

(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2006-265525

(P2006-265525A)

(43) 公開日 平成18年10月5日(2006.10.5)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 18/38 (2006.01)	CO8G 18/38	Z 2H186
B41M 5/00 (2006.01)	B41M 5/00	B 4J034
B41M 5/50 (2006.01)		
B41M 5/52 (2006.01)		

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2005-372336 (P2005-372336)	(71) 出願人	000208743 キヤノンファインテック株式会社 茨城県常総市坂手町5540-11
(22) 出願日	平成17年12月26日 (2005.12.26)	(74) 代理人	100098707 弁理士 近藤 利英子
(31) 優先権主張番号	特願2005-52037 (P2005-52037)	(74) 代理人	100077698 弁理士 吉田 勝広
(32) 優先日	平成17年2月25日 (2005.2.25)	(72) 発明者	百田 博和 茨城県水海道市坂手町5540-11 キヤノンファインテック株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	垣平 洋 茨城県水海道市坂手町5540-11 キヤノンファインテック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子化合物および被記録媒体

(57) 【要約】

【課題】高濃度の画像を形成することができ、耐オゾン性や耐光性に優れ、且つ高温高湿環境下に長時間保存された場合の画像滲みを防止することができる保存安定性の良好な記録画像を与える高分子化合物、およびそれを適用した画像の長期保存に好適な被記録媒体を提供すること。

【解決手段】2つ以上の活性水素基を有する含硫黄化合物(A)からなるユニットと、イソシアネート基を2つ以上有する化合物(B)からなるユニットと、2つ以上の活性水素基を有するアミン化合物(C)からなるユニットを含み、平均粒子径が200nm以下であることを特徴とする高分子化合物およびこれを含有する被記録媒体。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

2つ以上の活性水素基を有する含硫黄化合物(A)からなるユニットと、イソシアネート基を2つ以上有する化合物(B)からなるユニットと、2つ以上の活性水素基を有するアミン化合物(C)からなるユニットとを含み、平均粒子径が200nm以下であることを特徴とする高分子化合物。

【請求項 2】

前記化合物(A)ユニットの含有量が10~65質量%であり、化合物(B)ユニットの含有量が10~80質量%であり、化合物(C)ユニットの含有量が3~80質量%である請求項1に記載の高分子化合物。

10

【請求項 3】

構造中にアミノ基を有し、該アミノ基の少なくとも一部がカチオン化されている請求項1に記載の高分子化合物。

【請求項 4】

水性分散液の状態である請求項1に記載の高分子化合物。

【請求項 5】

支持体上の少なくとも一方の面に、少なくともインク受容層を少なくとも1層設けた被記録媒体において、インク受容層が請求項1に記載の高分子化合物を少なくとも含むことを特徴とする被記録媒体。

【請求項 6】

前記高分子化合物のインク受容層中における含有量が、インク受容層中において固形分換算で0.05~20質量%を占める量である請求項5に記載の被記録媒体。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、インクジェット記録方式を利用したプリンターやプロッターで記した際に、大気中の酸性ガスや光による画像の変退色、および高温高湿下での画像の滲みがない、長期保存に好適な記録画像を与える高分子化合物および被記録媒体に関する。

【背景技術】**【0002】**

インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により紙などの被記録媒体に付着させると同時に、インクの溶媒成分が被記録媒体にしみ込むかまたは蒸発することで、インク中の色材成分が被記録媒体上に沈着し、画像や文字など(以下「画像」という)の記録を行う記録方式である。また、インクジェット記録方式は、高速印字性、低騒音性および記録パターンの融通性に優れ、さらに多色化を容易に行うことができ、現像および画像定着が不要であるといった特徴がある。

30

【0003】

特に、多色インクジェット方式で形成された画像は、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による画像と比較しても遜色のない品質を有することが可能で、作成部数が少ない場合には通常の印刷技術や写真技術より印刷コストが安価に済むという利点もあることから、近年、インクジェットプリンターは各種情報機器の画像記録装置として急速に普及している。従ってインクジェットプリンターは、例えば、デザイン業界におけるイメージデザインのアウトプット、写真画質が要求される印刷分野におけるカラー版下の作製、頻繁に取り替えられる看板や商品の見本など、フルカラー画像記録が必要な分野へと幅広く応用されつつある。また、最近ではパーソナルコンピューターやデジタルスチルカメラが広く普及したことから、一般家庭においてもインクジェットプリンターを用いて写真画像を出力する機会が多くなっている。

40

【0004】

しかしながら、インクジェットプリンターで記録された画像は、製版方式による多色印刷やカラー写真の画像と比較して、大気中の酸性ガスおよび光による退色や変色が著しく

50

、長期保存が要求される画像としては適していないのが現状である。従ってインクジェット画像の退色や変色を防止することが大変強く要望され、今までにそれらの性能を改善するための提案が多く為されてきた。

【0005】

例えば、耐ガス性向上を目的として、特許文献1ではチオエーテル系化合物、特許文献2ではヒドラジド系化合物、特許文献3および特許文献4には、チオ尿素誘導体、チオセミカルバジド誘導体、チオカルボヒドラジド誘導体などを含有させた被記録媒体が開示されている。また、特許文献5では、チオ尿素誘導体、チオセミカルバジド誘導体およびチオカルボヒドラジド誘導体からの1種類と、ヨウ素、ヨウ化物、ジチオカルバミン酸、チオシアン酸塩およびチオシアン酸エステルからの1種類とをそれぞれ含有させた被記録媒体が開示されている。

10

【0006】

一方、画像の耐光性を向上させる被記録媒体としては、特許文献6、特許文献7および特許文献8では、フェノール系酸化防止剤、ベンゾフェノン系あるいはベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤を含有させた被記録媒体が開示されている。

【0007】

また、特許文献9にはヒンダードアミン系化合物を含有した被記録媒体が、特許文献10ではヒドラジド系化合物を含有した被記録媒体がそれぞれ提案されている。

【0008】

さらに特許文献11、および特許文献12ではインク受容層にアスコルビン酸、エリソルビン酸、またはエリソルビン酸ナトリウムを、また、特許文献13、特許文献14、特許文献15ではフラボノイドをインク受容層に含有させることで画像の耐ガス性や耐光性を向上させた被記録媒体が開示されている。

20

【0009】

しかしながら、上述の化合物の多くは非水溶性化合物であり、水系のインク受容層形成塗工液には添加できないという問題がある。一方で、上記化合物の中で水溶性の化合物は、該化合物を含むインク受容層に形成された画像を高温高湿下でしみ易くするという傾向にある。また、十分な耐ガス性や耐光性を付与するために、これらの化合物を大量にインク受容層に添加すると、インク受容層に形成された画像の濃度を低下させる場合がある。

30

【0010】

【特許文献1】特開平1-115677号公報

【特許文献2】特開昭61-154989号公報

【特許文献3】特公平4-34953号公報

【特許文献4】特開平7-314883号公報

【特許文献5】特開平8-25796号公報

【特許文献6】特開昭57-74192号公報

【特許文献7】特開昭57-87989号公報

【特許文献8】特開昭60-72785号公報

【特許文献9】特開昭61-146591号公報

40

【特許文献10】特開昭61-154989号公報

【特許文献11】特開平7-195824号公報

【特許文献12】特開平8-150773号公報

【特許文献13】特開2001-71627公報

【特許文献14】特開2001-139850公報

【特許文献15】特開2001-301315公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、上記の実態に鑑みて為されたものであり、酸化防止剤として有用である高分

50

子化合物、および該高分子化合物を用いることで、高濃度の画像を形成することができ、耐オゾン性や耐光性に優れ、かつ高温高湿環境下に長時間保存された場合の画像滲みを防止することができる画像の長期保存に好適な被記録媒体を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、高濃度の画像を形成することができ、耐オゾン性や耐光性に優れ、かつ高温高湿環境下に長時間保存された場合の画像滲みを防止できる画像の保存安定性に優れた被記録媒体を得るために種々検討を重ねた結果、少なくとも動的光散乱法で測定した際の平均粒子径が200nm以下の、分子構造に硫黄原子を有する特定構造の高分子化合物の水性分散液をインク受容層形成用塗工液に添加し、該塗工液を塗布および乾燥して得られる被記録媒体を用いることで、前述した課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【0013】

すなわち、本発明は、2つ以上の活性水素基を有する含硫黄化合物(A)からなるユニットと、イソシアネート基を2つ以上有する化合物(B)からなるユニットと、2つ以上の活性水素基を有するアミン化合物(C)からなるユニットとを含み、平均粒子径が200nm以下であることを特徴とする高分子化合物を提供する。

【0014】

上記本発明の高分子化合物は、前記化合物(A)ユニットの含有量が10~65質量%であり、化合物(B)ユニットの含有量が10~80質量%であり、化合物(C)ユニットの含有量が3~80質量%であることが好ましい。

20

【0015】

また、上記本発明の高分子化合物は、その構造中にアミノ基を有し、該アミノ基の少なくとも一部がカチオン化されていること；および水性分散液であることが好ましい。

【0016】

また、本発明は、支持体上の少なくとも一方の面に、少なくともインク受容層を少なくとも1層設けた被記録媒体において、インク受容層が前記本発明の高分子化合物を少なくとも含むことを特徴とする被記録媒体を提供する。上記高分子化合物のインク受容層中における含有量は、インク受容層中において固形分換算で0.05~20質量%を占める量

30

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、酸化防止剤として有用である高分子化合物、および該高分子化合物を用いることで、高濃度の画像を形成することができ、耐オゾン性や耐光性に優れ、かつ高温高湿環境下に長時間保存された場合の画像滲みを防止することができる画像の長期保存に好適な被記録媒体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】

【0018】

次に好しい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

40

本発明の高分子化合物は、2つ以上の活性水素基を有する含硫黄化合物(A)からなるユニットと、イソシアネート基を2つ以上有する化合物(B)からなるユニットと、2つ以上の活性水素基を有するアミン化合物(C)からなるユニットとを含む高分子化合物である。

【0019】

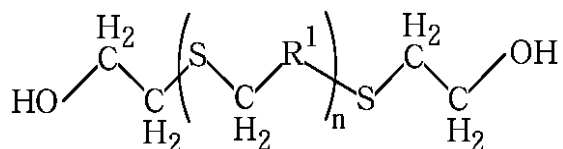
上記本発明の高分子化合物は、上記化合物(A)と上記化合物(B)と上記化合物(C)とを反応させて得られる。本発明で使用する上記化合物(A)としては、特に限定されないが、分子内にスルフィド基を1つ以上有する化合物が好ましく、具体的には下記一般式(1)~(6)により表される化合物であることが望ましい。また、以下の化合物(A)は単独、若しくは2種以上を同時に使用して本発明の高分子化合物を合成することが

50

可能である。

【0020】

一般式(1)

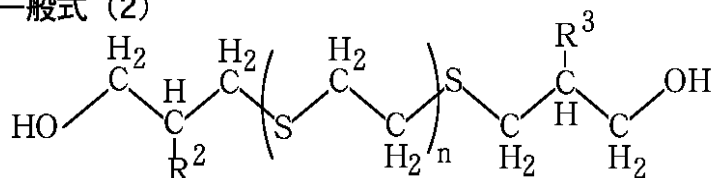


(式中nは1または2を表す。また、R¹はメチレン基、エチレン基、またはプロピレン基を表す。)

10

【0021】

一般式(2)

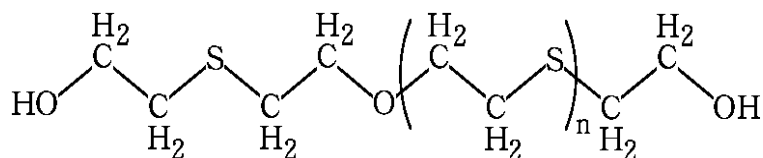


(式中nは1または2を表す。また、R²およびR³はそれぞれ独立に水素原子、水酸基またはアルキル基を表し、R²およびR³は同一であっても異なってもよい。)

20

【0022】

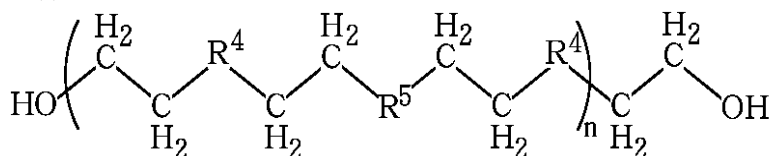
一般式(3)



(式中nは0または1を表す。)

【0023】

一般式(4)

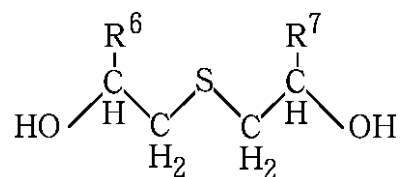


30

(式中nは1または2を表す。また、R⁴は硫黄原子または酸素原子を表し、R⁵は硫黄原子または-SO₂-を表し、R⁴およびR⁵は同一ではなく、それぞれ異なる基で構成される。)

【0024】

一般式(5)

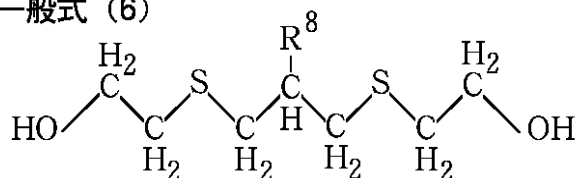


40

(式中R⁶およびR⁷はそれぞれ独立に水素原子またはアルキル基を表し、R⁶およびR⁷は同一であっても異なってもよい。)

【0025】

一般式 (6)



(式中 R^8 は水酸基またはアルキル基を表す。)

【0026】

前記化合物 (B) としては、例えば、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、*m*-フェレンジイソシアネート、*p*-フェレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェレンジイソシアネート、3,3'-ジクロロ-4,4'-ビフェレンジイソシアネート、1,5-ナフレンジイソシアネート、1,5-テトラヒドロナフレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-シクロヘキシレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらジイソシアネート化合物を単独、若しくは2種以上同時に使用して、高分子化合物を合成することが可能である。

10

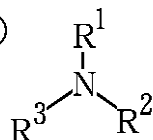
20

【0027】

前記化合物 (C) である2つ以上の活性水素基を有するアミン化合物としては、下記一般式 (7) で表される3級アミンであることが望ましい。

【0028】

一般式 (7)



30

(式中 R^1 、 R^2 、 R^3 はいずれか一つが炭素数1~6のアルキル基、アルカノール基、またはアミノアルキル基であり、それ以外は同一若しくは異なってもよく、アルカノール基、アミノアルキル基、またはアルカンチオール基を表す。)

【0029】

上記一般式 (7) で表される2つ以上の活性水素基を有するアミン化合物としては、例えば、ジオール化合物としては *N*-メチル-*N*,*N*-ジエタノールアミン、*N*-エチル-*N*,*N*-ジエタノールアミン、*N*-イソブチル-*N*,*N*-ジエタノールアミン、*N*-*t*-ブチル-*N*,*N*-ジエタノールアミン、*N*-*t*-ブチル-*N*,*N*-ジイソプロパノールアミンなどが挙げられ、トリオール化合物としてはトリエタノールアミンなどが挙げられる。また、ジアミン化合物としてはメチルイミノビスプロピルアミン、ブチルイミノビスプロピルアミンなどが挙げられ、トリアミン化合物としてはトリ(2-アミノエチル)アミンなどが挙げられる。これらアミン化合物は単独、または2種以上同時に使用して本発明の高分子化合物を合成することが可能である。

40

【0030】

本発明の高分子化合物は、前記化合物 (A) と前記化合物 (B) と前記化合物 (C) とを反応させて得られた高分子化合物中 (C) ユニット中のアミノ基をカチオン化することが望ましい。

【0031】

本発明の高分子化合物は、上記の通り化合物 (A) と化合物 (B) と化合物 (C) とを

50

反応させ、化合物(A)ユニットと化合物(B)ユニットと化合物(C)ユニット(該ユニット中の3級アミノ基はカチオン化されていることが好ましい)を分子中に含む高分子化合物として得られる。該高分子化合物の機能を十分に発現させるためには、該高分子化合物中の化合物(C)ユニットの含有量がモル比で5.5~18.5%であることが好ましい。化合物(C)ユニットの含有量がモル比で5.5%より低いと、親水基の含有率が低下してしまい、該高分子化合物の水性分散液を調製する際に不都合となったり、インク受容層形成用塗工液中への配合が難しくなる場合がある。一方、化合物(C)ユニットの含有量がモル比で18.5%より高いと、該高分子化合物を含有させた被記録媒体において、光沢度や印字濃度が低下するといった問題が生じる場合がある。

【0032】

前記本発明の高分子化合物は、化合物(C)ユニットのモル比が上記の範囲であれば、化合物(C)ユニットは、該高分子中において3~80質量%を占めることが可能である。この範囲を超えると前記高分子化合物の水分散性の低下や、形成されるインク受容層の光沢度や画像濃度の低下といった問題を引き起こす場合がある。

【0033】

本発明の高分子化合物において、化合物(C)ユニットの含有量が前述の範囲であれば、組み込まれた化合物(A)ユニットの質量は、該高分子化合物中において10~65質量%を占めることが好ましい。より好ましくは30~65質量%を占める割合である。化合物(A)ユニットの占める割合が10質量%未満では画像の変色/褪色防止効果が不十分となる場合がある。一方、化合物(A)ユニットの占める割合が65質量%を超えると相対的に親水性基の含有率が低下してしまい、高分子化合物の水分散物を調製する際に不都合となる場合がある。

【0034】

また、化合物(B)は、化合物(A)と化合物(C)ユニットとを連結させる機能を有し、その使用量は特に限定されないが、化合物(C)ユニットの含有量が前述の範囲であれば、化合物(B)ユニットの質量は、得られる高分子化合物中において10~80質量%を占めることが好ましい。より好ましくは30~60質量%を占める割合である。化合物(B)ユニットの占める割合がこの範囲内であれば、化合物(A)ユニットと化合物(C)ユニットの機能を充分発揮するに足る量を結合することができる。

【0035】

また、上記高分子化合物は、上記化合物(A)~(C)を一度に反応させてランダム重合体とする、所謂ワンショット方法での合成が可能であり、化合物(A)(または化合物(C))と化合物(B)とをイソシアネート基リッチの割合で反応させて、末端イソシアネート基を有するプレポリマーを製造し、該プレポリマーと化合物(C)(または化合物(A))とを反応させる、所謂プレポリマー法での合成も可能である。また、何れの方法においても低分子量ポリオールや低分子量ジアミンなどの鎖伸長剤を併用してもよい。また、得られる高分子化合物の分子量は、化合物(A)~(C)の使用量の変更や、モノアルコールやモノアミンなどの反応停止剤を適当なタイミングで反応系に添加することによって調整することができる。

【0036】

このようにして得られた高分子化合物の重量平均分子量は反応条件にもよるが、1,000~150,000の範囲が好ましく、2,000~50,000の範囲がさらに好ましい。高分子化合物の重量平均分子量が1,000未満では、該高分子化合物を含むインク受容層の光沢度や印字濃度が低下する場合があり、150,000を越えると反応時間が長くなり製造コストが増加するので好ましくない。

【0037】

また、上記高分子化合物の合成は、前記化合物(A)および化合物(C)以外の、2つ以上の活性水素基を有する化合物(以下「化合物(D)」という)を必要に応じて共重合させてもよい。このような化合物(D)としては、以下のようなポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、またはポリカーボネートポリオールを単独、若しくは2種以

10

20

30

40

50

上同時に使用して、本発明の高分子化合物を合成することも可能である。

【0038】

ポリエステルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、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、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、分子量が300~1,000であるポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、水素添加ビスフェノールA、ヒドロキノン、アルキレンオキシド付加体などのグリコール成分と、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ヘンデカンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、1,2-ビスフェノキシエタン-p,p'-ジカルボン酸、ジカルボン酸の無水物ないしエステル形成性誘導体などの酸成分とから、脱水縮合反応によって得られたポリエステル類をはじめとして、さらには ϵ -カプロラクトンなどの環状エステル化合物の開環重合反応によって得られるポリエステル類、またはそれらの共重合ポリエステル類などが挙げられる。

10

【0039】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、しょ糖、ビスフェノールA、ビスフェノールS、水素添加ビスフェノールA、アコニット酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、燐酸、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリイソプロパノールアミン、ピロガロール、ジヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフタル酸、1,2,3-プロパントリチオールなどの活性水素を少なくとも2個有する化合物を開始剤として、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロロヒドリン、テトラヒドロフラン、シクロヘキシレンなどのモノマーの1種または2種以上を用いて、常法により付加重合したものが挙げられる。また、ポリオールとして、エチレンジアミン、プロピレンジアミンなどの1級アミノ基を少なくとも2個有する化合物を開始剤として用いて、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロロヒドリン、テトラヒドロフラン、シクロヘキシレンなどのモノマーの1種または2種以上を常法により付加重合したものをを用いることもできる。

20

30

【0040】

ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコールなどのグリコールとジフェニルカーボネートおよびホスゲンとの反応によって得られる化合物などが挙げられる。

40

【0041】

上記高分子化合物の合成に際しては、イソシアネート重付加反応において、錫系触媒および/またはアミン系触媒を用いることが望ましい。かかる錫系触媒としては、ジブチルスズジラウレート、スタナスオクトエートなどが挙げられ、アミン系触媒としてはトリエチレンジアミン、トリエチルアミン、テトラメチルプロパンジアミン、テトラメチルブタンジアミン、N-メチルモルホリンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0042】

上記高分子化合物の合成は、組成によって無溶剤下で行うことも可能であるが、反応系の反応抑制や反応液の粘度のコントロールなどの目的で反応系に直接関与しない親水性有

50

機溶剤を反応溶媒として用いることが一般的である。このような親水性有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンの如きケトン類、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチルの如き有機酸エステル、N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドンの如きアミン類などが挙げられる。また、使用した親水性有機溶剤は反応生成物（高分子化合物）から最終的に取り除かれるのが好ましい。

【0043】

なお、本発明で用いられる高分子化合物は化合物(C)ユニットの3級アミノ基の少なくとも一部を、高分子化合物とする前または高分子化合物とした後に、酸または4級化剤でカチオン化することで、前記高分子化合物を水中に分散または溶解することができる。本発明の高分子化合物は水中に好ましい粒子径で分散安定化または溶解させる必要があることから、酸を用いてカチオン化する方法が特に好ましい。カチオン化に用いられる酸としてはリン酸または一価の酸が好ましい。リン酸としては、例えば、リン酸、亜リン酸が挙げられる。また一価の酸としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、グリコール酸、乳酸、ピルビン酸、メタンスルホン酸などの有機酸、および塩酸、硝酸などの無機酸が挙げられる。これらの酸が好ましい理由については、リン酸以外の多価酸を用いて本発明の高分子化合物を水中に分散または溶解させた場合、分散液または溶液が増粘を起すことがあるためである。また、グリコール酸や乳酸などのヒドロキシ酸でカチオン化した高分子化合物は、被記録媒体に適用した場合、他の酸でカチオン化した高分子化合物と比べて白紙部の黄変が抑制されるため、より好ましく用いることができる。

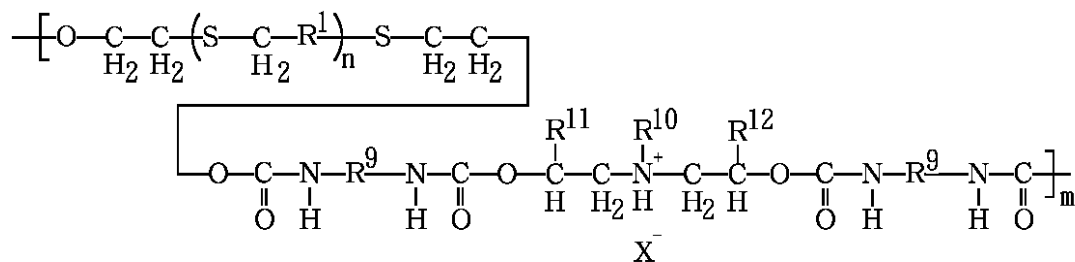
10

20

以上の如き方法で得られる本発明で用いる高分子化合物の中で特に好ましい化合物は、下記一般式(8)~(13)で表される。

【0044】

一般式(8)

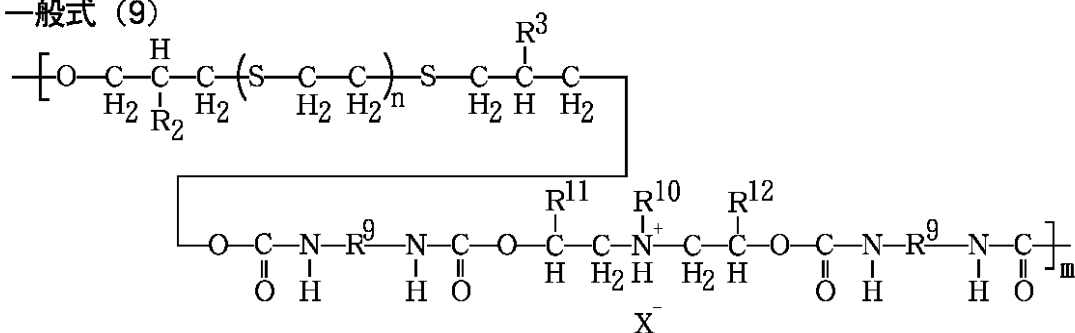


30

(式中nは1または2を、R¹はメチレン基、エチレン基、またはプロピレン基を、R⁹はアルキレン若しくは複脂環を1つ以上含む脂肪族炭化水素基を、R¹⁰は炭素数1~4のアルキル基を、R¹¹およびR¹²はそれぞれ独立で水素原子若しくはメチル基を、X⁻は酸陰イオンを表す。mは重量平均分子量が1,000~150,000になる数である。)

【0045】

一般式(9)



40

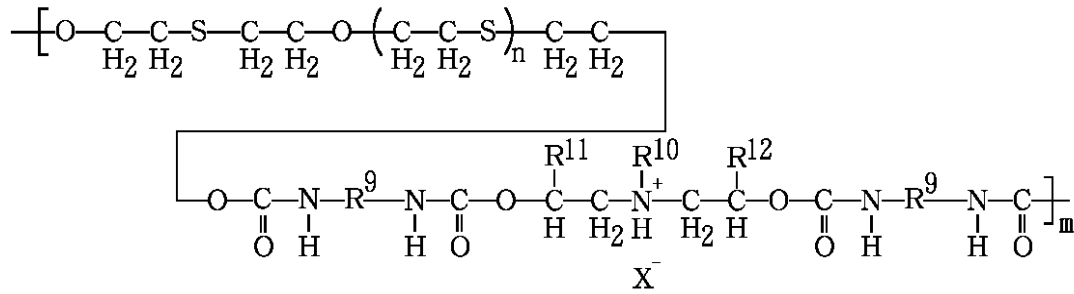
(式中nは1または2を、R²およびR³はそれぞれ独立で水素原子、水酸基またはアルキル基を、R²およびR³は同一であっても異なってもよい。なお、R⁹~R¹²およびX⁻

50

および m は一般式 (8) と同義である。))

【0046】

一般式 (10)

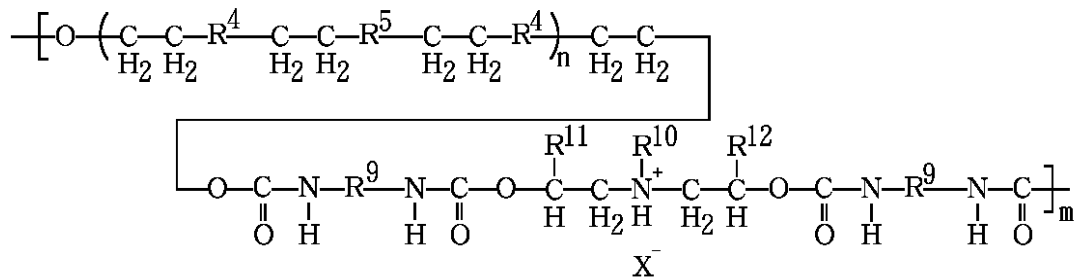


10

(式中 n は 0 または 1 を表す。 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{12}$ および X^- および m は一般式 (8) と同義である。)

【0047】

一般式 (11)

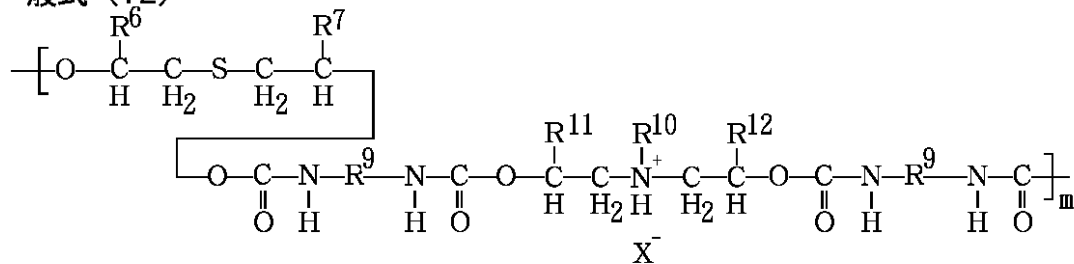


20

(式中 n は 1 または 2 を、 R^4 は硫黄原子または酸素原子を、 R^5 は硫黄原子または $-\text{SO}_2-$ 、 R^4 および R^5 は同一ではなく、それぞれ異なる基で構成される。なお、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{12}$ および X^- および m は一般式 (8) と同義である。)

【0048】

一般式 (12)



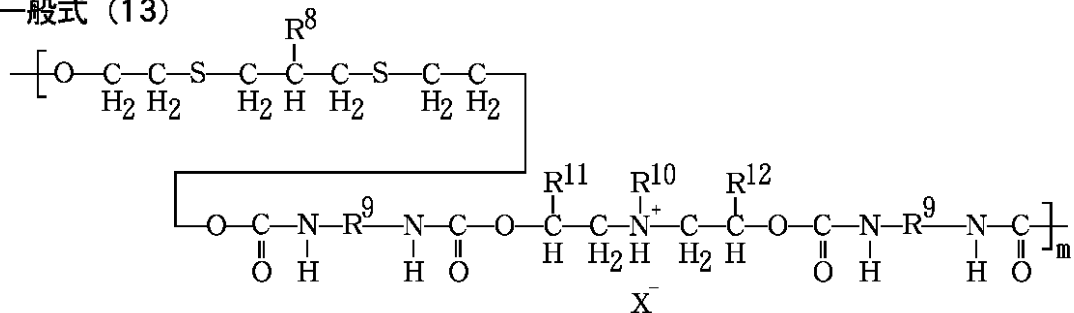
30

(式中 R^6 および R^7 はそれぞれ独立で水素原子またはアルキル基を表し、 R^6 および R^7 は同一であっても異なっていてもよい。なお、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{12}$ および X^- および m は一般式 (8) と同義である。)

40

【0049】

一般式 (13)



50

(式中 R^8 は水酸基またはアルキル基を表す。なお、 $R^9 \sim R^{12}$ および X^- および m は一般式(8)と同義である。)

【0050】

前述したように、本発明のカチオン化高分子化合物は水分散性または水溶解性を有する。以下、本発明のカチオン化高分子化合物を水分散させて微粒子化する方法について説明する。カチオン化高分子化合物中のカチオン性基は水系溶媒において解離し、高分子化合物と水との界面に電気二重層を形成する。高分子化合物の微粒子が水系溶媒に存在する場合、この電気二重層の作用により、微粒子間には静電的な反発力が生じ、高分子化合物の微粒子は水系内において安定して分散する。

【0051】

本発明のカチオン性高分子化合物の水性分散液は公知の任意の方法によって製造することができるが、プロセスが単純であるという点で水系造粒法による製造がより好ましい。すなわち、高分子化合物と親水性有機溶剤との混合物を水に加え、攪拌することにより水性分散液を製造する。あるいは高分子化合物と親水性有機溶媒との混合物に水を加え、攪拌することにより水性分散液が製造される。ここで用いる親水性有機溶剤は、カチオン性高分子化合物を水分散させた後に、共沸などにより除去することができるものが好ましく、前述した親水性有機溶媒を用いることができる。水性分散液の製造に当たり界面活性剤の使用は、本発明の高分子化合物を被記録媒体に適用した場合の弊害を考慮すると好ましくないが、特に界面活性剤の使用を制限するものではない。

【0052】

このようにして得られる高分子化合物の水性分散液中の微粒子の平均粒子径は $5 \text{ nm} \sim 1 \mu \text{ m}$ 程度であるが、水性分散液の製造条件を変えることで、微粒子の粒子径をある程度制御することが可能である。すなわち、水性分散液を形成する場合の温度、攪拌条件、濃度、親水性有機溶媒と水の比率などを変えることで、微粒子の粒子径を制御することが可能である。また、本発明の高分子化合物はその合成後に、その合成液そのものに水を添加して水性分散液とするかあるいは合成液から親水性有機溶媒を取り除き、高分子化合物を別の親水性有機溶媒に再度溶解した後に該溶液を用いて水性分散液とすることができる。

【0053】

また、本発明の高分子化合物の水性分散液は、高分子化合物を水中に分散した後に、分散機を用いて高分子化合物を微粒子化することもできる。このような水性分散液中の高分子化合物の粒子を細粒化する分散機としては、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、ビーズミルなど)、超音波分散機、コロイドミル分散機、高圧分散機など従来公知の各種の分散機を使用することができるが、形成される微粒子凝集物の分散を効率的に行うという観点から、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(ホモジナイザー)を使用することが好ましい。

【0054】

なお、本発明の高分子化合物は、水や有機溶剤に溶解している状態でも微分散している状態のいずれでもよいが、水に分散した状態がより好ましく、その分散粒子の平均粒子径は $5 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$ の範囲が望ましい。平均粒子径が 5 nm 未満になると、水性分散液の粘度が高くなり、扱い難くなる。一方で、粒子径が 200 nm を超えると、高分子化合物の水性分散液の保存安定性が悪化したり、この分散液を被記録媒体の製造に用いた場合に、形成されるインク受容層の光沢度が低下したり、そこに形成される画像の濃度が低下したりする恐れがある。

【0055】

なお、本発明でいう平均粒子径は動的光散乱法によって測定され、「高分子の構造(2)散乱実験と形態観察 第1章 光散乱」(共立出版 高分子学会編)、あるいはJ.Chem.Phys.,70(B),15 Apl.,3965(1979)に記載のキュムラント法を用いた解析から求めることができる。本発明で定義される平均粒子径は、例えば、レーザー粒径解析装置 P A R I I I (大塚電子(株)製)などを用いて容易に測定することができる。

【0056】

10

20

30

40

50

本発明の被記録媒体は、支持体の少なくとも一方の面に、1層以上のインク受容層を設けた被記録媒体であって、上記インク受容層が前記本発明の高分子化合物を少なくとも含有していることを特徴としている。インク受容層の形成は、適当な支持体の表面に、適当なバインダーと適当な無機微粒子とを水系溶媒中に分散溶解させたインク受容層形成用塗工液を塗布および乾燥させることによって行われる。本発明では、上記塗工液中に前記高分子化合物を溶解または分散させてインク受容層を形成する方法、あるいは前記高分子化合物を含まないインク受容層形成用塗工液でインク受容層を形成し、その後適当な方法、例えば、オーバーコートなどの方法で前記高分子化合物をインク受容層中に含浸させることによって得られる。

【0057】

前記高分子化合物のインク受容層中における含有量は、インク受容層中において固形分換算で0.05質量%~20質量%を占める量であることが好ましい。高分子化合物の含有量がこの範囲であれば大気中のガスと光による画像の退色や変色および高温高湿下での画像滲みを効果的に防止することができる。インク受容層に対する含有量が0.05質量%未満では本発明の目的であるガスや光による画像の退色や変色を充分防止することができず、また、高分子化合物の含有量が20質量%を超えると、インク受容層のインク吸収性の悪化、印字濃度の低下を引き起こす恐れがある。

【0058】

本発明の被記録媒体の支持体としては、特に限定されるものではないが、上質紙、中質紙、コート紙、アート紙、キャストコート紙などの紙類、合成紙、白色プラスチックフィルム、透明プラスチックフィルム、または半透明プラスチックフィルム、樹脂被覆紙などが使用できる。

【0059】

また、画像の光沢を効果的に発現させる場合には、インク受容層形成用塗工液に対するバリアー性の高い支持体が好ましく、酸化チタンや硫酸バリウムなどの顔料を配合したり、多孔性化することにより不透明化したポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアセテート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどの白色プラスチックフィルムなど、さらに原紙にポリエチレン、ポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂をラミネートしたいわゆる樹脂被覆紙が支持体として好適である。

【0060】

さらに被記録媒体として銀塩写真と同等の画質と風合いを付与する場合において、支持体として最も好ましく用いられる原紙としては、少なくともインク受容層が設けられる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挙げられ、より好ましくは両面を被覆したポリオレフィン樹脂被覆紙を挙げることができる。前記ポリオレフィン樹脂被覆紙の好ましい形態としては、JIS-B0601による10点平均粗さが0.5 μm 以下で、かつJIS-Z-8741による60度鏡面光沢度が25~75%である。さらに、半光沢グレードの被記録媒体を得る場合には、インク受容層を形成する面がマット加工若しくはエンボス加工された、フィルムおよびレジコート紙を用いるのが好ましい。

【0061】

また、樹脂被覆紙の厚さには特に制限はないが、25 μm ~500 μm であることが好ましい。樹脂被覆紙の厚さが25 μm より薄いと被記録媒体の剛性が低く、該被記録媒体を手にした時の感触や、質感、あるいは不透明性が低下するなどの不都合が生じる。また、樹脂被覆紙の厚さが500 μm より厚いと被記録媒体が剛直になり扱いにくく、プリンターでの給紙走行でのトラブル発生の原因となることがある。樹脂被覆紙の厚さのより好ましい範囲は50 μm ~300 μm である。また、樹脂被覆紙の坪量にも特に制限はないが、25 g/m^2 ~500 g/m^2 の範囲であることが好ましい。

【0062】

さらに、上質紙などの紙を支持体として用いる場合には、良好な発色性と解像度を得る

10

20

30

40

50

ためにステキヒトサイズ度が15秒以上、さらには25秒以上の紙を用いることが好ましい。また、その他にも、ガラスまたは金属などからなるシートなどを使用してよい。また、これら支持体とインク受容層との接着強度を向上させるため、支持体表面にコロナ放電処理や各種アンダーコート処理を施すことも可能である。

【0063】

本発明においてインク受容層の形成に使用できる無機顔料としては、インク吸収能が高く、発色性に優れ、高品位の画像が形成可能な微粒子であることが好ましい。このような無機顔料としては、例えば、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、ケイソウ土、アルミナ、アルミナ水和物、コロイダルアルミナ、水酸化アルミニウム、ペーマイト構造のアルミナ水和物および擬ペーマイト構造のアルミナ水和物、リトポン、ゼオライトなどが挙げられ、これらを単独あるいは複数種併用することができる。

10

【0064】

上記無機顔料の形態としては、高光沢かつ高透明性のインク受容層を得るために、平均粒子径が50nm~500nmの範囲が好ましく、より好ましくは100nm~300nmの範囲である。無機顔料の平均粒子径が50nmより小さい場合、形成されるインク受容層のインク吸収性が著しく低下し、吐出量の多いプリンターで印字した際にインク受容層においてインクの滲みやピーディング（インクを吸収できずに粒状の濃度ムラとなる現象）が発生する。一方、平均粒子径が500nmより大きい場合は、形成されるインク受容層の透明性が低下するとともに、インク受容層に画像を形成した場合、画像の印字濃度や光沢が低下する場合がある。なお、ここで扱う平均粒子径は、前述した高分子化合物と同様に動的光散乱法によって測定され、キュムラント法を用いた解析から求めることができる。

20

【0065】

上記無機顔料の中で特に好ましく用いられるのは、ペーマイト構造または擬ペーマイト構造を有するアルミナ水和物であり、これらの無機顔料は特にインク吸収能が高く、発色性に優れ、高品位の画像が形成可能なインク受容層を形成することができる。

【0066】

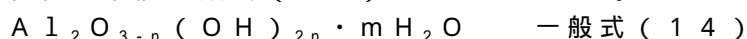
特に、無機顔料としては、BET比表面積が50m²/g以上のアルミナ、ペーマイト構造または擬ペーマイト構造のアルミナ水和物が好ましく、より好ましくはBET比表面積が50~500m²/gの範囲のものであり、さらに好ましくはBET比表面積が50~250m²/gの範囲のものである。アルミナ水和物のBET比表面積が50~250m²/gの範囲である場合、該アルミナ水和物を含有しているインク受容層のインク吸収性、ピーディングおよび平滑性に優れる。一方、アルミナ水和物のBET比表面積が50m²/g未満の場合、該アルミナ水和物を含むインク受容層の透明性や、画像濃度が低下して、画像が白くモヤのかかったような画像になりやすく、また、アルミナ水和物のBET比表面積が500m²/gを超える場合、アルミナ水和物を水中に安定に分散するために解膠剤として多量の酸が必要となったり、該アルミナ水和物を含むインク受容層のインク吸収性が低下したりするので好ましくない。

30

40

【0067】

本発明で好ましく用いられるペーマイト構造、または擬ペーマイト構造を有するアルミナ水和物は下記一般式(14)により表される。



式中、nは0、1、2または3の整数の内、いずれかを表し、mは0~10、好ましくは0~5の値を表す。mH₂Oは多くの場合結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相を表すものであるため、mは整数でない値をとることができる。また、この種のアルミナ水和物をか焼するとmは0の値に達することがありうる。

【0068】

一般にペーマイト構造を示すアルミナ水和物の結晶は、その(020)面が巨大平面を

50

形成する層状化合物であり、X線回折図形に特有の回折ピークを示す。ベーマイト構造としては、完全ベーマイトの他に擬ベーマイトと称する、過剰な水を(020)面の層間に含んだ構造を取ることできる。この擬ベーマイトのX線回折図形は完全なベーマイトよりも幅広い回折ピークを示す。完全ベーマイトと擬ベーマイトは明確に区別できるものではないので、以下特に断らない限り、両者を含めてベーマイト構造を示すアルミナ水和物という。

【0069】

上記アルミナ水和物の製造方法としては特に限定はされないが、例えば、バイヤー法、明バン熱分解法などのいずれの方法も採用することができる。特に好ましい方法は、長鎖のアルミニウムアルコキシドに対して酸を添加して加水分解する方法である。また、得られたアルミナ水和物は、水熱合成の工程を経て粒子を成長させる熟成工程の条件を調整することにより、アルミナ水和物の粒子形状を特定範囲に制御することができ、熟成時間を適当に設定すると、粒子径が比較的均一なアルミナ水和物の一次粒子が成長する。ここで得られたゾルは、解膠剤として酸を添加することで、そのまま分散液として用いることもできるが、アルミナ水和物の水への分散性をより向上させるため、ゾルをスプレードライなどの方法により粉末化した後、酸を添加して分散液とすることもできる。また、アルミナ水和物を解膠する酸としては従来公知のものが使用でき、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、グリコール酸、乳酸、ピルビン酸、メタンスルホン酸などの有機酸、および塩酸、硝酸などの無機酸が挙げられ、それらの中から1種または2種以上を自由に選択して用いることができる。

【0070】

本発明においては、上記無機顔料とともに、水溶性樹脂および/または水分散性樹脂を用いてインク受容層を形成することができる。本発明で使用される水溶性樹脂または水分散性樹脂としては、例えば、ゼラチン、カゼインおよびそれらの変性物、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導體、完全または部分ケン化のポリビニルアルコールまたはその変性物(カチオン変性、アニオン変性、シラノール変性など)、尿素系樹脂、メラミン系樹脂、エポキシ系樹脂、エピクロルヒドリン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエチレンイミン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリビニルピロリドン系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、ポリ(メタ)アクリル酸またはその共重合体、アクリルアミド系樹脂、無水マレイン酸系共重合体、ポリエステル系樹脂、SBRラテックス、NBRラテックス、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体ラテックス、アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系重合体ラテックス、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのビニル系重合体ラテックスおよびこれらの各種重合体ラテックスにカチオン性基またはアニオン性基を付与した官能基変性重合体ラテックス類などが挙げられる。好ましいのは、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールで、平均重合度が300~5,000のものである。ケン化度は70~100%未満のものが好ましく、80~99.5%のものが特に好ましい。また、これらの水溶性または水分散性樹脂は単独あるいは複数種混合して用いることができる。

【0071】

また、前記無機顔料(A)と水溶性樹脂および/または水分散性樹脂(B)の混合質量比は、好ましくはA:B=1:1~30:1、より好ましくはA:B=1.5:1~20:1の範囲である。水溶性樹脂および/または水分散性樹脂の量がこれらの範囲内であれば、形成されたインク受容層のひび割れや粉落ちが発生し難くなり、インク吸収性も良い。

【0072】

また、本発明の被記録媒体において、無機微粒子と、水溶性樹脂および/または水分散性樹脂とによって形成される皮膜の造膜性、耐水性および皮膜強度を改善するために、インク受容層中に硬膜剤を添加してもよい。一般に、硬膜剤は使用するポリマーが持つ反応性基の種類によって様々なものが選択され、例えば、ポリビニルアルコール系の樹脂であれば、エポキシ系硬膜剤や、ホウ酸などのホウ素化合物あるいは水溶性アルミニウム塩な

10

20

30

40

50

どの無機系硬膜剤などが挙げられる。

【0073】

硬膜剤の使用量は、バインダーとして用いる水溶性樹脂および/または水分散性樹脂の量によって変化するが、概ね水溶性樹脂および/または水分散性樹脂に対して0.1~30質量%の割合で添加するとよい。硬膜剤の含有量が、水溶性樹脂および/または水分散性樹脂に対し0.1質量%に満たないと、造膜性が低下し形成されるインク受容層に十分な耐水性が得られない。逆に、30質量%を超える場合には、インク受容層形成用塗工液の粘度の経時変化が大きくなり、塗工安定性が低下することがある。

【0074】

インク受容層を形成する際に硬膜剤を添加する方法としては、無機微粒子分散物、バインダーおよび硬膜剤を同時に混合する方法、無機微粒子分散物およびバインダーを予め混合しておき、塗工直前に硬膜剤を混合する方法、微粒子分散物および硬膜剤を予め混合しておき、塗工直前にバインダーを混合する方法、バインダーと硬膜剤を予め混合しておき、塗工直前に微粒子分散液を混合する方法などが考えられる。何れの方法においてもバッチ式または連続式でインク受容層形成用塗工液を調整し、インク受容層を形成することが可能である。

【0075】

インク受容層を形成する際に塗工液に高分子化合物を添加する方法としては、無機微粒子分散物、バインダーおよび高分子化合物を同時に混合する方法、無機微粒子分散物およびバインダーを予め混合しておき、塗工直前に高分子化合物を混合する方法、微粒子分散物および高分子化合物を予め混合しておき、塗工直前にバインダーを混合する方法、バインダーと高分子化合物を予め混合しておき、塗工直前に無機微粒子分散液を混合する方法などが考えられる。何れの方法においてもバッチ式または連続式でインク受容層形成用塗工液を調製し、インク受容層を形成することが可能である。また、その他にも、インク受容層形成前に予め高分子化合物を支持体に塗布しておく方法、インク受容層形成中またはインク受容層形成後に、インク受容層に高分子化合物を含む塗工液を塗布する方法、または、インク受容層の上層若しくは下層に同時に高分子化合物を含む塗工液を塗工することも可能である。

【0076】

本発明の被記録媒体の構成としては、支持体上に1層以上の前記高分子化合物を含有するインク受容層を設けたもの、さらに前記高分子化合物を含む塗工液をインク受容層上にオーバーコートしたもの、あるいは前記高分子化合物を含むインク受容層形成用塗工液を支持体表面に微量塗工してインク受容層を形成させた構成などが選択できる。本発明では、これらの構成も「支持体の表面にインク受容層が形成された」ものとして包含する。

【0077】

インク受容層形成用塗工液の固形分濃度は、支持体上にインク受容層を形成できる程度の粘度になる固形分濃度であれば特に制限はないが、固形分濃度はインク受容層形成用塗工液全質量中で5~50質量%を占める量が好ましい。固形分濃度が5質量%未満の場合は、インク受容層の膜厚を厚くするのに塗工量を増やす必要があり、この場合には乾燥に多くの時間とエネルギーを必要とすることから非経済的となる場合がある。また、固形分濃度が50質量%を越えるとインク受容層形成用塗工液の粘度が高くなり、塗工液の塗工性が低下する場合がある。

【0078】

また、前記塗工液には、本発明の効果を妨げない範囲内で各種添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、界面活性剤、顔料分散剤、増粘剤、架橋剤、消泡剤、インク定着剤、ドット調整剤、着色剤、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、帯電防止剤、導電剤などを挙げることができる。

【0079】

調製されたインク受容層形成用塗工液を支持体上に塗布する方法としては、公知の任意の塗工法が適用でき、例えば、ブレードコーティング法、エアナイフコーティング法、

10

20

30

40

50

カーテンダイコーティング法、スロットダイコーティング法、バーコーティング法、グラビアコーティング法、ロールコーティング法などの塗布方式による塗布が可能であり、その後、熱風乾燥機、熱ドラム、遠赤外線乾燥機などの乾燥装置を用いて乾燥することで、インク受容層を形成することができる。なお、インク受容層は、前記アルミナ水和物と樹脂およびその他の添加剤の組成比を変更して形成してもよく、支持体の片面若しくは両面に形成することも可能である。また、インク受容層に形成する画像の解像度および被記録媒体の搬送性を向上させる目的で、カレンダーやキャストなどの装置を用いてインク受容層を平滑化処理してもよい。

【0080】

インク受容層形成用塗工液の支持体上への塗工量として好ましい範囲は、固形分換算で 0.5 ~ 60 g / m² であり、より好ましい塗工量の範囲は 5 ~ 55 g / m² である。塗工量が 0.5 g / m² 未満の場合は、形成されたインク受容層がインクの水分を十分に吸収できず、インクが流れたり、画像が滲んだりする場合があります。また、塗工量が 60 g / m² を超えると、乾燥時に被記録媒体にカールが発生したり、印字性能に期待されるほど顕著な効果が現れない場合がある。

【0081】

以上の如き本発明の被記録媒体のインク受容層に形成された画像のガスおよび光による退色や変色を防止する理由については明確ではないが、前記高分子化合物がインク受容層中でラジカルや過酸化物の発生を抑制した結果であると推察され、また、高温高湿下での画像滲みが防止された理由については、前記高分子化合物を構成する化合物(A)や化合物(C)が有する水酸基が高分子化することにより、インク受容層の親水性が大幅に減少し、元来インク受容層が有していた吸湿の性質が低減したことが原因であると推察される。

【0082】

なお、本発明の被記録媒体に記録する際に使用するインクは特に限定されないが、色材として染料または顔料を使用し、媒体として水と水溶性有機溶剤との混合物を使用し、該媒体に染料または顔料を溶解または分散させた一般的なインクジェット記録用の水性インクの使用が好ましい。

【0083】

前記被記録媒体に上記インクを付与して画像形成を行う方法としては、インクジェット記録方法が特に好適であり、このインクジェット記録方法としてはインクをノズルより効果的に離脱させて、被記録媒体にインクを付与し得る方法であれば如何なる方法でもよい。特に特開昭54-59936号公報などに記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式は有効に使用することができる。

【実施例】

【0084】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、以下の実施例中、「部」および「%」は特に記載がない限り質量基準である。

<アルミナ水和物の製造>

米国特許第4,242,271号明細書に記載された方法でアルミニウムドデキシドを製造した。次に米国特許第4,202,870号明細書に記載された方法で、前記アルミニウムドデキシドを加水分解してアルミナスラリーを製造した。このアルミナスラリーにベーマイト構造を有するアルミナ水和物固形分が7.7%になるまで水を加えた。アルミナスラリーのpHは9.4であった。このスラリーに3.9%の硝酸溶液を加えてpHを調整した。

【0085】

次に、オートクレーブを用いて、熟成前のpH:6.0、熟成温度:150、熟成時間:6時間にて熟成を行いコロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを入口温度87でスプレードライしてアルミナ水和物粉末としたが、得られた粉末は粒子形状が平板状で

、結晶構造がペーナイト構造であるアルミナ水和物であった。さらにイオン交換水中に、前記ペーナイト構造を有するアルミナ水和物を固形分が20%になるように混合することにより、アルミナ水和物分散液を製造した。

【0086】

前記方法で得られた分散液を超音波ホモジナイザー（UH-600S、（株）エスエムテ-製）を用いて再分散し、固形分20%のアルミナ水和物分散液を調製した。得られたアルミナ水和物分散液の平均粒子径はレーザー粒径解析装置PARIII（大塚電子（株）製）を用いて測定した。その結果、平均粒子径は165.5nmであった。

【0087】

<高分子化合物の合成例1>

10

以下のようにして高分子化合物の水性分散液1~6を合成した。

攪拌装置、温度計および還流冷却管を備えた反応容器に、反応溶媒としてアセトン109gを投入し、攪拌下3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールを40.00gおよびメチルジエタノールアミン6.79g溶解後、40℃まで昇温してイソホロンジイソシアネートを62.07g加えた。その後50℃まで昇温して錫系触媒を0.2g加え、さらに55℃まで昇温して攪拌しながら4時間反応を行って高分子化合物を合成した。

【0088】

反応終了後、反応溶液を室温まで冷却して85%蟻酸3.09gを加えて高分子化合物をカチオン化した。さらに水446gを加えた後、減圧濃縮してアセトン除去し、水で濃度調製することにより固形分20%の高分子化合物の水性分散液1を製造した。また、水を加えるとき、反応溶液の攪拌条件を変えることで、粒子径の異なる高分子化合物の水性分散液2~6も製造した。得られた水性分散液1~6の平均粒子径をレーザー粒径解析装置PARIII（大塚電子（株）製）により測定した。表3に測定結果を示す。

20

【0089】

<高分子化合物の合成例2>

以下のようにして高分子化合物の水性分散液7~10を製造した。

攪拌装置、温度計および還流冷却管を備えた反応容器に、反応溶媒としてアセトン81gを投入し、攪拌下3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールを30.00gおよびt-ブチルジエタノールアミン6.98g溶解後、40℃まで昇温してイソホロンジイソシアネートを44.28g加えた。その後50℃まで昇温して錫系触媒を0.4g加え、さらに55℃まで昇温して攪拌しながら5時間反応を行って高分子化合物を合成した。

30

【0090】

反応終了後、反応溶液を室温まで冷却して35%塩酸4.51gを加えて高分子化合物をカチオン化した。さらに水331gを加えた後、固形分20%の高分子化合物の水性分散液7を製造した。また、水を加えるとき、反応溶液の攪拌条件を変えることで、粒子径の異なる高分子化合物の水性分散液8~10も製造した。得られた水性分散液の平均粒子径を合成例1と同様に測定した。表3に測定結果を示す。

【0091】

<高分子化合物の合成例3>

以下のようにして高分子化合物の水性分散液11~14を製造した。

40

攪拌装置、温度計および還流冷却管を備えた反応容器に、反応溶媒としてアセトン258gを投入し、攪拌下5-ヒドロキシ-3,7-ジチア-1,9-ノナンジオールを40.00gおよびメチルジエタノールアミン6.29gを溶解後、40℃まで昇温してイソホロンジイソシアネートを54.17g加えた。その後50℃まで昇温して錫系触媒を0.1g加え、さらに55℃まで昇温して攪拌しながら2時間反応を行って高分子化合物を合成した。

【0092】

反応終了後、反応溶液を室温まで冷却して85%蟻酸2.86gを加えて高分子化合物をカチオン化した。さらに水412gを加えた後、減圧濃縮をしてアセトン除去して固形分20%の高分子化合物の水性分散液11を製造した。また、水を加えるとき、攪拌条

50

件を変えることで、粒子径の異なる高分子化合物の水性分散液 12 ~ 14 も製造した。得られた水性分散液の平均粒子径を合成例 1 と同様に測定した。表 3 に測定結果を示す。

【 0 0 9 3 】

高分子化合物の水性分散液の合成成分と質量比を表 1 に示す。表 2 には G P C (Gel Permeation Chromatography、コントローラー：S C 8 0 1 0、検出器：R I 8 0 1 2、東ソー(株)製)により測定した、重量平均分子量と分子量分布(Mw/Mn)を示す。また、F T / I R 5 3 0 0 (日本分光(株)製)によりウレタン基の特徴吸収である 1,730 ~ 1,690 cm^{-1} の C = O 伸縮振動、1540 cm^{-1} 付近の N - H 変角振動、3,450 ~ 3,300 cm^{-1} 付近の N - H 伸縮振動があったことから、全ての反応で重合が起こり、原料成分が高分子化したことを確認した。

10

【 0 0 9 4 】

表 1：合成した高分子化合物一覧

高分子化合物の水分散液	化合物 (A)		化合物 (B)		化合物 (C)	
	化合物名	含有率 (%)	化合物名	含有率 (%)	化合物名	含有率 (%)
1~6	3,6-ジシア-1,8-オクタジオール	36.7	イソホロンジイソシアネート	57.0	メチルジエタノールアミン	6.3
7~10	3,6-ジシア-1,8-オクタジオール	36.9	イソホロンジイソシアネート	54.5	ト-ブチルジエタノールアミン	8.6
11~14	5-ヒドロキシ-3,7-ジシア-1,9-ノナンジオール	39.8	イソホロンジイソシアネート	53.9	メチルジエタノールアミン	6.3

20

【 0 0 9 5 】

表 2：高分子化合物の分子量

高分子化合物の水分散液	重量平均分子量 (Mw)	分子量分布 (Mw/Mn)
1~6	15,100	1.90
7~10	17,200	1.99
11~14	15,400	2.11

30

【 0 0 9 6 】

表3：高分子化合物の水分散体の平均粒子径

高分子化合物の 水分散液	平均粒子径 (nm)
1	14
2	31
3	58
4	106
5	175
6	269
7	27
8	112
9	191
10	272
11	11
12	133
13	186
14	295

10

20

【0097】

< 評価1：高分子化合物の水分散液の保存安定性についての評価方法 >

30

前記高分子化合物の水分散液1～14を100mLのガラス瓶に入れて常温で3ヵ月間静置し、沈降物の有無を目視にて評価した。沈降物が全くないものを、わずかに沈降物が認められるが振り混ぜると再分散するものを、沈降物があり振り混ぜても再分散しないものを×とした。結果を表4-1に示す。

【0098】

表4-1: 評価1の結果

高分子化合物の水分散液	保存安定性
1	◎
2	◎
3	◎
4	○
5	○
6	×
7	◎
8	○
9	○
10	×
11	◎
12	○
13	○
14	×

10

20

【0099】

< 実施例 1 >

前述のアルミナ水和物分散液100部に対してホウ酸を0.4部（アルミナ水和物に対して2%）および固形分20%の高分子化合物の水性分散液1を固形分換算で2.0部（アルミナ水和物に対して10%）添加し、さらにポリビニルアルコール（PVA245、クラレ（株）製）の5%水溶液を、固形分換算で2部（アルミナ水和物に対して10%）添加してスリーワンモーターで均一になるまで攪拌した。その後、支持体としてポリエチレン被覆紙（王子製紙（株）製；厚さ：224 μm 、坪量234 g/m^2 ；JIS-Z-8741による60度鏡面光沢度が64%；特注品）を用い、その上に先に調製したインク受容層形成用塗工液を乾燥塗工量が35 g/m^2 となるようメイヤーバーで塗工した後、乾燥機で110、20分間乾燥して本発明の被記録媒体を作製し、下記評価2、評価3、評価4および評価5を行った。結果を表4に示す。

30

40

【0100】

< 実施例 2 >

実施例1において、高分子化合物の水性分散液1を高分子化合物の水性分散液2とした以外は実施例1と同様にして本発明の被記録媒体を作製し、下記評価2、評価3、評価4および評価5を行った。結果を表4に示す。

【0101】

< 実施例 3 >

実施例1において、高分子化合物の水性分散液1を高分子化合物の水性分散液3とした以外は実施例1と同様にして本発明の被記録媒体を作製し、下記評価2、評価3、評価4および評価5を行った。結果を表4に示す。

50

【 0 1 0 2 】

< 実施例 4 >

実施例 1 において、高分子化合物の水性分散液 1 を高分子化合物の水性分散液 4 とした以外は実施例 1 と同様にして本発明の被記録媒体を作製し、下記評価 2、評価 3、評価 4 および評価 5 を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 0 3 】

< 実施例 5 >

実施例 1 において、高分子化合物の水性分散液 1 を高分子化合物の水性分散液 5 とした以外は実施例 1 と同様にして本発明の被記録媒体を作製し、下記評価 2、評価 3、評価 4 および評価 5 を行った。結果を表 4 に示す。

10

【 0 1 0 4 】

< 実施例 6 >

実施例 1 において、高分子化合物の水性分散液 1 を高分子化合物の水性分散液 7 とした以外は実施例 1 と同様にして本発明の被記録媒体を作製し、下記評価 2、評価 3、評価 4 および評価 5 を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 0 5 】

< 実施例 7 >

実施例 1 において、高分子化合物の水性分散液 1 を高分子化合物の水性分散液 8 とした以外は実施例 1 と同様にして本発明の被記録媒体を作製し、下記評価 2、評価 3、評価 4 および評価 5 を行った。結果を表 4 に示す。

20

【 0 1 0 6 】

< 実施例 8 >

実施例 1 において、高分子化合物の水性分散液 1 を高分子化合物の水性分散液 9 とした以外は実施例 1 と同様にして本発明の被記録媒体を作製し、下記評価 2、評価 3、評価 4 および評価 5 を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 0 7 】

< 実施例 9 >

実施例 1 において、高分子化合物の水性分散液 1 を高分子化合物の水性分散液 11 とした以外は実施例 1 と同様にして本発明の被記録媒体を作製し、下記評価 2、評価 3、評価 4 および評価 5 を行った。結果を表 4 に示す。

30

【 0 1 0 8 】

< 実施例 10 >

実施例 1 において、高分子化合物の水性分散液 1 を高分子化合物の水性分散液 12 とした以外は実施例 1 と同様にして本発明の被記録媒体を作製し、下記評価 2、評価 3、評価 4 および評価 5 を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 0 9 】

< 実施例 11 >

実施例 1 において、高分子化合物の水性分散液 1 を高分子化合物の水性分散液 13 とした以外は実施例 1 と同様にして本発明の被記録媒体を作製し、下記評価 2、評価 3、評価 4 および評価 5 を行った。結果を表 4 に示す。

40

【 0 1 1 0 】

< 比較例 1 >

実施例 1 において、高分子化合物の水性分散液 1 を添加しなかった以外は実施例 1 と同様にして比較例の被記録媒体を作製し、下記評価 2、評価 3、評価 4 および評価 5 を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 1 1 】

< 比較例 2 >

実施例 1 において、高分子化合物の水性分散液 1 の代わりに、3, 6 - ジチア - 1, 8 - オクタンジオールを 0.8 部 (アルミナ水和物に対して 4%) 添加した以外は実施例 1 と同様にして比較例の被記録媒体を作製し、下記評価 2、評価 3、評価 4 および評価 5 を

50

行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 1 2 】

< 比較例 3 >

実施例 1 において、高分子化合物の水性分散液 1 の代わりに、5 - ヒドロキシ - 3 , 7 - ジチア - 1 , 9 - ノナンジオールを 0 . 8 部 (アルミナ水和物に対して 4 %) 添加した以外は実施例 1 と同様にして比較例の被記録媒体を作製し、下記評価 2、評価 3、評価 4 および評価 5 を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 1 3 】

< 比較例 4 >

実施例 1 において、高分子化合物の水性分散液 1 を高分子化合物の水性分散液 6 とした 10
 以外は実施例 1 と同様にして本発明の被記録媒体を作製し、下記評価 2、評価 3、評価 4
 および評価 5 を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 1 4 】

< 比較例 5 >

実施例 1 において、高分子化合物の水性分散液 1 を高分子化合物の水性分散液 1 0 とした
 以外は実施例 1 と同様にして本発明の被記録媒体を作製し、下記評価 2、評価 3、評価
 4 および評価 5 を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 1 5 】

< 比較例 6 >

実施例 1 において、高分子化合物の水性分散液 1 を高分子化合物の水性分散液 1 4 とした 20
 以外は実施例 1 と同様にして本発明の被記録媒体を作製し、下記評価 2、評価 3、評価
 4 および評価 5 を行った。結果を表 4 に示す。

【 0 1 1 6 】

< 評価 2 : 印字濃度についての評価方法 >

作成した上記の被記録媒体にインクジェット記録装置 (B J F 8 7 0、キヤノン (株) 製) を用いてブラック (B k) インク、シアン (C) インク、マゼンタ (M) インクおよびイエロー (Y) インクを単色で、かつインク量 1 0 0 % でベタ印字して各色の光学濃度を光学反射濃度計 (グレタマクベス社製、R D - 9 1 8) を用いて測定した。

【 0 1 1 7 】

< 評価 3 : ガスによる退色・変色抑制効果についての評価方法 >

オゾン曝露による退色・変色を、インクジェット記録装置 (B J F 8 7 0、キヤノン (株) 製) を用いてブラック (B k) インクおよびシアン (C) インクを単色で、かつインク量 1 0 0 % でベタ印字した上記の被記録媒体をオゾン曝露試験機 (スガ試験機社製、特注品) に入れて、4 0 . 5 5 % R H の条件下で濃度 1 p p m のオゾンに 4 時間曝露し、B k および C の光学濃度を光学反射濃度計 (グレタマクベス社製、R D - 9 1 8) を用いて測定し、下記式 (1) より残 O D 率を算出して評価した。

$$\text{残 O D 率} = (\text{試験後の O D} / \text{試験前の O D}) \times 1 0 0 \% \quad \text{式 (1)}$$

【 0 1 1 8 】

< 評価 4 : 光による退色・変色抑制効果についての評価方法 >

インクジェット記録装置 (B J F 8 7 0、キヤノン (株) 製) を用いて、マゼンタ (40
 M) インクを単色で、かつインク量 1 0 0 % でベタ印字した上記の被記録媒体をアトラス
 フェードオメーター (条件 ; 波長 3 4 0 n m における照射強度 0 . 3 9 W / m²、温度 4
 5、湿度 7 0 %) に投入し、1 0 0 時間後に M の光学濃度を光学反射濃度計 (グレタマ
 クベス社製、R D - 9 1 8) を用いて測定し、上記式 (1) より残 O D 率を算出して評価
 を行った。

【 0 1 1 9 】

< 評価 5 : 高湿下における画像滲みについての評価方法 >

インクジェット記録装置 (B J F 8 7 0、キヤノン (株) 製) を用いて、ブラック (B k) インク、シアン (C) インク、マゼンタ (M) インクおよびイエロー (Y) インクの単色によるベタ印字 (インク量 1 0 0 %) を行った上記の被記録媒体を、3 0、8 0 50

%RHの環境下に1週間曝露し、画像が滲む度合いを目視にて評価した。各色とも滲みが生きていないものを「○」、いずれかの色で僅かに滲みが生きてるものを「△」、いずれかの色で大きく滲みが生きているものを「×」とした。

【0120】

表4-2: 実施例と評価結果

	アルミナ水和物に対する高分子化合物の添加量 (%)	評価2			
		印字濃度			
		C	M	Y	Bk
実施例1	10	2.57	2.27	2.19	2.25
実施例2	10	2.55	2.25	2.20	2.25
実施例3	10	2.56	2.23	2.18	2.26
実施例4	10	2.49	2.15	2.15	2.17
実施例5	10	2.50	2.15	2.17	2.17
実施例6	10	2.59	2.26	2.21	2.27
実施例7	10	2.50	2.16	2.17	2.19
実施例8	10	2.49	2.17	2.15	2.17
実施例9	10	2.54	2.25	2.18	2.24
実施例10	10	2.54	2.26	2.19	2.25
実施例11	10	2.51	2.13	2.17	2.20
比較例1	0	2.49	2.20	2.11	2.12
比較例2	4	2.42	2.16	2.05	1.97
比較例3	4	2.35	2.04	1.83	1.87
比較例4	10	2.44	2.14	2.10	2.10
比較例5	10	2.43	2.11	2.04	2.07
比較例6	10	2.43	2.12	2.06	2.09

10

20

30

【0121】

表4-3: 実施例と評価結果

	評価3		評価4	評価5
	耐オゾン性 残OD率 (%) (1ppm、4hr)		耐光性 残OD率 (%) (キセノン10hr)	マイグレーション 30℃、80%、1W
	C	Bk	M	
実施例1	97	82	91	○
実施例2	95	86	90	○
実施例3	99	86	92	○
実施例4	95	84	92	○
実施例5	95	87	92	○
実施例6	97	85	93	○
実施例7	96	87	92	○
実施例8	95	85	91	○
実施例9	96	86	91	○
実施例10	96	84	93	○
実施例11	98	86	92	○
比較例1	81	40	70	△
比較例2	98	80	80	×
比較例3	66	81	75	×
比較例4	98	82	91	○
比較例5	99	80	93	○
比較例6	99	86	93	○

10

20

30

40

50

【0122】

上記の結果から、本発明の高分子化合物の水性分散液1～5、7～9、11～13は保存安定性に優れているが、高分子化合物の水性分散液6、10、14は3ヵ月間静置後にその使用が困難であり、保存安定性に問題がある。

本発明の被記録媒体では、本発明の高分子化合物が添加されていない比較例1や高分子化していない化合物を添加した比較例2～3と比較して、耐ガス性と耐光性が向上し、かつ高温高湿下での画像滲みを防止することができた。

また、実施例1～11の本発明の被記録媒体では、比較例4～6と比較して耐オゾン性や耐光性を損ねることなく、印字濃度が高く画像濃度の高いものが得られた。以上のことより、高濃度の画像を形成することができ、耐オゾン性や耐光性に優れ、かつ高温高湿環境下に長時間保存された場合でも画像滲みを防止することができる保存安定性に優れた、画像の長期保存に適した被記録媒体とすることができた。

【産業上の利用可能性】

【0123】

本発明によれば、酸化防止剤として有用である高分子化合物、および該高分子化合物を用いることで、高濃度の画像を形成することができ、耐オゾン性や耐光性に優れ、かつ高温高湿環境下に長時間保存された場合の画像滲みを防止することができる画像の長期保存に好適な被記録媒体を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H186 BA11 BB14X BB19X BB23X BB24X BB32X BB36X BC30X BC34X BC52X
DA13 FA01
4J034 BA06 CA04 CA05 CB03 CC05 CC10 CD01 CD08 HA01 HA07
HC03 HC12 HC13 HC22 HC46 HC52 HC61 HC64 HC67 HC71
LA16 LA36 QA05 QC05 RA16