

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3895533号
(P3895533)

(45) 発行日 平成19年3月22日(2007.3.22)

(24) 登録日 平成18年12月22日(2006.12.22)

(51) Int. Cl.

F I

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 B

B 4 1 M 5/50 (2006.01)

B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y

B 4 1 M 5/52 (2006.01)

B 4 1 J 2/01 (2006.01)

請求項の数 1 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2000-292292 (P2000-292292)
(22) 出願日 平成12年9月26日(2000.9.26)
(65) 公開番号 特開2002-103786 (P2002-103786A)
(43) 公開日 平成14年4月9日(2002.4.9)
審査請求日 平成16年6月25日(2004.6.25)

(73) 特許権者 000005980
三菱製紙株式会社
東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
(72) 発明者 坂口 博
東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内
(72) 発明者 石丸 智子
東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

審査官 川村 大輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録材料及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体上に少なくとも1層のインク受容層を有するインクジェット記録材料において、
該インク受容層が一次粒子の平均粒径が30nm以下の気相法シリカ、該気相法シリカに
対して30重量%以下の親水性バインダー、及びチタンキレート化合物を含有することを
特徴とするインクジェット記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インク受容層を有するインクジェット用記録材料及びその製造方法に関し、更
に詳しくは、インク受容層に気相法シリカを含有し、インク受理層表面のひび割れがなく
、高い光沢を有し、インク吸収性に優れたインクジェット記録材料及びその製造方法に関
するものである。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録方式に使用される記録材料として、通常の紙やインクジェット記録用
紙と称される支持体上に非晶質シリカ等の顔料とポリビニルアルコール等の親水性バイン
ダーからなる多孔質のインク吸収層を設けてなる記録材料が知られている。

【0003】

例えば、特開昭55-51583号、同56-157号、同57-107879号、同5

10

20

7 - 1 0 7 8 8 0 号、同 5 9 - 2 3 0 7 8 7 号、同 6 2 - 1 6 0 2 7 7 号、同 6 2 - 1 8 4 8 7 9 号、同 6 2 - 1 8 3 3 8 2 号、及び同 6 4 - 1 1 8 7 7 号公報等に掲載のごとく、シリカ等の含珪素顔料を水系バインダーと共に紙支持体に塗布して得られる記録材料が提案されている。

【 0 0 0 4 】

また、特公平 3 - 5 6 5 5 2 号、特開平 2 - 1 8 8 2 8 7 号、同平 1 0 - 8 1 0 6 4 号、同平 1 0 - 1 1 9 4 2 3 号、同平 1 0 - 1 7 5 3 6 5 号、同 1 0 - 2 0 3 0 0 6 号、同 1 0 - 2 1 7 6 0 1 号、同平 1 1 - 2 0 3 0 0 号、同平 1 1 - 2 0 3 0 6 号、同平 1 1 - 3 4 4 8 1 号公報等公報には、気相法シリカを用いることにより、光沢及びインク吸収性を高める技術が開示されている。

10

【 0 0 0 5 】

上述した記録材料の支持体としては、従来、紙が一般的に用いられており、紙自体にインク吸収層としての役割を持たせていた。近年、フォトライクの記録材料が要望される中、紙支持体を用いた記録材料は、光沢、質感、耐水性、印字後のコックリング（皺あるいは波打ち）等の問題があり、樹脂フィルムや耐水性加工された紙支持体、例えば、紙の両面にポリエチレン等のポリオレフィン樹脂をラミネートした樹脂被覆紙（ポリオレフィン樹脂被覆紙）等が用いられるようになってきた。しかしながら、これらの非吸水性支持体は、紙支持体と違ってインクを吸収することができないため、支持体上に設けられたインク受容層のインク吸収性が重要であり、従って、紙支持体の記録材料に比べ、非吸水性支持体の記録材料は、多量の顔料を塗布する必要があった。顔料の塗布量を多くすることによって、乾燥時にひび割れが生じやすく品質を著しく低下させた。

20

【 0 0 0 6 】

前述した気相法シリカは、一次粒子の平均粒径が数 nm ～ 数十 nm の微粒子であるため高いインク吸収性と高い光沢が得られるが、その反面塗布乾燥時にひび割れを生じやすいという問題がある。特に、この特徴（高い光沢）を生かして、非吸水性支持体と共にフォトライクな記録材料を得ようとする、多量の気相法シリカを塗布しなければならないため、ひび割れの問題が顕在化した。

【 0 0 0 7 】

また、インク吸収性を高めるために、気相法シリカに対する親水性バインダー量を低減した場合、更にひび割れの発生が起こりやすいという問題があった。また、インク受容層の表面が擦られたり、接着テープ等を剥離するときに、表面層が剥離するという問題があった。

30

【 0 0 0 8 】

【 発明が解決しようとする課題 】

従って、本発明の目的は、インク吸収性及び光沢が高く、ひび割れ、表面剥離が良好な、気相法シリカをインク受容層に含有するインクジェット記録材料及びその製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 9 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明の上記目的は、支持体上に少なくとも 1 層のインク受容層を有するインクジェット記録材料において、該インク受容層が一次粒子の平均粒径が 3 0 nm 以下の気相法シリカ、親水性バインダー、及びチタンキレート化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録材料によって達成された。

40

【 0 0 1 0 】

特に、前記インク受容層が 1 0 g / m² 以上の気相法シリカを含有し、親水性バインダーを前記気相法シリカに対して 3 0 重量 % 以下含有することが好ましい。さらに、前記支持体として非吸水性支持体を用いることが好ましい。

【 0 0 1 1 】

また、気相法シリカとチタンキレート化合物を含有する分散液と親水性バインダーを混合して塗布液を調製し、該塗布液を支持体に塗布、乾燥して製造することを特徴とするイン

50

クジェット記録材料の製造方法により達成された。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いられる支持体としては、非吸水性であるポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート等のフィルム、樹脂被覆紙等、吸水性である上質紙、アート紙、コート紙、キャスト塗被紙等が用いられる。これらの支持体の厚みは、約50～250 μ m程度のものが好ましい。表面光沢性やしわ防止からは非吸水性支持体が好ましい。

【0013】

特に好ましい支持体はポリオレフィン樹脂被覆紙支持体（以降、樹脂被覆紙と称す）である。樹脂被覆紙の含水率は特に限定しないが、カール性より好ましくは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。

【0014】

樹脂被覆紙を構成する原紙は、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。原紙を構成するパルプとしては天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を1種もしくは2種以上混合して用いられる。この原紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。

【0015】

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。

【0016】

また、原紙の厚みに関しては特に制限はないが、紙を抄造中または抄造後カレンダー等にて圧力を印加して圧縮するなどした表面平滑性の良いものが好ましく、その坪量は30～250 g/m^2 が好ましい。

【0017】

原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またはエチレン-プロピレン共重合体などのオレフィンの2つ以上からなる共重合体及びこれらの混合物であり、各種の密度、溶融粘度指数（メルトインデックス）のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。

【0018】

また、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て加えるのが好ましい。

【0019】

樹脂被覆紙の主な製造方法としては、走行する原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、その両面が樹脂により被覆される。また、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことが好ましい。基本的には裏面に樹脂を被覆する必要はないが、カール防止の点から樹脂被覆したほうが好ましい。裏面は通常無光沢面であり、表面あるいは必要に応じて表裏両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性処理を施すことができる。また、樹脂被覆層の厚みとしては特に制限はないが、一般に5～50 μ mの厚みに表面または表裏両面にコーティングされる。

10

20

30

40

50

【0020】

本発明におけるポリオレフィン樹脂被覆紙支持体には、筆記性、帯電防止性、カール防止性などのために、本発明の効果を低下させない範囲で各種の裏塗り層を塗設したのも本発明に含める。裏塗り層は、好ましくはバインダー主体であり、塗設量は固形分で100～500mg/m²が好ましい。裏塗り層には親水性バインダー、ラテックス、有機顔料、無機顔料、無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、硬化剤、界面活性剤などを適宜組み合わせる含有せしめることができる。

【0021】

本発明のインクジェット記録材料は、前記した支持体上に気相法シリカを主体に含有するインク受容層を有する。気相法シリカを主体に含有するとは、インク受容層の全固形分に対して、気相法シリカを50重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは65重量%以上含有するものである。

10

【0022】

本発明に用いられるシリカ微粒子は気相法によるものである。合成シリカには、湿式法によるものと気相法によるものがある。通常シリカ微粒子といえば湿式法シリカを指す場合が多い。湿式法シリカとしては、1 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、または2 このシリカゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、3 シリカゾルをゲル化させ、その生成条件を変えることによって数ミクロンから10ミクロン位の一次粒子がシロキサン結合をした三次元的な二次粒子となったシリカゲル、更には4 シリカゾル、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム等を加熱生成させて得られるもののようなケイ酸を主体とする合成ケイ酸化合物等がある。

20

【0023】

本発明に用いられる気相法シリカは、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。気相法シリカは、日本アエロジル(株)からアエロジル、トクヤマ(株)からQSタイプとして市販されており入手することができる。

【0024】

本発明に用いられる気相法シリカの一次粒子の平均粒径は、30nm以下であり、より高い光沢を得るためには、3～15nmでかつBET法による比表面積が200m²/g以上(好ましくは200～500m²/g)のものを用いるのが好ましい。本発明で云うBET法とは、気相吸着法による粉体の表面積測定法の一つであり、吸着等温線から1gの試料の持つ総表面積、即ち比表面積を求める方法である。通常吸着気体としては、窒素ガスが多く用いられ、吸着量を被吸着気体の圧、または容積の変化から測定する方法が最も多く用いられている。多分子吸着の等温線を表すのに最も著名なものは、Brunauer、Emmett、Tellerの式であってBET式と呼ばれ表面積決定に広く用いられている。BET式に基づいて吸着量を求め、吸着分子1個が表面で占める面積を掛けて、表面積が得られる。

30

【0025】

本発明において、インク受容層に含有させる気相法シリカの量は、10g/m²以上が好ましく、13～30g/m²の範囲がより好ましい。気相法シリカの含有量が上記範囲より多くなるとひび割れが生じやすくなり、また少なくなるとインク吸収性が低くなる。気相法シリカの分散には、高圧ホモジナイザー、ボールミル等の一般に知られている分散機を用いることができる。

40

【0026】

親水性バインダーとしては、公知の各種親水性バインダーを用いることができる。例えば、ゼラチン及びその誘導体、ポリビニルピロリドン、プルラン、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリエチレングリコール、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、デキストラン、デキストリン、ポリアクリル酸及びその塩、寒天、カラギ

50

ーナン、キサンテンガム、ローカストビーンガム、アルギン酸、アラビアゴム、特開平 7 - 197826 号、同平 7 - 9757 号公報に記載のポリアルキレンオキサイド系共重合ポリマー、水溶性ポリビニルブチラル、あるいは、特開昭 62 - 245260 号に記載のカルボキシ基やスルホン酸基を有するビニルモノマーの単独または共重合体等を挙げることができる。

【0027】

上記親水性バインダーの中でも、透明性が高くインクのより高い浸透性が得られる親水性バインダーが好ましく用いられる。この親水性バインダーとして、ポリビニルアルコール及びカチオン変性ポリビニルアルコールが好ましく用いられる。

【0028】

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% 以上の部分また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。

【0029】

また、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。

【0030】

上記した親水性バインダーは、無機微粒子に対して、小さい比率で用いる方がインク吸収性の点で好ましいが、親水性バインダー量が少なくなるに従って塗布乾燥した場合、ひび割れや表面剥離が発生しやすくなる。本発明は、親水性バインダー量を、無機微粒子に対して 30 重量% 以下という限られた範囲で用いても、ひび割れや表面剥離が防止できることが一つの特長である。本発明において、親水性バインダー量は、無機微粒子に対して、好ましくは 10 ~ 30 重量% であり、より好ましくは 15 ~ 28 重量% の範囲である。

【0031】

本発明に用いられるチタンキレート化合物とは、チタンが 4 つの主価結合の他に O、N の様に遊離電子対を有する原子からその電子を取ってさらに 2 つの結合を形成し、六配位となった化合物である。

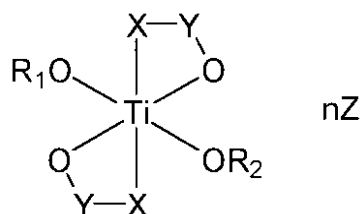
【0032】

好ましいチタンキレート化合物の代表的なものを、下記一般式 1 で示す。

【0033】

【化 1】

一般式 1



式中、X は O または N を表し、Y は炭素数 2 ~ 6 の線状橋かけ基を表す。R₁、R₂ は独立して H、炭素数 1 ~ 10 の置換または無置換のアルキル基を表す。Z は (NR₃R₄R₅)⁺ であり、n は 0 ~ 2 の整数を表す。R₃、R₄、R₅ は独立して H または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

【0034】

一般式 1 で好ましくは、X - Y - O で乳酸、グリコール酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、糖酸、グルコン酸、グリセリン酸、またはマンデル酸の構造を形成する場合である。

【0035】

チタンキレート化合物の具体例としては、ジヒドロキシビス(ラクタト)チタン、ジヒド

10

20

30

40

50

ロキシビス（ラクタト）チタンのモノアンモニウム塩、ジヒドロキシビス（ラクタト）チタンのジアンモニウム塩、ジイソプロポキシビス（ラクタト）チタン、ジヒドロキシビス（マラト）チタン、ジイソプロポキシビス（メチルラクタト）チタン、ジイソプロポキシビス（エチルラクタト）チタン、ジイソプロポキシビス（*n*-プロピルラクタト）チタン、ジイソブトキシビス（メチルラクタト）チタン、ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタン、ジイソプロポキシ（2-エチル-1,3-ヘキサジオラト）チタン、ジ-*n*-ブトキシビス（トリエタノールアミナト）チタン、オキシビス（ラクタト）チタン、オキシビス（モノアンモニウムオキサラト）チタン等が挙げられる。

【0036】

チタンキレート化合物は、合成して使用しても良いが、市販品を好適に使用することができる。以下に代表的な市販品の例を挙げるが、本発明がこれらに限定されるものではない。例えば、オルガチックスTC-300、オルガチックスTC-310、オルガチックスTC-400（以上、（株）マツモト交商）、T-50、TLA-A-50、TLA-AA-50、TOA-30、TAT（以上、日本曹達（株））、TAA、TEAA（以上、三菱ガス化学（株））等を挙げることができる。

【0037】

特開2000-43403号公報には、インク受理層にチタニウムラクテート化合物やチタニウムグリコレート化合物を含有し、ファイル保管時や粘着テープ貼付時の白紙部黄変を改良したインクジェット記録用紙が開示されている。しかし、気相法シリカを非吸水性支持体上等に多量に塗布する場合や親水性バインダー量を少なくした場合に問題となるインク受容層のひび割れや表面剥離についての記載はない。

【0038】

チタンキレート化合物のインク受容層中の含有量は、気相法シリカ、または気相法シリカと他の顔料を併用している場合には顔料全体に対して0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%である。チタンキレート化合物の含有量が0.01重量%未満では、チタンキレート化合物によるインク受容層表面のひび割れ、防止、表面光沢、表面剥離性、インク吸収性改善の効果が十分ではない。また、10重量%より多くの量を含ませると、かえって表面光沢、表面剥離性、インク吸収性が低下したり、画像が変色し色再現性が低下したりすることがある。

【0039】

チタンキレート化合物をインク受容層に含有させる方法としては、インク受容層塗布液中にチタンキレート化合物を含有させて塗布する方法、インク受容層塗布液とチタンキレート化合物含有塗布液を別層として同時塗布する方法、インク受容層を塗布した後、乾燥前にチタンキレート化合物含有液を噴霧あるいは上塗りすることによってインク受容層にチタンキレート化合物を浸透させる方法等がある。好ましくは、インク受容層塗布液中にチタンキレート化合物を含有させて塗布する方法である。

【0040】

インク受容層塗布液中にチタンキレート化合物を含有させる場合、チタンキレート化合物は塗布前であればどの段階で塗布液に添加しても構わないが、本発明者らが添加方法、添加順序等を検討した結果、まず気相法シリカとチタンキレート化合物を含有する分散液を作成し、次に親水性バインダーと混合することによって、インク受容層表面のひび割れ、表面光沢が更に改良されることを見出した。この時、気相法シリカとチタンキレート化合物を含有する分散液は、気相法シリカとチタンキレート化合物を混合後、気相法シリカの説明で挙げた分散機で分散して製造しても良いし、予め分散機を用いて製造した気相法シリカ分散液とチタンキレート化合物を混合して製造しても良い。

【0041】

特に、予め分散機を用いて製造した気相法シリカ分散液とチタンキレート化合物を混合して分散液を作成する場合、気相法シリカ分散液とチタンキレート化合物を混合後、20～70 で10分～24時間攪拌した後、親水性バインダーと混合することにより、ひび割れ、表面光沢がより向上する。この時、好ましくは30～60 で1～12時間攪拌する

10

20

30

40

50

。温度が20よりも低いと、塗布液が高粘度となり攪拌が困難となる場合があり、70を越えると塗布液からの水分蒸発が激しくなり好ましくない。また攪拌時間が10分以下では攪拌の効果が十分ではなく、24時間を超えると、理由は定かではないが、インク受容層表面のひび割れ、光沢がかえって低下する。この時の攪拌方法としては、高剪断あるいは高速攪拌の必要はなく、公知の方法を使用することができる。例えば、マグネチックスターラー、メカニカルスターラー、プロペラ攪拌機、タービン式攪拌機、ディスパー、ホモミキサー等を使用することができる。

【0042】

本発明のインク受容層は、カチオン性化合物を含有するのが好ましい。本発明に用いられるカチオン性化合物としては、耐水性改良の目的で用いられるカチオン性化合物が挙げられ、例えばカチオン性ポリマーや水溶性金属化合物が挙げられる。

10

【0043】

カチオン性ポリマーとしては、ポリエチレンジアミン、ポリジアリルアミン、ポリアリルアミン、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号公報等に記載された1～3級アミノ基、4級アンモニウム塩基を有するポリマーが好ましく用いられる。これらのカチオン性ポリマーの分子量は、5,000以上が好ましく、更に5,000～10万程度が好ましい。

20

【0044】

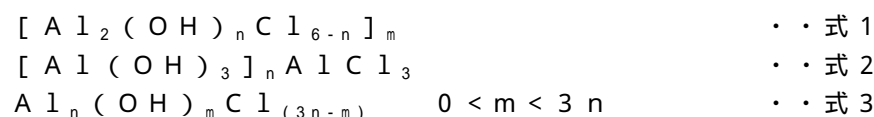
これらのカチオン性ポリマーの使用量は無機微粒子に対して1～10重量%、好ましくは2～8重量%である。

【0045】

また、カチオン性化合物として、無機系の含アルミニウムカチオンポリマーである塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物が挙げられる。塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物とは、主成分が下記的一般式1、2又は3で示され、例えば $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$ 、 $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$ 、 $[Al_{13}(OH)_{34}]^{5+}$ 、 $[Al_{21}(OH)_{60}]^{3+}$ 、等のような塩基性で高分子の多核縮合イオンを安定に含んでいる水溶性のポリ水酸化アルミニウムである。

30

【0046】



【0047】

これらのものは多木化学(株)よりポリ塩化アルミニウム(PAC)の名で水処理剤として、浅田化学(株)よりポリ水酸化アルミニウム(PaHo)の名で、また、(株)理研グリーンよりピュラケムWTの名で、また他のメーカーからも同様の目的を持って上市されており、各種グレードの物が容易に入手できる。本発明ではこれらの市販品をそのままでも使用できるが、pHが不適当に低い物もあり、その場合は適宜pHを調節して用いることも可能である。

40

【0048】

本発明において、上記水溶性の金属化合物のインク受容層中の含有量は、 $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.2 \text{ g/m}^2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ である。

【0049】

上記したカチオン性化合物は2種以上を併用することができる。例えば、カチオン性ポリマーと含アルミニウムカチオンポリマーを併用してもよい。

【0050】

本発明におけるインク受容層は、皮膜の脆弱性を改良するために各種油滴を含有することが好ましいが、そのような油滴としては室温における水に対する溶解性が0.01重量%

50

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を一種以上重合させた粒子）を含有させることができる。そのような油滴は好ましくは親水性バインダーに対して10～50重量%の範囲で用いることができる。

【0051】

本発明において、インク受容層の耐水性、塗布性を改良するため他の架橋剤（硬膜剤）を併用しても良い。架橋剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス（2-クロロエチル）尿素、2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、米国特許第3,288,775号記載の如き反応性のハロゲンを有する化合物、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号記載の如きN-メチロール化合物、米国特許第3,103,437号記載の如きイソシアナート類、米国特許第3,017,280号、同2,983,611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第3,100,704号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第3,091,537号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如き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如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、ほう酸及びほう酸塩の如き無機架橋剤等が挙げられる。

【0052】

本発明において、インク受容層には、更に、界面活性剤、着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、水溶性金属化合物、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。

【0053】

本発明において、気相法シリカを含有するインク受容層は、好ましくはpH3～5に調整される。インク受容層のpHは膜面pHとして測定できる。膜面pHは、J.TAPPI紙パルプ試験方法N0.49に記載の方法に従って、蒸留水を用い、30秒後に測定した表面pHである。

【0054】

インク受容層のpHは、塗布液の段階で調整するのが好ましいが、塗布液のpHと塗布乾燥された状態での膜面pHとは必ずしも一致しないため、塗布液と膜面pHとの関係を予め実験等によって求めておくことが所定の膜面pHにするために必要である。インク受容層塗布液のpHは、酸またはアルカリを適当に組み合わせて行われる。酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸、酢酸、クエン酸、コハク酸等の有機酸が用いられ、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、アンモニア水、炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、または弱アルカリとして、弱酸のアルカリ金属塩が用いられる。

【0055】

本発明において、インク受容層を塗布するための塗布方法は、特に限定されず、公知の塗布方法を用いることができる。例えば、スライドビード方式、カーテン方式、エクストルージョン方式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ケッドバーコーティング方式、バーコート方式、ディップコート方式等がある。

【0056】

本発明において、インク受容層は、1層であっても複数層で構成されていてもよい。複数層の場合、機能によって層を分けてもよい。複数層の場合、その内の少なくとも1層が本発明のインク受容層の構成であり、本発明のインク受容層は最外層または支持体に最も近い層であることが好ましい。

【0057】

本発明において、支持体上にインク受容層が塗布された後の好ましい乾燥条件は、塗布後

10

20

30

40

50

15 以下の温度（より好ましくは10 以下の温度）で10秒以上冷却し、最高温度が60 以下（より好ましくは55 以下）で乾燥することである。この乾燥条件を用いることによって、更にひび割れ及び表面剥離が防止できる。

【0058】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。なお、実施例中、部とは、重量部を表す。

【0059】

実施例1

<ポリオレフィン樹脂被覆支持体の作製>

10

広葉樹晒クラフトパルプ（LBKP）と針葉樹晒サルファイトパルプ（NBSP）の1：1混合物をカナディアンスタンダードフリーネスで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重量%、強度剤としてポリアクリルアミドを対パルプ1.0重量%、カチオン化澱粉を対パルプ2.0重量%、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂を対パルプ0.5重量%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/m²になるように抄造し、ポリオレフィン樹脂被覆紙の原紙とした。抄造した原紙に、密度0.918g/cm³の低密度ポリエチレン100重量%の樹脂に対して、10重量%のアナターゼ型チタンを均一に分散したポリエチレン樹脂組成物を320 で熔融し、200m/分で厚さ30μmになるように押出被覆した。もう一方の面には密度0.962g/cm³ 20
m³の高密度ポリエチレン樹脂70重量部と密度0.918の低密度ポリエチレン樹脂30重量部のブレンド樹脂組成物を同様に320 で熔融し、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。

【0060】

上記ポリオレフィン樹脂被覆紙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/m²となるように塗布乾燥して支持体を作成した。

【0061】

<下引き層>

石灰処理ゼラチン

100部

スルフォコハク酸-2-エチルヘキシルエステル塩

2部

30

クロム明ばん

10部

【0062】

<チタンキレートAの合成>

テトライソプロポキシチタン、乳酸、エタノール各1部を混合し、チタンキレートAを合成した。

【0063】

<インク受容層塗布液の調製>

気相法シリカとジアリルジメチルアンモニウムクロライドホモポリマーを含有するシリカ分散液に、攪拌下上記チタンキレートAの溶液を添加した。続けてポリビニルアルコール溶液を添加し、下記に示す成分を含有するインク受容層塗布液を調製した。この塗布液を上記支持体上に、気相法シリカの塗布量が固形分で、19g/m²になるようにロッドバーで塗布した。塗布後の乾燥条件は、塗布後先ず5 で60秒間冷却し、最高温度が40で乾燥した。

40

【0064】

<インク受容層塗布液A>

気相法シリカ

100部

（平均一次粒径7nm、BET法による比表面積300m²/g）

ジアリルジメチルアンモニウムクロライドホモポリマー

4部

（第一工業製薬（株）製、シャロールDC902P、分子量9000）

チタンキレートA

1部

50

ポリビニルアルコール

2 3 部

(ケン化度88%、平均重合度3500)

界面活性剤

0 . 3 部

【0065】

実施例 2

シリカ分散液にチタンキレート A 溶液を添加後、室温で 1 時間攪拌を続けて、次にポリビニルアルコール溶液を添加した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット記録材料を作成した。

【0066】

実施例 3

シリカ分散液にチタンキレート A 溶液を添加後、50 で 1 時間攪拌を続けて、次にポリビニルアルコール溶液を添加した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット記録材料を作成した。

【0067】

実施例 4

チタンキレート A の添加量を 2 部に変更し、シリカ分散液にチタンキレート A 溶液を添加後、50 で 4 時間攪拌を続けて、次にポリビニルアルコール溶液を添加した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット記録材料を作成した。

【0068】

実施例 5

気相法シリカとジアリルジメチルアンモニウムクロライドホモポリマーを含有するシリカ分散液に、攪拌下ポリビニルアルコール溶液を添加し、次に上記チタンキレート A の溶液を添加して、実施例 1 と同じ成分を含有するインク受容層塗布液を調製した。実施例 1 と同様に塗布、乾燥を行いインクジェット記録材料を作成した。

【0069】

実施例 6

ポリビニルアルコール溶液に、攪拌下上記チタンキレート A の溶液を添加し、次に気相法シリカとジアリルジメチルアンモニウムクロライドホモポリマーを含有するシリカ分散液を添加して、実施例 1 と同じ成分を含有するインク受容層塗布液を調製した。塗布液調製の際に、凝集物の発生が見られた。実施例 1 と同様に塗布、乾燥を行いインクジェット記録材料を作成した。

【0070】

比較例 1

チタンキレート A を添加しない以外は、実施例 1 と同様にしてインクジェット記録材料を作成した。

【0071】

上記のようにして作製したインクジェット記録材料について下記の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【0072】

< ひび割れ >

塗布面を目視及びルーペで観察し、ひび割れ状態を以下の基準で評価した。

：全くひび割れなし。

：僅かにひび割れが認められる。

×：明らかにひび割れが分かる。

【0073】

< 光沢 >

未プリントのインクジェット記録シート表面の光沢を目視で判定。

：光沢が非常に高く良好。

：光沢がやや劣る。

×：光沢が低い。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 4 】

< インク受容層の表面剥離性 >

セイコーエプソン社製インクジェットプリンター P M 8 0 0 を用いて黒色印字後、1 0 時間以上風乾し、印字部表面に、接着テープを貼り、急速に剥離したときの剥離状況を目視観察し、以下の基準で評価した。

：全く剥離せず。

：僅かに剥離有り。

×：かなりの面積が剥離する。

【 0 0 7 5 】

< インク吸収性 >

インクジェットプリンターで、C、M、Yをベタ印字して、印字直後に P P C 用紙を印字部に重ねて軽く圧着し、P P C 用紙に転写したインク量の程度を目視で観察し、下記の基準で評価した。

：転写しない。

：少し転写する。

×：かなり転写する。

【 0 0 7 6 】

【表 1】

	ひび割れ	光沢	剥離性	インク吸収性
実施例 1	○	△	○	○
実施例 2	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○
実施例 5	△	△	△	△
実施例 6	△	△	△	○
比較例 1	×	×	×	×

【 0 0 7 7 】

上記結果より、チタンキレート化合物が記録材料の表面ひび割れを防止し、表面光沢、表面剥離性、インク吸収性を改善することが分かる。特に、チタンキレート化合物を気相法シリカ分散液と混合し、しばらく攪拌した後、親水性バインダーと混合することによって、他の混合方法よりもその効果が大きくなることが分かる。

【 0 0 7 8 】

実施例 7

気相法シリカとジアリルジメチルアンモニウムクロライドホモポリマーを含有するシリカ分散液に、攪拌下上記チタンキレート A の溶液を添加した。室温下で 1 時間攪拌を継続した後、ポリビニルアルコール溶液を添加し、下記に示す成分を含有するインク受容層塗布液を調製した。この塗布液を上記支持体上に、気相法シリカの塗布量が固形分で、 $19 \text{ g} / \text{m}^2$ になるようにロッドバーで塗布した。塗布後の乾燥条件は、塗布後先ず 5 で 6 0 秒間冷却し、最高温度が 4 0 で乾燥した。

【 0 0 7 9 】

< インク受容層塗布液 B >

気相法シリカ

1 0 0 部

(平均一次粒径12nm、BET法による比表面積200m²/g)

ジアリルジメチルアンモニウムクロライドホモポリマー 3 部

(第一工業製薬(株)製、シャロールDC902P、分子量9000)

チタンキレートA 1 部

ポリビニルアルコール 2 5 部

(ケン化度88%、平均重合度3500)

界面活性剤 0 . 3 部

【0080】

参考例 1

ポリビニルアルコールの添加量を35部に変えた以外は実施例7と同様にしてインクジェット記録材料を作成した。 10

【0081】

比較例 2

チタンキレートAを添加しない以外は、実施例7と同様にしてインクジェット記録材料を作成した。

【0082】

比較例 3

チタンキレートAを添加しない以外は、参考例 1と同様にしてインクジェット記録材料を作成した。

【0083】

上記のようにして作製したインクジェット記録材料について、実施例1と同様に評価を行った。結果を表2に示す。 20

【0084】

【表2】

	ひび割れ	光沢	剥離性	インク吸収性
実施例 7	○	○	○	○
<u>参考例 1</u>	○	○	○	△
比較例 2	×	×	△	×
比較例 3	△	△	△	×

30

【0085】

上記結果より、チタンキレート化合物が記録材料の表面ひび割れを防止し、表面光沢、表面剥離性、インク吸収性を改善することが分かる。また、親水性バインダー量の少ないほうが、インク吸収性が良好であることが分かる。

【0086】

実施例 9

気相法シリカとジアリルジメチルアンモニウムクロライドホモポリマーを含有するシリカ分散液に、攪拌下チタンラクトート(商品名:TC-310、(株)マツモト交商)を添加した。室温下で1時間攪拌を継続した後、ポリビニルアルコール溶液を添加し、さらに他の添加剤を添加して下記に示す成分を含有するインク受容層塗布液を調製した。この塗布液を上記支持体上に、気相法シリカの塗布量が固形分で、19g/m²になるようにスライド塗布装置で塗布した。塗布後の乾燥条件は、塗布後先ず5 で20秒間冷却し、最高温度が50 で乾燥した。 40

【0087】

<インク受容層塗布液C>

気相法シリカ 1 0 0 部

(平均一次粒径7nm、BET法による比表面積300m²/g)

ジアリルジメチルアンモニウムクロライドホモポリマー 4 部

50

(第一工業製薬(株)製、シャロールDC902P、分子量9000)

チタンラクテート 1部

(商品名: TC-310、(株)マツモト交商)

ポリビニルアルコール 23部

(ケン化度88%、平均重合度3500)

塩基性ポリ水酸化アルミニウム 4部

(商品名: ピュラケムWT、(株)理研グリーン製)

界面活性剤 0.3部

【0088】

比較例4

10

チタンラクテートを添加しない以外は、実施例9と同様にしてインクジェット記録材料を作成した。

【0089】

上記のようにして作製したインクジェット記録材料について、実施例1と同様に評価を行った。結果を表3に示す。

【0090】

【表3】

	ひび割れ	光沢	剥離性	インク吸収性
実施例9	○	○	○	○
比較例4	×	×	×	×

20

【0091】

上記結果も、チタンキレート化合物が記録材料の表面ひび割れを防止し、表面光沢、表面剥離性、インク吸収性を改善することを支持している。

【0092】

30

【発明の効果】

本発明によれば、インク受容層に気相法シリカを使用し、高い光沢、高いインク吸収性を維持し、かつインク受容層のひび割れや表面剥離が防止されたインクジェット記録材料が提供できる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平07-257017(JP,A)
特開平10-258567(JP,A)
特開2000-037944(JP,A)
特開2000-263924(JP,A)
特開2000-238422(JP,A)
特開2000-043403(JP,A)
特開平11-227321(JP,A)
特開平09-157617(JP,A)
特開平08-176311(JP,A)
特開2000-198269(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/00
B41M 5/50
B41M 5/52