

(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2008-246756

(P2008-246756A)

(43) 公開日 平成20年10月16日(2008.10.16)

(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 7 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2007-89033 (P2007-89033)  
 (22) 出願日 平成19年3月29日 (2007.3.29)

(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  
 (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 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】 擬ペーマイト状アルミナ水和物を用いたインク受容層での湿熱にじみ発生を抑制し、高濃度で耐オゾン性及び耐光性に優れた画像の記録を可能なインクジェット記録媒体を提供する。

【解決手段】 耐水性支持体上に有するインク受容層が、擬ペーマイト状アルミナ水和物と、ケン化度90%未満、平均重合度3000以上のポリビニルアルコールと、ポリビニルアルコールを架橋する架橋剤と、4級アンモニウムを骨格に含むカチオンポリマーと、水溶性マンガ化合物と、硫酸アンモニウムとを含んでいる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

耐水性支持体上に、擬ベーマイト状アルミナ水和物と、ケン化度 90%未満、平均重合度 3000 以上のポリビニルアルコールと、少なくともポリビニルアルコールを架橋する架橋剤と、4級アンモニウムを骨格に含むカチオンポリマーと、水溶性マンガ化合物と、硫酸アンモニウムとを含むインク受容層を有するインクジェット記録媒体。

## 【請求項 2】

前記架橋剤の少なくとも一種が、ホウ酸及び/又はその塩である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】

前記インク受容層が複数層からなり、最上層がコロイダルシリカを含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のインクジェット記録媒体。

## 【請求項 4】

前記擬ベーマイト状アルミナ水和物 (al) と前記ポリビニルアルコール (PVA) との質量比率 (al/PVA) が 7.5 ~ 13 であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 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】

前記カチオンポリマーが、ポリウレタン骨格を有することを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 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】

耐水性支持体上に、擬ベーマイト状アルミナ水和物と、ケン化度 90%未満、重合度 3000 以上のポリビニルアルコールと、少なくともポリビニルアルコールを架橋する架橋剤と、4級アンモニウムを骨格に含むカチオンラテックスと、水溶性マンガ化合物と、硫酸アンモニウムとを混合して調製した調製液を付与してインク受容層を形成するインクジェット記録媒体の製造方法。

## 【請求項 7】

前記擬ベーマイト状アルミナ水和物が水系溶媒中に高圧分散機で分散されたアルミナ分散液を準備する工程と、

前記アルミナ分散液、前記ポリビニルアルコールを含む水溶液、前記架橋剤、前記カチオンラテックス、前記水溶性マンガ化合物、及び前記硫酸アンモニウムを混合し、塗布液を調製する工程と、

調製された前記塗布液を耐水性支持体上に塗布してインク受容層を形成する工程と、を有することを特徴とする請求項 6 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、インクをインクジェット法により付与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】

近年の情報技術産業の急速な発展に伴ない、種々の情報処理システムが開発されると共に、各々の情報処理システムに適した記録方法及び記録装置も実用化されている。これらの中でも、インクジェット記録方法は、多種の被記録材料に記録可能なこと、ハード（装置）が比較的安価でコンパクトであること、静粛性に優れること等の利点から広く利用されるようになってきている。そして、インクジェット記録方法を利用した記録では、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ている。

## 【0003】

インクジェット記録用の記録材料は一般に、(1)速乾性があること（インクの吸収速度が大きいこと）、(2)ドット径が適正で均一であること（滲みのないこと）、(3)粒状性が良好であること、(4)ドットの真円性が高いこと、(5)色濃度が高いこと、(6)彩度が高い

10

20

30

40

50

こと（くすみのないこと）、(7)画像部の耐水性や耐光性、耐オゾン性が良好なこと、(8)白色度が高いこと、(9)保存安定性が高いこと（長期保存で黄変着色や画像の滲みのないこと）、(10)変形しにくく寸法安定性が良好であること（低カールであること）、(11)ハード走行性が良好なこと等の特性を持つことが求められている。

【0004】

上記に鑑み、近年ではインクを受容する層が多孔質構造を有する記録材料が実用化されている。これによれば、速乾性に優れ、高い光沢が得られるとされている。ところが、記録画像に対する品質は常に高いものが求められる傾向にあり、特に画像の保存性（耐光性、耐ガス性など）、色濃度、色合いに対する要求は厳しい。例えば、画像のコントラストや濃淡のメリハリ等の点では高濃度域が濃色であること、色合いや彩り等の点ではブロンジングなどの発生がないことが重要である。

10

【0005】

上記に関連して、アルミナ水和物とバインダーを含む多孔質インク受容層が水溶性マンガ化合物と硫酸アンモニウムを含む被記録媒体が開示されており、インク画像の耐光性、耐ガス性が改善できるとされている（例えば、特許文献1参照）。この文献では、金属塩の中でもっとも耐ガス性に優れた水溶性マンガ化合物を用いた場合に印字部の耐光性や耐ガス性が向上する一方で、マンガ化合物自体の光酸化や酸化性ガスによって非印字部（白色部）に茶変が生じる問題があることに鑑みて、水溶性マンガ化合物に硫酸アンモニウムを併用したものである。この硫酸アンモニウムは、マンガ化合物由来の非印字部（白色部）の茶変抑制のために用いられている。

20

【特許文献1】特開2004-209650

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記の被記録媒体の構成では、水溶性マンガ化合物と硫酸アンモニウムを用いることによる耐光性、耐ガス性の向上効果はある程度得られても、架橋剤の具体的な記載がなく、ゲル化を起こしにくいと考えられ、そのため多孔質膜が得られにくく、しかも染料を吸着固定するような低極性のカチオンポリマーの具体的な記載がなく、湿熱にじみが悪く、長期間高濃度で色合いの良好な高品質の画像は得られない。

【0007】

30

また、画像の耐光性や耐オゾン性を向上させようとする、一般に画像濃度は低下する傾向にあり、光やオゾンガスに対する保存性と濃度との両立は従来からの課題の一つである。

【0008】

本発明は、上記に鑑みなされたものであり、擬ベーマイト状アルミナ水和物を用いたインク受容層での湿熱にじみの発生を抑制し、気相法シリカなどに比べて圧倒的に高濃度で耐オゾン性及び耐光性に優れた画像の記録が可能なインクジェット記録媒体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】

【0009】

40

本発明は、インクで記録された画像部における湿熱にじみと耐オゾン性及び耐光性との間、耐オゾン性及び耐光性と画像濃度との間にはそれぞれ相関があるとの知見に基づくものである。本発明は、技術的に互いに相反する技術事項を両立して、高濃度を得つつ耐光性及び耐オゾン性を有し、湿熱にじみも防止したものである。

【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 > 耐水性支持体上に、擬ベーマイト状アルミナ水和物と、ケン化度90%未満、平均重合度3000以上のポリビニルアルコールと、少なくともポリビニルアルコールを架橋する架橋剤と、4級アンモニウムを骨格に含むカチオンポリマーと、水溶性マンガ化合物と、硫酸アンモニウムとを含むインク受容層を有するインクジェット記録媒体であ

50

る。

【0011】

<2> 前記架橋剤の少なくとも一種が、ホウ酸及び/又はその塩である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> 前記インク受容層が複数層からなり、最上層がコロイダルシリカを含むことを特徴とする前記<1>又は<2>に記載のインクジェット記録媒体である。

【0012】

<4> 前記擬ベーマイト状アルミナ水和物(al)と前記ポリビニルアルコール(PVA)との質量比率(al/PVA)が7.5~13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。

10

<5> 前記カチオンポリマーが、ポリウレタン骨格を有することを特徴とする前記<1>~<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。

【0013】

<6> 耐水性支持体上に、擬ベーマイト状アルミナ水和物と、ケン化度90%未満、重合度3000以上のポリビニルアルコールと、少なくともポリビニルアルコールを架橋する架橋剤と、4級アンモニウムを骨格に含むカチオンラテックスと、水溶性マンガ化合物と、硫酸アンモニウムとを混合して調製した調製液を付与してインク受容層を形成するインクジェット記録媒体の製造方法である。

【0014】

<7> 前記擬ベーマイト状アルミナ水和物が水系溶媒中に分散されたアルミナ分散液を準備する工程と、前記アルミナ分散液、前記ポリビニルアルコールを含む水溶液、前記架橋剤、前記カチオンラテックス、前記水溶性マンガ化合物、及び前記硫酸アンモニウムを混合し、塗布液を調製する工程と、調製された前記塗布液を耐水性支持体上に塗布してインク受容層を形成する工程と、を有することを特徴とする前記<6>に記載のインクジェット記録媒体の製造方法である。

20

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、擬ベーマイト状アルミナ水和物を用いたインク受容層での湿熱にじみの発生を抑制し、高濃度で耐オゾン性及び耐光性に優れた画像の記録が可能なインクジェット記録媒体を提供することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明のインクジェット記録媒体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、耐水性支持体(以下、単に支持体ともいう。)上に、少なくとも1層のインク受容層を設けて構成され、必要に応じて複数層設けることができる。インク受容層の少なくとも一層は、擬ベーマイト状アルミナ水和物と、ケン化度90%未満、平均重合度3000以上のポリビニルアルコールと、少なくともポリビニルアルコールを架橋する架橋剤と、4級アンモニウムを骨格に含むカチオンポリマーと、水溶性マンガ化合物と、硫酸アンモニウムとを用いて構成されており(以下、この層を「本発明におけるインク受容層」ということがある。)、必要に応じて他の成分を含んでもよい。

40

また、耐水性支持体上に複数層を設けた構成とした場合には、前記本発明におけるインク受容層と共に、耐水性支持体から最も離れた最外層としてコロイダルシリカを用いた層を設けることができる。

【0017】

本発明においては、擬ベーマイト状アルミナ水和物を用いてインク受容層を構成する場合に、比較的ケン化度の低いPVAを用いてインク溶媒が浸透した後(つまり記録後)のヘイズを下げて透明性、画像濃度を高めると共に、4級アンモニウムを骨格に含むカチオンポリマーと水溶性マンガ化合物及び硫酸アンモニウムとを併用するので、画像における湿熱にじみの発生が抑制され、しかも画像の光及びオゾンガスに対する耐性(すなわち

50

耐光性、耐オゾン性)を効果的に向上させることができる。

【0018】

本発明のインクジェット記録媒体が耐水性支持体上に2層以上有してなる場合、例えば、(1)耐水性支持体上に2層もしくは3層以上の「本発明におけるインク受容層」を有するインクジェット記録媒体、(2)耐水性支持体上に該耐水性支持体側から順に1層もしくは2層以上の「本発明におけるインク受容層」とコロイダルシリカを含む最上層とを有するインクジェット記録媒体などが含まれる。

本発明におけるインク受容層は、擬ペーマイト状アルミナ水和物を主体とした無機微粒子を主に含有する層であり、最上層は、コロイダルシリカを主に含有する層に構成することができる。

ここで、「無機微粒子を主に含有する」とは、インク受容層を構成する全固形分に対する含有量が50質量%以上であることを意味する。この含有量は好ましくは60質量%以上であり、特に好ましくは65質量%以上である。

【0019】

以下、インク受容層を構成する各成分について詳細に説明する。

- 擬ペーマイト状アルミナ水和物 -

本発明におけるインク受容層は、擬ペーマイト状アルミナ水和物の少なくとも一種を含有する。アルミナ水和物を用いて構成されることにより、層の透明性が向上し、高濃度の画像を記録できる。また、インク吸収性及びその吸収速度を向上させることができる。

【0020】

本発明における擬ペーマイト状アルミナ水和物は、 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$  ( $1 < n < 3$ )の構成式で表され、 $n$ が1より大きく3未満であるときのアルミナ水和物をさす。

【0021】

アルミナ水和物の平均細孔半径としては、インク受容層のインク吸収速度を良好にする点で、1~10nmであることが好ましく、特に2~7nmであることが好ましい。平均細孔半径が前記範囲内であると、インク吸収性が良好であり、インク中の染料の定着が良好で画像滲みの発生も回避できる。

【0022】

アルミナ水和物の細孔容積としては、インク受容層のインク吸収容量を良好にする点で、0.1~0.8ml/gの範囲が好ましく、特に0.4~0.6ml/gの範囲が好ましい。インク受容層の細孔容積が前記範囲内であると、インク受容層でのクラックや粉落ちの発生を回避でき、インクの吸収が良好になる。また、細孔半径2nm~10nmにおける細孔容積は0.1ml/g以上であるのが望ましい。この範囲内であると、インク中の染料の吸着が良好になる。さらに、インク受容層の単位面積当たりの溶媒吸収量としては、5ml/m<sup>2</sup>以上が好ましく、特に好ましくは10ml/m<sup>2</sup>以上である。単位面積当たりの溶媒吸収量が前記範囲内であると、特に多色印字を行なった場合のインク溢れを防止できる。

【0023】

アルミナ水和物がインク中の染料を十分に吸収し、定着するためには、アルミナ水和物のBET比表面積が70~300m<sup>2</sup>/gの範囲であることが好ましい。BET比表面積が前記範囲内であると、アルミナ水和物の分散を良好に行なえと共に、細孔径分布が片寄らずにインク中の染料の定着効率が良好になり、画像滲みも回避できる。

【0024】

アルミナ水和物の分散液の濃度を上げるためには、アルミナ水和物の表面水酸基の数は10<sup>20</sup>個/g以上であることが好ましい。表面水酸基の数が少ないと、アルミナ水和物が凝集しやすくなり、分散液の濃度を上げるのが困難になる。

【0025】

また、アルミナ水和物の分散液を安定化させるために、通常は種々の酸類が分散液に添加される。このような酸類としては、硝酸、塩酸、臭化水素酸、酢酸、蟻酸、塩化第二鉄、塩化アルミニウム等を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではな

10

20

30

40

50

い。

【0026】

なお、アルミナ水和物は、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公知の方法によって製造することができる。また、アルミナ水和物の粒子径、細孔径、細孔容積、比表面積、表面水酸基の数等は、析出温度、熟成時間、液pH、液濃度、共存塩類等によって制御することができる。

【0027】

例えば、特開昭57-88074号公報、同62-56321号公報、特開平4-275917号公報、同6-64918号公報、同7-10535号公報、同7-267633号公報、米国特許第2,656,321号明細書、Am. Ceramic Soc. Bull., 54, 289 (1975)等にアルミニウムアルコキシドを加水分解する方法が開示されている。これらのアルミニウムアルコキシドとしてはイソプロポキシド、プロポキシド、2-ブトキシド等が挙げられる。この方法では非常に純度の高いアルミナ水和物を得ることができる。

10

【0028】

その他、アルミナ水和物を得る方法としては、特開昭54-116398号、同55-23034号、同55-27824号、同56-120508号等の各公報に例示されているように、アルミニウムの無機塩またはその水和物を原料として得る方法が一般的である。これらの無機塩としては、例えば、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、アンモニウムミョウバン、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、水酸化アルミニウム等の無機塩等、及びこれら無機塩の水和物等を挙げることができる。

20

【0029】

具体的には、例えば、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム等の酸性のアルミニウム塩水溶液と、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア水等の塩基性水溶液との中和反応によって、アルミナ水和物を製造することができる。この場合、液中に生成するアルミナ水和物の量が5質量%を超えない範囲で混合し、pHは6~10、温度20~100の条件下で反応させることが一般的である。また、特開昭56-120508号公報に記載の、pHを酸側及び塩基側に交互に変動させてアルミナ水和物の結晶を成長させる方法、特公平4-33728号公報に記載の、アルミニウムの無機塩から得られるアルミナ水和物とパイヤー法で得られるアルミナとを混合し、アルミナを再水和する方法、等によっても製造することができる。

30

【0030】

アルミナ水和物の一次粒子の平均粒径(平均一次粒子径)は、5~50nmが好ましい。より高い光沢を得るためには、平均一次粒子径が5~20nmであって、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、もしくは棒状の粒子を用いるのが好ましい。

【0031】

アルミナ水和物の平均一次粒子径は、市販品メーカー公称値を用いればよい。作製した記録媒体から平均一次粒子径を測定する場合は、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。このとき、例えば、基準サンプルとして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)を使用したアルミナ水和物粒子の既知の粒子径(nm)と対比し、対比により得た値の差分から、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。

40

【0032】

50

擬ペーマイト状アルミナ水和物のインク受容層中における含有量としては、10～25質量%が好ましく、13～20質量%がより好ましい。擬ペーマイト状アルミナ水和物の含有量が前記範囲内であると、調液後の塗布液の粘度安定性がよく好ましい。

【0033】

- ポリビニルアルコール -

本発明におけるインク受容層は、水溶性バインダーとして、ケン化度90%未満、平均重合度3000以上のポリビニルアルコール(PVA)の少なくとも一種を含有する。このPVAは、その1種もしくは2種以上を水系溶媒に溶解した水溶液として用いることができる。水系溶媒は、純粋やイオン交換水等の水のほか、水と該水に可溶性の有機溶媒との混合溶媒を用いることができ、詳細については後述する。

10

【0034】

PVAのケン化度が90%以上であると、アルミナ水和物とのゲル化が起こりやすくなり、受像層のヘイズが上昇しやすく、染料インクでの印画後の受像層ヘイズも上昇しやすく印画濃度を上げにくいので、ケン化度は90%未満でなければならない。中でも、ケン化度75以上90%未満のポリビニルアルコールが好ましい。ケン化度を75%以上にすることにより、塗膜強度が得られ、クラックを防止でき、90%未満にすることにより、高い画像濃度が得られる。更にブロンジングの発生防止の観点から、ケン化度85以上90%未満のポリビニルアルコールが好ましい。

尚、ブロンジングとは、付与されたインクがインク受容層中に染み込まず、表面に固まることにより画像がブロンズ色(特にシアン画像部が赤茶けた色)に見える現象をいう。

20

【0035】

PVAの平均重合度が3000未満であると、前記アルミナ水和物との混合性、塗液粘度の調整、及び成膜性等が悪化するほか、画像濃度が低下し、また、塗膜強度が足りずクラックが発生する。また、水溶性染料インクを印画後のヘイズも上がりやすく印画濃度が下がるので平均重合度3000以上のPVAを含有しなければならない。中でも、3000～5000の範囲のポリビニルアルコールが好ましい。平均重合度を5000以下にすることにより、塗布液の粘度安定性を付与することができる。平均重合度とモノマーの式量との積から分子量を求められる。

【0036】

ケン化度は、PVA中の残存酢酸基を既知量の水酸化ナトリウムにより反応させ、その水酸化ナトリウムの消費量からPVAにおけるケン化割合を求めることにより得られる。

30

【0037】

ポリビニルアルコール(PVA)としては、変性されたPVA、例えば、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール等のポリビニルアルコール誘導体、等も含まれる。

【0038】

また、本発明においては、前記擬ペーマイト状アルミナ水和物(al)とポリビニルアルコール(PVA)との質量比率(al/PVA)を7.5～13の範囲とすることが好ましい。質量比率al/PVAを前記範囲とすることにより、ヘイズを抑え、高い画像濃度及び光沢感が得られる。

40

質量比率al/PVAは、ヘイズを抑え、高い画像濃度及び光沢感を得つつ、アルミナ水和物との混合性、塗液粘度の調整、及び成膜性を維持する点で、8～11の範囲がより好ましい。

【0039】

ポリビニルアルコール(PVA)と共に、PVA以外の他の水溶性バインダーの1種もしくは2種以上を組みあわせて用いてもよい。

水溶性バインダーとしては、例えば、澱粉及びその変性物、ゼラチン及びそれらの変性物、カゼイン、プルラン、アラビアゴム、カラヤゴム、アルブミン等の天然高分子樹脂又はこれらの誘導体、カチオン変性、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、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のラテックス類、ポリ

50

アクリルアミド、ポリビニルピロリドン等のビニルポリマー、ポリエチレンイミン、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、無水マレイン酸又はその共重合体等を挙げることができる。

【0040】

ポリビニルアルコール(PVA)の塗布液中における含有量としては、擬ベーマイト状アルミナ水和物に対して、7~14質量%の範囲内が好ましく、8~12質量%の範囲内がより好ましい。PVAの量が前記範囲内であると、塗布による成膜が容易であり、塗布膜のクラックや粉落ちを回避できると共に、インクの吸収性が良好になる。

【0041】

- 架橋剤 -

本発明におけるインク受容層は、ポリビニルアルコール及び必要に応じて含まれる他の水溶性バインダーを架橋する架橋剤の少なくとも一種を含有する。架橋剤を含有することにより、PVA並びに必要に応じて含まれる水溶性バインダーを架橋して硬膜することができる。これより、擬ベーマイト状アルミナ水和物を用いて構成されるインク受容層の膜強度、成膜性及び耐水性を向上できる。

【0042】

架橋剤は、その1種もしくは2種以上を水系溶媒に溶解した水溶液として用いることができる。水系溶媒は、純粋やイオン交換水等の水のほか、水と該水に可溶性の有機溶媒との混合溶媒を用いることができ、詳細については後述する。

【0043】

架橋剤としては、インク受容層に含まれるPVA及び必要に応じて含有される水溶性バインダーとの関係で好適なものを適宜選択すればよい。中でも、PVAを含有する本発明におけるインク受容層においては、架橋反応が迅速である点で、ホウ酸及び/又はその塩が好ましい。ホウ酸には、例えば、オルトホウ酸、メタホウ酸、次ホウ酸等を使用でき、ホウ酸塩にはこれらの可溶性塩が好ましく、具体的には、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{BO}_2$ 等が挙げられる。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0044】

水溶性バインダーとしてゼラチンをPVAと共に併用する場合などには、ホウ酸及びその塩以外の下記化合物も架橋剤として用いることができる。

例えば、ホルムアルデヒド、グリオキサール、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、シクロペンタンジオン等のケトン系化合物；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、2,4-ジクロロ-6-S-トリアジン・ナトリウム塩等の活性ハロゲン化合物；ジビニルスルホン酸、1,3-ビニルスルホニル-2-プロパノール、N,N'-エチレンビス(ビニルスルホニルアセタミド)、1,3,5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-S-トリアジン等の活性ビニル化合物；ジメチロ-ル尿素、メチロールジメチルヒダントイン等のN-メチロール化合物；メラミン樹脂(例えば、メチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン)；エポキシ樹脂；1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート系化合物；米国特許第3017280号明細書、同第2983611号に記載のアジリジン系化合物；米国特許第3100704号明細書に記載のカルボキシイミド系化合物；グリセロールトリグリシジルエーテル等のエポキシ系化合物；1,6-ヘキサメチレン-N,N'-ビスエチレン尿素等のエチレンイミノ系化合物；ムコクロール酸、ムコフェノキシクロール酸等のハロゲン化カルボキシアルデヒド系化合物；2,3-ジヒドロキシジオキサンのジオキサン系化合物；乳酸チタン、硫酸アルミ、クロム明ばん、カリ明ばん、酢酸ジルコニル、酢酸クロム等の金属含有化合物、テトラエチレンペンタミン等のポリアミン化合物、アジピン酸ジヒドラジド等のヒドラジド化合物、オキサゾリン基を2個以上含有する低分子又はポリマー等である。架橋剤は、1種単独でも、2種以上を組合わせて用いてもよい。

【0045】

10

20

30

40

50



架橋剤（好ましくはホウ酸及び／又はその塩）は、一種単独で用いるほか、二種以上を併用してもよい。

架橋剤のインク受容層中における総含有量としては、PVA及び他の水溶性バインダーの総量100質量部に対して、5～40質量部が好ましく、15～35質量部がより好ましい。架橋剤の含有量が前記範囲であると、ひび割れ等の防止に有効である。

また、ホウ酸及び／又はその塩を用いる場合、ホウ酸及び／又はその塩の総量は、 $H_3BO_3$ 換算でPVAに対して5～40質量%が好ましく、より好ましくは15～35量%である。総量を前記範囲内にすることにより、調製する塗布液の粘度上昇を抑えつつ、成膜性及び耐水性を向上できる。

#### 【0046】

- カチオンポリマー -

本発明におけるインク受容層は、4級アンモニウムを骨格に含むカチオンポリマーの少なくとも一種を含有する。本発明におけるインク受容層のようにアルミナ水和物を含有する場合は、必ずしもカチオン性化合物を併用しなくとも良好なひび割れ耐性及び耐水性が得られるが、本発明においてはこのカチオンポリマーを含有することによって、更に記録画像の湿熱にじみの発生を効果的に抑制することができる。

#### 【0047】

この場合、カチオンポリマーを含有するインク受容層の上に、コロイダルシリカとカチオンポリマーを含有する層（例えば最上層）を設けることによって、耐傷性、耐水性、インク吸収性を更に向上でき、加えて2つの層の界面における凝集が防止され、結果として塗布ムラや光沢ムラを解消することもできる。

#### 【0048】

カチオンポリマーとしては、例えば、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドの誘導体、ポリウレタン骨格を含む4級アンモニウム塩型のカチオンポリマー、アクリルエステル、アクリルエステル誘導体の骨格を含む四級アンモニウム塩型のカチオンポリマー等など、高分子骨格に4級アンモニウムを含む化合物の中から選択することができる。好ましくは、湿熱にじみの発生防止の効果が高い点で、極性が低いポリウレタン骨格を有するカチオンポリマー（以下、カチオン性ポリウレタンという。）である。ここでいう「極性」とは、例えば、いわゆる、I/O値をさしており、化合物あるいは置換基の親水性／新油性の尺度を示すパラメーターであり、（有機概念図；甲田善生著・三共出版 1984年）にその詳細な解説がある。Iは無機性をOは有機性を表し、I/Oが大きいほど無機性が大きい（極性高く親水性が大きい）ことを示すものである。本発明で使用されるカチオンポリマーのI/O値は、湿熱にじみの発生抑制を考慮すると、2.4未満が好ましく、2.1未満が更に好ましく、湿熱にじみを非常に大きく改良する点では、1.8未満が非常に好ましい。

#### 【0049】

カチオン性ポリウレタンをインク受容層に含有することにより、画像の湿熱浸みの向上、耐水性及びカール防止の点でも有効である。

#### 【0050】

前記カチオン性ポリウレタンは、特に限定されず、公知のものを用いることができる。例えば、下記の調製（1）、（2）等により得られたカチオン性ポリウレタンが挙げられ、特に、カチオン性ポリウレタンが水に分散された組成物、すなわち水分散物が好ましい。

#### 【0051】

前記カチオン性ポリウレタンの調製は、

（1）ポリイソシアネート（A）とウレタン反応を行なうポリオールとしてポリエステルポリオール（B1）を用いるとともに、三級アミノ基を有する鎖伸長剤（C）を用いてウレタンプレポリマーを調製し、この三級アミノ基の一部を酸で中和又は四級化剤で四級化してアミン価を1～40（ $KOH\text{mg/g}$ ）の範囲とすることにより、カチオン性ポリウレタンを組成物の形態で得ることができる。また、

（2）ポリカーボネートポリオール（B2）と前記三級アミノ基を有する鎖伸長剤（C

10

20

30

40

50

)とエチレンオキサイド鎖を50質量%以上含有するポリアルキレンオキサイド(D)とを、前記ポリイソシアネート(A)を用いてウレタンプレポリマーを調製し、前記鎖伸長剤(C)によって導入される三級アミノ基を酸で中和又は四級化剤で四級化することにより、カチオン性ポリウレタンを得ることができる。該カチオン性ポリウレタンを水に分散した形態とすることで、水分散物が得られる。

**【0052】**

以下、前記調製(1)について説明する。

前記ポリイソシアネート(A)としては、従来から慣用されている脂肪族、脂環族、芳香族、芳香脂肪族等のポリイソシアネートを使用することができる。

これらのポリイソシアネートは、単独でも2種以上混合しても用いることができる。

10

**【0053】**

脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、テトラ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、1,4-ブタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2-メチルペンタン-1,5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1,5-ジイソシアネート等を挙げることができる。

**【0054】**

脂環族ポリイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレ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、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキシルジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等を挙げることができる。

20

**【0055】**

芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、トリレ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、2,4'-ジフェニルメタ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、4,4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、4,4'-ジベンジルジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート等を挙げることができる。

**【0056】**

芳香脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、 $\alpha,\omega$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等を挙げることができる。

30

**【0057】**

前記ポリエステルポリオール(B1)は、種々のポリカルボン酸とポリオールとによって構成されるものを使用できるが、脂肪族二塩基酸及び芳香族二塩基酸からなるジカルボン酸と脂肪族グリコールとによって構成されるものが、密着性が高くなるという点でより好ましい。前記脂肪族二塩基酸として、例えば、マロン酸、琥珀酸、酒石酸、蔞酸、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、アルキルコハク酸、リノレイン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸等、あるいはこれらの酸無水物、アルキルエステル、酸ハライド等の反応性誘導体などを挙げることができる。これらの脂肪族ジカルボン酸は、単独又は2種以上併用して用いることができる。また、前記芳香族二塩基酸として、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、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、ピフェニルジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸等、あるいはこれらの酸無水物、アルキルエステル、酸ハライド等の反応性誘導体などを挙げることができる。これらの芳香族ジカルボン酸は、単独または2種以上併用して用いることができる。

40

**【0058】**

前記脂肪族グリコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール

50

、トリエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、プロピレングリコール等が例示でき、これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0059】

分子中に三級アミノ基を有する前記鎖伸長剤(C)は、三級アミノ基をウレタンプレポリマーに導入するために使用される。このような鎖伸長剤(C)としては、例えば、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン等のN-アルキルジアルカノールアミン、N-メチルジアミノエチルアミン、N-エチルジアミノエチルアミン等のN-アルキルジアミノアルキルアミン、トリエタノールアミン等を挙げることができる。これらの三級アミノ基を有する鎖伸長剤(C)は、一種単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

10

【0060】

調製(1)における鎖伸長剤(C)の添加量は、ポリイソシアネート(A)とポリエステルポリオール(B1)と鎖伸長剤(C)との合計量に対して5~20質量%であることがより好ましい。この鎖伸長剤(C)の添加量が5質量%以上であると、導入される三級アミノ基が充分であり、密着性及びインクの耐水性が得られる。また、鎖伸長剤(C)の添加量が20質量%以下であると、添加量に見合った密着性及びインクの耐水性の向上効果が得られ、また、調製のしやすさの点でも有効である。

【0061】

ポリイソシアネート(A)と、ポリエステルポリオール(B1)と、分子中に三級アミノ基を有する鎖伸長剤(C)との反応によって生成するウレタンプレポリマーの末端の遊離NCOの含有量は、1~5質量%の範囲であることがより好ましい。この末端遊離NCOの含有量は、1質量%以上であるとウレタンプレポリマーの調製が容易であり、5質量%以下であると得られる水系ポリウレタン樹脂の凝集力を低く抑えることができ、密着性の点で好ましい。

20

【0062】

鎖伸長剤(C)によって導入される三級アミノ基及びその一部を酸で中和又は四級化剤で四級化したカチオン性ウレタンプレポリマーが調製される。三級アミノ基及びその一部を酸で中和する場合には、酸として、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、リンゴ酸、マロン酸、アジピン酸等の有機酸、及び塩酸、リン酸、硝酸等の無機酸を挙げることができる。これらの酸は単独又は2種以上併用して用いることができる。

30

【0063】

また、三級アミノ基及びその一部を四級化剤で四級化する場合には、四級化剤として、ベンジルクロライド、メチルクロライド等のハロゲン化アルキル、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル等の硫酸エステル等を挙げることができる。これらの四級化剤は単独又は2種以上併用して用いることができる。

【0064】

上記のように、三級アミノ基及びその一部の中和又は四級化は完全には行なわれず、一部の三級アミノ基のみが中和又は四級化される。中和又は四級化されずに残される三級アミノ基の量は、カチオン性ポリウレタンのアミン価が1~40(KOHmg/g)となる量であり、このアミン価は、酸による中和又は四級化により調整することができる。

40

【0065】

次に、前記調製(2)について説明する。

調製(2)に用いられるポリイソシアネート(A)は、前記調製(1)で用いられるポリイソシアネート(A)と同様であり、既述の通りである。

調製(2)に用いられるポリカーボネートポリオール(B2)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等のグリコール類と、ジフェニルカーボネート及びホスゲンとの反応によって得られる化合物等が挙げられる。これらの芳香族ジカルボン酸は、一種単独で又は2種以上を混合して用いることが

50

できる。

【0066】

ポリカーボネートポリオール（B2）の添加量は、ポリイソシアネート（A）とポリカーボネートポリオール（B2）と鎖伸長剤（C）とポリアルキレンオキサイド（D）との合計量に対して、40～80質量%の範囲であることが好ましい。ポリカーボネートポリオール（B2）の添加量が40質量%以上であると、得られるウレタン樹脂の耐候性が良好であり、プラスチックシートへの密着性も良好である。また、80質量%以下であると、得られるカチオン性ポリウレタンの凝集力が充分であり、耐水性にも優れる。

【0067】

エチレンオキサイド鎖を50質量%以上含有するポリアルキレンオキサイド（D）がポリウレタンの構成成分として使用され、このポリアルキレンオキサイド（D）は、インクの吸収性を高めることができる。このようなポリアルキレンオキサイド（D）としては、例えば、エチレンオキサイド、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとの共重合体等を挙げることができる。これらのポリアルキレンオキサイド（D）は、一種単独で又は2種以上を混合して用いることができる。ポリアルキレンオキサイド（D）におけるエチレンオキサイド鎖は、上述のように50質量%以上であることが必要である。エチレンオキサイド鎖を50質量%以上とすることにより、インクを吸収する能力を高めることができる。

10

【0068】

ポリアルキレンオキサイド（D）の添加量は、ポリイソシアネート（A）とポリカーボネートポリオール（B2）と鎖伸長剤（C）とポリアルキレンオキサイド（D）との合計量に対して、3～10質量%であることが好ましい。ポリアルキレンオキサイド（D）の添加量は、3質量%以上とすることにより良好なインク吸収性が得られ、10質量%以下とすることにより耐水性を高めることができる。

20

【0069】

調製（2）において用いられる鎖伸長剤（C）は、前記調製（1）の場合と同様である。

調製（2）において用いられる鎖伸長剤（C）の添加量は、ポリイソシアネート（A）とポリカーボネートポリオール（B2）と鎖伸長剤（C）とポリアルキレンオキサイド（D）との合計量に対して、5～15質量%であることが好ましい。この鎖伸長剤（C）の添加量は、5質量%以上とすることにより三級アミノ基を十分に導入でき、密着性が得られ、15質量%以下とすることにより添加量に見合った密着性の向上効果が得られる。

30

【0070】

前記調製（2）で用いられる鎖伸長剤（C）によって導入される三級アミノ基及びその一部を、酸で中和又は四級化剤で四級化する場合の酸及び四級化剤は、前記調製（1）の場合と同様である。

【0071】

前記（1）及び（2）の調製において、三級アミノ基及びその一部を中和又は四級化したカチオン性ウレタンプレポリマーは、水に分散される際に必要に応じてポリアミン化合物（D1）を使用して調製してもよい。使用可能なポリアミン化合物（D1）としては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヘキシレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、イソホロンジアミン、ピペラジン、ジフェニルメタンジアミン、ヒドラジン、アジピン酸ジヒドラジド等のヒドラジド類等のアミノ基を2個以上有する化合物を挙げることができる。

40

【0072】

前記（1）及び（2）の調製において、更に水酸基数が3個以上のポリオールを添加してもよい。水酸基数が3個以上のポリオールを添加すると、プラスチックシートに対する密着性を改善することができる。但し、得られるカチオン性ポリウレタンの水への分散性を損なわない範囲で使用することが必要である。このようなポリオールとして、例えば、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントラオール、1,4-ソルビタン、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセリン、トリメチロールエ

50

タン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等を挙げることができ、これらを単独又は2種以上併用して用いることができる。

【0073】

前記(1)及び(2)の調製において、三級アミノ基又はその一部を中和又は四級化して得られたカチオン性ウレタンプレポリマーは、次に水に分散され、本発明に用いられるカチオン性ポリウレタン及びその分散物として得られる。

カチオン性ポリウレタンは、分散物の形態で使用することができる。

【0074】

また、カチオン性ポリウレタンは、無機吸水材を更に含有した形態であってもよい。無機吸水材としては、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、無定形シリカ、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン等が挙げられ、印字速度及び発色性の点から、無定形シリカが好ましい。

【0075】

カチオン性ポリウレタンを用いると、軟質ポリ塩化ビニル、半硬質ポリ塩化ビニル、硬質ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリプロピレン、ポリエチレン等のプラスチックシートに良好に塗布できる点でも有効である。

【0076】

カチオン性ポリウレタンは、詳細には、特開2002-307811号公報の段落番号0006~0048、特開2002-307812号公報の段落番号0006~0053に記載の樹脂を用いることができる。

【0077】

カチオンポリマー(好ましくはカチオン性ポリウレタン)のインク受容層中における含有量としては、擬ベーマイト状アルミナ水和物に対して、0.1~10質量%が好ましく、更に好ましくは0.3~5質量%であり、特に好ましくは0.5~3質量%である。

【0078】

- 水溶性マンガ化合物 -

本発明におけるインク受容層は、水溶性マンガ化合物の少なくとも一種を含有する。水溶性マンガ化合物を含有することで、記録画像の耐光性及び耐オゾン性を向上させることができる。

【0079】

水溶性マンガ化合物としては、例えば、硫酸マンガ、硝酸マンガ、塩化マンガ、酢酸マンガ、安息香酸マンガ等が挙げられ、2価のマンガ化合物であれば特に限定されない。

【0080】

水溶性マンガ化合物のインク受容層中における含有量としては、前記擬ベーマイト状アルミナ水和物100質量部に対して、0.2~2.0質量部が好ましく、より好ましくは0.2~1.0質量部である。水溶性マンガ化合物の含有量が前記範囲内であると、マンガ化合物自体の光酸化や酸化性ガスによる非印字部(白色部)の茶変を回避しながら、耐光性及び耐オゾン性をより効果的に向上させることができる。

【0081】

- 硫酸アンモニウム -

本発明におけるインク受容層は、硫酸アンモニウムの少なくとも一種を含有する。硫酸アンモニウムを存在させることにより、前記水溶性マンガ化合物を用いて耐光性及び耐オゾン性の向上を図る場合に起きる非印字部(白色部)の故障、すなわちマンガ化合物自体の光酸化や酸化性ガスによる非印字部(白色部)の茶変を防止できる。

【0082】

硫酸アンモニウムとしては、特に限定されず、通常試薬等で使用される一般的なものを使用できる。

10

20

30

40

50

## 【0083】

硫酸アンモニウムのインク受容層中における含有量としては、前記水溶性マンガ化合物100質量部に対して、50～500質量部が好ましく、より好ましくは150～300質量部である。硫酸アンモニウムの含有量は、50質量部以上によりマンガ化合物自体の光酸化や酸化性ガスによる非印字部（白色部）の茶変を効果的に抑制でき、500質量部以下により水溶性マンガ化合物の添加による画像の耐光性や耐オゾン性が低下しない。

## 【0084】

インク受容層の光沢性や画像の白モヤによるブラック（Bk）画像の濃度低下に配慮して、インク受容層の比表面積を100～300m<sup>2</sup>/gに調整した場合は、高比表面積のためにマンガ化合物自体の光酸化による茶変がより顕著となる場合があることから、かかる場合には、硫酸アンモニウムと共にグリセリンをインク受容層中に添加することが好ましい形態の一つである。

10

## 【0085】

前記グリセリンとしては、特に限定されず、通常試薬等で使用される一般的なものでよい。グリセリンを添加する場合、グリセリンのインク受容層中における添加量は、前記擬ペーサイト状アルミナ水和物100質量部に対して、0.2～3.0質量部が好ましく、より好ましくは0.3～1.0質量部である。グリセリンの添加量は、0.2質量部以上によりインク受容層の比表面積を100～300m<sup>2</sup>/gに調整した際、マンガ化合物自体の光酸化による茶変が効果的に抑制され、3.0質量部以下によりより良好なインク吸収性が得られ、しみやピーディングの発生を防止できる。

20

## 【0086】

水溶性マンガ化合物及び硫酸アンモニウム並びにグリセリンを本発明におけるインク受容層に加える方法としては、特に制限はなく、例えば、(i)擬ペーサイト状アルミナ水和物とPVAとを含む液に直接添加して塗布液とし、これを塗布してインク受容層を形成する方法や、(ii)インク受容層を形成した後、水溶性マンガ化合物及び硫酸アンモニウム並びにグリセリンを含む水溶液をインク受容層上に塗工して吸収させる方法、(iii)リウエット法でのキャスト液に水溶性マンガ化合物及び硫酸アンモニウム並びにグリセリンを含む水溶液を用い、光沢面を仕上げる方法、等が挙げられる。

30

## 【0087】

- コロイダルシリカ -

本発明におけるインク受容層を構成する最上層には、コロイダルシリカの少なくとも一種を含有することが好ましい。コロイダルシリカを含むことにより、インク受容層表面の光沢がより向上し、更にはサラサラとした良好な手触り感が得られる。

## 【0088】

最上層は、コロイダルシリカを主に含有する層に構成することができる。コロイダルシリカを主に含有するとは、該層の全固形分（質量）に対してコロイダルシリカの含有量が70質量%以上であることをいう。好ましくは、主に含有されるコロイダルシリカの量は80質量%以上であり、更に好ましくは90質量%以上である。

## 【0089】

特に、コロイダルシリカの固形分塗布量を0.3g/m<sup>2</sup>以下の薄膜が得られる量にすることによって、高いインク吸収性を維持しながら高い光沢性と良好な手触り感が得られ、顔料インクで記録したときの高濃度部のクスマ（光沢低下）を改善できる。コロイダルシリカの固形分塗布量の下限は0.05g/m<sup>2</sup>である。コロイダルシリカの固形分塗布量が0.05g/m<sup>2</sup>以上であると、高い光沢と良好な手触り感を確保できる。コロイダルシリカの固形分塗布量は、より好ましくは0.1～0.25g/m<sup>2</sup>である。

40

## 【0090】

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る二酸化ケイ素を、コロイド状に水中に分散させたものである。コロイダルシリカは、白紙部の光沢及びインク吸収性の観点から、

50

平均一次粒径が20～80nmのものが好ましく、更に20～60nmのものが好ましい。

【0091】

コロイダルシリカの市販品としては、扶桑化学(株)製のPL-10A、PL-3L、PL-1等、日産化学工業(株)製のスノーテックスST-20、ST-30、ST-40、ST-C、ST-N、ST-20L、ST-O、ST-OL、ST-S、ST-XS、ST-XL、ST-YL、ST-ZL、ST-OZL、ST-UP、ST-OUP、ST-PS-MO等を使用できる。

【0092】

最上層には、他に親水性バインダー、界面活性剤、pH調節剤等を含含有することができる。親水性バインダーについては、インク吸収性の観点から、その含有量がコロイダルシリカに対して5質量%以下であることが好ましく、より好ましくは添加しないことである。

10

【0093】

- 上記以外の他の成分 -

以下、上記以外にインク受容層に含有することができる成分について詳述する。

(無機微粒子)

本発明におけるインク受容層は、本発明の効果を損なわない範囲で、擬ベーマイト状アルミナ水和物以外の無機微粒子を含んでもよい。

また、本発明においては、擬ベーマイト状アルミナ水和物を含有する本発明におけるインク受容層以外に、擬ベーマイト状アルミナ水和物を含むと共にあるいは含まずに、他の無機微粒子を含有するインク受容層が設けられてもよい。

20

【0094】

無機微粒子の種類は特に限定されないが、多孔質層を形成することができ、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。無機微粒子は、単独で用いても組み合わせて用いてもよい。

【0095】

前記気相法シリカは、湿式法に対して乾式法とも呼ばれ、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。

30

気相法シリカは、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タイプ等が市販されており、容易に入手が可能である。気相法シリカの平均一次粒径は、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BET法による比表面積が90～400m<sup>2</sup>/gのものが好ましい。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。吸着気体としては通常、窒素ガスが多く用いられ、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最も多く用いられる。多分子吸着の等温線を表すもので最も著名なものとして、Brunauer Emmett Tellerの式(BET式)があり、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。

40

【0096】

前記アルミナとしては、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用いられる。

【0097】

(カチオン性化合物)

本発明におけるインク受容層は、既述の4級アンモニウムを骨格に含むカチオン性ポリ

50

マー以外のカチオン性化合物を含んでもよい。例えば、無機微粒子として気相法シリカを含有する場合は、カチオン性化合物を併用することにより、インク受容層のひび割れの防止及び耐水性の向上が図られる。

【0098】

前記カチオン性化合物としては、4級アンモニウムを骨格に含むカチオン性ポリマー以外の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。これらの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、あるいは二種以上を併用することができる。

【0099】

前記カチオン性ポリマーとしては、例えば、ホスホニウム基、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、ポリアリルアミン、アリ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号の各公報に記載のカチオン性ポリマーが挙げられる。

10

【0100】

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。

20

また、カチオン性ポリマーの使用量は、気相法シリカに対して、1～10質量%の範囲が好ましい。

【0101】

前記水溶性の多価金属化合物における多価金属としては、例えば、カルシウム、バリウム、マンガン、銅、コバルト、ニッケル、アルミニウム、鉄、亜鉛、ジルコニウム、チタン、クロム、マグネシウム、タンゲステン、モリブデンが挙げられ、これらの金属の水溶性塩として用いることができる。水溶性の多価金属化合物の具体例としては、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、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、ギ酸マンガン二水和物、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)二水和物、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、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、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、酢酸ジルコニウム、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、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、塩化ジルコニウム、塩化ジルコニウム八水和物、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、塩化チタン、硫酸チタン、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、りんタンゲステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタンゲステン、12タンゲストリン酸n水和物、12タンゲストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドリリン酸n水和物等が挙げられる。これらの中でも特に、アルミニウムあるいは周期表IVa族元素(ジルコニウム、チタン)の水溶性塩が好ましい。

30

40

ここで、「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意味する。

【0102】

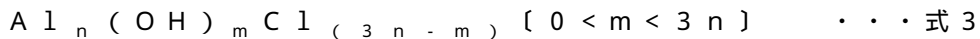
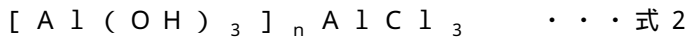
上記以外の水溶性アルミニウム化合物として、塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物が好ましく用いられる。この化合物は、主成分が下記の式1、式2又は式3で表され、例えば、 $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$ 、 $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$ 、 $[Al_{13}(OH)_3]^{5+}$ 、 $[Al_{21}(OH)_{60}]^{3+}$ 等の、塩基性で高分子の多核縮合イオンを安定

50



に含む水溶性のポリ水酸化アルミニウムである。

【0103】



【0104】

これらは、多木化学(株)よりポリ塩化アルミニウム(PAC)の名称で水処理剤として、浅田化学(株)よりポリ水酸化アルミニウム(Paho)の名称で、また、(株)理研グリーンよりピュラケムWTの名称で、また、他のメーカーからも同様の目的で市販されており、各種グレードの物が容易に入手できる。本発明では、これらの市販品をそのまま使用してもよい。これらの塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物は、特公平3-24907号公報、同3-42591号公報にも記載されている。

10

【0105】

水溶性の多価金属化合物を含有する場合、インク受容層中における含有量は、 $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$  が好ましく、より好ましくは  $0.2 \sim 5 \text{ g/m}^2$  である。

【0106】

(界面活性剤)

本発明におけるインク受容層は、界面活性剤を用いて構成できる。界面活性剤を含有すると、塗布形成される塗膜への塗布スジ等の塗布故障を抑制できる。

前記界面活性剤としては、ノニオン性のものが好ましい。ノニオン性以外にも必要に応じて、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系のいずれのタイプも選択して用いることができる。また、低分子のものでも高分子のものでもよく、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

界面活性剤のインク受容層中における含有量は、擬ベーマイト状アルミナ水和物100質量部に対して、 $0.001 \sim 5$  質量部が好ましく、より好ましくは  $0.01 \sim 3$  質量部である。

【0107】

(油滴)

インク受容層の膜としての脆弱性を改善する目的で、各種油滴を含有することもできる。油滴としては、室温における水に対する溶解性が  $0.01$  質量%以下の疎水性高沸点有機溶媒(例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等)や、重合体粒子(例えば、スチレン、ブチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等の重合性モノマーの一種以上を重合させた粒子)が挙げられる。油滴の使用量は、好ましくは親水性バインダーに対して  $10 \sim 50$  質量%の範囲である。

30

【0108】

本発明におけるインク受容層には、上記のほか、着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、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。

【0109】

また、インク受容層形成用の塗布液(インク受容層用塗布液)は、pHが  $3.3 \sim 6.0$  の範囲であることが好ましく、特に  $3.5 \sim 5.5$  の範囲が好ましい。このインク受容層用塗布液のpHと、最上層がコロイダルシリカを含有する場合の最上層形成用の塗布液のpH(=  $3.3 \sim 6$ )とを組み合わせることによって、より良好なインク吸収性、光沢性、及び均一な塗布面が得られる。

40

【0110】

また、画像の解像性を向上させるために、アルミナ水和物の分散液と混合した際に、凝集等を生じることがなければ、インク受容層にフッ素樹脂系、シリコーン樹脂系、又はアルキルケテンダイマー系の撥水剤又はサイズ剤を含有することにより、印字ドット径をコントロールして画像の解像性を向上させることができる。これらの撥水剤又はサイズ剤と

50

しては、一般に市販されているものを使用することができる。また、これらは、溶液もしくは水系エマルジョンのいずれも使用可能である。印字ドット径をコントロールは、インク受容層への添加量により行なえる。その添加量は各成分や濃度および希望する印字ドット径によって異なるが、有効固形成分として、通常はインク受容層の全固形分に対して0.05~10質量%であり、好ましくは0.1~5質量%である。

#### 【0111】

本発明のインクジェット記録媒体の作製は、擬ベーマイト状アルミナ水和物と、ケン化度90%未満、重合度3000以上のポリビニルアルコールと、該ポリビニルアルコールを架橋する架橋剤と、4級アンモニウムを骨格に含むカチオンラテックスと、水溶性マンガ化合物と、硫酸アンモニウムとを混合して調製した調製液を、耐水性支持体上に付与してインク受容層を形成する方法により好適に作製することができる。特にアルミナ水和物は液中でむき出しの状態が存在するので粒子状でないカチオンポリマーではアルミナ水和物の表面に吸着して塗布液の凝集を起ししやすい傾向にあるが、疎水的な性質を持つカチオンラテックスを用いることにより、アルミナ水和物との凝集が抑えられ、高濃度で滲みを抑えた画像が得られる。更に、水溶性マンガ化合物及び硫酸アンモニウムの存在により、耐光性及び耐オゾン性も良好である。

10

#### 【0112】

本発明のインクジェット記録媒体は、好ましくは、擬ベーマイト状アルミナ水和物が水系溶媒中に分散されたアルミナ分散液を準備する工程（以下、「分散液準備工程」ということがある。）と、アルミナ分散液、ポリビニルアルコールを含む水溶液、架橋剤、カチオンラテックス、水溶性マンガ化合物、及び硫酸アンモニウムを混合し、塗布液を調製する工程（以下、「塗布液調製工程」ということがある。）と、調製された塗布液を耐水性支持体上に塗布してインク受容層を形成する工程（以下、「層形成工程」ということがある。）とを設けて作製される。

20

#### 【0113】

前記分散液準備工程では、擬ベーマイト状アルミナ水和物が水系溶媒中に分散されたアルミナ分散液を準備する。アルミナ分散液の調製は、擬ベーマイト状アルミナ水和物を水系溶媒（例えばイオン交換水）と共に混合して高圧分散機により分散して得ることが好ましい。より好ましくは、まず擬ベーマイト状アルミナ水和物を水（例えばイオン交換水）と共に混合し、攪拌機で攪拌して粗分散液を調製し、これを更に高圧分散機で微分散させることにより、アルミナ分散液を得る。擬ベーマイト状アルミナ水和物の分散に高圧分散機を用いることで、より微粒化されるので、インク溶媒が浸透した後（つまり記録後）もヘイズを低く抑えて透明性を維持し、高濃度で光沢感のある写真ライクな画像を得ることができる。

30

#### 【0114】

本発明においては、アルミナ分散液を調製してもよいし、予め調製されている例えば市販のアルミナ分散液を入手して用いてもよい。

#### 【0115】

前記攪拌機としては、例えば、ディゾルバー、吸引分散機等を使用できる。攪拌条件としては、温度は10~50℃が好ましく、攪拌時間は粘度の点から1~30分が好ましい。

40

#### 【0116】

前記高圧分散機としては、例えば、加圧したスラリー状の原料同士を超高速で対向衝突させて微粒化するアルティマイザー（例えばスギノマシン社製のHJP25005）、ゴーリンホモジナイザーなどの高圧ホモジナイザー、キャビテーションを利用した超音波分散機などを使用できる。

#### 【0117】

微分散後の分散粒径としては、印字濃度の点から、微分散直後の粒径で0.10~0.14μmが好ましく、0.10~0.12μmがより好ましい。

#### 【0118】

50

擬ペーマイト状アルミナ水和物の(A)アルミナ分散液中における濃度としては、後工程で調製される塗布液に必要とされる所望量により選択できるが、塗布液粘度の観点からは、全質量に対して、20～40質量%が好ましい。

【0119】

前記水系溶媒としては、純粋やイオン交換水等の水のほか、水と該水に可溶性の有機溶媒との混合溶媒が挙げられる。水に可溶性の有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等を目的等に合わせて選択することができる。

【0120】

前記塗布液調製工程は、前記分散液準備工程で得たアルミナ分散液、ケン化度90%未満、平均重合度3000以上のポリビニルアルコールを含む水溶液、少なくともポリビニルアルコールを架橋する架橋剤、4級アンモニウムを骨格に含むカチオンラテックス、水溶性マンガ化合物、及び硫酸アンモニウムを混合し、塗布液を調製する。

10

【0121】

50以上に保温しながら混合し、塗布液を調製することが望ましい。混合を50以上に保温しながら行なうことで、二次凝集が抑えられるので、液の粘度上昇が抑制するのを防止できる。例えば、擬ペーマイト状アルミナ水和物とPVA等とを混合する場合、経時により増粘したり、チキソトロピー性がでる傾向がある。塗布液の温度を前記範囲に制御することにより、塗布液の粘度の経時変化を回避できる。これより、塗布安定性が向上し、塗膜面の膜質を良好に保てる。

【0122】

混合方法には、特に制限はなく、任意の順序で混合して例えばディゾルバー、吸引分散機等を用いて攪拌する方法が挙げられる。攪拌温度は、増粘防止の点で、50以上に保たれていることが望ましく、更には55～65に保って行なうのが好ましい。

20

また、より高い濃度が得られ、光沢感及びインクの溶媒浸透後(記録後)のヘイズをより下げて高い印字濃度を得る観点から、架橋剤の混合をインライン混合により行なうことが好ましい。例えば、アルミナ分散液及びPVA水溶液の混合液に架橋剤水溶液をインライン混合してもよい。

【0123】

PVAを含む水溶液(PVA水溶液)は、既述のPVA及び必要に応じて1種もしくは2種以上の他の水溶性バインダーを水系溶媒に溶解することにより調製できる。水系溶媒としては、既述の分散液準備工程で使用可能な水系溶媒と同様のものを用いることができる。

30

PVAのPVA水溶液中における濃度は、塗布液に必要とされる所望量に応じて選択できる。塗布液の調製には、PVA水溶液は塗布液中に含まれる水溶性バインダーの量が前記範囲内となるように用いることができる。

【0124】

架橋剤は、架橋剤水溶液として用いることができる。架橋剤水溶液は、1種もしくは2種以上の架橋剤(好ましくはホウ酸及び/又はその塩)を水系溶媒に溶解することにより調製できる。水系溶媒としては、既述の分散液準備工程で使用可能な水系溶媒と同様のものを用いることができる。

40

架橋剤の架橋剤水溶液中における濃度は、塗布液に必要とされる所望量に応じて選択できる。塗布液の調製には、架橋剤水溶液は塗布液中に含まれる架橋剤の量が前記範囲内となるように用いることができる。

【0125】

本発明におけるインク受容層中のカチオンポリマーは、4級アンモニウムを骨格に含むカチオンラテックスを用いて含有されたものであることが好ましい。中でも、カチオン性ポリウレタンが水に分散された組成物、すなわち水分散物を用いることが好ましく、既述の調製(1)、(2)により得られた組成物、水分散物が特に好ましい。

【0126】

また、水溶性マンガ化合物及び硫酸アンモニウムは、予め調製されたアルミナ分散液

50

やPVA水溶液、架橋剤水溶液、又はカチオンラテックス、あるいはこれら少なくとも2つの混合液中に直接加えてもよいし、それぞれ水溶液として用いてもよい。

【0127】

前記層形成工程は、前記塗布液調製工程で調製された塗布液を耐水性支持体上に塗布してインク受容層を形成する。塗布は、塗布液を35～70の温度に保って行なうことが好ましい。塗布液の温度は、35以上であると塗液のゲル化を抑制でき、塗布を良好に行なえ、70以下であると塗布筋等の塗布故障の発生を防止し、均一な塗布面状を得ることができる。

更には、塗布時の塗布液温度を50以上にすることにより、塗布液が更に経時増粘しにくく、均一な塗布面状が得られる。同様の理由から塗布液温度は、50～70が好ましく、より好ましくは50～60である。

【0128】

塗布は、塗工装置を用いて行なえる。塗布方法としては、例えば、スライドホッパー方式、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など、公知の塗工方法が用いられる。

【0129】

インク受容層用塗布液の塗布量としては、固形分換算で3～50g/m<sup>2</sup>が好ましく、より好ましくは20～45g/m<sup>2</sup>である。塗布量が前記範囲内であると、塗布膜の乾燥性が良好であり、クラックの発生も回避できる。

【0130】

塗布後は、通常乾燥が行なわれる。乾燥温度は、耐水性支持体の耐熱性にもよるが、60～200が好ましく、より好ましくは70～150である。乾燥温度が前記範囲内であると、インク受容層を十分に乾燥させて支持体に悪影響を与えない範囲で熱処理を行なった場合のインク吸収性をより向上でき、更にインク受容層の耐水性も向上できる。ここでの熱処理の温度は、耐水性支持体の耐熱性によるが、100～200が好ましく、より好ましくは120～150である。

【0131】

乾燥は、塗布膜の膜面温度が30未満になる場合を含む条件で行なうことが好ましい。乾燥過程において、膜面温度が30未満となる乾燥段階が含まれていればよい。具体的には、乾燥初期に膜面温度が30以下になるようにしてもよいし、乾燥開始から所定時間経過した後あるいは乾燥後期に膜面温度が30以下まで下がるように乾燥させるようにしてもよい。中でも、均一塗布面状、空隙容量の観点から、膜面温度が30未満となる乾燥段階を乾燥初期、特に乾燥開始直後に行なうことが好ましい。乾燥初期(特に乾燥開始直後)に膜面温度が30未満になるように乾燥を行なうことにより、塗布液が低粘度でも乾燥ムラを回避でき、光沢感を高めることができる。

【0132】

最低膜面温度としては、0～30が好ましく、5～20が更に好ましい。膜面温度を0以上とすることにより、塗布液の増粘が進みすぎるのを抑え、塗布膜表面の凹凸形成を防止して光沢感を得ることができる。膜面温度は、乾燥時の塗布膜表面の温度であり、放射温度計により測定できる。

【0133】

なお、上記以外に、インク受容層用塗布液の塗工条件(塗工装置、塗工液温度、粘度等)及び乾燥条件(乾燥温度、乾燥時間、温度勾配、風量、風の当て方、湿度等)を適宜選択することによって、形成するインク受容層の物性を制御することができる。

【0134】

本発明のインクジェット記録媒体を構成するインク受容層を形成するための塗布液(インク受容層用塗布液)の調製は、例えば、以下のようにして行なえる。

まず、擬ペーナイト状アルミナ水和物を水(例えばイオン交換水)中に加えて、ディゾルバー等の攪拌機で攪拌して粗分散液を調製し、これを更に高圧分散機で微分散させることにより、アルミナ含有分散液を得る。続いて、このアルミナ含有分散液を、ポリビニル

10

20

30

40

50

アルコールと、ホウ酸及び/又はその塩（架橋剤）と、カチオン性ポリウレタン水分散物（カチオンラテックス）と、水溶性マンガン化合物と、硫酸アンモニウムと、必要に応じて他の成分と共に、攪拌し、混合する。このとき、混合前に各成分（例えば各成分を含む各水溶液）を所望の温度（好ましくは50以上）に調整しておき、各成分（例えば各水溶液）を所望の温度（好ましくは50以上）に保温しながら混合を行なうようにするのが好ましい。

【0135】

塗布液の塗布性をより改善する観点、あるいはインクがインク受容層に付着したときのドット径を調整する観点からは、インク受容層形成用の塗布液には、界面活性剤が添加されていることが好ましい。界面活性剤の詳細については既述の通りである。

10

【0136】

- 耐水性支持体 -

本発明のインクジェット記録媒体を構成する耐水性支持体としては、基紙の両面に樹脂被覆層を設けた樹脂被覆紙が好ましい。

樹脂被覆紙を構成する基紙に使用されるパルプは、例えば、LBKP、NBKP、LBS P、NBS P、LUKP、NUKP、LUS P、NUS P等の化学パルプ、GP、TMP等の機械パルプ等のバージンパルプ、新聞古紙、雑誌、オフィス古紙等からの再生パルプが使用できる。

【0137】

基紙には填料として、平均粒径が0.3~10 $\mu$ mの白色顔料、例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、カオリン、シリカ、アルミナ、二酸化チタン、硫酸バリウム等の少なくとも1種を全パルプの固形分に対して2~30質量%、好ましくは4~30質量%使用される。平均粒径が0.3 $\mu$ mより小さい白色顔料は抄造時に紙への歩留まりが悪く、10 $\mu$ mより大きい白色顔料は紙の地合が悪くなる。特にJIS-M8016で規定される白色度が88%以上の白色顔料が好ましく用いられる。白色顔料が基紙の2質量%より少ないと十分な白さの基紙が得られにくく、30質量%より多くなると、製造工程で汚れ等の問題や基紙の強度低下が発生する。この基紙には一般に製紙で用いられている各種サイズ剤、紙力増強剤、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。

20

【0138】

さらに、基紙には、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。

30

【0139】

基紙の厚さは、70~200 $\mu$ mが好ましい。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て厚さを調整する。表面平滑性のよいものが好ましいが、圧縮しすぎると白色度が低下しやすい。

【0140】

樹脂としては、密度が0.91~0.93g/cm<sup>3</sup>の低密度ポリエチレン、密度が0.94~0.96g/cm<sup>3</sup>の高密度ポリエチレン、中間密度の中密度ポリエチレン、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るポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン等の、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。特に取り扱い性からポリオレフィン樹脂が好ましく使用され、特に密度が0.91~0.93g/cm<sup>3</sup>の低密度ポリエチレンを該樹脂被覆層の全樹脂固形分の50質量%以上含有させることが好ましい。

40

【0141】

また、樹脂被覆紙の少なくともインク受容層を設ける側の樹脂被覆層中には、平均粒径が0.1~1 $\mu$ mである、二酸化チタン、硫酸バリウム、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の白色顔料の少なくとも1種を全樹脂の固形分に対して5~20質量%、好ましくは7~15質量%含有させることができる。平均粒径が0.1 $\mu$ mより小さい

50

白色顔料は隠蔽効果が小さく、 $1\mu\text{m}$ より大きいと樹脂層の表面性が低下する。特にJIS-M8016で規定される白色度が88%以上の白色顔料が好ましく用いられる。白色顔料を樹脂の固形分に対して5質量%以上とすることにより、基紙の厚さが薄い場合でも樹脂被覆紙の不透明度が充分得られる。また、20質量%以下とすることにより、樹脂層表面が傷の発生等による不均一が抑えられ、強度が保てる。その他の添加剤として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。

10

## 【0142】

樹脂被覆紙の主な製造方法としては、走行する基紙上に熱可塑性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、基紙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。裏面の樹脂被覆層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処理を施すことができる。

## 【0143】

樹脂被覆紙のインク受容層が形成される表側樹脂層は、主として原紙の片面に熱可塑性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、冷却して製造される。この際、クーリングロールは樹脂コーティング層の表面形状の形成に使用され、樹脂層の表面はクーリングロール表面の形状により鏡面、微粗面、また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。

20

## 【0144】

樹脂被覆紙の前記表側樹脂層と反対側の裏側樹脂層も、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、冷却して製造できる。この際、プリンターでの搬送性の点から好ましくは、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、また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。

30

## 【0145】

基紙に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、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うことで本発明に適応可能な樹脂被覆紙が得られる。

## 【0146】

樹脂被覆紙の表側面には接着性を改良するために下引き層を設けてもよい。下引き層は、インク受容層が塗設される前に、予め支持体の樹脂層表面に塗布乾燥されたものである。下引き層は、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に含んでなる層であり、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が用いられ、特に好ましくはゼラチンを用いて形成される。水溶性ポリマーの付着量は、 $10\sim 500\text{mg}/\text{m}^2$ が好ましく、 $20\sim 300\text{mg}/\text{m}^2$ がより好ましい。下引き層には更に、界面活性剤や硬膜剤を含有されていることが好ましい。また、樹脂被覆紙に下引き層を（塗布等して）形成する前には、コロナ放電処理を行なうことが好ましい。

40

## 【0147】

インク受容層を塗布形成する際の塗布条件（塗工装置、塗工液温度、粘度等）及び乾燥条件（乾燥温度、乾燥時間、温度勾配、風量、風の当て方、湿度等）を適宜選択することにより、インク受容層の物性を制御することができる。

## 【0148】

50

塗布形成された塗布膜の乾燥温度は、支持体の耐熱性にも依存するが、60～200の範囲が好ましく、より好ましくは70～150である。

また、塗布後、インク受容層を十分に乾燥させた後、支持体に悪影響を与えない範囲で熱処理を行なうことにより、インク受容層の細孔容積を大きくできるので、インク吸収性が良好になり、さらにインク受容層の耐水性も向上させることができる。熱処理する温度は、支持体の耐熱性にも依存するが、100～200が好ましく、より好ましくは120～150である。

#### 【実施例】

##### 【0149】

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」は質量基準である。また、本実施例では、インクジェット記録媒体の一例としてインクジェット記録用シートを作製する場合を中心に示す。

##### 【0150】

(実施例1)

- アルミナ白色透明分散液の調製 -

イオン交換水2042gをディゾルバーで攪拌しながら、これにカタロイドAP-5(触媒化成工業(株)製;擬ペーナイト状アルミナ水和物)708gを添加し、アルミナの白色粗分散液を得た。このときのディゾルバーの回転数は、3000r.p.m.,回転時間は10分間とした。

##### 【0151】

続いて、このアルミナ粗分散液を、高圧分散機(アルティマイザーHJP25005、スギノマシン社製)にて微分散し、固形分濃度25%の白色透明なアルミナ分散液(アルミナ白色透明分散液)を得た。このときの圧力は100MPaとし、吐出量は600g/minとした。

##### 【0152】

得られたアルミナ白色透明分散液について、液温30に調整し、LA-920((株)堀場製作所製)で測定した透過率が80%になるようにイオン交換水で薄めた状態で、LA-920((株)堀場製作所製)により、分散粒子の粒子径を測定した。測定の結果、粒子径は0.1043 $\mu$ mであった。

##### 【0153】

- インク受容層用塗布液の調製 -

上記より得たアルミナ白色透明分散液100部、PVA-245(ケン化度88%、平均重合度3500のポリビニルアルコール、(株)クラレ製)の7%水溶液(バインダー水溶液)10部、7.5%ホウ酸水溶液(架橋剤水溶液)3部、10%界面活性剤水溶液(エマルゲン109P、花王(株)製、HLB13.6;界面活性剤)0.02部、スーパーフレックス650-5(第一工業製薬(株)製のカチオン性ポリウレタン;四級アンモニウム塩型カチオンポリマー)3部、硫酸マンガン(II)5水和物(キシダ化学(株)製)2部、及び硫酸アンモニウム(キシダ化学(株)製)4部を溶解したイオン交換水40.5部を、混合前に予め60に保温し、保温後の各液を60で保温しながらよく混合し、インク受容層用塗布液を調液した。

##### 【0154】

- インク受容層の形成 -

そして、このインク受容層用塗布液を50に冷却した後、超音波脱泡処理を50に保ったまま10分間行なった。超音波脱泡処理後すぐに、このインク受容層用塗布液を透明ポリエステルフィルム(商品名:ルミラー125T(JIS-K-7105によるヘイズ(曇り) = 2.19、表面易接着処理済み)、東レ(株)製;耐水性支持体)の上に、擬ペーナイトアルミナの乾燥固形分が40g/m<sup>2</sup>になるように塗布した。塗布後、膜面温度が20になるように2分間セット乾燥を行ない、その後80で10分間乾燥させて、インク受容層を形成した。

10

20

30

40

50

以上のようにして、本発明のインクジェット記録用シートを作製した。

【0155】

(実施例2)

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硫酸マンガン、酢酸マンガンを代えたこと以外、実施例1と同様にして、インクジェット記録用シートを作製した。

【0156】

(実施例3)

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硫酸マンガンを硝酸マンガに変更したこと以外、実施例1と同様にして、インクジェット記録用シートを作製した。

【0157】

(実施例4, 5)

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PVA-245の添加量をそれぞれ7部、14部に変更したこと以外、実施例1と同様にして、インクジェット記録用シートを作製した。

【0158】

(実施例6)

実施例1において、インク受容層の上に更に下記組成のコロイダルシリカ含有層用塗布液をコロイダルシリカの塗布量が $0.2\text{ g/m}^2$ になるように塗布し、乾燥させて、最上層を形成したこと以外、実施例1と同様にして、インクジェット記録媒体を作製した。

コロイダルシリカ含有層用塗布液の組成

- ・PL-3(扶桑化学(株)製、コロイダルシリカ)...0.5部
- ・ポリフィックス700(昭和高分子製)...0.1部
- ・PVA-117(7%水溶液、(株)クラレ製)...0.6部
- ・スワノールAM3130(日本サーファクタント(株)製)...0.0015部

【0159】

(比較例1)

実施例1のインク受容層用塗布液の調製において、スーパーフレックス650-5(カチオンポリマー)を加えなかったこと以外、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。

【0160】

(比較例2)

実施例1のインク受容層用塗布液の調製において、硫酸マンガン(II)5水和物2部及び硫酸アンモニウム4部をともに加えなかったこと以外、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。

【0161】

(比較例3)

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PVA-245を、PVA-145(ケン化度99%、平均重合度4500、(株)クラレ製)に代えたこと以外、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。

【0162】

(比較例4)

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PVA-245を、PVA-220(ケン化度88%、平均重合度2000、(株)クラレ製)に代えたこと以外、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。

【0163】

(比較例5)

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PVA-245を、PVA-424(ケン化度79%、平均重合度2000、(株)クラレ製)に代えたこと以外、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。

【0164】

10

20

30

40

50



(評価)

上記の実施例及び比較例で得た各インクジェット記録媒体について、下記の測定、評価を行なった。測定、評価の結果は下記表1に示す。

【0165】

1) 印画濃度

インクジェットプリンタPM-G800(セイコーエプソン(株)製)を使用して、ブラック(Bk)のベタ印字を行なった。このベタ印字部の画像濃度をグレッグ スペクトロリノSPM-50(グレッグマクベス社製)を用いて、視野角2°、光源D50、フィルターなしの条件にて計測した。

【0166】

2) ブロンジング

インクジェットプリンタPM-A820(セイコーエプソン(株)製)を使用して、35/80%RHの雰囲気中でシアン色のベタ印字を行ない、このベタ印字部を蛍光灯下で目視により下記の評価基準にしたがって評価した。

評価基準

：写りこんだ蛍光灯の光が全く赤くならず、良好なシアン色を保っていた。

：写りこんだ蛍光灯の光が僅かに赤く見えた。

：写りこんだ蛍光灯の光が赤く見えた。

×：写りこんだ蛍光灯の光が全て赤く見えた。

【0167】

3) 湿熱にじみ

各インクジェット記録媒体上にインクジェットプリンタ(Pixus850i、キャノン(株)製)を用いて黒色格子状の線状パターン(線幅0.28mm)を印画し、Xライト310TR(Xライト社製)によってマゼンタ濃度(OD1)を測定した。印画後、常温常湿下に3時間放置して、更に35%、相対湿度80%の恒温恒湿槽に3日間保管した後、再度マゼンタ濃度(OD)を測定して、次式により湿熱にじみ率を求め、湿熱にじみを評価する指標とした。

湿熱にじみ率(%) = (OD / OD1) × 100

【0168】

4) 耐光性

インクジェットプリンタPM-G800(セイコーエプソン(株)製)を使用し、シアンインクでベタ印字を行なった。このベタ印字部に対して、アトラスフェードメータCi-35(Atlas Electric Devices Co.製)を使用し、照度0.39W/m<sup>2</sup>のキセノン光を30時間照射して、耐光性試験を行なった。このとき、ベタ印字部におけるシアン濃度を試験の前後でそれぞれ測定し、下記式より耐光性試験後の濃度残存率を求め、耐光性を評価する指標とした。

耐光性(%) = (耐光性試験後の濃度 / 耐光性試験前の濃度) × 100

【0169】

5) 耐オゾン性

インクジェットプリンタPM-G800(セイコーエプソン(株)製)を使用し、シアンインクでベタ印字を行なった。このベタ印字部をオゾン曝露試験機(スガ試験機(株)製)に入れて、40%、55%RHの環境条件下で、濃度2.7ppmのオゾン中に2.5時間放置し、オゾン耐性試験を行なった。このとき、ベタ印字部におけるシアン濃度を試験の前後でそれぞれ測定し、下記式よりオゾン耐性試験後の濃度残存率を求め、耐オゾン性を評価する指標とした。

耐ガス性(%) = (オゾン耐性試験後の濃度 / オゾン耐性試験前の濃度) × 100

【0170】

6) インク吸収速度

カラーインクジェットプリンタPM-770C(セイコーエプソン(株)製)を使用して記録を行ない、記録終了後、印字部を指先で軽く擦って汚れなくなるまでの時間を測定

10

20

30

40

50

し、下記の評価基準にしたがって評価した。許容される程度は4以上である。

評価基準

- 5：インク吸収速度は10秒未満であった。
- 4：インク吸収速度は10秒以上30秒未満であった。
- 3：インク吸収速度は30秒以上60秒未満であった。
- 2：インク吸収速度は1分以上5分未満であった。
- 1：インク吸収速度は5分以上であった。

【0171】

7) 光沢度

インクジェットプリンタPM-G800(セイコーエプソン(株)製)を使用して、ブラック(Bk)のベタ印字を行なった。このベタ画像部を、デジタル変角光沢計UGV-5D(測定孔8mm、スガ試験機(株)製)を用いて、入射角60°、受光60°にて光沢度を測定した。

【0172】

【表1】

	インク受容層						コイダル シリカ層	印字 濃度	ブロン ジグ	湿熱 にじみ	耐光性	耐オゾン 性	インク吸 収速度	光沢度
	擬ペー マイト アルミナ	バイン ダー	架橋 剤	カチオン ポリマー	水溶性 マンガ ン化合物	硫酸 アンモ ニウム								
実施例 1	AP-5 (100部)	PVA-245 (10部)	ホウ酸 (3部)	SF650-5 (3部)	硫酸マンガ (2部)	有 (4部)	-	2.85	○	22%	90	90	4	48
実施例 2	AP-5 (100部)	PVA-245 (10部)	ホウ酸 (3部)	SF650-5 (3部)	酢酸マンガ (2部)	有 (4部)	-	2.82	○	23%	89	91	4	48
実施例 3	AP-5 (100部)	PVA-245 (10部)	ホウ酸 (3部)	SF650-5 (3部)	硝酸マンガ (2部)	有 (4部)	-	2.83	○	22%	88	92	4	48
実施例 4	AP-5 (100部)	PVA-245 (7部)	ホウ酸 (3部)	SF650-5 (3部)	硫酸マンガ (2部)	有 (4部)	-	3.02	○	22%	88	85	4	56
実施例 5	AP-5 (100部)	PVA-245 (14部)	ホウ酸 (3部)	SF650-5 (3部)	硫酸マンガ (2部)	有 (4部)	-	2.75	○	22%	93	94	4	40
実施例 6	AP-5 (100部)	PVA-245 (10部)	ホウ酸 (3部)	SF650-5 (3部)	硫酸マンガ (2部)	有 (4部)	有 (PL-3)	2.85	○	23%	90	90	4	63
比較例 1	AP-5 (100部)	PVA-245 (10部)	ホウ酸 (3部)	-	硫酸マンガ (2部)	有 (4部)	-	2.80	○	45%	92	93	5	48
比較例 2	AP-5 (100部)	PVA-245 (10部)	ホウ酸 (3部)	SF650-5 (3部)	-	-	-	2.86	○	21%	80	60	4	47
比較例 3	AP-5 (100部)	PVA-145 (10部)	ホウ酸 (3部)	SF650-5 (3部)	硫酸マンガ (2部)	有 (4部)	-	2.65	◎	22%	90	90	4	50
比較例 4	AP-5 (100部)	PVA-220 (10部)	ホウ酸 (3部)	SF650-5 (3部)	硫酸マンガ (2部)	有 (4部)	-	2.71	○	23%	90	90	4	50
比較例 5	AP-5 (100部)	PVA-424 (10部)	ホウ酸 (3部)	SF650-5 (3部)	硫酸マンガ (2部)	有 (4部)	-	2.88	×	24%	90	90	5	50

※SF650-5: スーパーフレックス650-5(第一工業製薬(株)製)

【0173】

前記表1に示すように、実施例では、耐光性及び耐オゾン性に優れた画像が得られ、画像における湿熱にじみの発生も抑えることができた。また、画像濃度やインク吸収性、光沢度も良好であった。

これに対し、比較例では、耐光性及び耐オゾン性と湿熱にじみの発生防止とを両立できず、高濃度で長期間変色等なく安定に保持できる画像は得られなかった。比較例5では、PVAのケン化度が低すぎて、ブロンジグが悪化してしまった。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H186 BA11 BA12 BA34X BB14X BB14Z BB24X BB24Z BB32X BB32Z BB34X  
BB34Z BB52X BB52Z BC28X BC30X BC30Z BC34X BC34Z BC36X BC36Z  
BC52X BC52Z BC53X BC53Z BC78X BC78Z CA06 CA13 CA16 DA09