記録媒体は、顔料インク及び/又は染料インクを用いて記録するためのインクジェット記録媒体であり、支持体の一方の側に少なくとも2層を設け、該少なくとも2層のうち、支持体から最も離れた最上層は、多孔質系コロイダルシリカとバインダーとを含み、最上層以外の少なくとも1層（以下、「中間インク受容層」ということがある。）は、平均一次粒子径が20nm未満の無機微粒子とバインダーとを含み、前記無機微粒子の含有量を10g/m<sup>2</sup>以上とし、無機微粒子の質量Aとバインダーの質量Bとの質量比率A/Bを3～15とし、さらに支持体上に設けられた最上層及び中間インク受容層のうち少なくとも1層をスルホキシド系化合物及び/又はチオエーテル系化合物を用いて構成したものである。

10

## 【0014】

本発明のインクジェット記録媒体においては、支持体上に設けられた2以上の層のうち、支持体から最も離れた最上層を多孔質コロイダルシリカを用いて構成することで、顔料粒径に対応する比較的細孔径の大きい多孔質構造が得られ、付与されたインク中の顔料が層表面に留まらず、厚みの範囲で染み込んで保持されるので、高い画像濃度が得られると共に画像のブロンジングを抑制することができる。また、最上層と支持体の間に設ける中間インク受容層を、平均一次粒子径20nm未満の無機微粒子を10g/m<sup>2</sup>以上含み、無機微粒子及びバインダーの質量比率A/Bを3～15の範囲として構成することで、中間インク受容層の層構造を最上層よりも細孔径の小さい多孔構造にできるので、インク中の顔料は中間インク受容層に染み込まずに（例えば最上層）中に保持されて高濃度化に寄与し、インク中の顔料以外の溶剤等の溶媒及び溶媒可溶性成分は中間インク受容層に染み込んで速乾性を確保できる。したがって、本発明のインクジェット記録媒体は、支持体として非吸収性支持体（例えば、原紙の両面にポリオレフィン系樹脂をラミネートした樹脂被覆支持体）を用いた場合により効果的である。

20

30

上記のように、本発明においては、ブロンジングの発生を抑え、画像部が写真ライクな光沢感のある良好な写像性（即ち、特定周波数の光学くしでの像鮮明性）を有し、高濃度の高画質画像を記録することができる。

また、本発明のインクジェット記録媒体は、支持体上に設けられた2以上の層の少なくとも1層をスルホキシド系化合物及び/又はチオエーテル系化合物を用いて構成することで、スルホキシド系化合物、チオエーテル系化合物が空気中に存在するオゾン等と染料の身代わりとして反応し、染料の褪色が大幅に改善されるので、染料インクの大きな欠点である印字部保存性をも効果的に向上させることができる。

40

## 【0015】

前記写像性は、光沢を示す尺度であり、この尺度が大きい値を示すと光沢に寄与するものである。本発明における写像性は、写像性測定器ICM-1T（スガ試験機（株）製）により、JIS K 7105に規定された写像性試験方法に基づいて、ある特定周波数域の光学くし（例えば2.0mmの光学くし）を用いて測定することができる。

## 【0016】

本発明のインクジェット記録媒体は、支持体の一方の側に2層もしくは3層以上を有してなるものであるが、他方の側に、カール防止等の目的でバック層などの層を必要に応じて設けてもよい。

## 【0017】

最上層

50

支持体上に設けられる最上層は、外部から付与された顔料インクが直に付着する層であり、多孔質系コロイダルシリカの少なくとも一種と、バインダーの少なくとも一種とを少なくとも含有する。また、好ましくはスルホキシド系化合物及び/又はチオエーテル系化合物を含み、さらに必要に応じて、カチオン性化合物、屈折率1.5以上の化合物や、紫外線吸収剤、染料などの他の成分を用いて構成することができる。

【0018】

- 多孔質系コロイダルシリカ -

本発明における多孔質系コロイダルシリカは、ケイ酸ナトリウムの酸などによる複分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾルを加熱熟成して得られた二酸化珪素をコロイド状に分散させたものであり、平均一次粒子径が数nm~100nm程度の湿式合成シリカであり、「多孔質系」とは、鎖状(数珠状)構造を有しこれが絡まって孔となる隙間を形成し得ることを表す。

よって、本発明においては、コロイダルシリカは、顔料の吸収の点から、鎖状(数珠状)である。

【0019】

多孔質系コロイダルシリカ的具体例としては、日産化学工業(株)製のスノーテックスPS-SO, 同PS-MO、同PS-S, 同PS-Mなどが好適に挙げられる。

【0020】

多孔質系コロイダルシリカの中でも、顔料が染み込むのに適した孔サイズの細孔構造を形成でき、光沢性が向上する点で、平均一次粒子径が10~50nmの球状コロイダルシリカが50~200nmの長さに結合したコロイダルシリカが好ましい。前記球状コロイダルシリカとしては、スノーテックスPS-SO、PS-MO、PS-S, PS-M等が挙げられる。

【0021】

また、異なる2種以上のコロイダルシリカを併用してもよい。この場合、平均一次粒子径が10nm以上~30nm未満の球状コロイダルシリカと平均一次粒子径が30nm以上~50nm以下の球状コロイダルシリカを組み合わせる用いることがより好ましく、コロイダルシリカの合計量に対する平均一次粒子径が10nm以上~30nm未満のコロイダルシリカの比は、50質量%以上が好ましい。

【0022】

多孔質系コロイダルシリカは、アニオン性、ノニオン性、カチオン性があるが、層を塗布形成する場合の塗布液の安定性、特にポリビニルアルコールをバインダーとして用いた塗布液の安定性(塗布液の経時によるコロイダルシリカの凝集や分離)の点で、カチオン性が好ましい。但し、アニオン性、ノニオン性の多孔質系コロイダルシリカがカチオン性のポリマー等で被覆されている場合は、塗布液の安定性に大きな支障を来さないので、アニオン性、ノニオン性の多孔質系コロイダルシリカをも使用することが可能である。

【0023】

前記多孔質系コロイダルシリカの最上層中における含有量としては、バインダーに対して、5~50倍が好ましく、10~30倍がより好ましい。多孔質系コロイダルシリカの含有量が前記範囲内であると、顔料の吸収が良好であり、高濃度画像が得られると共に、ブロンジングの発生がより効果的に抑えられる。

また、最上層は多孔質系コロイダルシリカ及びバインダーを含む塗布液を用いて(例えば塗布して)形成できるが、この場合において前記同様の理由から、多孔質系コロイダルシリカの塗布液中における含有量を、バインダーに対し、5~50倍とするのが好ましく、10~30倍とするのがより好ましい。

【0024】

- バインダー -

本発明におけるバインダーとしては、有機バインダーが好ましく、各種水溶性ポリマーあるいはポリマーラテックスが好ましく用いられる。

【0025】

10

20

30

40

50

前記水溶性ポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、澱粉、デキストリン、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸エステル系等やそれらの誘導体が挙げられる。特に好ましくは、完全もしくは部分ケン化のポリビニルアルコール又はカチオン変性ポリビニルアルコールである。

【0026】

ポリビニルアルコールの中でも特に好ましいのは、ケン化度が80%以上の部分もしくは完全ケン化したポリビニルアルコール又はカチオン変性ポリビニルアルコールである。平均重合度500~5000のポリビニルアルコールが好ましい。特に、ケン化度が95%以上で重合度が1500~2000であるもの、及びケン化度が88%で重合度が3000~4000であるものが好ましい。また、カチオン変性ポリビニルアルコールとして、例えば特開昭61-10483号に記載されているような、第1~3級アミノ基や第4級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖あるいは側鎖中に有するポリビニルアルコールである。

10

【0027】

また、前記ポリマーラテックスとしては、例えば、アクリル系ラテックスとして、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシアルキル基等のアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル類、アクリルニトリル、アクリルアミド、アクリル酸及びメタクリル酸等の単独重合体又は共重合体、あるいは上記モノマーと、スチレンスルホン酸やビニルスルホン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、ビニルメチルエーテル、酢酸ビニル、スチレン、ジビニルベンゼン等との共重合体が挙げられる。また、オレフィン系ラテックスとして、ビニルモノマーとジオレフィン類のコポリマーとからなるポリマーが好ましく、ビニルモノマーとしてはスチレン、アクリルニトリル、メタクリルニトリル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル等が、ジオレフィン類としてはブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。

20

【0028】

前記バインダーの最上層中における含有量としては、多孔質系コロイダルシリカに対して、20質量%以下であるのが好ましく、3~20質量%の範囲がより好ましく、5~10質量%の範囲が特に好ましい。バインダー量が前記範囲内であると、インク吸収性を低下させずに耐傷性を更に向上できる。

30

【0029】

最上層には、前記バインダーと共に、硬膜剤を用いることができる。この硬膜剤は、バインダーを架橋して硬膜するものである(以下、「架橋剤」という)。

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等のアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオン等のケトン化合物、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3,288,775号に記載のような反応性のハロゲンを持つ化合物、ジビニルスルホン、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2,732,316号記載のようなN-メチロール化合物、米国特許第3,103,437号記載のようなイソシアネート類、米国特許第3,017,280号、同2,983,611号記載のようなアジリジン化合物類、米国特許第3,100,704号記載のようなカルボジイミド系化合物類、米国特許第3,091,537号記載のようなエポキシ化合物、ムコクロル酸のようなハロゲンカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサンのようなジオキサン誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、ホウ酸及びホウ酸塩のような無機の架橋剤等がある。これらは、1種で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

40

中でも、特にホウ酸あるいはホウ酸塩が好ましい。

【0030】

架橋剤の添加量は、最上層を構成するバインダー量に対し、0.1~40質量%が好ましく、より好ましくは0.5~30質量%である。

50

## 【 0 0 3 1 】

- 屈折率 1.50 以上の化合物 -

本発明における最上層には、光沢を向上するほか、画像の濃度向上及び経時滲みの抑制の点で、屈折率 1.50 以上の化合物の少なくとも一種を含有することが好ましい。

## 【 0 0 3 2 】

屈折率 1.50 以上の化合物としては、酸性の金属化合物が好ましく、多価の水溶性金属塩や疎水性金属塩化合物が挙げられる。具体例としては、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、ニッケル、ジルコニウム、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、イットリウム、モリブデン、インジウム、バリウム、ランタン、セリウム、プラセオジミウム、ネオジミウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、エルビウム、イッテルビウム、ハフニウム、タングステン、及びビスマスから選択される金属の塩又は錯体が挙げられる。

10

## 【 0 0 3 3 】

具体的な例としては、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、酢酸ジルコニウム、四塩化ジルコニウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガンニ水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅(II)ニ水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、アルミニウムミョウバン、塩基性ポリ水酸化アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、フェノールスルホン酸亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛アンモニウム、亜鉛アンモニウムカーボネート、四塩化チタン、テトライソプロピルチタネート、チタンアセチルアセトネート、乳酸チタン、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストリン酸n水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドリン酸n水和物、硝酸ガリウム、硝酸ゲルマニウム、硝酸ストロンチウム、酢酸イットリウム、塩化イットリウム、硝酸イットリウム、硝酸インジウム、硝酸ランタン、塩化ランタン、酢酸ランタン、安息香酸ランタン、塩化セリウム、硫酸セリウム、オクチル酸セリウム、硝酸プラセオジミウム、硝酸ネオジミウム、硝酸サマリウム、硝酸ユーロピウム、硝酸ガドリニウム、硝酸ジスプロシウム、硝酸エルビウム、硝酸イッテルビウム、塩化ハフニウム、硝酸ビスマス等が挙げられる。

20

30

## 【 0 0 3 4 】

中でも、高光沢が得られる点で、ジルコニウム又はアルミニウムを含む化合物が好ましく、硫酸アルミニウム、アルミニウムミョウバン、塩基性ポリ水酸化アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、硝酸ジルコニウム、四塩化ジルコニウムがより好ましい。

40

## 【 0 0 3 5 】

また、アルミナ顔料、例えば、擬ペーサイトアルミナ、アルミナ水和物、気相法アルミナ等も、高光沢を得られる点で、必要に応じて添加することが好ましい。

## 【 0 0 3 6 】

屈折率 1.50 以上の化合物の最上層中における含有量としては、多孔質コロイダルシリカに対して、1~50質量%が好ましく、2~25質量%がより好ましい。屈折率 1.50 以上の化合物の含有量が前記範囲内であると、写真ライクな高光沢が得られ、写像性のより良好な画像を得ることができる。

## 【 0 0 3 7 】

50



屈折率 1.50 以上の化合物は、最上層及び該最上層以外の層（中間インク受容層）のいずれに含有してもよいが、写真ライクな光沢が得られ写像性をより向上させ得る点で、少なくとも最上層が含有することが好ましく、最上層及び中間インク受容層の双方が含有することも好ましい。

【0038】

- スルホキシド系化合物、チオエーテル系化合物 -

本発明における最上層には、最上層以外の層に含有せずにあるいは含有すると共に、印字部の保存性（空気中のオゾンや窒素酸化物等の微量ガスによる褪色）を改善する点で、スルホキシド系化合物及びチオエーテル系化合物より選択される少なくとも一種を含有することが好ましい。

10

【0039】

本発明に用いられるチオエーテル系化合物としては、チオエーテル結合（-S-、-SS-、-SSS- など）を含む化合物であれば、特に限定はなく、例として、3-チア-1,5-ヘプタンジオール、4-チア-1,7-ペンタンジオール、3,6-ジチア-1,8-オクタンジオール、3,6,9-トリチア-1,11-ウンデカンジオール、3,9-ジチア-6-オキサ-1,11-ウンデカンジオール、メチレンビス（チオグリコール酸）、ビス（2-（2-ヒドロキシエチルチオ）エチル）スルホン等が挙げられる。これらのうち、炭素数 3 ~ 10 のアルキルジオール化合物が好ましく、3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールは特に好ましい。

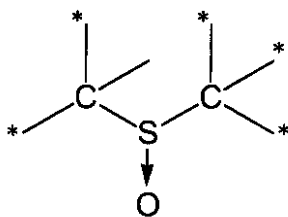
20

【0040】

本発明に用いられるスルホキシド系化合物としては、特開 2005-7849 公報の段落 [0026] ~ [0061] に記載されているものを挙げることができ、下記構造 (i) に示す結合を含む化合物であれば、限定せずにどのような化合物を用いてもよい。例としては、下記化合物 1) ~ 9) を挙げるができる。尚、構造 (i) 及び下記化合物 9) 中の \* は結合手を表す。好ましくは、炭素数が 2 ~ 10 のスルホキシド系化合物が好ましく、特にメチオニンスルホキシドが好ましい。

【0041】

【化 1】

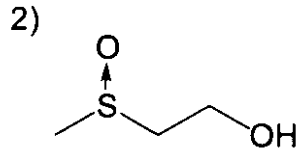
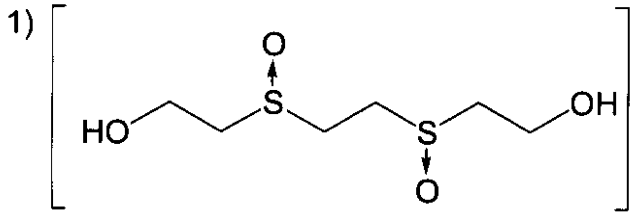


構造 (i)

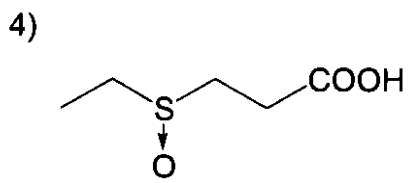
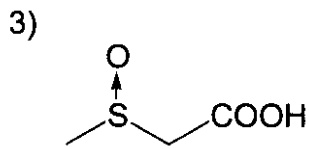
30

【0042】

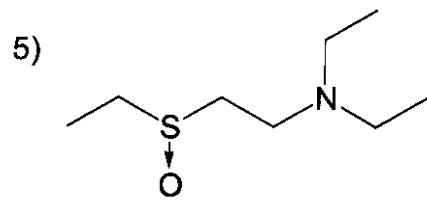
【化 2】



10



20

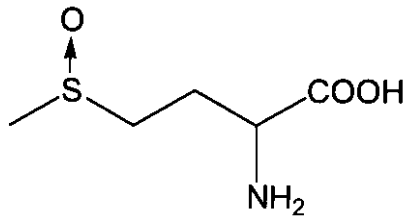


30

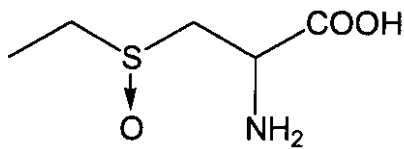
【 0 0 4 3 】

## 【化 3】

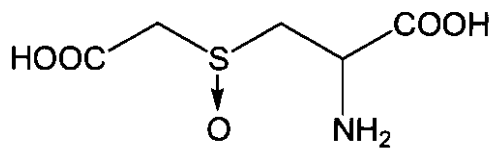
6)



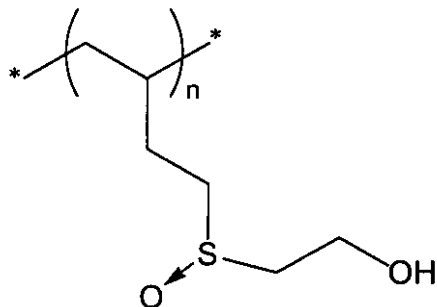
7)



8)



9)



## 【 0 0 4 4 】

最上層にスルホキシド系化合物、チオエーテル系化合物を用いる場合、スルホキシド系化合物及びチオエーテル系化合物の最上層中における総量としては、無機微粒子に対し、0.1～10質量%が好ましく、0.5～4質量%がより好ましい。スルホキシド系化合物及び/又はチオエーテル系化合物の量を前記範囲内とすると、染料インクで印字された印字部の保存性をより効果的に向上させることができる。

## 【 0 0 4 5 】

- カチオン性化合物 -

本発明における最上層には、上記に加えて更に、カチオン性化合物の少なくとも一種を含有することができる。カチオン性化合物は、コロイダルシリカや無機微粒子の粒子表面に存在して粒子をプラス帯電する。カチオン性化合物の含有により、耐傷性、耐水性、インク吸収性が更に向上すると共に、下層、例えば中間インク受容層との界面における凝集が防止され、塗布ムラや光沢ムラを解消できる。

## 【 0 0 4 6 】

カチオン性化合物としては、カチオン性ポリマーあるいは水溶性の多価金属化合物が好ましく用いられる。カチオン性化合物及び水溶性の多価金属化合物は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

## 【 0 0 4 7 】

10

20

30

40

50

カチオン性ポリマーとしては、4級アンモニウム基、ホスホニウム基、あるいは1～3級アミンの酸付加物を有する水溶性カチオン性ポリマーが挙げられる。例えば、ポリエチレンイミン、ポリジアルキルジアリルアミン、ポリアリルアミン、アリキルアミンエピクロルヒドリン重縮合物、特開昭59-20696号、同59-33176号、同59-33177号、同59-155088号、同60-11389号、同60-49990号、同60-83882号、同60-109894号、同62-198493号、同63-49478号、同63-115780号、同63-280681号、特開平1-40371号、同6-234268号、同7-125411号、同10-193776号の各公報に記載されたカチオン性ポリマーが挙げられる。

【0048】

カチオン性ポリマーの重量平均分子量は、10万以下が好ましく、より好ましくは5万以下であり、下限は2,000程度である。

【0049】

前記カチオン性化合物の最上層中における含有量としては、多孔質系コロイダルシリカに対して、1～10質量%の範囲が好ましい。

【0050】

- 溶媒 -

最上層用塗布液の調製には、一般に溶媒が用いられ、該溶媒には、水、有機溶媒、又はこれらの混合溶媒を用いることができる。有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、メトキシ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、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、酢酸エチル、トルエン等が挙げられる。

【0051】

- 他の成分 -

最上層には、他に界面活性剤、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、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤等の他の成分を含有することができる。

【0052】

最上層の厚みとしては、ブロンジングの発生防止、印画濃度低下抑制の点で、0.05～10 $\mu$ mが好ましく、0.1～5 $\mu$ mがより好ましい。

【0053】

また、最上層の細孔径としては、顔料インク中の顔料の吸収の点から、メジアン径で0.01～0.5 $\mu$ mが好ましく、0.02～0.2 $\mu$ mがより好ましい。

細孔径(メジアン径)は、水銀ポロシメーター(商品名:ポアサイザー9320-PC2、(株)島津製作所製)を用いて測定することができる。

【0054】

中間インク受容層

前記最上層以外の層である中間インク受容層は、1層もしくは2層以上設けられ、平均一次粒子径が20nm未満の無機微粒子及びバインダーを少なくとも含むと共に、無機微粒子の含有量を10g/m<sup>2</sup>以上とし、無機微粒子の質量Aとバインダーの質量Bとの質量比率A/Bを3～15の範囲として構成される。中間インク受容層は、好ましくはスルホキシド系化合物及び/又はチオエーテル系化合物を含み、さらに必要に応じて、屈折率1.5以上の化合物や、界面活性剤、染料等の他の成分を用いて構成することができる。

【0055】

中間インク受容層では、一次粒子径が20nm未満の比較的径の小さい無機微粒子を10g/m<sup>2</sup>以上含有し、その無機微粒子のバインダーに対する質量比率A/Bを3～15とすることにより、顔料が進入できない孔サイズの細孔構造を構成する。

【0056】

本発明では、中間インク受容層中の無機微粒子の含有量を10g/m<sup>2</sup>以上とする。無機微粒子の含有量が10g/m<sup>2</sup>未満であるとインク吸収性が不足する。顔料を吸収しな

10

20

30

40

50

いがインク中の溶剤等の溶媒や溶媒可溶性成分の吸収性を保持する観点から、 $13 \text{ g/m}^2$ 以上が好ましく、 $15 \text{ g/m}^2$ 以上がより好ましい。上限値としては $50 \text{ g/m}^2$ である。

【0057】

- 無機微粒子 -

中間インク受容層における無機微粒子としては、種類は特に限定されないが、光沢、インク吸収性の点で、気相法シリカ、アルミナ、又はアルミナ水和物が好ましい。無機微粒子を含有することにより、多孔質構造を形成することができる。

【0058】

無機微粒子は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、本発明における中間インク受容層は、1層構成であっても複数層の構成であってもよい。1層構成の場合、例えば気相法シリカ、アルミナ及びアルミナ水和物の中の1種を単独で含有する態様、あるいは複数種を併用する態様があり、いずれも採用することができる。中間インク受容層が複数層で構成される場合、例えば気相法シリカ、アルミナ及びアルミナ水和物の中の1種のみで複数層を構成する態様、異種を別々の層に含有する態様等のいずれでもよい。具体的には、気相法シリカ含有層とアルミナ又はアルミナ水和物含有層との2層構成、あるいは粒子径が異なる気相法シリカを別々の層に含有する2層もしくは3層以上の構成、等が挙げられる。

10

【0059】

好ましい無機微粒子は、気相法シリカである。シリカ微粒子は、通常、その製造法により湿式法粒子と乾式法（気相法）粒子とに大別される。気相法では、ハロゲン化珪素の高温気相加水分解による方法（火炎加水分解法）、ケイ砂とコークスを電気炉中でアークによって加熱還元気化し、これを空気で酸化する方法（アーク法）によって無水シリカを得る方法が主流であり、前記「気相法シリカ」は気相法によって得られた無水シリカ微粒子を意味する。一方、湿式法は、主として、ケイ酸塩の酸分解により活性シリカを生成し、これを適度に重合させ凝集沈降させて含水シリカを得る方法である。

20

【0060】

気相法シリカは、含水シリカと表面のシラノール基の密度、空孔の有無等に相違があり、異なった性質を示すが、空隙率が高い三次元構造を形成するのに適している。この理由は明らかではないが、含水シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が $5 \sim 8 \text{ 個/nm}^2$ で多く、シリカ微粒子が密に凝集（アグリゲート）し易く、一方、気相法シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が $2 \sim 3 \text{ 個/nm}^2$ であり少ないことから疎な軟凝集（フロキュレート）となり、その結果、空隙率が高い構造になるものと推定される。

30

【0061】

気相法シリカは、比表面積が特に大きいので、インクの吸収性、保持の効率がよく、また、屈折率が低いので、適切な粒子径まで分散を行なったときには中間インク受容層に透明性を付与でき、高い色濃度と良好な発色性を得ることができる。受容層が透明であることは、フォト光沢紙等の用途に適用する場合でも高い色濃度と良好な発色性光沢を得る観点で重要である。

40

【0062】

気相法シリカは、市販品として、日本アエロジル（株）製のアエロジルシリーズ、トクヤマ（株）製のQSタイプなどを入手することができる。

【0063】

前記気相法シリカの平均一次粒子径としては、 $20 \text{ nm}$ 未満が好ましく、インク吸収性、光沢の観点からは、 $3 \text{ nm}$ 以上 $20 \text{ nm}$ 未満がより好ましく、 $7 \text{ nm}$ 以上 $20 \text{ nm}$ 未満が更に好ましく、 $7 \sim 10 \text{ nm}$ が特に好ましい。気相法シリカは、シラノール基による水素結合によって粒子同士が付着しやすいため、平均一次粒子径が $20 \text{ nm}$ 未満であると空隙率を確保するうえで好適であり、高濃度が得られ、インク吸収特性を効果的に向上させることができると共に、中間インク受容層の透明性および表面光沢性を高めることができ

50

る。

なお、気相法シリカは、一次粒子のまま用いるほか、二次粒子を形成した状態で含有してもよい。

#### 【0064】

本願における一次粒子径は、市販品メーカーの公称値を用いる。また、作製した記録媒体における平均一次粒子径を測定する場合、インク受容層を削りだした後、熱水により樹脂成分を除く処理を行なった後、遠心分離により粒子のみを回収する等の処理を行ない、得られた粒子をTEM（透過型電子顕微鏡）による観察により求めることができる。この際、基準サンプルとして例えば後述の比較例3のようにコロイダルシリカ層用塗布液を塗布せず下引き層上にインク受容層用塗布液のみを塗布したサンプルについて同様の処理を行ない、その測定値（平均値）を使用した気相法シリカ粒子の既知の粒子径（nm；比較例3では7nm）と対比し、対比して得た値の差分から、作製した記録媒体における測定値（平均値）を比例計算して換算することにより、作製した記録媒体における平均一次粒子径を求めることができる。なお、平均一次粒子径を求めるためには、測定粒子数として100～3000個程度は必要である。

10

#### 【0065】

気相法シリカは分散状態で用いることが好ましい。気相法シリカの分散は、分散剤（凝集防止剤）としてカチオン性樹脂を用いることによって行なえ、気相法シリカ分散物として用いることができる。このカチオン性樹脂には特に限定はないが、後述する他の媒染剤成分の例など、第1級～第3級アミノ基及びその塩、第4級アンモニウム塩基を有するカチオンポリマーが好適である。また、分散剤としてシランカップリング剤を用いることも好ましい。具体的には、水溶性または水性エマルジョンタイプなどを好適に使用でき、例えば、ジシアンジアミド・ホルマリン重縮合物に代表されるジシアン系カチオン樹脂、ジシアンアミド・ジエチレントリアミン重縮合物に代表されるポリアミン系カチオン樹脂、エピクロルヒドリン・ジメチルアミン付加重合物、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド・SO<sub>2</sub>共重合物、ジアリルアミン塩・SO<sub>2</sub>共重合物、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、アリルアミン塩の重合物、ジアルキルアミノエチル（メタ）アクリレート4級塩重合物、アクリルアミド・ジアリルアミン塩共重合体等のポリカチオン系カチオン樹脂などが挙げられる。

20

#### 【0066】

中でも特に、BET法による比表面積が200m<sup>2</sup>/g以上の気相法シリカが好ましい。気相法シリカを含有することによって、多孔質構造が得られ、溶媒等の吸収性を向上させ得ると共に、比表面積を200m<sup>2</sup>/g以上とすることによってインク吸収性がさらに向上し、速乾性が良化する。

30

#### 【0067】

ここで、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、すなわち比表面積を求める方法である。通常吸着気体として窒素ガスが用いられ、吸着量を被吸着気体の圧又は容積の変化から測定する方法が一般的である。多分子吸着の等温線を表す著名なものとして、Brunauer Emmett, Tellerの式（BET式）があり、これに基づき吸着量を求め、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。

40

#### 【0068】

アルミナとしては、酸化アルミニウムの型結晶である - アルミナが好ましく、中でもグループ結晶が好ましい。 - 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高圧ホモジナイザー、対向衝突型ジェット粉砕機等で50～300nm程度まで粉砕したものが好ましく使用出来る。

#### 【0069】

アルミナ水和物は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O（n=1～3）の構成式で表される。nが1の場合がペーライト構造のアルミナ水和物を表し、nが1より大きく3未満の場合が擬ペー

50

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。

【0070】

アルミナ水和物の一次粒子の平均粒径は、5～50nmが好ましく、より高い光沢を得るためには、5～20nmでかつ平均アスペクト比（平均厚さに対する平均粒径の比）が2以上の平板状の粒子を用いるのが好ましい。アルミナ水和物の平均一次粒子径も、市販品メーカー公称値を用いるが、作製した記録媒体から測定する場合には、前記気相法シリカの平均一次粒子径における場合と同様の方法で求めることが可能である。

【0071】

- バインダー -

中間インク受容層におけるバインダーとしては、有機バインダーが好ましい。

前記有機バインダーとしては、既述の最上層に使用可能な有機バインダーと同様のものが挙げられ、特に好ましい有機バインダーは、完全もしくは部分ケン化のポリビニルアルコール又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、特に好ましいのは、ケン化度が80%以上の部分又は完全ケン化したものである。平均重合度500～5000のポリビニルアルコールが好ましい。

カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開昭61-10483号に記載されているような、第1～3級アミノ基や第4級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖あるいは側鎖中に有するポリビニルアルコールである。

【0072】

また、中間インク受容層にも、有機バインダーと共に架橋剤を用いることができ、既述の架橋剤が挙げられる。架橋剤の中でも、ホウ酸あるいはホウ酸塩が好ましい。

【0073】

前記無機微粒子（質量A）とバインダー（質量B）との質量比率（A/B）は、3～15の範囲である。質量比率A/Bは、3未満であるとインク吸収性が不足し、15を超えるとひび割れを生じる。インク吸収性の点から、4～12の範囲が好ましく、5～10の範囲がより好ましい。

【0074】

- 屈折率1.50以上の化合物 -

中間インク受容層には、前記最上層に含有すると共にあるいは最上層には含有せずに、更に屈折率1.50以上の化合物を含有することができる。この化合物を含有することにより、インクジェット記録媒体の記録面（すなわち最上層表面）における光沢をより向上させることができる。

屈折率1.50以上の化合物の詳細については、前記最上層における場合と同様であり、好ましい態様も同様である。

【0075】

屈折率1.50以上の化合物の中間インク受容層中における含有量としては、無機微粒子に対して、0.5～30質量%が好ましく、1～20質量%がより好ましい。屈折率1.50以上の化合物の含有量が前記範囲内であると、写真ライクな高光沢が得られ、写像性のより高い画像を得ることができる。

【0076】

- スルホキシド系化合物、チオエーテル系化合物 -

中間インク受容層には、前記最上層に含有すると共にあるいは最上層には含有せずに、印字部の保存性（空気中のオゾンや窒素酸化物等の微量ガスによる褪色）を改善する点で、スルホキシド系化合物及びチオエーテル系化合物より選択される少なくとも一種を含有することが好ましい。

本発明においては、染料インクを用いた場合、インク中の染料は最上層を通過して中間インク受容層で保持されるため、印字部保存性の点では、中間インク受容層（更には及び最上層）がスルホキシド系化合物及び/又はチオエーテル系化合物を含有する場合が好ま

10

20

30

40

50

しい。

スルホキシド系化合物及びチオエーテル系化合物の詳細については、前記最上層における場合と同様であり、好ましい態様も同様である。

【0077】

中間インク受容層にスルホキシド系化合物、チオエーテル系化合物を用いる場合、スルホキシド系化合物及びチオエーテル系化合物の中間インク受容層中における総量としては、無機微粒子に対し、0.1～10質量%が好ましく、0.5～4質量%がより好ましい。スルホキシド系化合物及び/又はチオエーテル系化合物の量を前記範囲内とすると、染料インクで印字された印字部の保存性をより効果的に向上させることができる。

【0078】

- 溶媒 -

中間インク受容層の調製に用いる溶媒には、水、有機溶媒、又はこれらの混合溶媒を用いることができる。有機溶媒は既述の通りである。

【0079】

- 他の成分 -

上記以外に、中間インク受容層には、本発明の効果を損なわない範囲で、更に着色染料、着色顔料、染料の定着剤、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、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

【0080】

中間インク受容層の厚みとしては、インクの顔料を除く全てを吸収するだけの吸収容量をもつ必要があり、層中の空隙率との関連で決定される。例えば、インク量が8 nL/mm<sup>2</sup>であって空隙率が60%の場合であれば、約15 μm以上の厚みの膜が必要となる。この点を考慮すると、インク受容層の厚みとしては、10～50 μmが好ましい。

また、インク受容層の細孔径は、メジアン径で0.005～0.030 μmが好ましく、0.01～0.025 μmがより好ましい。

上記の空隙率及び細孔径は、水銀ポロシメーター（商品名：ポアサイザー9320-PC2、（株）島津製作所製）を用いて測定することができる。

【0081】

上記のうち、本発明のインクジェット記録媒体としては、ブロンジングの発生を抑え、高濃度で高光沢の画像を得る点で、最上層は、多孔質系コロイダルシリカとポリビニルアルコール（PVA）とホウ酸もしくはホウ酸塩とジルコニウム又はアルミニウムを含む屈折率1.7以上の化合物（特にポリ水酸化アルミニウム）とを含み、多孔質系コロイダルシリカがスノーテックスPS-SOであって、中間インク受容層は、平均一次粒子径が0.01 μm以下の気相法シリカとPVAとホウ酸もしくはホウ酸塩とを含み、気相法シリカの含有量が13～20 g/m<sup>2</sup>であり、気相法シリカとPVAとの質量比率A/Bが3～10である場合が特に好ましい。

【0082】

支持体

支持体としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、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、セロハン、セルロイド等のプラスチック樹脂フィルム、紙と樹脂フィルムとを貼り合わせたもの、紙の少なくとも片面にポリオレフィン樹脂等の疎水性樹脂をラミネートしたポリオレフィン樹脂被覆紙等の耐水性支持体が好ましい。

これらの耐水性支持体の厚みは、50～300 μm、好ましくは80～260 μmのものが用いられる。

【0083】

本発明に好ましく用いられるポリオレフィン樹脂被覆紙支持体（以下、ポリオレフィン樹脂被覆紙と称する。）について詳細に説明する。

ポリオレフィン樹脂被覆紙は、その含水率は特に限定しないが、カール性より、好まし

10

20

30

40

50



くは5.0~9.0%の範囲であり、より好ましくは6.0~9.0%の範囲である。ポリオレフィン樹脂被覆紙の含水率は、任意の水分測定法を用いて測定することができる。例えば、赤外線水分計、絶乾重量法、誘電率法、カールフィッシャー法等を用いることができる。

#### 【0084】

ポリオレフィン樹脂被覆紙を構成する基紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、より好ましくは、例えば写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。基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。この基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、染料等の添加剤が配合される。

10

#### 【0085】

さらに、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。

#### 【0086】

また、基紙(原紙)の厚みに関しては特に制限はないが、紙を抄造中又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。

#### 【0087】

基紙を被覆する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又はエチレン-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。

20

#### 【0088】

また、ポリオレフィン樹脂被覆紙の樹脂中には、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合わせて加えるのが好ましい。

30

#### 【0089】

ポリオレフィン樹脂被覆紙の主な製造方法としては、走行する基紙上にポリオレフィン樹脂を加熱溶融した状態で流延する、いわゆる押出コーティング法により製造され、その少なくとも片面が樹脂により被覆される。また、樹脂を基紙に被覆する前に、基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。インク吸収性からは、基紙のインク受容層を設ける面(基紙のオモテ面)には樹脂を被覆しない方が好ましいが、本発明においては既述のように、最上層及び中間インク受容層を含む少なくとも2層の積層構造に構成されるので、インク受容層を設ける面が樹脂で被覆された場合も好適である。また、反対側の面(基紙の裏面)には、カール防止の点からは樹脂層を設けた方が好ましい。裏面は通常、非光沢面であり、裏面あるいは必要に応じてオモテ・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。

40

#### 【0090】

本発明においては、ポリオレフィン系樹脂を基紙(原紙)の両面にラミネートした樹脂被覆支持体が好ましい。

樹脂被覆層の厚みとしては、特に制限はないが、一般に片面5~50μmの厚みに片面又はオモテ・裏両面に樹脂コーティングされる。片面だけを樹脂被覆する場合には、得られるインクジェット記録材料のカール性からはポリオレフィン樹脂被覆層の厚みは5~25μm程度が好ましい。

50

## 【0091】

ポリオレフィン樹脂被覆紙のインク受容層が設けられる面（以下、「ポリオレフィン樹脂被覆紙のオモテ面」という。）は、好ましくは光沢、平滑性の観点から、ポリオレフィン樹脂を押出機で加熱溶融し、基紙とクーリングロールとの間にフィルム状に押し出し、圧着、冷却して樹脂層が形成されている。この際、クーリングロールはポリオレフィン樹脂コーティング層の表面形状の形成に使用され、樹脂層のオモテ面はクーリングロール表面の形状により鏡面、微粗面、又はパターン化された絹目状やマット状等に型付け加工することができる。

## 【0092】

ポリオレフィン樹脂被覆紙のインク受容層の設けられない面（以下、「ポリオレフィン樹脂被覆紙の裏面」という。）は、オモテ面を樹脂被覆する場合は基紙面のままでよいが、カール性や印字画像の向上の観点からは、主としてポリオレフィン樹脂を押出機で加熱溶融し、基紙とクーリングロールとの間にフィルム状に押し出し、圧着、冷却して樹脂層が形成されていることが好ましい。この際、プリンターでの搬送性、印字画像の点から、クーリングロールはJIS-B-0601に規定されるRaが $0.8 \sim 5 \mu\text{m}$ になるようにクーリングロール表面の形状により微粗面、又はパターン化された、例えば絹目状やマット状等に型付け加工することが好ましい。

10

## 【0093】

基紙の裏面やオモテ面にポリオレフィン樹脂被覆層を設ける方法は、加熱溶融樹脂を押し出して塗設する以外に、電子線硬化樹脂を塗設後、電子線を照射する方法や、ポリオレフィン樹脂エマルジョンの塗液を塗設後、乾燥し、表面平滑化処理を施す方法等がある。いずれも凹凸を有する熱ロール等での型付けを行なうことで、本発明に適応可能なポリオレフィン樹脂被覆紙が得られる。

20

## 【0094】

ポリオレフィン樹脂被覆紙の表面には下引き層を設けてもよい。この下引き層は、インク受容層が塗設される前に、予め耐水性支持体の表面に塗布乾燥されたものである。

この下引き層は、被膜形成可能な水溶性ポリマーやポリマーラテックス等を主体に含有する。好ましくは、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース等の水溶性ポリマーであり、特に好ましくはゼラチンである。これらの水溶性ポリマーの付着量は、 $10 \sim 500 \text{mg/m}^2$ が好ましく、 $20 \sim 300 \text{mg/m}^2$ がより好ましい。

30

更に、下引き層は、他に界面活性剤や架橋剤を含有することが好ましい。また、下引き層を塗布する前には、基紙にコロナ放電を施すことが好ましい。

## 【0095】

本発明のインクジェット記録媒体は、支持体上に該支持体側から順に、中間インク受容層形成用の調製液を付与（例えば塗布）し、中間インク受容層の支持体と対向しない側に位置するように、最上層形成用の調製液を付与（例えば塗布）することによって作製することができる。

## 【0096】

本発明のインクジェット記録媒体は、下記の方法（本発明の顔料インク用インクジェット記録媒体の製造方法）により好適に作製することができる。

40

すなわち、平均一次粒子径が $20 \text{nm}$ 未満の無機微粒子とバインダーとスルホキシド系化合物及び/又はチオエーテル系化合物とを含み、無機微粒子の含有量が $10 \text{g/m}^2$ 以上であり、無機微粒子（A）とバインダー（B）との質量比率（A/B）が $3 \sim 15$ である中間層用塗布液（以下、「中間インク受容層用塗布液」と称する。）と、多孔質系コロイダルシリカとバインダーとを含む最上層用塗布液と、をそれぞれ別にあるいは同時重層して支持体上に塗布する塗布工程を有し、支持体の一方の側に該支持体側から順に、最上層以外の層（中間インク受容層）と最上層とを形成する。この場合、最上層用塗布液はスルホキシド系化合物及び/又はチオエーテル系化合物を更に含んでもよく、印字部保存性により優れたインクジェット記録媒体を得ることができる。

50

支持体は、ポリオレフィン系樹脂を原紙の両面にラミネートした樹脂被覆支持体が好ましく、詳細については既述の通りである。

【0097】

塗布は、例えば、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレッドコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバーロールコーター、バーコーター等を用いた公知の塗布方法によって行なうことができる。

本発明においては、中間インク受容層用塗布液及び最上層用塗布液を同時重層塗布することが好ましい。同時重層塗布は、例えば、エクストルージョンダイコーター、カーテンフローコーターを用いた塗布方法により行なえる。同時塗布の後、形成された塗布層は乾燥される。

10

【0098】

同時重層塗布を、例えばエクストルージョンダイコーターにより行なった場合、同時に吐出される二種の塗布液は、エクストルージョンダイコーターの吐出口附近で、すなわち支持体上に移る前に重層形成され、その状態で支持体上に重層塗布される。エクストルージョンダイコーターの吐出口付近では、吐出される二液が混合し易く、塗布操作に支障を来す場合には、同時塗布する際に両液の塗布と共にバリアー層液（中間層液）を前記二液間に介在させて同時三重層塗布してもよい。

バリアー層液は、制限なく選択できる。例えば、水溶性樹脂を微量含む水溶液や水等を挙げることができる。水溶性樹脂は、増粘剤等の目的で、塗布性を考慮して使用されるもので、例えば、セルロース系樹脂（例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース等）、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等のポリマーが挙げられる。なお、バリアー層液に媒染剤を含有させてもよい。

20

【0099】

中間インク受容層は、例えば、支持体の表面に少なくとも気相法シリカ、バインダー、及びスルホキド系化合物及び/又はチオエーテル系化合物を含む中間インク受容層用塗布液を塗布し、（1）該塗布により塗布層を形成すると同時に、又は（2）該塗布により形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前、のいずれかの時に、 $pH 7.1$ 以上の塩基性溶液を前記塗布層に付与して架橋硬化させる方法により形成することもできる。このとき、バインダーを架橋する架橋剤は中間インク受容層用塗布液及び塩基性溶液の少なくとも一方に含有できる。この場合には、中間インク受容層の形成後、最上層用塗布液が中間インク受容層上に塗布され、乾燥させて重層される。塩基性溶液の $pH$ は、ブロンジグやひび割れの発生防止の点で、 $7.5$ 以上が好ましく、特に好ましくは $7.9$ 以上であり、必要に応じて架橋剤、媒染剤成分を含有して調製できる。

30

なお、「減率乾燥を示す前」とは、通常中間インク受容層用塗布液の塗布直後から数分間の過程をさし、この間においては塗布された塗布層中の溶剤（分散媒体）の含有量が時間に比例して減少する「恒率乾燥」の現象を示す。この「恒率乾燥」を示す時間については、例えば、化学工学便覧（頁707～712、丸善（株）発行、昭和55年10月25日）に記載されている。

【0100】

本発明のインクジェット記録媒体の製造方法においては、塗布工程後、塗布工程で塗布形成された少なくとも最上層の表面に塩基性ガスを用いてアルカリ処理を施し、少なくとも前記最上層を乾燥させる乾燥工程を更に設けた形態が好ましい。塗布層に対して塩基性ガスを用いてアルカリ処理を施すことにより、層表面の $pH$ が上昇し、バインダーの架橋剤による架橋反応が表面においてのみ進行し、表面のみゲル化することで高い光沢性（光沢感）を示すと推察される。

40

塩基性ガスを用いたアルカリ処理による乾燥は、最上層の乾燥のみならず、最上層の乾燥に加えて最上層以外の中間インク受容層の表面に塩基性ガスを用いてアルカリ処理を施して乾燥させるようにしてもよい。この場合、中間インク受容層用塗布液もバインダーを架橋する架橋剤を更に含む。

【0101】

50

最上層を乾燥する具体的な例として、多孔質系コロイダルシリカとポリビニルアルコール（PVA；バインダー）とホウ酸とカチオン性ポリマーと界面活性剤とを加えて攪拌して最上層用塗布液を調製し、これを塗布後、得られた塗布層を乾燥する乾燥工程を経る。

【0102】

また、中間インク受容層を乾燥する具体的な例として、気相法シリカとポリビニルアルコール（PVA）とスルホキシド系化合物及び／又はチオエーテル系化合物とホウ酸とカチオン性樹脂とノニオン性もしくは両性界面活性剤と高沸点有機溶剤とを含む中間インク受容層用塗布液を以下のように調製し、これを塗布後、得られた塗布層を乾燥する乾燥工程を経る。すなわち、中間インク受容層用塗布液は、気相法シリカを水中に添加し、カチオン性樹脂を更に添加して高圧ホモジナイザーやサンドミル等により分散した後、これにホウ酸を加え、PVA水溶液（例えばPVA量が気相法シリカの1/3程度の質量となるように）を加え、更にノニオン性もしくは両性界面活性剤及び高沸点有機溶剤を加えて攪拌することで調製できる。得られた塗布液は均一ゾルであり、これを以下の塗布方法で支持体上に塗布することで塗布層が得られ、三次元網目構造を有する多孔質性のインク受容層を形成することができる。ホウ酸は、上記のように薄めた後にPVAを加えることにより、PVAの部分的なゲル化を防止することができる。

10

【0103】

中間インク受容層用塗布液は、分散機を用いて細粒化することで平均粒子径10～300nmの水分散液とすることができる。この水分散液を得るために用いる分散機としては、高速回転分散機、媒体攪拌型分散機（ボールミル、サンドミルなど）、超音波分散機、コロイドミル分散機、高圧分散機等従来公知の各種の分散機を使用することができるが、形成されるダマ状微粒子の分散を効率的に行なうという点から、媒体攪拌型分散機、コロイドミル分散機または高圧分散機が好ましい。

20

【0104】

乾燥工程における乾燥は、例えば、温度30～150（好ましくは、50～120）で5～30分間（好ましくは、10～20分間）行ない、塗布層を乾燥させる。この乾燥時間は、塗布量により異なるが、通常は前記範囲が適当である。乾燥手段としては、熱風乾燥機、赤外線照射などが挙げられる。

【0105】

そして、乾燥工程では、前記塗布層に対して塩基性ガスを用いてアルカリ処理を施す。アルカリ処理とは、塩基性ガスを塗布層表面に接触させることを指し、水溶性樹脂と架橋剤との架橋反応を表面付近のみで進行させることで、表面付近のみゲル化させることができる。該アルカリ処理に用いる塩基性ガスとしては、アンモニアガス、ジメチルアミン、トリメチルアミン、ピリジンなどの水溶性アミンが使用しやすい。

30

【0106】

アルカリ処理に際しての塩基性ガスの濃度は、3ppm以上が好ましく、6ppm以上とすることがより好ましい。上限は特に制限されないが、30ppm程度である。

また、塩基性ガスの濃度制御により、光沢度を自在に変えることができる。つまり、塩基性ガスの濃度を高濃度とすると光沢度が増し、低濃度とすると光沢度が低下する。但し、アルカリ処理に使用する塩基性ガスの濃度は、乾燥工程で使用される仕切られた空間、つまりは乾燥ゾーン内の濃度をさす。

40

【0107】

以上のアルカリ処理は、塗布層の固形分濃度が20質量%以下のとき、又は中間インク受容層用塗布液の塗布層が恒率乾燥を示す間（減率乾燥を示す前）に施すことが、層表面のみをゲル化させ、高光沢が得られる点で好ましい。

なお、「恒率乾燥速度を示す間」とは、塗布層が減率乾燥を示す前をいう。

【実施例】

【0108】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」及び「

50

％」は質量基準である。

【0109】

(実施例1)

- ポリオレフィン樹脂被覆紙の作製 -

広葉樹晒クラフトパルプ(LBKP)と広葉樹晒サルファイトパルプ(LBSP)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300mlになるまで叩解し、パルプスラリーを調製した。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%、及び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。このスラリーを長網抄紙機で坪量170g/m<sup>2</sup>になるように抄造し、乾燥調湿して基紙を得た。

10

【0110】

抄造した基紙の一方の表面に、密度0.918g/cm<sup>3</sup>の低密度ポリエチレン100%の樹脂に対して10%のアタ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で溶融して、200m/分で厚さ35μm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た。さらに、密度0.962g/cm<sup>3</sup>の高密度ポリエチレン樹脂70部と密度0.918の低密度ポリエチレン樹脂30部とのブレンド樹脂組成物を同様に320で溶融し、これを他方の表面に厚さ30μm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た。

20

以上のようにして、ポリオレフィン樹脂被覆紙を得た

【0111】

得られたポリオレフィン樹脂被覆紙の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50mg/m<sup>2</sup>となるように塗布乾燥し、支持体とした。

下引き層の組成

- ・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
- ・クロム明ばん ... 10部

【0112】

下引き層を設けた支持体の下引き層上に、下引き層側から順にインク受容層(中間インク受容層)、コロイダルシリカ層(最上層)の積層構造となるように、下記組成のインク受容層用塗布液及びコロイダルシリカ層用塗布液Aをスライドビードコーターで同時重層塗布し、乾燥させて本発明の顔料インク用インクジェット記録用シートを作製した。

30

【0113】

このとき、インク受容層用塗布液は、気相法シリカの濃度が9%になるように調製し、塗布液のpHを4.0、無機微粒子(A)/バインダー(B)比を4.54とした。インク受容層用塗布液の湿分塗布量は200g/m<sup>2</sup>である(下記気相法シリカの固形分塗布量は18g/m<sup>2</sup>)。

また、コロイダルシリカ層用塗布液Aは、コロイダルシリカの濃度が固形分で0.4g/m<sup>2</sup>になるように調製した。コロイダルシリカ層用塗布液Aの湿分塗布量は5g/m<sup>2</sup>である(コロイダルシリカの固形分塗布量は1g/m<sup>2</sup>)。

40

【0114】

<インク受容層用塗布液の組成>

- ・アエロジル300 ... 100部  
(平均一次粒径7nm、BET法による比表面積300m<sup>2</sup>/g、日本アエロジル(株)製;気相法シリカ)
- ・シャロールDC902P ... 4部  
(分子量9000、第一工業製薬(株)製;ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー)
- ・ホウ酸(架橋剤) ... 3部

50

- ・ポリビニルアルコール（PVA；バインダー） ... 22部  
（ケン化度88%、平均重合度3500）
- ・3,6-ジチア-1,8-オクタジオール ... 3部  
（チオエーテル系化合物）
- ・塩基性ポリ水酸化アルミニウム ... 3部  
（商品名：ピュラケムWT、（株）理研グリーン製；屈折率1.5以上の化合物）
- ・スワノールAM ... 0.3部  
（日本サーファクタント社製；ベタイン系界面活性剤）

## 【0115】

<コロイダルシリカ層用塗布液Aの組成>

10

- ・スノーテックスPS-SO ... 100部  
（日産化学工業（株）製、平均一次粒径10~15nm、平均二次粒径80~120nm；アニオン性の球状コロイダルシリカ）
- ・ポリフィックス700 ... 1部  
（昭和高分子（株）製、特殊変性ポリアミン；カチオン性ポリマー）
- ・PVA117（バインダー） ... 4部  
（ケン化度98.5%、平均重合度1700）
- ・スワノールAM ... 0.3部  
（日本サーファクタント社製；ベタイン系界面活性剤）
- ・ホウ酸（架橋剤） ... 0.1部

20

## 【0116】

（実施例2）

実施例1において、3,6-ジチア-1,8-オクタジオール（チオエーテル系化合物）3部をメチオニンスルホキシド（スルホキシド系化合物）3部に変更したこと以外、実施例1と同様にして、本発明のインクジェット記録媒体を作製した。

## 【0117】

（実施例3）

実施例1において、コロイダルシリカ層用塗布液A中のスノーテックスPS-SOをスノーテックスPS-MO（日産化学工業（株）製、平均一次粒径18~25nm、平均二次粒径80~150nm；アニオン性の球状コロイダルシリカ）に代えたこと以外は、実施例1と同様にして、本発明のインクジェット記録媒体を作製した。

30

## 【0118】

（実施例4）

実施例1において、インク受容層用塗布液に更にジルコゾールZA-30（第一稀元素化学（株）製；酢酸ジルコニウム）10部を添加し、コロイダルシリカ層用塗布液Aに上記のジルコゾールZA-30（酢酸ジルコニウム）1.8部を添加したこと以外は、実施例1と同様にして、本発明のインクジェット記録媒体を作製した。

## 【0119】

（実施例5）

実施例1において、インク受容層用塗布液中のピュラケムWT（（株）理研グリーン製；塩基性ポリ水酸化アルミニウム）の量を3部から6部に変え、更にコロイダルシリカ層用塗布液Aに上記のピュラケムWT（塩基性ポリ水酸化アルミニウム）0.9部を添加したこと以外は、実施例1と同様にして、本発明のインクジェット記録媒体を作製した。

40

## 【0120】

（実施例6）

実施例1において、同時重層塗布後、アンモニア濃度10ppmの風をあてて乾燥させたこと以外は、実施例1と同様にして、本発明のインクジェット記録用シートを作製した。

。

## 【0121】

（実施例7）

50

実施例 6 において、コロイダルシリカ層用塗布液 A に塩基性ポリ水酸化アルミニウム 0.9 部を添加したこと以外は、実施例 5 と同様にして、本発明のインクジェット記録用シートを作製した。

【0122】

(実施例 8)

実施例 1 において、インク受容層用塗布液中のアエロジル 300 をアエロジル 200 (平均一次粒径 12 nm、BET 法による比表面積 200 m<sup>2</sup>/g、日本アエロジル(株)製)に代えたこと以外は、実施例 1 と同様にして、本発明のインクジェット記録用シートを作製した。

【0123】

(実施例 9)

実施例 1 において、インク受容層用塗布液中のアエロジル 300 (無機微粒子)と PVA (バインダー)との比 (A/B) が 10 になるように調整したこと以外は、実施例 1 と同様にして、本発明のインクジェット記録用シートを作製した。

【0124】

(実施例 10)

実施例 1 において、アエロジル 300 (無機微粒子)の塗布量を 18 g/m<sup>2</sup> から 12 g/m<sup>2</sup> に変更したこと以外は (A/B = 4.54)、実施例 1 と同様にして、本発明のインクジェット記録用シートを作製した。

【0125】

(比較例 1)

実施例 1 において、コロイダルシリカ層用塗布液 A 中のスノーテックス PS-SO をスノーテックス OL (日産化学工業(株)製、平均一次粒径 40~50 nm)に代えたこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較のインクジェット記録媒体を作製した。

【0126】

(比較例 2)

実施例 1 において、コロイダルシリカ層用塗布液 A 中のスノーテックス PS-SO をスノーテックス O (日産化学工業(株)製、平均一次粒径 10~20 nm)に代えたこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較のインクジェット記録媒体を作製した。

【0127】

(比較例 3)

実施例 1 において、コロイダルシリカ層用塗布液 A を塗布せず、下引き層上にインク受容層用塗布液のみを塗布したこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較のインクジェット記録媒体を作製した。

【0128】

(比較例 4)

実施例 1 において、インク受容層用塗布液中のアエロジル 300 をアエロジル 90G (平均一次粒径 20 nm、BET 法による比表面積 90 m<sup>2</sup>/g、日本アエロジル(株)製)に代えたこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較のインクジェット記録媒体を作製した。

【0129】

(比較例 5)

実施例 1 において、インク受容層用塗布液中のアエロジル 300 をアエロジル 50 (平均一次粒径 30 nm、BET 法による比表面積 50 m<sup>2</sup>/g、日本アエロジル(株)製)に代えたこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較のインクジェット記録媒体を作製した。

【0130】

(比較例 6)

実施例 1 において、インク受容層用塗布液中のアエロジル 300 をアエロジル OX50 (平均一次粒径 40 nm、BET 法による比表面積 50 m<sup>2</sup>/g、日本アエロジル(株)

10

20

30

40

50

製)に代えたこと以外は、実施例1と同様にして、比較のインクジェット記録媒体を作製した。

【0131】

(比較例7)

実施例1において、アエロジル300(無機微粒子)とPVA(バインダー)との比(A/B)が2になるように調整したこと以外は、実施例1と同様にして、比較のインクジェット記録用シートを作製した。

【0132】

(比較例8)

実施例1において、アエロジル300(無機微粒子)とPVA(バインダー)との比(A/B)が20になるように調整したこと以外は、実施例1と同様にして、比較のインクジェット記録用シートを作製した。

10

【0133】

(比較例9)

実施例1において、アエロジル300(無機微粒子)の固形分塗布量を $18\text{ g/m}^2$ から $5\text{ g/m}^2$ に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、比較のインクジェット記録用シートを作製した。

【0134】

(比較例10)

実施例1において、インク受容層用塗布液の調製に用いたチオエーテル系化合物を添加しなかったこと以外、実施例1と同様にして、比較のインクジェット記録用シートを作製した。

20

【0135】

(評価)

上記より得た本発明のインクジェット記録用シート及び比較のインクジェット記録用シートについて、下記の評価を行なった。評価結果は下記表1~2に示す。

【0136】

- 1. ブロンジング -

インクジェットプリンタPX-G930(セイコーエプソン(株)製)を用いて、各インクジェット記録用シート上にシアンのベタ画像をプリントし、温度 $23^\circ\text{C}$ 、相対湿度50%で1日保存した後、プリント画像の状態を目視で観察してブロンジングの発生具合を下記基準により評価した。

30

評価基準

; ブロンジングは認められなかった。

; 僅かにブロンジングが認められるが支障のない程度であった。

; 一部でブロンジングが認められるが実用上支障のない程度であった。

x; ブロンジングが激しく認められた。

【0137】

- 2.  $60^\circ$ 光沢度 -

インクジェットプリンタPX-G930(セイコーエプソン(株)製)を用いて、各インクジェット記録シート上にブラックのベタ画像をプリントした。その後、デジタル変角光沢計UGV-5D(測定孔8mm、スガ試験機(株)製)を用い、入射角 $60^\circ$ 、受光 $60^\circ$ にてブラックのベタ画像部分の光沢度を測定した。

40

【0138】

- 3. 写像性 -

インクジェットプリンタPX-G930(セイコーエプソン(株)製)を用いて、各インクジェット記録シート上にシアンのベタ画像をプリントし、測定用のサンプル画像を作成した。各インクジェット記録用シートのベタ画像部と未プリント部を、写像性測定器ICM-1T(スガ試験機(株)製)を用いて、JIS K 7105に規定された写像性試験方法に基づき、下記の測定条件及び解析条件のもと写像性C値(%)の測定を行なっ

50



た。測定は、印字の主走査方向及び副走査方向の両方で行なった。そして、下記式 a により光学くし毎に写像性 C 値を求めた。

$$\text{写像性 C 値 (\%)} = \{ (M - m) / (M + m) \} \times 100 \quad \dots \text{式 a}$$

測定条件及び解析条件

- ・測定方法 : 反射
- ・測定角度 : 60°
- ・光学くし幅 : 2.0 mm

【0139】

- 4 . 印字部保存性 -

染料インク用プリンタ PM - 970C (セイコーエプソン (株) 製) を用い、最も褪色しやすいシアン色にて光学濃度が 1.0 になるように印画し、その後室温で 3 ヶ月間、空気暴露した後、印画部の光学濃度を測定し、残存率 (暴露後の光学濃度 / 暴露前の光学濃度) を求め、印字部保存性を評価する指標とした。

10

【0140】

【表 1】

	最上層	インク受容層			乾燥	評価						
	無機微粒子	無機微粒子 ／粒径	A/B	シリカ 塗布量 (g/m <sup>2</sup> )		ブロンジグ	60° 光沢		写像性		画像濃度 ブラック	印字部 保存性
							未記録	ヘタ 画像	未記録	ヘタ 画像		
実施例1	PS-SO (*1)	アロゾル 300 ／(7nm)	4.54	18	—	○	55	100	140	122	2.10	95
実施例2	PS-SO (*1)	アロゾル 300 ／(7nm)	4.54	18	—	○	55	100	140	122	2.11	96
実施例3	PS-MO (*1)	アロゾル 300 ／(7nm)	4.54	18	—	◎	52	102	135	130	2.06	95
実施例4	PS-SO (*1)	アロゾル 300 ／(7nm)	4.54	18	—	○	60	95	140	120	2.11	95
実施例5	PS-SO (*1)	アロゾル 300 ／(7nm)	4.54	18	—	○	62	95	138	120	2.12	95
実施例6	PS-SO (*1)	アロゾル 300 ／(7nm)	4.54	18	アンモ ニア	○	65	95	130	125	2.12	95
実施例7	PS-SO (*1)	アロゾル 300 ／(7nm)	4.54	18	アンモ ニア	○	70	105	140	120	2.11	95
実施例8	PS-SO (*1)	アロゾル 200 ／(12nm)	4.54	18	—	○	54	98	141	125	2.10	95
実施例9	PS-SO (*1)	アロゾル 300 ／(7nm)	10	18	—	○	55	102	140	123	2.15	95
実施例10	PS-SO (*1)	アロゾル 300 ／(7nm)	4.54	12	—	○	55	101	139	125	2.07	95

\*1: PS-SOは、日産化学工業(株)製のスノーテックスPS-SOである。  
 PS-MOは、日産化学工業(株)製のスノーテックスPS-MOである。  
 PS-OLは、日産化学工業(株)製のスノーテックスPS-OLである。  
 PS-Oは、日産化学工業(株)製のスノーテックスPS-Oである。

【 0 1 4 1 】

【表 2】

	最上層	インク受容層			乾燥	評価						
	無機微粒子	無機微粒子／粒径	A/B	シリカ塗布量 (g/m <sup>2</sup> )		ブロンジグ	60° 光沢		写像性		画像濃度ブラック	印字部保存性
							未記録	ベタ画像	未記録	ベタ画像		
比較例1	OL (*1)	アロジール 300 / (7nm)	4.54	18	—	×	61	90	142	75	2.11	95
比較例2	O (*1)	アロジール 300 / (7nm)	4.54	18	—	×	65	95	150	70	2.12	95
比較例3	—	アロジール 300 / (7nm)	4.54	18	—	×	21	70	170	80	2.13	95
比較例4	PS-SO (*1)	アロジール 90G / (20nm)	4.54	18	—	◎	54	100	142	130	1.95	95
比較例5	PS-SO (*1)	アロジール 50 / (30nm)	4.54	18	—	◎	50	90	130	130	1.70	98
比較例6	PS-SO (*1)	アロジール OX50 / (40nm)	4.54	18	—	◎	48	85	140	130	1.60	98
比較例7	PS-SO (*1)	アロジール 300 / (7nm)	2	18	—	インク溢れ	48	85	140	インク溢れ	インク溢れ	
比較例8	PS-SO (*1)	アロジール 300 / (7nm)	20	18	—	ひび割れにより評価不可						
比較例9	PS-SO (*1)	アロジール 300 / (7nm)	4.54	5	—	インク溢れ	46	88	145	インク溢れ	インク溢れ	
比較例10	PS-SO (*1)	アロジール 300 / (7nm)	4.54	18	—	○	55	100	140	122	2.1	70

\*1: PS-SOは、日産化学工業(株)製のスノーテックスPS-SOである。  
 PS-MOは、日産化学工業(株)製のスノーテックスPS-MOである。  
 PS-OLは、日産化学工業(株)製のスノーテックスPS-OLである。  
 PS-Oは、日産化学工業(株)製のスノーテックスPS-Oである。

## 【 0 1 4 2 】

前記表 1 ~ 2 に示すように、実施例のインクジェット記録用シートは、顔料インクでのブロンジグ防止及びベタ画像での写像性が良好であり、高い画像濃度が得られた。更に、染料インクでも良好な印字部保存性が得られた。また、実施例 6 ~ 7 のように、塗布後の乾燥をアンモニア含有の雰囲気下で行なうことにより光沢を効果的に向上させることができた。

これに対し、スノーテックスOLやOを用いた場合(比較例 1 ~ 2)や多孔質系コロイダルシリカ含有の上層を設けない単層構成とした場合(比較例 3)は、ブロンジグが抑えられず、また、多孔質系コロイダルシリカ含有の上層を設けてブロンジグを改善しても下層中のシリカ粒子の平均一次粒子径が 20 nm 以上である場合(比較例 4 ~ 6)は濃度を高く維持できなかつた。インク受容層中のシリカ粒子/バインダー比が 3 ~ 15 の範

10

20

30

40

50

困を満たさない場合（比較例 7 ~ 8）は、インク吸収が悪く、又は乾燥後にひび割れを生じた。シリカ粒子 / バインダー比が前記範囲内でもシリカ粒子の量が少ない場合（比較例 9）はやはりインク吸収に劣っていた。また、チオエーテル系化合物を含まない場合（比較例 10）は、染料インクでの印字部保存性が悪く、明らかな褪色が認められた。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H186 BA13 BA26X BA34X BB14X BB14Y BB19Y BB28X BB32X BB32Y BB34X  
BB34Y BB48Z BB52X BB52Y BC03X BC03Y BC03Z BC05Y BC06Z BC08Y  
BC17Y BC17Z BC26Y BC28X BC31X BC31Y BC34X BC34Y BC36X BC36Y  
BC36Z BC40Z BC52X BC52Y BC56Z BC57X BC57Y BC77X BC77Y BC78X  
BC79Y CA04 CA07 CA16 DA01 DA13 DA19 FB53