

(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2008-246989

(P2008-246989A)

(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 4 1 M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 B	2 C 0 5 6
B 4 1 M 5/50 (2006.01)	B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y	2 H 1 8 6
B 4 1 M 5/52 (2006.01)		
B 4 1 J 2/01 (2006.01)		

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 63 頁)

(21) 出願番号 特願2007-94272 (P2007-94272)
 (22) 出願日 平成19年3月30日 (2007. 3. 30)

(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 中野 良一
 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フ
 イルム株式会社内

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】記録された画像の耐オゾン性を向上しつつ、高い画像濃度を保つことができるインクジェット記録媒体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】支持体上に、無機微粒子及び硫黄系化合物を含有するインク受容層を有するインクジェット記録媒体であって、前記硫黄系化合物が、前記インク受容層を前記支持体に平行な平面で2等分したときの支持体から遠い側半分よりも支持体に近い側半分に多く含まれることを特徴とするインクジェット記録媒体。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に、無機微粒子及び硫黄系化合物を含有するインク受容層を有するインクジェット記録媒体であって、前記硫黄系化合物が、前記インク受容層を前記支持体に平行な平面で 2 等分したときの支持体から遠い側半分よりも支持体に近い側半分に多く含まれることを特徴とするインクジェット記録媒体。

【請求項 2】

前記インク受容層が、更に、マグネシウム塩を含有す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 2 層以上からなり、前記支持体から最も離れた最上層がコロイダルシリカを含有することを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のインクジェット記録媒体。

【請求項 4】

前記無機微粒子が、気相法で合成されたシリカ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】

前記インク受容層が、更に、水溶性樹脂を含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】

前記水溶性樹脂が、ポリビニルアルコールであることを特徴とする請求項 5 に記載のインクジェット記録媒体。

【請求項 7】

前記インク受容層が、更に、架橋剤を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 6 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 8】

前記架橋剤が、ほう酸であることを特徴とする請求項 7 に記載のインクジェット記録媒体。

【請求項 9】

支持体上に、少なくとも、無機微粒子及び硫黄系化合物を含有する第 1 液 A と、前記第 1 液 A と組成が異なる第 1 液 B と、を支持体側から順に塗布して塗布層を形成する工程と、

前記塗布層に、(1) 少なくとも前記第 1 液 A 及び前記第 1 液 B を塗布すると同時、(2) 少なくとも前記第 1 液 A 及び前記第 1 液 B を塗布して形成された塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前、のいずれかのときに、塩基性化合物を含む第 2 液を付与し、前記塗布層の架橋硬化を行なう工程と、

を有し、

前記塗布層が架橋硬化されてなり、前記硫黄系化合物を、前記支持体に平行な平面で 2 等分したときの支持体から遠い側半分よりも支持体に近い側半分に多く含むインク受容層を形成することを特徴とするインクジェット記録媒体の製造方法。

【請求項 10】

支持体上に、少なくとも、無機微粒子及び硫黄系化合物を含有する第 1 液 A と、前記第 1 液 A と組成が異なる第 1 液 B と、を支持体側から順に塗布して塗布層を形成する工程と、

形成された前記塗布層を、前記塗布時の第 1 液 A の温度及び前記塗布時の第 1 液 B の温度のいずれか低い方に対し 5 以上低下するように冷却する工程と、

冷却された塗布層を乾燥してインク受容層を形成する工程と、

を有し、

前記硫黄系化合物を、前記支持体に平行な平面で 2 等分したときの支持体から遠い側半分よりも支持体に近い側半分に多く含むインク受容層を形成することを特徴とするインク

10

20

30

40

50

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、インクジェット記録媒体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、情報技術産業の急速な発展に伴い、種々の情報処理システムが開発され、その情報処理システムに適した記録方法および記録装置も開発され、各々実用化されている。

これらの記録方法の中でも、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、オフィスは勿論、いわゆるホームユースにおいても広く用いられてきている。

【0003】

また、近年のインクジェットプリンターの高解像度化に伴い、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得ることも可能になってきており、このようなハード（装置）の進歩に伴って、インクジェット記録用媒体も各種開発されてきている。

このインクジェット記録用の記録シートに要求される特性としては、一般的に、（１）速乾性があること（インクの吸収速度が大きいこと）、（２）インクドットの径が適正で均一であること（ニジミのないこと）、（３）粒状性が良好であること、（４）ドットの実円性が高いこと、（５）色濃度が高いこと、（６）彩度が高いこと（くすみのないこと）、（７）印画部の耐水性や耐光性、耐オゾン性が良好なこと、（８）記録シートの白色度が高いこと、（９）記録シートの保存性が良好なこと（長期保存でも黄変着色を起こさないこと、長期保存で画像がにじまないこと（経時ニジミが良好な事））、（１０）変形しにくく寸法安定性が良好であること（カールが十分小さいこと）、（１１）ハード走行性が良好であること等が挙げられる。

更に、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得る目的で用いられるフォト光沢紙の用途においては、上記諸特性に加えて、光沢性、表面平滑性、銀塩写真に類似した印画紙状の風合い等も要求される。

【0004】

上記した諸特性の向上を目的として、近年ではインク受容層に多孔質構造を有するインクジェット記録用媒体が開発され実用化されている。このようなインクジェット記録用媒体は、多孔質構造を有することで、インク受容性（速乾性）に優れ、高い光沢を有する。

例えば、微細な無機顔料粒子及び水溶性樹脂を含有し、高い空隙率を有するインク受容層が支持体上に設けられたインクジェット記録用媒体が提案されている（例えば、特許文献１、２参照）。

これらの記録用媒体、特に、無機顔料微粒子としてシリカを用いた多孔質構造からなるインク受容層を設けたインクジェット記録用媒体は、その構成によりインク吸収性に優れ、高解像度の画像を形成し得る高いインク受容性能を有し、且つ高い光沢を示すことができる。

【0005】

一方、インク受容層中に含有させる成分としては、耐オゾン性を改善する成分として、硫黄系化合物が知られている（例えば、特許文献３～５参照）。

【特許文献１】特開平１０－１１９４２３号公報

【特許文献２】特開平１０－２１７６０１号公報

【特許文献３】特開２００２－９６５４６号公報

【特許文献４】特開２００３－２８５５３５号公報

【特許文献５】特開２００６－３２１１７６号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

20

30

40

50

しかしながら、硫黄系化合物をインク受容層中に含有させると、画像の濃度が低下する
場合がある。

本発明は、上記に鑑みなされたものであり、記録された画像の耐オゾン性を向上しつつ、
高い画像濃度を保つことができるインクジェット記録媒体及びその製造方法を提供する
ことを目的とし、該目的を達成することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、硫黄系化合物をインク受容層中に含有させる具体的形態を特定することで
前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

即ち、前記課題を解決するための具体的手段は以下のとおりである。

< 1 > 支持体上に、無機微粒子及び硫黄系化合物を含有するインク受容層を有するイン
クジェット記録媒体であって、前記硫黄系化合物が、前記インク受容層を前記支持体に平
行な平面で2等分したときの支持体から遠い側半分よりも支持体に近い側半分に多く含ま
れることを特徴とするインクジェット記録媒体である。

【0008】

< 2 > 前記インク受容層が、更に、マグネシウム塩を含有することを特徴とする< 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2層以上からなり、前記支持体から最も離れた最上層がコロ
イダルシリカを含有することを特徴とする< 1 >又は< 2 >に記載のインクジェット記録
媒体である。

【0009】

< 4 > 前記無機微粒子が、気相法で合成されたシリカであることを特徴とする< 1 > ~
< 3 >のいずれか1つに記載のインクジェット記録媒体である。

< 5 > 前記インク受容層が、更に、水溶性樹脂を含有することを特徴とする< 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。

< 6 > 前記水溶性樹脂が、ポリビニルアルコールであることを特徴とする< 5 >に記載
のインクジェット記録媒体である。

【0010】

< 7 > 前記インク受容層が、更に、架橋剤を含有することを特徴とする< 1 > ~ < 6 >
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。

< 8 > 前記架橋剤が、ほう酸であることを特徴とする< 7 >に記載のインクジェット記
録媒体である。

【0011】

< 9 > 支持体上に、少なくとも、無機微粒子及び硫黄系化合物を含有する第1液Aと、
前記第1液Aと組成が異なる第1液Bと、を支持体側から順に塗布して塗布層を形成する
工程と、前記塗布層に、(1)少なくとも前記第1液A及び前記第1液Bを塗布すると同
時、(2)少なくとも前記第1液A及び前記第1液Bを塗布して形成された塗布層の乾燥
途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前、のいずれかのときに、塩基性化合物を含む第
2液を付与し、前記塗布層の架橋硬化を行なう工程と、を有し、前記塗布層が架橋硬化さ
れてなり、前記硫黄系化合物を、前記支持体に平行な平面で2等分したときの支持体から
遠い側半分よりも支持体に近い側半分に多く含むインク受容層を形成することを特徴とす
るインクジェット記録媒体の製造方法である。

【0012】

< 10 > 支持体上に、少なくとも、無機微粒子及び硫黄系化合物を含有する第1液Aと
、前記第1液Aと組成が異なる第1液Bと、を支持体側から順に塗布して塗布層を形成す
る工程と、前記形成された塗布層を、前記塗布時の第1液Aの温度及び前記塗布時の第1
液Bの温度のいずれか低い方に対し5 以上低下するように冷却する工程と、冷却された
塗布層を乾燥してインク受容層を形成する工程と、を有し、前記硫黄系化合物を、前記支
持体に平行な平面で2等分したときの支持体から遠い側半分よりも支持体に近い側半分に
多く含むインク受容層を形成することを特徴とするインクジェット記録媒体の製造方法で

10

20

30

40

50

ある。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、記録された画像の耐オゾン性を向上しつつ、高い画像濃度を保つことができるインクジェット記録媒体及びその製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明について詳細に説明する。

インクジェット記録媒体

本発明のインクジェット記録媒体は、支持体上に、無機微粒子及び硫黄系化合物を含有するインク受容層を有し、前記硫黄系化合物が、前記インク受容層を前記支持体に平行な平面で2等分したときの支持体から遠い側半分（以下、「インク受容層の上側半分」ともいう）よりも支持体に近い側半分（以下、「インク受容層の下側半分」ともいう）に多く含まれるように構成されたものである。

インク受容層の硫黄系化合物の存在分布は、元素分析により確認することができる。具体的には、SEM-EDX法によるマッピング分析を行い、得られた画像を観察すればよい。この場合、インク受容層の主成分（例えばS元素）のマッピング分析によりインク受容層全体の存在位置を確認し、続けてS元素のマッピング分析を行い、インク受容層の上側半分と下側半分におけるS元素の量のどちらが多いかをマッピング画像により判定する。

本発明のインクジェット記録媒体は、上記構成とすることにより、記録された画像の耐オゾン性を向上しつつ、高い画像濃度を保つことができる。インク受容層中の硫黄系化合物の量を、支持体に近い側半分と支持体から遠い側半分とで同じ量となるようにインク受容層を構成した場合、又は、支持体に近い側半分よりも支持体から遠い側半分に多く含まれるようにインク受容層を構成した場合、記録された画像の濃度が低下する。

本発明のインクジェット記録媒体を製造する方法には特に限定はないが、例えば、後述の本発明のインクジェット記録媒体の製造方法を用いて好適に作製することができる。

【0015】

本発明においては、インク受容層中の硫黄系化合物の含有量比〔インク受容層の上側半分における含有量/インク受容層の下側半分における含有量〕が、1.0未満であることが必要である。

本発明の効果をより効果的に得る観点からは、前記含有量比は0~0.6が好ましく、0~0.3がより好ましく、0（すなわち、上側半分に硫黄系化合物が含まれない形態）が特に好ましい。

硫黄系化合物を上記含有量比で含有するインク受容層は、例えば、後述の本発明のインクジェット記録媒体の製造方法において、硫黄系化合物の含有量比〔第1液B中における含有量/第1液A中における含有量〕を後述のとおり構成することで形成することができる。

【0016】

また、本発明の効果をより効果的に得る観点からは、インク受容層の下側半分における、硫黄系化合物の含有量としては、該下側半分の全固形分に対し、1~20質量%が好ましく、3~15質量%がより好ましく、4~10質量%が特に好ましい。

一方、本発明の効果をより効果的に得る観点からは、インク受容層の上側半分における、硫黄系化合物の含有量としては、該上側半分の全固形分に対し、0~5質量%が好ましく、0~3質量%がより好ましく、0質量%（すなわち、上側半分に硫黄系化合物が含まれない形態）が特に好ましい。

さらに、本発明の効果をより効果的に得る観点からは、前記上側半分と前記下側半分とを合わせたインク受容層全体における、硫黄系化合物の含有量としては、インク受容層全体の全固形分に対し、0.5~5質量%が好ましく、1~4質量%がより好ましく、1.5~3質量%が特に好ましい。

10

20

30

40

50

なお、本発明において、インク受容層の全固形分とは、インク受容層を構成する組成物から水を除いた全成分をさす。

【0017】

<インク受容層>

本発明におけるインク受容層は、1層のみから構成されていても、2層以上から構成されていてもよい。インク受容層が2層以上から構成される場合は、前記2層以上からなるインク受容層を、一体として一つのインク受容層とみて上側半分と下側半分とを認定したときに、硫黄系化合物がインク受容層の上側半分よりも下側半分に多く含まれていることが必要である。

【0018】

また、本発明におけるインク受容層は、インク受容層の光沢度向上の観点等からは、本発明におけるインク受容層は、2層以上からなり、支持体から最も離れた最上層がコロイダルシリカを含有する形態が好ましい。以下、コロイダルシリカを含有する最上層を「コロイダルシリカ層」ともいう。

【0019】

上記インク受容層の層厚としては、液滴を全て吸収するだけの吸収容量を得る観点から、層中の空隙率との関連で決定することが好ましい。例えば、インク量が 8 nL/mm^2 で、空隙率が60%の場合であれば、層厚が約 $15 \mu\text{m}$ 以上の膜が必要となる。

この点を考慮すると、インク受容層の層厚としては、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $20 \sim 40 \mu\text{m}$ がより好ましい。

一方、インク受容層中に含まれることがある前記コロイダルシリカ層の層厚は、インク吸収性、光沢の観点から、 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0020】

また、インク受容層の細孔径は、メジアン径で $0.005 \sim 0.030 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.01 \sim 0.025 \mu\text{m}$ がより好ましい。

上記空隙率および細孔メジアン径は、水銀ポロシメーター（（株）島津製作所製の商品名「ポアサイザー9320-PC2」）を用いて測定することができる。

【0021】

また、インク受容層は、透明性に優れていることが好ましいが、その目安としては、インク受容層を透明フィルム支持体上に形成したときのヘイズ値が、30%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましい。

上記ヘイズ値は、ヘイズメーター（HGM-2DP：スガ試験機（株））を用いて測定することができる。

【0022】

以下、本発明におけるインク受容層中の必須成分である硫黄系化合物及び無機微粒子について説明し、引き続き、任意成分である、水溶性樹脂、マグネシウム塩、コロイダルシリカ、架橋剤、水溶性多価金属塩、媒染剤、その他の成分について説明する。

【0023】

（硫黄系化合物）

本発明におけるインク受容層は、硫黄系化合物を少なくとも1種含有する。

本発明における硫黄系化合物としては、チオエーテル系化合物、チオウレア系化合物、スルホキシド系化合物、チオシアン酸系化合物、スルフィン酸系化合物、ジスルフィド系化合物及び硫黄含有複素環式化合物から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0024】

～チオエーテル系化合物～

チオエーテル系化合物は、水溶性の化合物でも油溶性の化合物でもよい。また、低分子でも高分子でもよく、分子中に、チオエーテル基を1個以上含むものであればよい。

チオエーテル系化合物は炭素原子数が2以上のものが好ましく、4以上のものが更に好ましい。

10

20

30

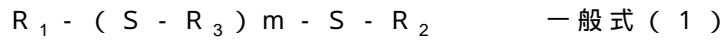
40

50

チオエーテル系化合物は、硫黄原子、炭素原子、水素原子の他に、更に孤立電子対を含む原子（例えば、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子）を含むことが好ましい。

チオエーテル系化合物としては、例えば、次の一般式（１）で表されるものが挙げられる。

【 0 0 2 5 】



【 0 0 2 6 】

一般式（１）において、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基またはそれらを含む基を表し、 R_1 と R_2 は同一でも異なってもよく、結合して環を形成してもよい。ただし R_1 と R_2 の少なくとも一方は、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、（ポリ）エチレンオキシ基等の親水性基あるいはアミノ基、アミド基、アンモニウム基、含窒素ヘテロ環基、アミノカルボニル基、アミノスルホニル基等の塩基性窒素原子を有する基で置換されたアルキル基またはそれを含む基（たとえばこの置換アルキル基はさらにカルバモイル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基等の２価の連結基を介してチオエーテルの硫黄原子に結合していてもよい）である。 R_3 は置換されていてもよく、場合によっては酸素原子を有するアルキレン基を表す。 m は０～１０の整数を表し、 m が１以上の場合 R_3 に結合する少なくとも１つの硫黄原子はスルホキンド基、スルホニル基であってもよい。また、 R_1 及び R_2 はそれぞれポリマーの残基であってもよい。

10

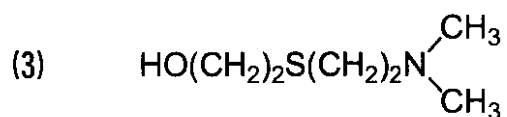
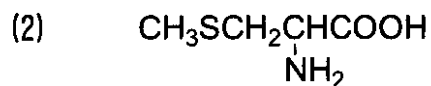
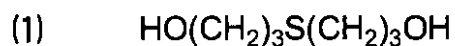
【 0 0 2 7 】

一般式（１）の特に好ましい化合物は、 R_1 及び R_2 の少なくとも一方がヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、アンモニウム基で置換されたアルキル基を有する化合物である。またアミノ基置換アルキル基のアミノ基としては、アミノ基、モノアルキル（好ましくは炭素数１～５のアルキル基）置換アミノ基、ジアルキル（好ましくは炭素数１～５のアルキル基）置換アミノ基を含み、更に含窒素ヘテロ環基であることができる。以下に一般式（１）の化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

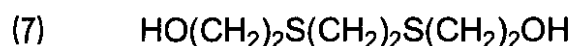
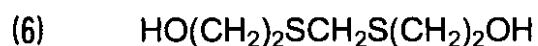
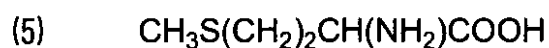
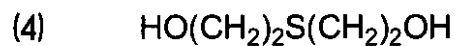
20

【 0 0 2 8 】

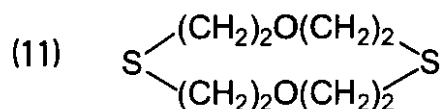
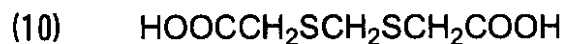
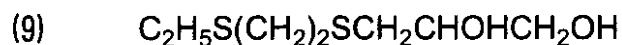
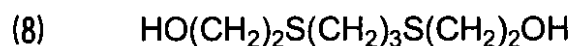
【化 1】



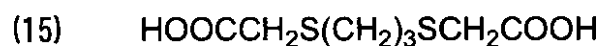
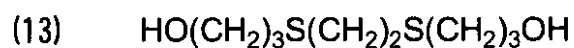
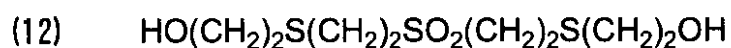
10



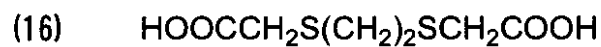
20



30

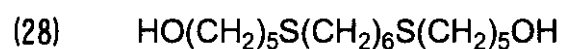
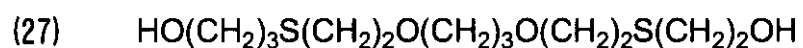
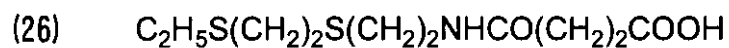
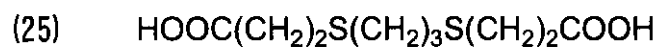
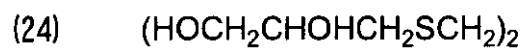
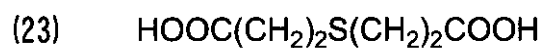
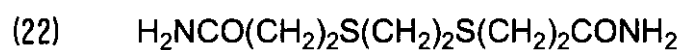
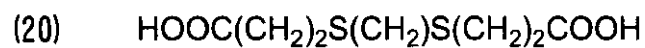
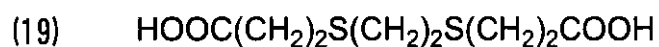


40



【 0 0 2 9 】

【化 2】



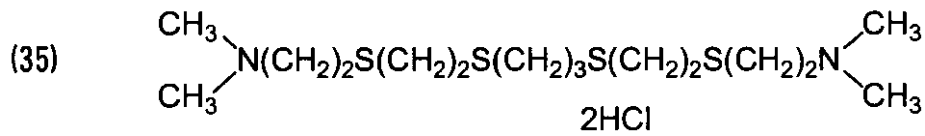
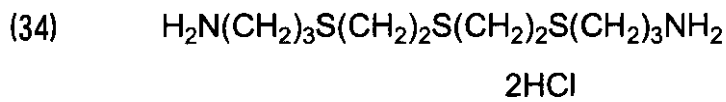
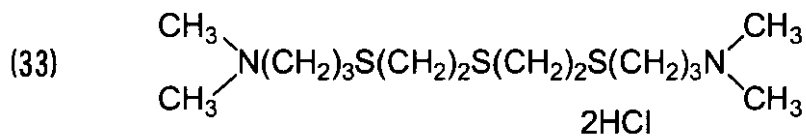
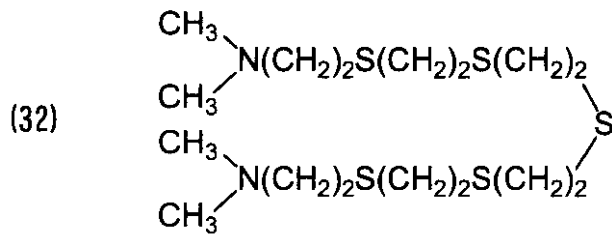
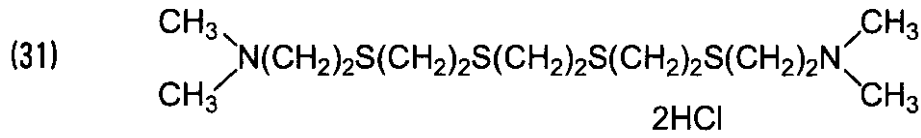
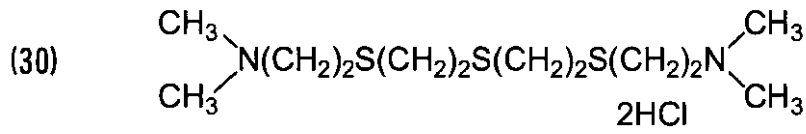
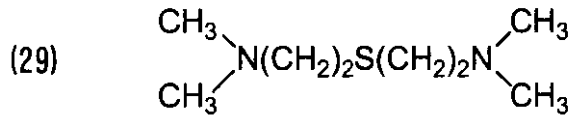
10

20

30

【 0 0 3 0 】

【化 3】



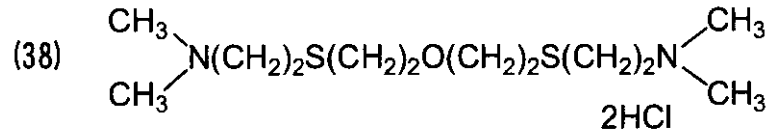
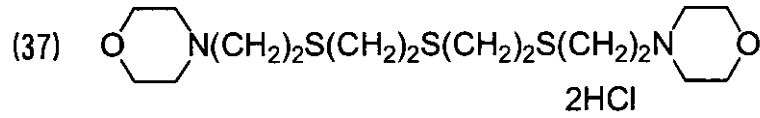
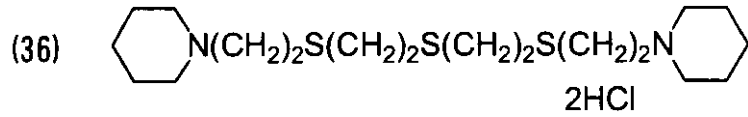
10

20

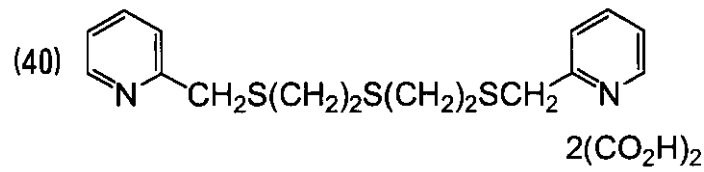
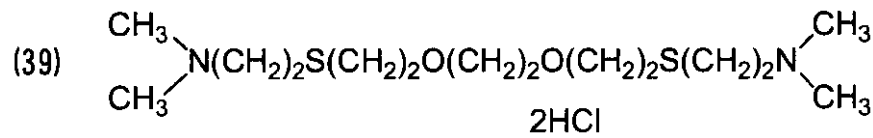
30

【 0 0 3 1 】

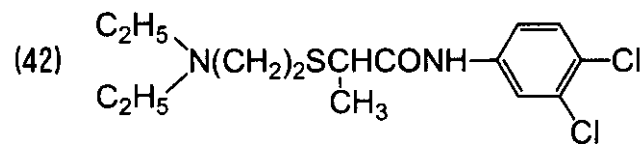
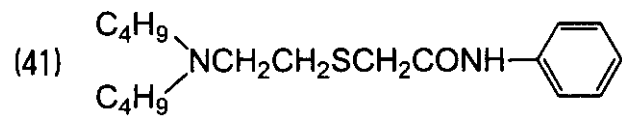
【化 4】



10



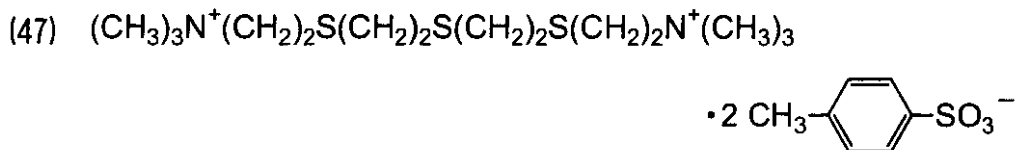
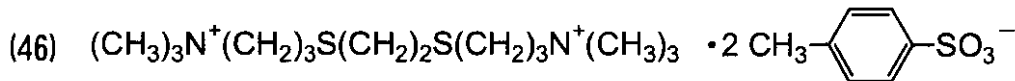
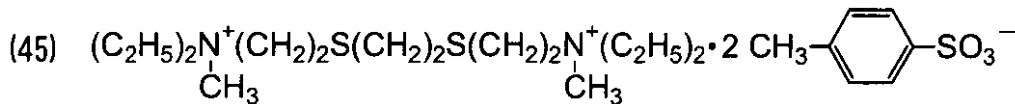
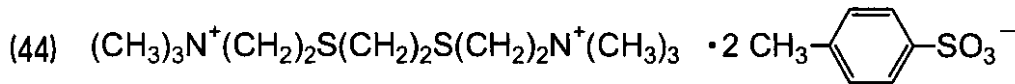
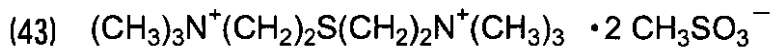
20



【 0 0 3 2 】

30

【化5】



【0033】

～ チオウレア系化合物 ～

チオウレア系化合物としては、水溶性の化合物でも油溶性の化合物でもよい。また、低分子でも高分子でもよく、「>N-C(=S)-N<」で表される構造を分子中に1個以上有する化合物が挙げられる。

【0034】

このようなチオウレア系化合物としては、チオウレア、N-メチルチオウレア、N-アセチルチオウレア、1,3-ジフェニルチオウレア、テトラメチルチオウレア、グアニルチオウレア、4-メチルチオセミカルバジド、1,3-ビス(ヒドロキシメチル)-2(3H)ベンズイミダゾールチオン、6-ヒドロキシ-1-フェニル-3,4-ジヒドロピリミジン-2(1H)-チオン、1-アリル-2-チオウレア、1,3-ジメチル-2-チオウレア、1,3-ジエチル-2-チオウレア、エチレンチオウレア、トリメチルチオウレア、1-カルボキシメチル-2-チオヒダントイン、チオセミカルバジド等が挙げられる。

【0035】

～ ジスルフィド系化合物 ～

ジスルフィド系化合物としては、水溶性の化合物でも油溶性の化合物でもよい。また、低分子でも高分子でもよく、例えば次の一般式で表される化合物が好ましく、特にDL-リボ酸、4,4'-ジチオジモルフォリン、4,4'-ジチオジブタン酸が好ましい。

【0036】



【0037】

[式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ、ジスルフィドの硫黄原子に結合している炭素原子または窒素原子を含む有機基である。この有機基は、ジスルフィドの硫黄原子に結合している炭素原子または窒素原子と共に置換もしくは未置換の脂肪族基、置換もしくは未置換の芳香

10

20

30

40

50

族基、あるいは置換もしくは未置換の複素環基を形成したものであっても、ジスルフィドの硫黄原子に結合している炭素原子または窒素原子に置換もしくは未置換の脂肪族基、芳香族基、複素環基またはアミノ基、ならびにイミノ基、酸素原子、黄原子等が結合した有機基であってもよい。また R_1 と R_2 は同一でも異なってもよく、結合して環を形成してもよい。また R_1 と R_2 の上記した置換基は、アルキル基、アリアル基、複素環基、アミノ基、アミド基、イミノ基、アンモニウム基、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基、アミノカルボニル基またはアミノスルホニル基、ハロゲン原子等の置換基である。]

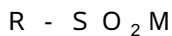
【0038】

～ スルフィン酸系化合物 ～

スルフィン酸系化合物は、水溶性の化合物でも油溶性の化合物でもよい。また、低分子でも高分子でもよく、分子内にスルフィン酸骨格を1個以上含むものであればよい。

本発明に用いられるスルフィン酸化合物としては、次の一般式で表される化合物が好ましい。

【0039】



【0040】

[式中、Rは置換または無置換のアルキル基（好ましくは炭素数6～30）、置換または無置換のアリアル基（フェニル基、ナフチル基等で、好ましくは炭素数6～30）、ポリマー残基を表す。Mは水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウムを表す。]

【0041】

上記のRで表される基の置換基としては、直鎖、分岐または環状のアルキル基（好ましくは炭素数1～20）、アラルキル基（好ましくは単環または2環で、アルキル部分の炭素数が1～3）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～20）、1もしくは2置換アミノ基（好ましくは炭素数1～20のアルキル基、アシル基、アルキルもしくはアリアルスルホニル基であり、2置換の場合には置換基中の炭素数の総数は20以下であるもの）、1～3置換または無置換のウレイド基（好ましくは炭素数1～20）、置換または無置換のアリアル基（好ましくは炭素数6～29の単環もしくは2環のもの）、置換または無置換のアリアルチオ基（好ましくは炭素数6～29）、置換または無置換のアルキルチオ基（好ましくは炭素数1～29）、置換または無置換のアルキルスルホキシ基（好ましくは炭素数1～29）、置換または無置換のアリアルスルホキシ基（好ましくは炭素数6～29で単環もしくは2環のもの）、置換または無置換のアルキルスルホニル基（好ましくは炭素数1～29）、置換または無置換のアリアルスルホニル基（好ましくは炭素数6～29で単環もしくは2環のもの）、アリアルオキシ基（好ましくは炭素数6～29で単環もしくは2環のもの）、カルバモイル基（好ましくは炭素数1～29）、スルファモイル基（好ましくは炭素数1～29）、ヒドロキシ基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、沃素）、スルホン酸基、又はカルボン酸基などが挙げられる。

【0042】

これらの置換基は更に、アルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホキシ基、アリアルスルホキシ基、エステル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。これらの基は互いに連結して環を形成していてもよい。またこれらの基はホモポリマー又はコポリマー鎖の一部となってもよい。

スルフィン酸系化合物の具体例を次に示す。

【0043】

10

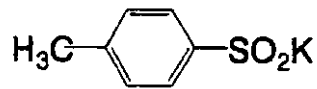
20

30

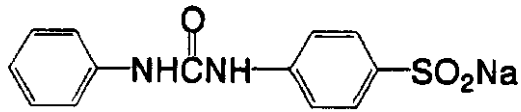
40

【化6】

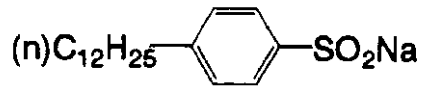
(A-1)



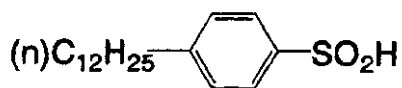
(A-2)



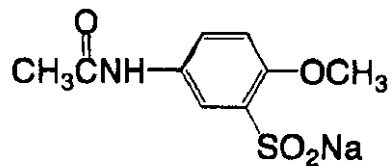
(A-3)



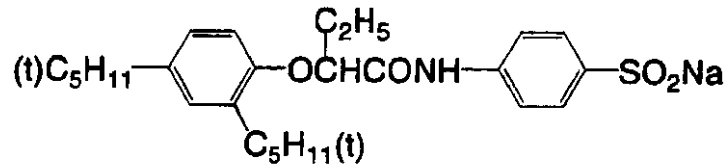
(A-4)



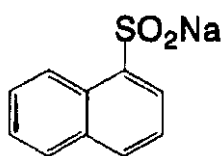
(A-5)



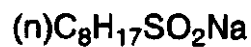
(A-6)



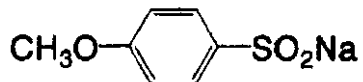
(A-7)



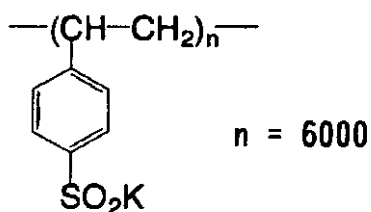
(A-8)



(A-9)



(A-10)



10

20

30

40

【0044】

~ チオシアン酸系化合物 ~

チオシアン酸系化合物としては、チオシアン酸メチル、チオシアン酸エチル、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸カルシウム等が挙げられる。

【0045】

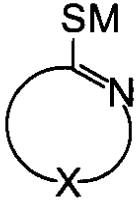
~ 硫黄含有複素環式化合物 ~

50

硫黄含有複素環式化合物としては、複素環を構成する原子の一つとして硫黄原子を含む化合物、複素環置換メルカプト化合物及び複素環置換メルカプト化合物のメルカプト基がアルキル基、アリール基、アシル基、スルホニル基などで置換された化合物が挙げられ、この内、次の一般式で表される化合物が好ましい。

【0046】

【化7】



10

【0047】

[式中、Xは5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。該非金属原子群は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、ハロゲン原子、シアノ基等が挙げられる。これらの置換基はさらに置換基を有していてもよい。]

20

Mは、水素原子、アンモニウムイオン、または金属原子を表す。また、Xを含んで構成される5～7員環を含む基は他の構成要素と縮合して縮合環を形成していてもよい。]

上記複素環置換メルカプト化合物の具体例としては、特開2000-94829号公報段落[0027]～[0032]に記載された化合物(1-1～1-32)などが挙げられる。

【0048】

～ スルホキシド系化合物 ～

スルホキシド系化合物は、水溶性の化合物でも油溶性の化合物でもよい。また、低分子でも高分子でもよく、分子中にスルホキシド基を1個以上含むものであればよい。

スルホキシド系化合物は、炭素原子数が2以上のものが好ましく、4以上のものが更に好ましい。

30

スルホキシド系化合物は、スルホキシド基、炭素原子、水素原子の他に、更に、孤立電子対を含む原子(例えば、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子)を含むことが好ましい。

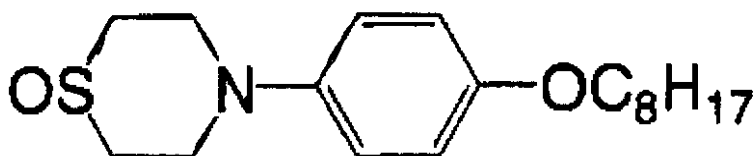
具体的化合物を以下に示す。

【0049】

【化8】

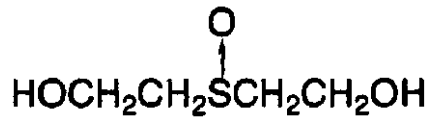
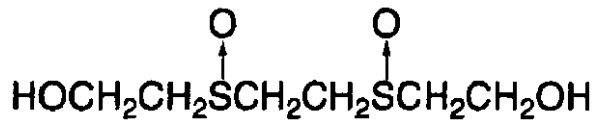


40

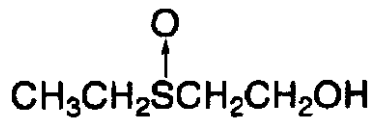
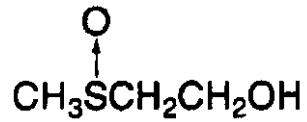


【0050】

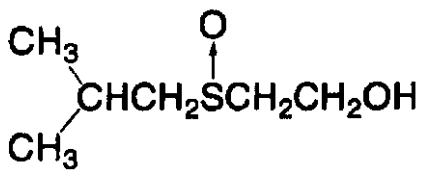
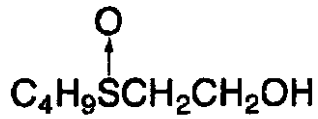
【化9】



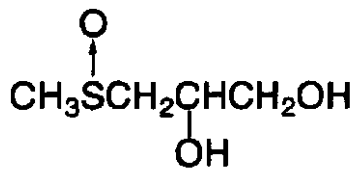
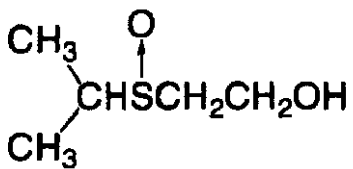
10



20



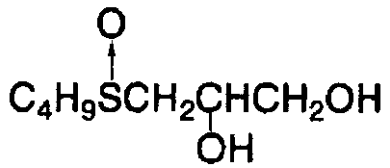
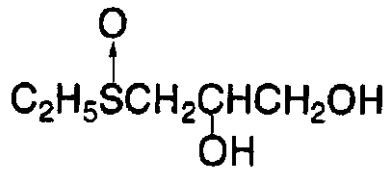
30



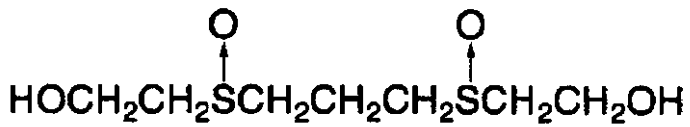
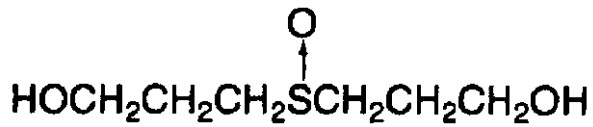
40

【0051】

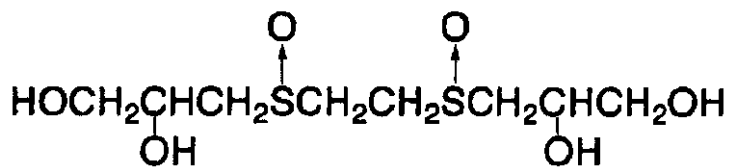
【化 1 0】



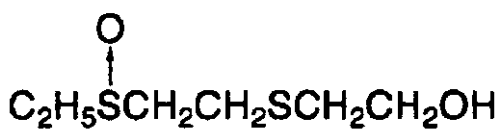
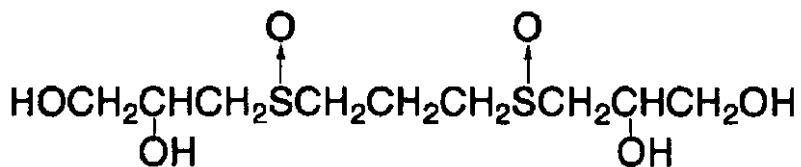
10



20



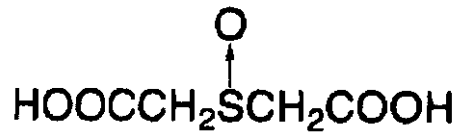
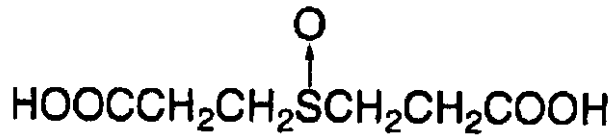
30



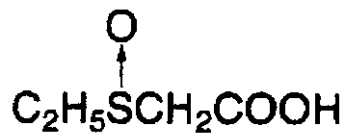
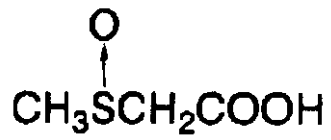
40

【 0 0 5 2】

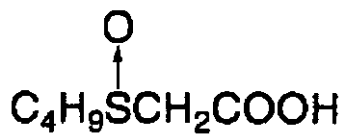
【化 1 1】



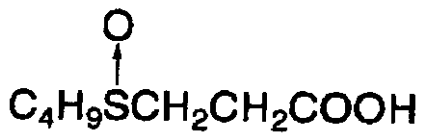
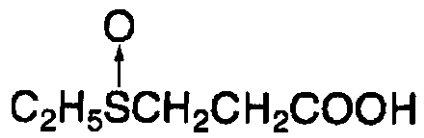
10



20



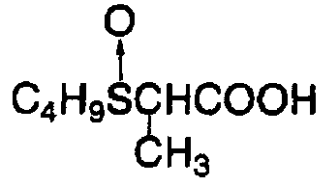
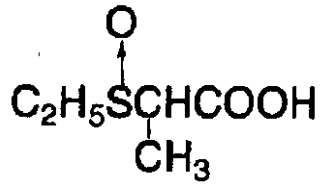
30



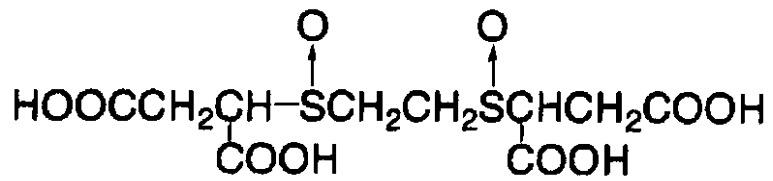
40

【 0 0 5 3 】

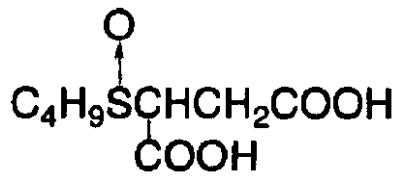
【化 1 2】



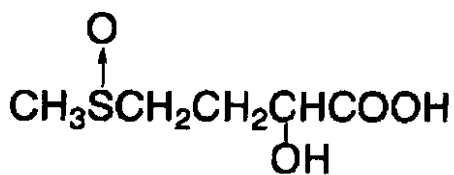
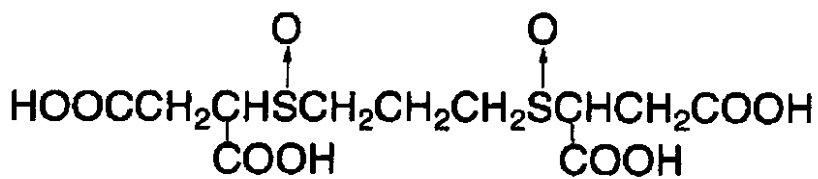
10



20



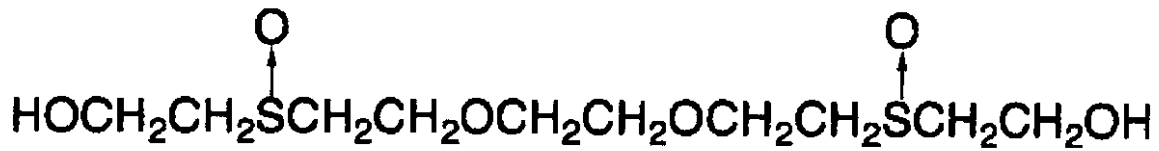
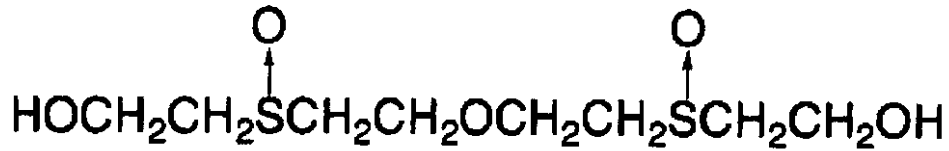
30



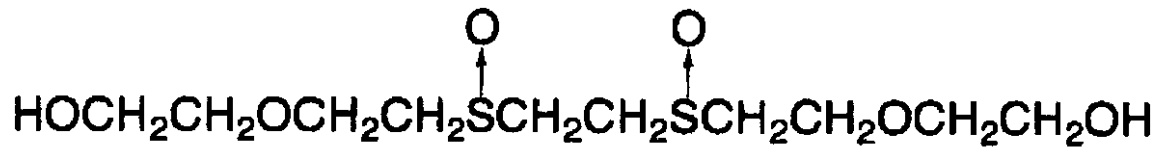
40

【 0 0 5 4 】

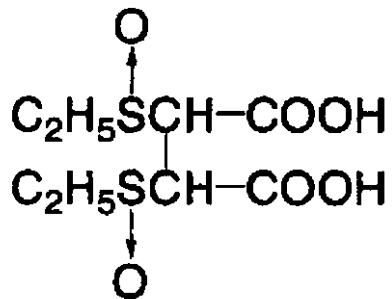
【化 1 3】



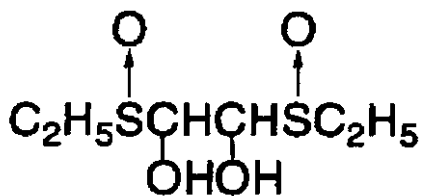
10



20



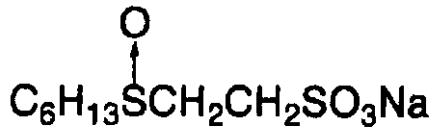
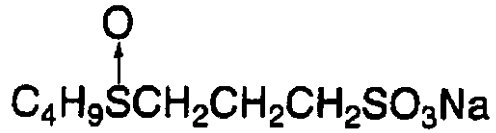
30



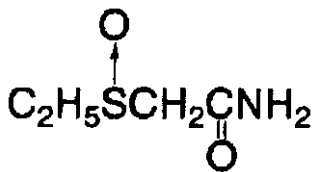
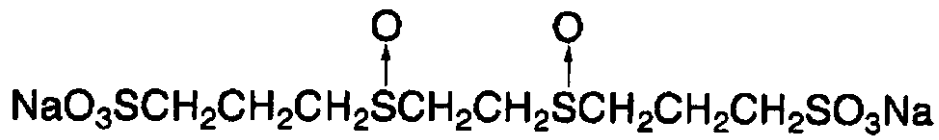
40

【 0 0 5 5 】

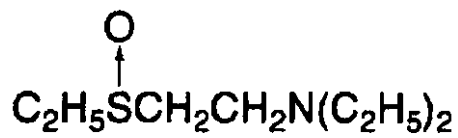
【化 1 4】



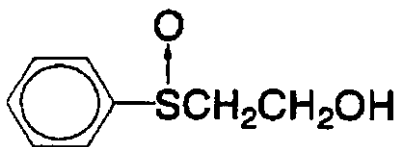
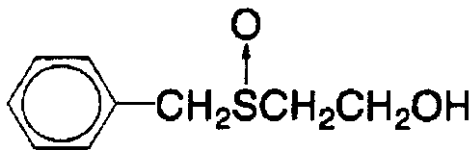
10



20



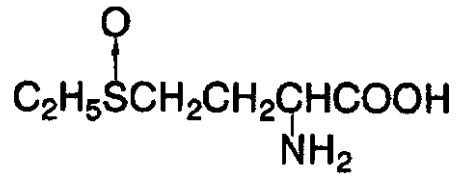
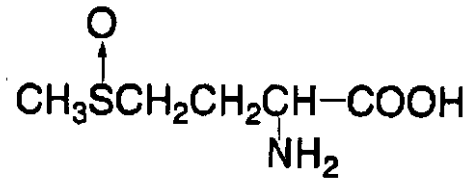
30



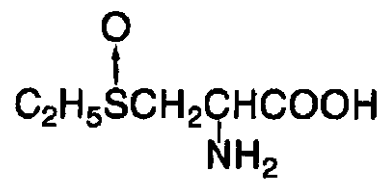
40

【 0 0 5 6 】

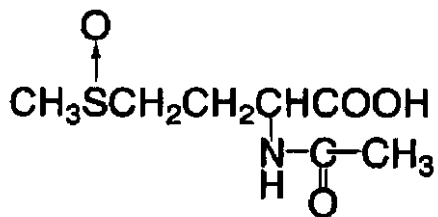
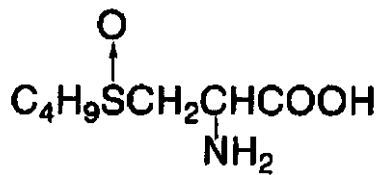
【化 1 5】



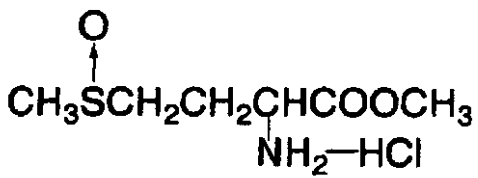
10



20



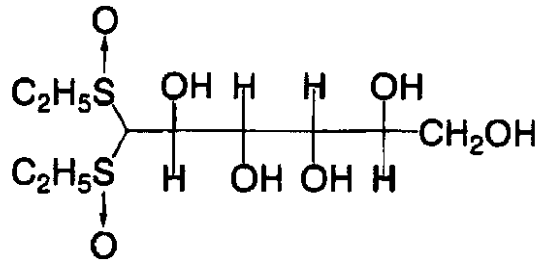
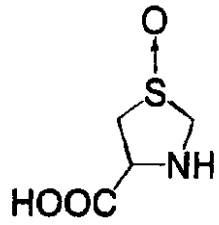
30



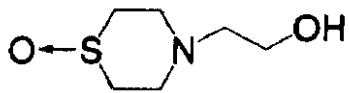
40

【 0 0 5 7】

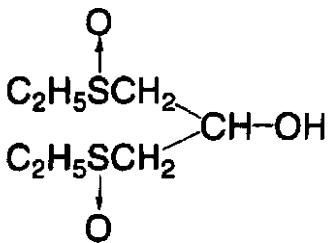
【化 1 6】



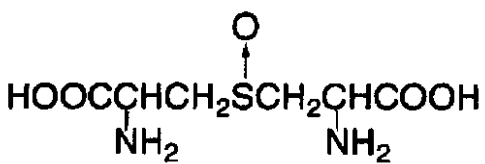
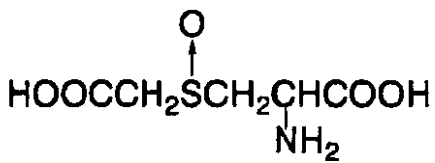
10



20



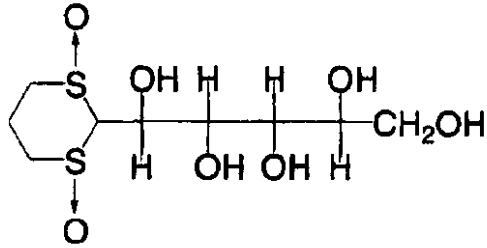
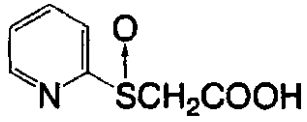
30



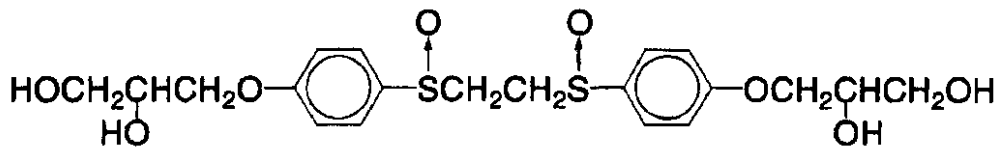
40

【 0 0 5 8 】

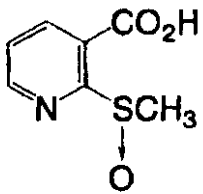
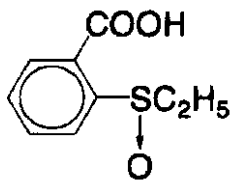
【化 1 7】



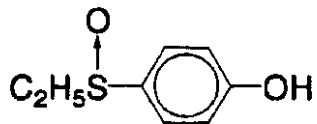
10



20



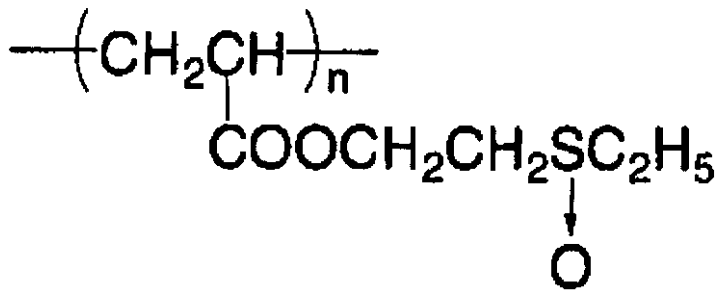
30



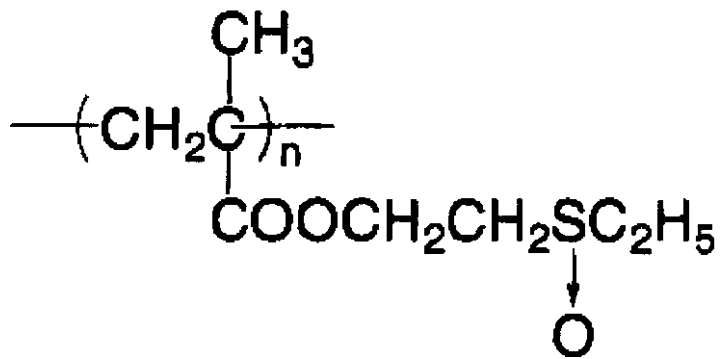
【 0 0 5 9】

40

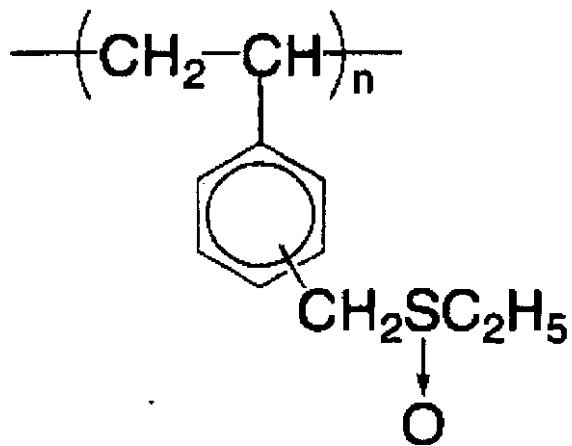
【化 1 8】



10



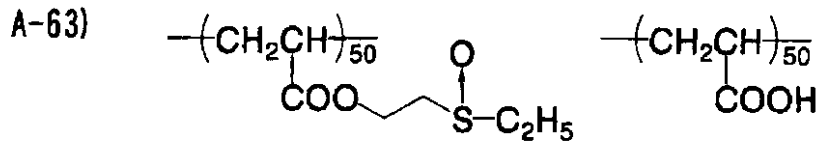
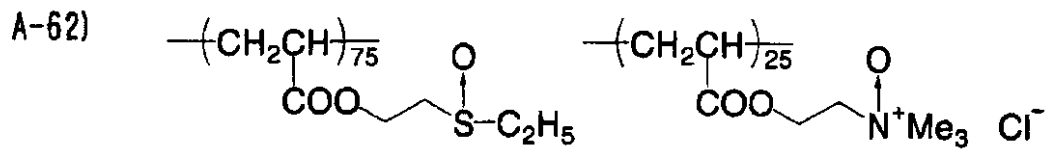
20



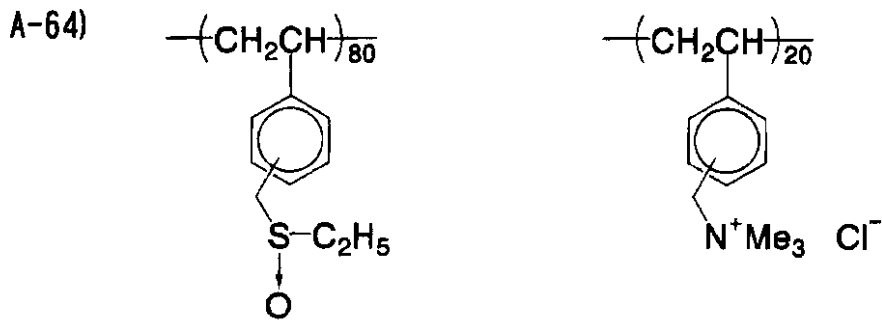
30

【 0 0 6 0 】

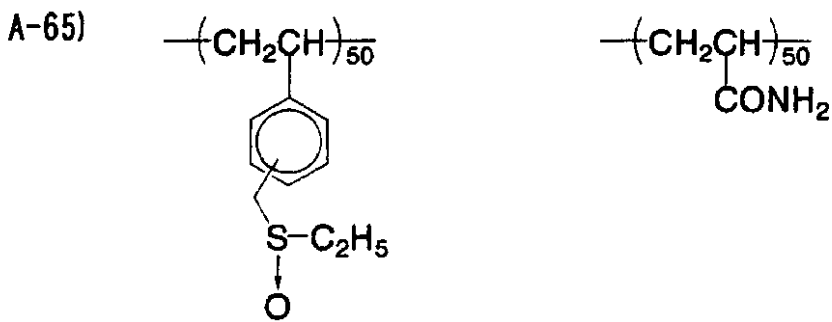
【化 1 9】



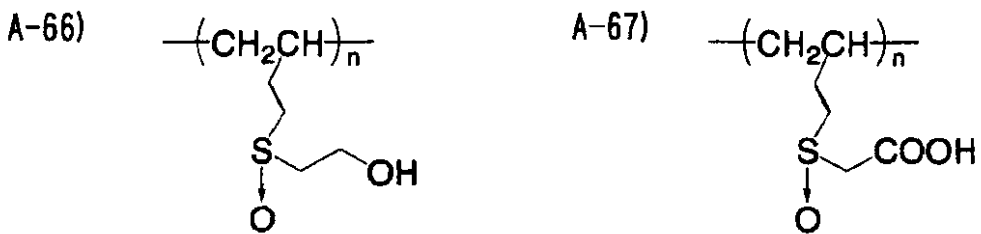
10



20



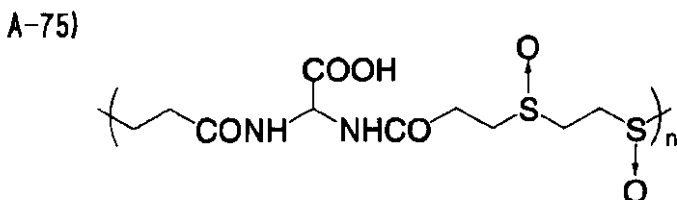
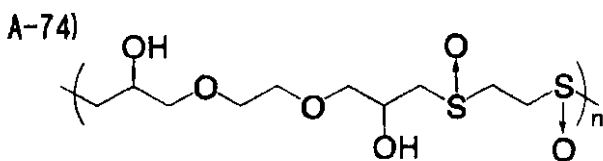
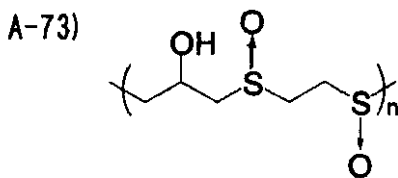
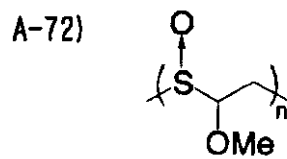
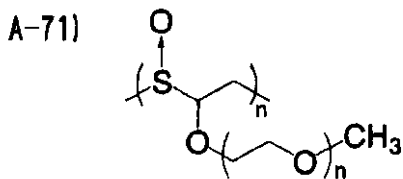
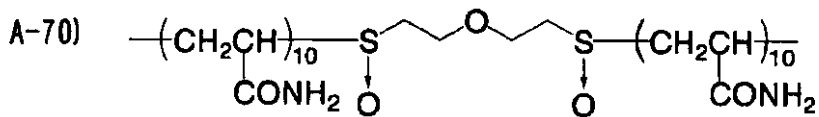
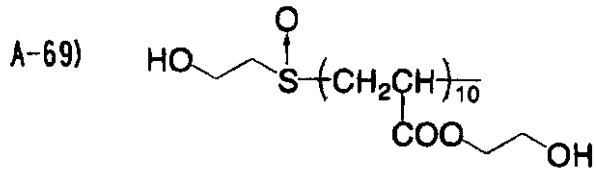
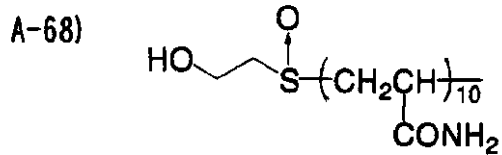
30



40

【 0 0 6 1 】

【化 2 0】



10

20

30

40

【 0 0 6 2】

更に、本発明で用いられる硫黄含有化合物としては、スルホン系化合物、スルホンアミド系化合物、チオエステル系化合物、チオアミド系化合物、スルホン酸系化合物、チオスルホン酸系化合物、チオスルフィン酸系化合物、スルファミン系化合物、チオカルバミン酸系化合物、亜硫酸系化合物等が挙げられる。

【 0 0 6 3】

本発明で用いられる硫黄化合物としては重合体でもよい。

本発明に用いる硫黄原子を含む重合体の合成法としては、重縮合、付加重合、重付加、

50

付加縮合、開環重合、あるいは高分子反応による合成法等が挙げられる。これらのうち、本発明の重合体は付加反応で得られる重合体であることが好ましい。ここで、付加反応とは、炭素 - 炭素 2 重結合化合物への求核付加（例えばマイケル付加）、累積 2 重結合化合物（例えばイソシアネート）への求核付加、開環付加反応、あるいはラジカル付加反応等が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

重付加体としては、ポリウレタン〔例えば 2 価以上のイソシアネート基を有する有機イソシアネート化合物（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、4, 4' - ジフェニルメ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、オクタメチ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、イソホロンジイソシアネート、1, 3 - ビス（イソシアネートメチル） - シクロヘキサン、1, 5 - ジイソシアネート - 2 - メチルペンタン、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート等）とアルキルチオ基、アリールチオ基、チオカルボニル基、チオシアネート基のいずれかを有するポリオール（例えば 2, 2' - チオジエタノール、3, 6 - ジチア - 1, 8 - オクタンジオール、1, 4 - ジアチン - 2, 5 - ジオール、3, 3' - チオジプロパノール、3 - メチルチオ - 1, 2 - プロパンジオール、1, 5, 9, 13 - テトラチアシクロヘキサデカン - 3, 11 - ジオール等）との重付加体〕；

10

ポリチオウレタン〔例えば 2 価以上のイソチオシアネート基を有する有機イソチオシアネート化合物（例えば、p - フェレンジイソチオシアネート、4, 4' - メチレンジフェニルイソチオシアネート、イソфтаロイルジイソチオシアネート、ヘキサメチレンジイソチオシアネート、オクタメチレンジイソチオシアネート等）とポリオール（例えば、エチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 2 - プロパンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 2 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール等）との重付加体〕；

20

【 0 0 6 5 】

ポリチオ尿素〔例えば前記有機イソチオシアネート化合物と活性水素を有するポリアミン（例えば、エチレンジアミン、1, 3 - ジアミノプロパン、1, 2 - ジアミノプロパン、1, 4 - ジアミノブタン、ヘキサメチレンジアミン、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジアミン等）との重付加体〕；

30

【 0 0 6 6 】

ポリスルフィド〔例えば、環状スルフィド（例えば、エチレンスルフィド、プロピレンスルフィド、トリメチレンスルフィド、3 - メトキシエタン等）の開環重合体〕；

ポリアミド - スルフィド〔例えば、メチレンビスアクリルアミドとジチオール（例えば、1, 2 - エタンジチオール、1, 3 - プロパンジチオール、1, 4 - ブタンジチオール、2, 3 - ブタンジチオール、1, 6 - ヘキサジチオール、1, 8 - オクタンジチオール、2, 3 - ジメルカプト - 1 - プロパノール、ジチオスレイトール、ジチオエリスリトール、2 - メルカプトエチルエーテル）とのマイケル付加体〕；

40

ポリエーテル - スルフィド〔例えば、ビスエポキシ化合物（例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 2, 5, 6 - ジエポキシシクロオクタン、4 - ビニル - 1 - シクロヘキセンジエポキシド等）と前記ジチオール化合物との開環重付加〕；

ポリスルホン - スルフィド〔例えばジビニルスルホンと前記ジチオール化合物との重付加体〕等が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

付加重合体としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオカルボニル基、チオシアネート基のいずれかを有するビニルモノマー〔例えば、2 - メチルチオエチル（メタ）アクリレート、2 - エチルチオエチル（メタ）アクリレート、2 - （ヒドロキシエチルチオ

50

エチル(メタ)アクリレート、4-ビニルベンジルメチルスルフィド、4-ビニルベンジルチオアセテート、2-チオシアネートエチルビニルエーテル、チオシアネート酢酸ビニル等)の(共)重合体が挙げられる。また、連鎖移動剤としてメルカプト化合物〔例えば、2-メルカプトエタノール、エタンチオール、メチルチオグリコレート、チオグリセロール、2-アミノエタンチオール、メルカプト酢酸、1,2-エタンジチオール、1,3-プロパンジチオール、1,4-ブタンジチオール、2,3-ブタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、1,8-オクタンジチオール、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール、ジチオスレイトール、ジチオエリスリトール、2-メルカプトエチルエーテル、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)等〕を用いた共役ビニルモノマーのテロメリゼーションにより得ることもできる。

10

【0068】

さらに、本発明に用いる重合体は高分子反応により合成することも可能である。例えば、不飽和2重結合を有する重合体(例えばポリブタジエン、ポリイソブレン)へのメルカプト化合物(例えば、2-メルカプトエタノール、チオグリセロール、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、2-アミノエタンチオール、2-ジメチルアミノエタンチオール塩酸塩、2-ジエチルアミノエタンチオール塩酸塩、3-メルカプトプロパンスルホン酸等)のラジカル付加体、ポリアミン(例えばポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ポリエチレンイミン)へのイソチオシアネート化合物(例えば、メチルイソチオシアネート、エチルイソチオシアネート、ブチルイソチオシアネート、アリルイソチオシアネート、シクロヘキシルイソチオシアネート、エトキシカルボニルイソチオシアネート等)の付加体等が挙げられる。

20

本発明に用いる重合体は、アルキルチオ基を有することが好ましく、さらに親水性基(例えばヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アミノ基、アンモニオ基、アミジノ基等)を有するものが特に好ましい。

【0069】

さらに本発明に用いる重合体としてはアルキルチオ基を有するポリウレタン系樹脂が好ましく、さらにポリウレタンの合成時に、1価以上の水酸基を有する3級アミン化合物を共重合し、生成物を4級化剤により処理した、カチオン性ポリウレタン樹脂であることが特に好ましい。該3級アミンとしてはN,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、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、N-ブチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、3-(ジメチルアミノ)-1,2-プロパンジオール、2-{[2-(ジメチルアミノ)エチル]メチルアミノ}エタノール、1,3-ビス(ジメチルアミノ)-2-プロパノール、N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)-エチレンジアミン等が挙げられる。また4級化剤としては、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル、ハロゲン化物(塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、塩化ベンジル、臭化ベンシル)等が挙げられる。

30

40

【0070】

本発明に用いる重合体の重量平均分子量は、1000~1000000が好ましく、2000~100000がより好ましい。1000未満では耐水性や経時ニジミの改良効果が得られず、1000000を超えるとハンドリング適性が低下することがある。

【0071】

本発明に用いる重合体は、水溶性、あるいは水と混和性を有する有機溶媒に可溶であるか、もしくは水系乳化分散物として安定なものであることが好ましい。本発明において、上記水溶液とは室温25℃で水に対して0.1質量%以上の溶解性を有する高分子物質を表し、該溶解性は0.5質量%以上が好ましく、特に1質量%以上がより好ましい。

また、上記自己乳化性とは、室温25℃で水系分散媒体に対して0.5%質量以上の濃

50

度で安定して乳化分酸性を有する高分子物質を表し、該濃度は1質量%以上が好ましく、特に3質量%以上がより好ましい。

【0072】

硫黄を含む重合体としては、下記式で表される部分構造を有するものが好ましい。

【0073】

P - Y - S -

【0074】

式中、Pは繰り返し単位を有するポリマー残基又はオリゴマー残基を示す。Yは単結合又は2価の連結基である。2価の連結基としては、エーテル結合、エステル結合、チオエステル結合、炭酸エステル結合、カルバモイル基、アルキレン基（たとえばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基）、アリーレン基（たとえばフェニレン基）、あるいはこれらの組み合わせからなる基が好ましく挙げることができる。

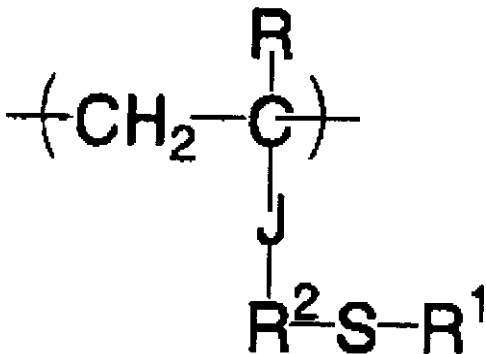
10

【0075】

これらのうち、更に下式単位を有する重合体が好ましい。

【0076】

【化21】



20

【0077】

式中、Rは水素原子またはメチル基を表す。Jは単結合または2価の連絡基（例えば -O-、-COO-、-OCO-、-CONR'-）を表す。R¹は脂肪族基または芳香族基を表す。脂肪族基としてはアルキル基が好ましく挙げられ、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基があげられ、さらにはこれらは置換基（たとえば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、アルキルオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アミノ基、アンモニオ基、アルコキシ基など）を有していてもよい。芳香族基としては、アリール基（たとえばフェニル基、ナフチル基）、アラールキル基（たとえばベンジル基）、さらにはピリジル基があげられる。これらのうち、R¹としては炭素数1~12の（置換）アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、2,3-ジヒドロキシプロピル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、3-スルホキシプロピル基、2-アミノエチル基、N,N-ジメチルアミノエチル基、トリメチルアンモニオエチル基が好ましい。R²は置換基を有してもよいアルキレン基（たとえばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基）、アリーレン基（たとえばフェニレン基）を表し、炭素数1~8の（置換）アルキレン基が好ましい。

30

40

【0078】

また、本発明に用いる重合体は、さらに親水性基を有するものが好ましい。親水性基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アミノ基、アンモニオ基、アミジノ基、等があげられ、ヒドロキシ基、アンモニオ基、アミノ基、カルバモイル基が特に好ましい。

50

本発明に用いる重合体は、水溶性であるか、もしくは水系乳化分散物として安定なものである。本発明において、上記水溶性とは室温 25 で水に対して 0.1 質量%以上の溶解性を有する高分子物質を表し、該溶解性は 0.5 質量%以上が好ましく、特に 1 質量%以上がより好ましい。

また、上記自己乳化性とは、室温 25 で水系分散媒体に対して 0.5 質量%以上の濃度で安定して乳化分散性を有する高分子物質を表し、該濃度は 1 質量%以上が好ましく、特に 3 質量%以上がより好ましい。

【0079】

本発明に用いる重合体の重量平均分子量は、1000 ~ 10000000 が好ましく、1000 ~ 1000000 がより好ましい。1000 未満では耐水性や経時ニジミの改良効果が得られず、1000000 を超えるとハンドリング適性が低下することがある。

10

【0080】

本発明に用いる重合体の合成法としては、重縮合、付加重合、重付加、付加縮合、開環重合、あるいは高分子反応による合成法等が挙げられる。これらのうち、本発明の重合体は付加反応により得られる重合体であることが好ましく、例えば付加重合（例えばチオエーテル結合を有するビニル単量体のラジカル重合、メルカプト化合物を連鎖移動剤としたビニル単量体の重合）や、高分子反応（例えば反応性基を有する高分子側鎖への求核付加反応や、ラジカル付加反応）で得られるものを好ましく挙げることができる。

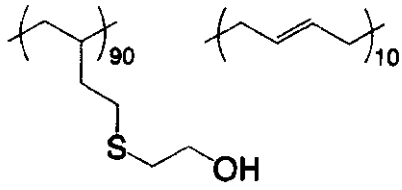
本発明に用いる重合体の好ましい具体例を次に示す。

【0081】

20

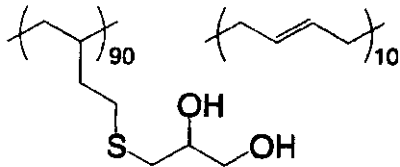
【化 2 2】

P-1

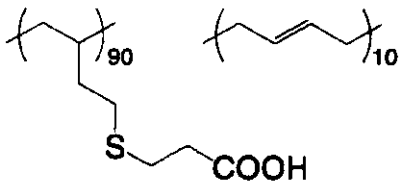


10

P-2

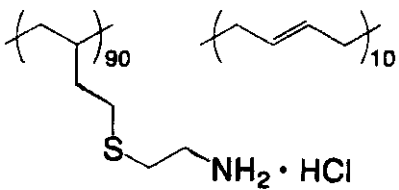


P-3



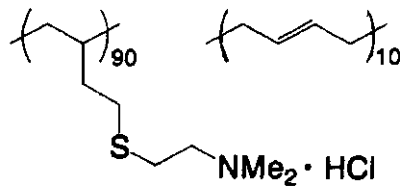
20

P-4



30

P-5

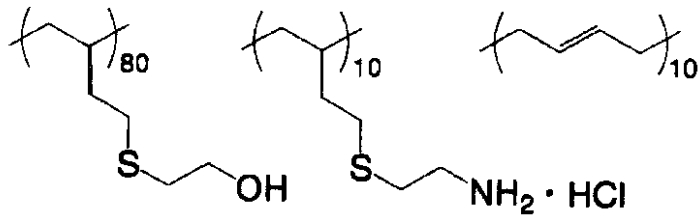


40

【 0 0 8 2 】

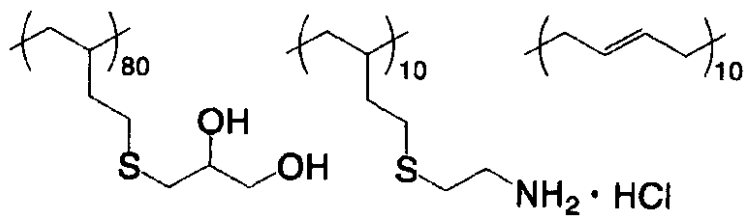
【化 2 3】

P-6



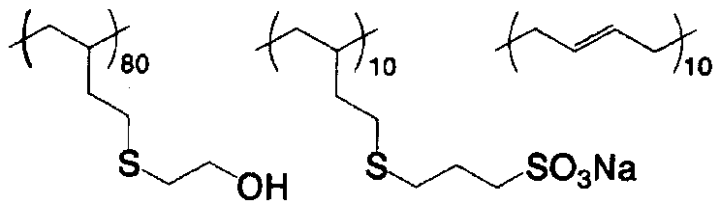
10

P-7



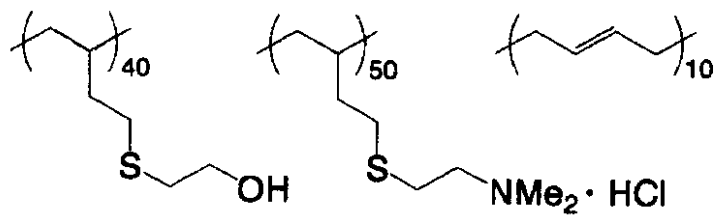
20

P-8



30

P-9

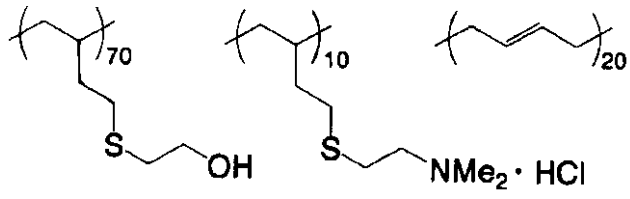


40

【 0 0 8 3 】

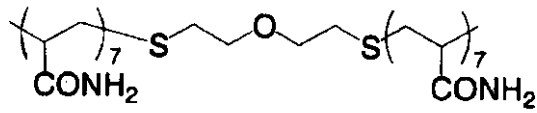
【化 2 4】

P-10

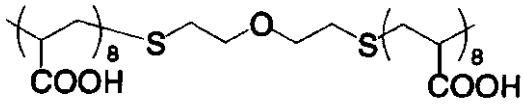


10

P-11

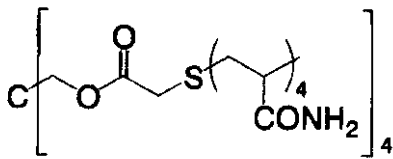


P-12



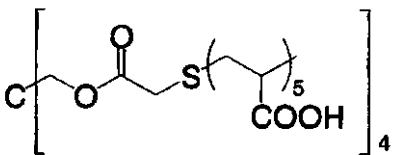
20

P-13



30

P-14

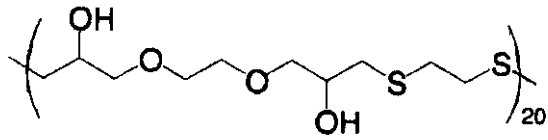


40

【 0 0 8 4 】

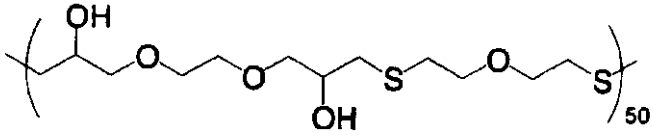
【化 2 5】

P-15



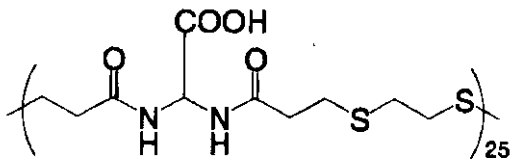
P-16

10



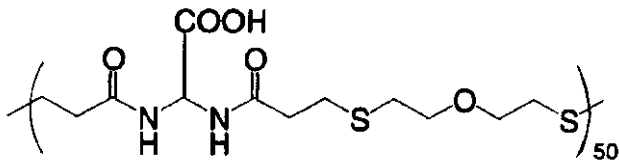
P-17

20



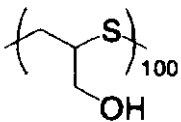
P-18

30



P-19

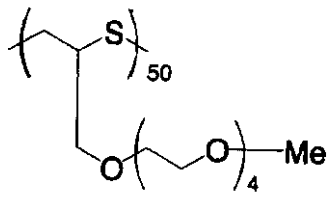
40



【 0 0 8 5 】

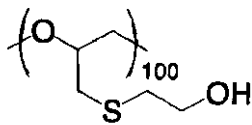
【化 2 6】

P-20



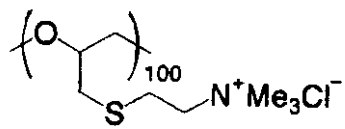
10

P-21

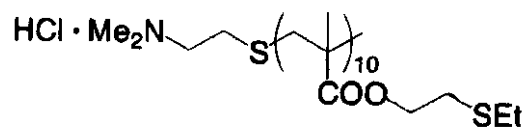


20

P-22

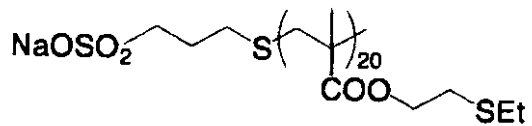


P-23



30

P-24

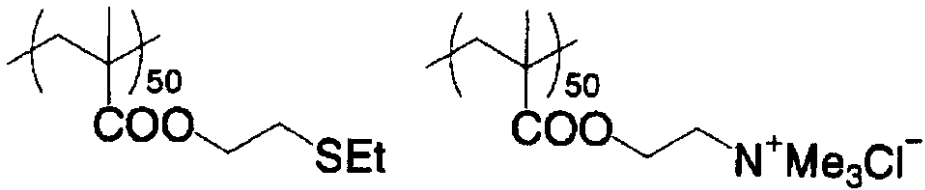


40

【 0 0 8 6】

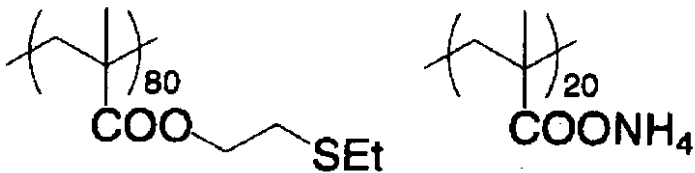
【化 2 7】

P-25



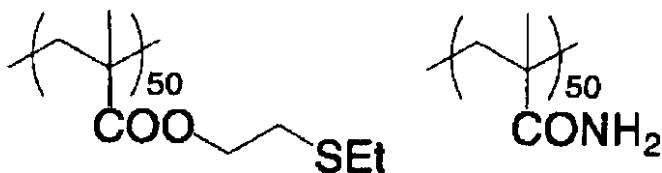
10

P-26



20

P-27



30

【0087】

本発明に用いる重合体は、支持体への塗布を考えると、水溶性、あるいは水との混和性のある有機溶媒に可溶である方が好ましいが、水分散性ラテックスの形態でも使用することが出来るため特に限定されない。

40

【0088】

以上で説明した硫黄系化合物の中でも、チオエーテル系化合物又はスルホキッド系化合物が好ましい。

【0089】

(無機微粒子)

本発明におけるインク受容層は、無機微粒子を少なくとも1種含有する。

該無機微粒子は、インク受容層を形成した際に多孔質構造を形成し、インクの吸収性能を向上させる役割を持つ。

特に、該無機微粒子のインク受容層における固形分含有量が50質量%以上、より好ま

50

しくは60質量%を超えていると、更に良好な多孔質構造を形成することが可能となり、十分なインク吸収性を備えたインクジェット記録媒体が得られるので好ましい。ここで、微粒子のインク受容層における固形分含有量とは、インク受容層を構成する組成物中の水以外の成分に基づき算出される含有量である。

【0090】

本発明における無機微粒子としては、例えば、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、二酸化チタン、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、ゼオライト、カオリナイト、ハロイサイト、雲母、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、擬ペーマイト、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、アルミナ、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化ランタン、酸化イットリウム等が挙げられる。これらの中でも良好な多孔質構造を形成する観点より、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、アルミナ微粒子又は擬ペーマイトが好ましい。微粒子は1次粒子のまま用いても、又は2次粒子を形成した状態で使用してもよい。これら微粒子の平均一次粒径は2 μ m以下が好ましく、200nm以下がより好ましい。

更に、平均一次粒径が30nm以下のシリカ微粒子、平均一次粒径が30nm以下のコロイダルシリカ、平均一次粒径が20nm以下のアルミナ微粒子、又は平均細孔半径が2~15nmの擬ペーマイトがより好ましく、特にシリカ微粒子、アルミナ微粒子、擬ペーマイトが好ましい。

【0091】

シリカ微粒子は、通常その製造法により湿式法粒子と乾式法(気相法)粒子とに大別される。上記湿式法では、ケイ酸塩の酸分解により活性シリカを生成し、これを適度に重合させ凝集沈降させて含水シリカを得る方法が主流である。一方、気相法は、ハロゲン化珪素の高温気相加水分解による方法(火炎加水分解法)、ケイ砂とコークスとを電気炉中でアークによって加熱還元気化し、これを空気で酸化する方法(アーク法)によって無水シリカを得る方法が主流であり、「気相法シリカ」とは該気相法によって合成されたシリカ(無水シリカ微粒子)を意味する。本発明に用いるシリカ微粒子としては、特に気相法シリカ微粒子が好ましい。

【0092】

上記気相法シリカは、含水シリカと表面のシラノール基の密度、空孔の有無等に相違があり、異なった性質を示すが、空隙率が高い三次元構造を形成するのに適している。この理由は明らかではないが、含水シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が5~8個/nm²で多く、シリカ微粒子が密に凝集(アグリゲート)し易く、一方、気相法シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が2~3個/nm²であり少ないことから疎な軟凝集(フロキュレート)となり、その結果、空隙率が高い構造になるものと推定される。

【0093】

上記気相法シリカは、比表面積が特に大きいので、インクの吸収性、保持の効率がよく、また、屈折率が低いので、適切な粒子径まで分散をおこなえば受容層に透明性を付与でき、高い色濃度と良好な発色性が得られるという特徴がある。受容層が透明であることは、OHP等透明性が必要とされる用途のみならず、フォト光沢紙等の記録用媒体に適用する場合でも、高い色濃度と良好な発色性光沢を得る観点で重要である。

【0094】

上記気相法シリカの平均一次粒子径としては30nm以下が好ましく、20nm以下が更に好ましく、10nm以下が特に好ましく、3~10nmが最も好ましい。上記気相法シリカは、シラノール基による水素結合によって粒子同士が付着しやすいため、平均一次粒子径が30nm以下の場合に空隙率の大きい構造を形成することができ、インク吸収性を効果的に向上させることができる。

【0095】

また、シリカ微粒子は、前述の他の微粒子と併用してもよい。該他の微粒子と上記気相法シリカとを併用する場合、全微粒子中の気相法シリカの含有量は、30質量%以上が好

10

20

30

40

50

ましく、50質量%以上が更に好ましい。

【0096】

本発明における無機微粒子としては、アルミナ微粒子、アルミナ水和物、これらの混合物又は複合物も好ましい。この内、アルミナ水和物は、インクを良く吸収し定着することなどから好ましく、特に、擬ベーマイト ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$) が好ましい。アルミナ水和物は、種々の形態のものを用いることができるが、容易に平滑な層が得られることからゾル状のベーマイトを原料として用いることが好ましい。

【0097】

擬ベーマイトの細孔構造については、その平均細孔半径は1~30nmが好ましく、2~15nmがより好ましい。また、その細孔容積は0.3~2.0ml/gが好ましく、0.5~1.5ml/gがより好ましい。ここで、上記細孔半径及び細孔容積の測定は、窒素吸脱着法により測定されるもので、例えば、ガス吸脱着アナライザー(例えば、コールター社製の商品名「オムニソープ369」)により測定できる。

また、アルミナ微粒子の中では気相法アルミナ微粒子が比表面積が大きく好ましい。該気相法アルミナの平均一次粒子径としては30nm以下が好ましく、20nm以下が更に好ましい。

【0098】

上述の微粒子をインクジェット記録媒体に用いる場合は、例えば、特開平10-81064号、同10-119423号、同10-157277号、同10-217601号、同11-348409号、特開2001-138621号、同2000-43401号、同2000-211235号、同2000-309157号、同2001-96897号、同2001-138627号、特開平11-91242号、同8-2087号、同8-2090号、同8-2091号、同8-2093号、同8-174992号、同11-192777号、特開2001-301314号等公報に開示された態様でも、好ましく用いることができる。

【0099】

(水溶性樹脂)

本発明におけるインク受容層は、水溶性樹脂を少なくとも1種含有することが好ましい。

上記水溶性樹脂としては、例えば、親水性構造単位としてヒドロキシ基を有する樹脂であるポリビニルアルコール系樹脂〔ポリビニルアルコール(PVA)、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、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〕、セルロース系樹脂〔メチルセルロース(MC)、エチルセルロース(EC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等〕、キチン類、キトサン類、デンプン、エーテル結合を有する樹脂〔ポリエチレンオキサイド(PEO)、ポリプロピレンオキサイド(PPO)、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリビニルエーテル(PVE)等〕、カルバモイル基を有する樹脂〔ポリアクリルアミド(PAAM)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリアクリル酸ヒドラジド等〕等が挙げられる。

また、解離性基としてカルボキシル基を有するポリアクリル酸塩、マレイン酸樹脂、アルギン酸塩、ゼラチン類等も挙げるができる。

【0100】

上記の中でも、本発明に用いる水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系樹脂、エーテル結合を有する樹脂、カルバモイル基を有する樹脂、カルボキシル基を有する樹脂、及びゼラチン類から選ばれる少なくとも1種が好ましく、特に、ポリビニルアルコール(PVA)系樹脂が好ましい。

該ポリビニルアルコールの例としては、特公平4-52786号、特公平5-67432号、特公平7-29479号、特許第2537827号、特公平7-57553号、特

10

20

30

40

50

許第2502998号、特許第3053231号、特開昭63-176173号、特許第2604367号、特開平7-276787号、特開平9-207425号、特開平11-58941号、特開2000-135858号、特開2001-205924号、特開2001-287444号、特開昭62-278080号、特開平9-39373号、特許第2750433号、特開2000-158801号、特開2001-213045号、特開2001-328345号、特開平8-324105号、特開平11-348417号、特開昭58-181687号、特開平10-259213号、特開2001-72711号、特開2002-103805号、特開2000-63427号、特開2002-308928号、特開2001-205919号、特開2002-264489号等に記載されたものなどが挙げられる。

10

また、ポリビニルアルコール系樹脂以外の水溶性樹脂の例としては、特開平11-165461号公報の[0011]~[0012]に記載の化合物、特開2001-205919号、特開2002-264489号に記載の化合物なども挙げられる。

【0101】

これら水溶性樹脂はそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。本発明において水溶性樹脂の含有量としては、インク受容層の全固形分質量に対して、9~40質量%が好ましく、12~33質量%がより好ましい。

【0102】

本発明におけるインク受容層を主として構成する、上記水溶性樹脂と上記無機微粒子とは、それぞれ単一素材であってもよいし、複数の素材の混合系を使用してもよい。

20

尚、透明性を保持する観点からは、無機微粒子特にシリカ微粒子に組み合わされる水溶性樹脂の種類が重要となる。前記気相法シリカを用いる場合には、該水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール系樹脂が好ましく、その中でも、鹸化度70~100%のポリビニルアルコール系樹脂がより好ましく、鹸化度80~99.5%のポリビニルアルコール系樹脂が特に好ましい。

【0103】

前記ポリビニルアルコール系樹脂は、その構造単位に水酸基を有するが、この水酸基と前記シリカ微粒子の表面シラノール基とが水素結合を形成するため、シリカ微粒子の二次粒子を網目鎖単位とした三次元網目構造を形成し易くなる。この三次元網目構造の形成によって、空隙率が高く十分な強度のある多孔質構造のインク受容層を形成されると考えられる。

30

インクジェット記録において、上述のようにして得られた多孔質のインク受容層は、毛細管現象によって急速にインクを吸収し、インク滲みの発生しない真円性の良好なドットを形成することができる。

【0104】

また、ポリビニルアルコール系樹脂は、前記その他の水溶性樹脂を併用してもよい。該他の水溶性樹脂と上記ポリビニルアルコール系樹脂とを併用する場合、全水溶性樹脂中、ポリビニルアルコール系樹脂の含有量は、50質量%以上が好ましく、70質量%以上が更に好ましい。

【0105】

40

~ 無機微粒子と水溶性樹脂との含有比 ~

無機微粒子(x)と水溶性樹脂(y)との質量含有比〔PB比(x:y)〕を最適化することで、インク受容層の膜構造及び膜強度を、さらに向上させることが可能である。

インク受容層中における上記質量含有比〔PB比(x:y)〕としては、該PB比が大き過ぎることに起因する、膜強度の低下や乾燥時のひび割れを防止し、且つ該PB比が小さ過ぎることによって、該空隙が樹脂によって塞がれ易くなり、空隙率が減少することでインク吸収性が低下するのを防止する観点から、1.5:1~10:1が好ましい。

【0106】

インクジェットプリンターの搬送系を通過する場合、記録用媒体に応力が加わることがあるので、インク受容層は十分な膜強度を有していることが必要である。またシート状に

50

裁断加工する場合、インク受容層の割れや剥がれ等を防止する上でも、インク受容層には十分な膜強度を有していることが必要である。これらの場合を考慮すると、前記質量比（ $x : y$ ）としては5 : 1以下がより好ましく、一方インクジェットプリンターで、高速インク吸収性を確保する観点からは、2 : 1以上であることがより好ましい。

【0107】

例えば、平均一次粒子径が20 nm以下の気相法シリカ微粒子と水溶性樹脂とを、質量比（ $x : y$ ）2 : 1 ~ 5 : 1で水溶液中に完全に分散した塗布液を支持体上に塗布し、該塗布層を乾燥した場合、シリカ微粒子の二次粒子を網目鎖とする三次元網目構造が形成され、その平均細孔径が30 nm以下、空隙率が50 ~ 80%、細孔比容積が0.5 ml/g以上、比表面積が100 m²/g以上の、透光性の多孔質膜を容易に形成することができる。

10

【0108】

（マグネシウム塩）

本発明におけるインク受容層は、耐オゾン性をより向上させる観点からは、マグネシウム塩を少なくとも1種含有することが好ましい。

マグネシウム塩としては、酢酸マグネシウム、シュウ酸マグネシウム、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が挙げられる。

中でも、塩化マグネシウム六水和物が好ましい。

【0109】

前記マグネシウム塩の市販品としては、例えば、ナイカイ塩業株式会社製の「ホワイトにがりNS」、「塩化マグ（特号）NS」が挙げられる。

20

【0110】

また、本発明の効果をより効果的に得る観点からは、インク受容層中における、前記マグネシウム塩の含有量としては、0.05 ~ 5質量%が好ましく、0.1 ~ 3質量%がより好ましく、0.2 ~ 2質量%が特に好ましい。

【0111】

（コロイダルシリカ）

本発明におけるインク受容層が最上層としてコロイダルシリカ層を有する場合、用いるコロイダルシリカの平均一次粒径としては、10 nm ~ 200 nmが好ましく、50 nm ~ 150 nmがより好ましい。

30

また、本発明におけるコロイダルシリカは、アニオン性、ノニオン性が好ましい。特にアニオン性が好ましい。含有量としては、0.01 g/m² ~ 5 g/m²が好ましい。特に0.05 g/m² ~ 2 g/m²が好ましい。

【0112】

（架橋剤）

本発明におけるインク受容層は、前記水溶性樹脂を架橋する観点から、架橋剤を少なくとも1種含有することが好ましい。

本発明におけるインク受容層は、特に前記無機微粒子と前記水溶性樹脂とを併用し、さらに該架橋剤と水溶性樹脂との架橋反応によって硬化された多孔質層である態様が好ましい。

40

【0113】

上記の水溶性樹脂、特にポリビニルアルコールの架橋には、ホウ素化合物が好ましい。該ホウ素化合物としては、例えば、硼砂、硼酸、硼酸塩（例えば、オルト硼酸塩、 InBO_3 、 ScBO_3 、 YBO_3 、 LaBO_3 、 $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ 、 $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ 、二硼酸塩（例えば、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ）、メタ硼酸塩（例えば、 LiBO_2 、 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 、 NaBO_2 、 KBO_2 ）、四硼酸塩（例えば、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）、五硼酸塩（例えば、 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 CsB_5O_5 ）等を挙げることができる。中でも、速やかに架橋反応を起こすことができる点で、硼砂、硼酸、硼酸塩が好ましく、特に硼酸が好ましい。

【0114】

50

上記水溶性樹脂の架橋剤として、ホウ素化合物以外の下記化合物を使用することもできる。

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；

10

【0115】

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；米国特許明細書第3017280号、同第2983611号に記載のアジリジン系化合物；米国特許明細書第3100704号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リド系化合物；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、酢酸ジルコニウム、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を用いることができる。

20

上記の架橋剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組合わせて用いてもよい。

架橋剤の使用量は、水溶性樹脂に対して、1~50質量%が好ましく、5~40質量%がより好ましい。

【0116】

(水溶性多価金属塩)

本発明におけるインク受容層は、上記マグネシウム塩以外にも、媒染剤として、水溶性多価金属化合物を少なくとも1種含有することが好ましい。

【0117】

本発明に用いられる水溶性多価金属化合物としては、3価以上の金属化合物が好ましい。例えば、更に、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、クロム、タングステン、モリブデンから選ばれる金属の水溶性塩が挙げられる。

30

具体的には例えば、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、酪酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、シュウ酸バリウム、ナフトレゾルシンカルボン酸バリウム、酪酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガンニ水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅(II)ニ水和物、硫酸銅、酪酸銅(II)、シュウ酸銅、フタル酸銅、クエン酸銅、グルコン酸銅、ナフテン銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、酢酸コバルト(II)、ナフテン酸コバルト、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、スルファミン酸ニッケル、2-エチルヘキサ酸ニッケル、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、酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、塩基性チオグリコール酸アルミニウム、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、クエン酸鉄(III)、乳酸鉄(III)三水和物、三シュウ酸三アンモニウム鉄(III)三水和物、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛、乳酸亜鉛、酢酸ジルコニウム、四塩化ジルコニウム、塩化ジルコニウム、塩化酸化ジルコニウム八水和物、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、りんタンゲ

40

50

ステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストリン酸n水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドリン酸n水和物等、アルミニウムミョウバン、塩基性ポリ水酸化アルミニウム、フェノールスルホン酸亜鉛、酢酸亜鉛アンモニウム、亜鉛アンモニウムカーボネート、が挙げられる。これらの水溶性多価金属化合物は2種以上を併用してもよい。本発明において、水溶性多価金属化合物における水溶性とは、20の水に1重量%以上溶解することを意味する。

【0118】

上記の水溶性多価金属化合物の中でも、アルミニウム化合物もしくは周期律表4A族金属(例えばジルコニウム、チタン)からなる化合物が好ましく、アルミニウム化合物であることがより好ましい。特に好ましくは水溶性アルミニウム化合物である。水溶性アルミニウム化合物としては、例えば無機塩としては塩化アルミニウムまたはその水和物、硫酸アルミニウムまたはその水和物、アンモニウムミョウバン等が知られている。さらに、無機系の含アルミニウムカチオンポリマーである塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物(以下、「塩基性ポリ塩化アルミニウム」「ポリ塩化アルミニウム」ともいう)が知られており、好ましく用いられる。

10

【0119】

上記塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物とは、主成分が下記の一般式1、2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。

20

【0120】

$[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$ ・・・式1
 $[Al(OH)_3]_nAlCl_3$ ・・・式2
 $Al_n(OH)_mCl_{(3n-m)}$ $0 < m < 3n$ ・・・式3

【0121】

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HAP-25の名で、大明化学(株)よりアルファイン83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。

30

【0122】

前記周期表4A族元素を含む水溶性化合物としては、チタンまたはジルコニウムを含む水溶性化合物がより好ましい。チタンを含む水溶性化合物としては、塩化チタン、硫酸チタン、四塩化チタン、テトライソプロピルチタネート、チタンアセチルアセトネート、乳酸チタン、が挙げられる。ジルコニウムを含む水溶性化合物としては、酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、塩基性炭酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、乳酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウム・アンモニウム、炭酸ジルコニウム・カリウム、硫酸ジルコニウム、フッ化ジルコニウム化合物等が挙げられる。

40

【0123】

上記した水溶性多価金属化合物は、無機微粒子に対して0.1~10重量%の割合で添加するのが好ましく、0.5~8重量%がより好ましい。

【0124】

(含窒素有機カチオンポリマー)

また、本発明におけるインク受容層は、記録された画像のにじみを抑制する観点より、含窒素有機カチオンポリマーを含有してもよい。

本発明における含窒素有機カチオンポリマーとしては、特に限定はないが、第1級~第3級アミノ基、又は第4級アンモニウム塩基を有するポリマーが好適である。

前記含窒素有機カチオンポリマーとしては、第1級~第3級アミノ基およびその塩、又は第4級アンモニウム塩基を有する単量体(含窒素有機カチオンモノマー)の単独重合体

50

や、前記含窒素有機カチオンモノマーと他の単量体との共重合体又は縮重合体として得られるものが好ましい。また、これらの含窒素有機カチオンポリマーは、水溶性ポリマー又は水分散性ラテックス粒子のいずれの形態でも使用できる。

【0125】

前記含窒素有機カチオンモノマーとしては、例えば、トリメチル - p - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチル - m - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチル - p - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチル - m - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N - ジメチル - N - エチル - N - p - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N - ジエチル - N - メチル - N - p - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N - ジメチル - N - n - プロピル - N - p - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N - ジメチル - N - n - オクチル - N - p - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N - ジメチル - N - ベンジル - N - p - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N - ジエチル - N - ベンジル - N - p - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N - ジメチル - N - (4 - メチル)ベンジル - N - p - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N - ジメチル - N - フェニル - N - p - ビニルベンジルアンモニウムクロライド；

10

【0126】

トリメチル - p - ビニルベンジルアンモニウムブロマイド、トリメチル - m - ビニルベンジルアンモニウムブロマイド、トリメチル - p - ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル - m - ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリエチル - p - ビニルベンジルアンモニウムアセテート、トリメチル - m - ビニルベンジルアンモニウムアセテート、N, N, N - トリエチル - N - 2 - (4 - ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N, N - トリエチル - N - 2 - (3 - ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N - ジエチル - N - メチル - N - 2 - (4 - ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N - ジエチル - N - メチル - N - 2 - (4 - ビニルフェニル)エチルアンモニウムアセテート；

20

【0127】

N, N - ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N - ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N - ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N - ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N - ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドのメチルクロライド、エチルクロライド、メチルブロマイド、エチルブロマイド、メチルアイオダイド若しくはエチルアイオダイドによる4級化物、又はそれらのアニオンを置換したスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、酢酸塩若しくはアルキルカルボン酸塩等が挙げられる。

30

【0128】

具体的な化合物としては、例えば、モノメチルジアリルアンモニウムクロライド、トリメチル - 2 - (メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル - 2 - (メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル - 2 - (アクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル - 2 - (アクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル - 3 - (メタクリロイルオキシ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル - 3 - (メタクリロイルオキシ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル - 2 - (メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル - 2 - (メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル - 2 - (アクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル - 2 - (アクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル - 3 - (メタクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル - 3 - (メタクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル - 3 - (アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル - 3 - (アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウム

40

50

ウムクロライド；

【0129】

N, N - ジメチル - N - エチル - 2 - (メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N, N - ジエチル - N - メチル - 2 - (メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N, N - ジメチル - N - エチル - 3 - (アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル - 2 - (メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムプロマイド、トリメチル - 3 - (アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムプロマイド、トリメチル - 2 - (メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムスルホネート、トリメチル - 3 - (アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムアセテート等を挙げることができる。その他、共重合可能なモノマーとして、N - ビニルイミダゾール、N - ビニル - 2 - メチルイミダゾール等も挙げられる。また、N - ビニルアセトアミド、N - ビニルホルムアミドなどの重合単位を用い、重合後に加水分解によってビニルアミン単位とすること、及びこれを塩にしたものも利用できる。

10

【0130】

前記含窒素有機カチオンモノマーと共重合（又は縮重合）させることができる前記他の単量体としては、第1級～第3級アミノ基およびその塩、又は第4級アンモニウム塩基等の塩基性あるいはカチオン性部分を含まず、インクジェット用インク中の染料と相互作用を示さない、あるいは相互作用が実質的に小さい単量体が挙げられる。例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル；(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル；(メタ)アクリル酸フェニル等の(メタ)アクリル酸アリー 20
ルエステル；(メタ)アクリル酸ベンジル等のアラキルエステル；スチレン、ビニルトルエン、 - メチルスチレン等の芳香族ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等のビニルエステル類；酢酸アリル等のアリルエステル類；塩化ビニリデン、塩化ビニル等のハロゲン含有単量体；(メタ)アクリロニトリル等のシアン化ビニル；エチレン、プロピレン等のオレフィン類、等が挙げられる。

20

【0131】

前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル部位の炭素数が1～18の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、具体的には例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n - ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t - ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2 - エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等が挙げられる。これらの中でも、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレートが好ましい。前記他の単量体も、一種単独で又は二種以上を組合せて使用できる

30

【0132】

上述した含窒素有機カチオンポリマーの中でも、にじみ抑制の観点からは、カチオン性ポリウレタン、特開2004 - 167784記載カチオンポリマーが好ましく、カチオン性ポリウレタンがより好ましい。

40

カチオン性ポリウレタンの市販品としては、例えば、第一工業製薬(株)製の「スーパーフレックス650」、「F - 8564D」、「F - 8570D」、日華化学(株)製の「ネオフィックスI」 - 150」などを挙げることができる。

シリカ分散の観点からは、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリメタクリロイルオキシエチル - - ヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロライド誘導体が好ましく、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライドがより好ましい。

市販品としては、三洋化成(株)製の「ケミスタット7005」を挙げることができる。

【0133】

また、前記含窒素有機カチオンポリマーは、以下のカチオン性エマルジョンから得られ

50

るポリマーであることも好ましい。

【0134】

(その他の成分)

本発明におけるインク受容層は、上記含窒素有機カチオンポリマー、マグネシウム塩、及び水溶性多価金属塩以外の他の媒染剤や、各種界面活性剤等、その他の成分を含有してもよい。

その他の成分としては、特開2005-14593号公報中の段落番号0088~0117に記載されている成分や、特開2006-321176号公報中の段落番号0138~0155に記載されている成分等を、適宜選択して用いることができる。

【0135】

<支持体>

本発明における支持体としては、プラスチック等の透明材料よりなる透明支持体、紙等の不透明材料からなる不透明支持体のいずれをも使用できる。インク受容層の透明性を生かす上では、透明支持体又は高光沢性の不透明支持体を用いることが好ましい。また、CD-ROM、DVD-ROM等の読み出し専用光ディスク、CD-R、DVD-R等の追記型光ディスク、更には書き換え型光ディスクを支持体として用いレーベル面側にインク受容層を付与することもできる。

【0136】

上記透明支持体に使用可能な材料としては、透明性で、OHPやバックライトディスプレイで使用される時の輻射熱に耐え得る性質を有する材料が好ましい。該材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)等のポリエステル類；ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等を挙げることができる。中でも、ポリエステル類が好ましく、特にポリエチレンテレフタレートが好ましい。

上記透明支持体の厚みとしては、特に制限はないが、取り扱い易い点で、50~200 μ mが好ましい。

【0137】

高光沢性の不透明支持体としては、インク受容層の設けられる側の表面が40%以上の光沢度を有するものが好ましい。上記光沢度は、JIS P-8142(紙及び板紙の75度鏡面光沢度試験方法)に記載の方法に従って求められる値である。具体的には、下記支持体が挙げられる。

【0138】

例えば、アート紙、コート紙、キャストコート紙、銀塩写真用支持体等に使用されるバライタ紙等の高光沢性の紙支持体；ポリエチレンテレフタレート(PET)等のポリエステル類、ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル類、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等のプラスチックフィルムに白色顔料等を含有させて不透明にした(表面カレンダー処理が施されていてもよい。)高光沢性のフィルム；或いは、上記各種紙支持体、上記透明支持体若しくは白色顔料等を含有する高光沢性のフィルムの表面に、白色顔料を含有若しくは含有しないポリオレフィンの被覆層が設けられた支持体等が挙げられる。

白色顔料含有発泡ポリエステルフィルム(例えば、ポリオレフィン微粒子を含有させ、延伸により空隙を形成した発泡PET)も好適に挙げることができる。更に銀塩写真用印画紙に用いられるレジンコート紙も好適である。

【0139】

上記不透明支持体の厚みについても特に制限はないが、取り扱い性の点で、50~300 μ mが好ましい。

【0140】

また、上記支持体の表面には、濡れ特性及び接着性を改善するために、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、紫外線照射処理等を施したものを使用してもよい。

10

20

30

40

50

【0141】

次に、前記レジコート紙に用いられる原紙について詳述する。

上記原紙としては、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプ、あるいはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。上記木材パルプとしては、LBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUP、NUPのいずれも用いることができるが、短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。

但し、LBSP及び/又はLDPの比率としては、10質量%以上、70質量%以下が好ましい。

【0142】

上記パルプは、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸パルプ）が好ましく用いられ、漂白処理をおこなって白色度を向上させたパルプも有用である。

【0143】

原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することができる。

【0144】

抄紙に使用するパルプの濾水度としては、CSFの規定で200～500mlが好ましく、また、叩解後の繊維長が、JIS P-8207に規定される24メッシュ残分質量%と42メッシュ残分の質量%との和が30～70%が好ましい。尚、4メッシュ残分の質量%は20質量%以下であることが好ましい。

【0145】

原紙の坪量としては、30～250gが好ましく、特に50～200gが好ましい。原紙の厚さとしては、40～250μmが好ましい。原紙は、抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることもできる。原紙密度は0.7～1.2g/m²（JIS P-8118）が一般的である。

更に、原紙剛度としては、JIS P-8143に規定される条件で20～200gが好ましい。

【0146】

原紙表面には表面サイズ剤を塗布してもよく、表面サイズ剤としては、上記原紙中添加できるサイズと同様のサイズ剤を使用できる。

原紙のpHは、JIS P-8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5～9であることが好ましい。

【0147】

原紙表面および裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン（LDPE）および/または高密度のポリエチレン（HDPE）であるが、他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することができる。

【0148】

特に、インク受容層を形成する側のポリエチレン層は、写真用印画紙で広くおこなわれているように、ルチルまたはアナターゼ型の酸化チタン、蛍光増白剤、群青をポリエチレン中に添加し、不透明度、白色度および色相を改良したものが好ましい。ここで、酸化チタン含有量としては、ポリエチレンに対して、概ね3～20質量%が好ましく、4～13質量%がより好ましい。ポリエチレン層の厚みは特に限定はないが、表裏面層とも10～50μmが好適である。さらにポリエチレン層上にインク受容層との密着性を付与するために下塗り層を設けることもできる。該下塗り層としては、水性ポリエステル、ゼラチン、PVAが好ましい。また、該下塗り層の厚みとしては、0.01～5μmが好ましい。

【0149】

ポリエチレン被覆紙は、光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に溶解押し出してコーティングする際に、いわゆる型付け処理をおこなって通常の写真印

10

20

30

40

50

画紙で得られるようなマット面や絹目面を形成したのも使用できる。

【0150】

支持体にはバックコート層を設けることもでき、このバックコート層に添加可能な成分としては、白色顔料や水性バインダー、その他の成分が挙げられる。

バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、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、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、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、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

10

【0151】

バックコート層に用いられる水性バインダーとしては、例えば、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、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、澱粉、カチオン化澱粉、カゼイン、ゼラチン、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、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

20

【0152】

<その他>

本発明のインクジェット記録媒体は、インク受容層に加えて、さらにインク溶媒吸収層、中間層、保護層等を有していてもよい。また、支持体上には、前記インク受容層と支持体との間の接着性を高め、電気抵抗値を適切に調整する等の目的で、下塗層を設けてもよい。

【0153】

本発明のインクジェット記録媒体の構成層（例えば、インク受容層あるいはバックコート層など）には、ポリマー微粒子分散物を添加してもよい。このポリマー微粒子分散物は、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止等のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマー微粒子分散物については、特開昭62-245258号、特開平10-228076号の各公報に記載がある。尚、ガラス転移温度が低い（40以下の）ポリマー微粒子分散物を、前記媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマー微粒子分散物をバック層に添加しても、カールを防止することができる。

30

【0154】

尚、前記インク受容層は、支持体の片面のみに設けてもよいし、カール等の変形を防止する等の目的で、支持体の両面に設けてもよい。OHP等で用いる場合であって、前記インク受容層を支持体の片面のみに設ける場合は、その反対側の表面、或いはその両面に、光透過性を高める目的で反射防止膜を設けることもできる。

40

【0155】

また、前記インク受容層が設けられる側の支持体の表面に、ホウ酸又はホウ素化合物を塗工し、その上にインク受容層を形成することにより、インク受容層の光沢度や表面平滑性を確保し、かつ高温高湿環境下における印画後の画像の経時ニジミを抑制することもできる。

【0156】

インクジェット記録媒体の製造方法

本発明のインクジェット記録媒体の製造方法の第1の形態は、支持体上に、少なくとも、無機微粒子及び硫黄系化合物を含有する第1液Aと、前記第1液Aと組成が異なる第1

50

液 B と、を支持体側から順に塗布して塗布層を形成する工程と、前記塗布層に、(1) 少なくとも前記第 1 液 A 及び前記第 1 液 B を塗布すると同時に、(2) 少なくとも前記第 1 液 A 及び前記第 1 液 B を塗布して形成された塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前、のいずれかのときに、塩基性化合物を含む第 2 液を付与し、前記塗布層の架橋硬化を行なう工程と、を有し、前記塗布層が架橋硬化されてなり、前記硫黄系化合物を、前記支持体に平行な平面で 2 等分したときの支持体から遠い側半分よりも支持体に近い側半分に多く含むインク受容層を形成する形態である。

【0157】

また、本発明のインクジェット記録媒体の製造方法の第 2 の形態は、支持体上に、少なくとも、無機微粒子及び硫黄系化合物を含有する第 1 液 A と、前記第 1 液 A と組成が異なる第 1 液 B と、を支持体側から順に塗布して塗布層を形成する工程と、

前記形成された塗布層を、前記塗布時の第 1 液 A の温度及び前記塗布時の第 1 液 B の温度のいずれか低い方に対し 5 以上低下するように冷却する工程と、冷却された塗布層を乾燥してインク受容層を形成する工程と、を有し、前記硫黄系化合物を、前記支持体に平行な平面で 2 等分したときの支持体から遠い側半分よりも支持体に近い側半分に多く含むインク受容層を形成する形態である。

【0158】

本発明のインクジェット記録媒体の製造方法を、上記第 1 の形態又は上記第 2 の形態のように構成することで、硫黄系化合物が上側半分よりも下側半分に多く含まれるように、インク受容層を形成することができる。この結果、記録された画像の耐オゾン性を向上しつつ、高い画像濃度を保つことができるインクジェット記録媒体を製造することができる。

なお、上記第 1 の形態又は上記第 2 の形態では、複数の塗布液を多層塗布してインク受容層を形成するが、形成されたインク受容層の層構造としては、前記複数の液同士の界面が認識できるような複数層構造となってもよいし、前記複数の液同士の界面が認識できないような単層構造となってもよい。

【0159】

<塗布層形成工程>

前記第 1 の形態及び前記第 2 の形態は、支持体上に、少なくとも、無機微粒子及び硫黄系化合物を含有する第 1 液 A と、前記第 1 液 A と組成が異なる第 1 液 B と、を支持体側から順に塗布して塗布層を形成する工程を有する(以下この工程を、「塗布層形成工程」ということがある)。

塗布層形成工程においては、支持体上に、少なくとも前記第 1 液 A と前記第 1 液 B との複数の液をこの順に塗布することが必要であるが、さらに、必要に応じて、前記第 1 液 B 上に、第 1 液 C やその他の液を塗布してもよい。また、前記各液の間には、バリアー層液(中間層液)を介在させてもよい。

【0160】

第 1 液 A 及び第 1 液 B (さらに必要に応じて第 1 液 C やその他の液)を塗布する形態としては、特に限定はなく、各液を公知の方法により同時重層塗布して塗布層を形成してもよいし、各液を公知の方法により 1 液ずつ塗布(逐次塗布)して塗布層を形成してもよい。

前記同時重層塗布は、例えば、エクストルージョンダイコーター、カーテンフローコーター等、公知の塗布装置を用いて行うことができる。

また、前記逐次塗布は、例えば、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、パーコーター等の公知の塗布装置を用いて行うことができる。

【0161】

ここで、各塗布液の好ましい塗布量について説明する。

第 1 液 A の湿分塗布量としては、 $50 \sim 200 \text{ ml/m}^2$ が好ましく、 $75 \sim 150 \text{ ml/m}^2$ がより好ましい。また、第 1 液 A の固形分塗布量としては、 $5 \sim 25 \text{ g/m}^2$ が

好ましく、 $10 \sim 18 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

第1液Bの湿分塗布量としては、 $50 \sim 200 \text{ ml/m}^2$ が好ましく、 $75 \sim 150 \text{ ml/m}^2$ がより好ましい。また、第1液Bの固形分塗布量としては、 $5 \sim 25 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $10 \sim 18 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

コロイダルシリカを含有する第1液Cを用いる場合、第1液Cの湿分塗布量としては、 $10 \sim 150 \text{ ml/m}^2$ が好ましく、 $20 \sim 100 \text{ ml/m}^2$ がより好ましい。また、第1液Cの固形分塗布量としては、 $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.05 \sim 5 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

以下、第1液A、第1液B、及び必要に応じて用いられる第1液Cについて説明する。

【0162】

(第1液A)

前記第1液Aは、無機微粒子の少なくとも1種及び硫黄系化合物の少なくとも1種を含有する。

無機微粒子及び硫黄系化合物については、前記インク受容層の項で説明したとおりであり、好ましい範囲も同様である。

【0163】

また、本発明の効果をより効果的に得る観点からは、第1液A中における硫黄系化合物の含有量としては、該第1液Aの全固形分に対し、 $1 \sim 20$ 質量%が好ましく、 $3 \sim 15$ 質量%がより好ましく、 $4 \sim 10$ 質量%が特に好ましい。

なお、本発明において、第1液A中の全固形分とは、第1液Aから水を除いた全成分をさす。他の液についても同様である。

【0164】

また、第1液Aは、更に、水溶性樹脂、架橋剤、分散剤、水溶性多価金属塩、媒染剤、界面活性剤等、その他の成分を含有してもよい。

また、第1液Aの塗布においては、水溶性多価金属塩（好ましくは、塩基性ポリ塩化アルミニウム）を含む液をインライン混合した後に塗布することも好ましい。

水溶性樹脂、架橋剤、媒染剤、界面活性剤、水溶性多価金属塩等の各成分の詳細については、前述の<インク受容層>の項で説明したとおりであり、好ましい形態も同様である。分散剤については後述する。

【0165】

前記第1液Aは、酸性であることが好ましく、pHとしては5.0以下であることが好ましく、4.5以下であることがより好ましく、4.0以下であることが更に好ましい。

このpHは、カチオン性樹脂（媒染剤等）の種類や添加量を適宜選定することで調整することができる。また、有機又は無機の酸を添加して調整してもよい。第1液AのpHが5.0以下であると、例えば、第1液A中における架橋剤（特にホウ素化合物）による水溶性樹脂の架橋反応をより十分に抑制することができる。

【0166】

～ 第1液Aの調製方法 ～

本発明において、少なくとも無機微粒子と硫黄系化合物とを含有する第1液Aは、例えば、以下のようにして調製できる。

即ち、気相法シリカ微粒子と、分散剤と、硫黄系化合物と、を水中に添加して（例えば、水中のシリカ微粒子は $10 \sim 20$ 質量%）、高速回転湿式コロイドミル（例えば、エム・テクニク（株）製の「クレアミックス」）を用いて、例えば 10000 rpm （好ましくは $5000 \sim 20000 \text{ rpm}$ ）の高速回転の条件で例えば20分間（好ましくは $10 \sim 30$ 分間）かけて分散させた後、架橋剤（例えば、ほう酸）、ポリビニルアルコール（PVA）水溶液（例えば、上記気相法シリカの $1/3$ 程度の質量のPVAとなるように）を加え、更に、前記水溶性多価金属塩（例えば、塩基性ポリ水酸化アルミニウム）を加えて、上記と同じ回転条件で分散を行なうことにより調製することができる。

なお、水溶性多価金属塩は、塗布直前にインライン混合により加えてもよい。

また、上記の分散には、液液衝突型分散機（例えば、スギノマシン社製アルティマイザ

10

20

30

40

50

ー)を用いることもできる。

得られた塗布液は均一なゾル状態であり、これを下記塗布方法で支持体上に塗布し乾燥させることにより、三次元網目構造を有する多孔質性のインク受容層を形成することができる。

【0167】

また、上記気相法シリカと分散剤とからなる水分散物の調製は、気相法シリカ水分散液をあらかじめ調製し、該水分散液を分散剤水溶液に添加してもよいし、分散剤水溶液を気相法シリカ水分散液に添加してよいし、同時に混合してもよい。また、気相法シリカ水分散液ではなく、粉体の気相法シリカを用いて上記のように分散剤水溶液に添加してもよい。

10

上記の気相法シリカと分散剤とを混合した後、該混合液を分散機を用いて細粒化することで、平均粒子径50~300nmの水分散液を得ることができる。該水分散液を得るために用いる分散機としては、高速回転分散機、媒体攪拌型分散機(ボールミル、サンドミルなど)、超音波分散機、コロイドミル分散機、高圧分散機等従来公知の各種の分散機を使用することができるが、形成されるダマ状微粒子の分散を効率的におこなうという点から、攪拌型分散機、コロイドミル分散機または高圧分散機が好ましい。

【0168】

また、各工程における溶媒として水、有機溶媒、又はこれらの混合溶媒を用いることができる。この塗布に用いることができる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、メトキシプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、酢酸エチル、トルエン等が挙げられる。

20

【0169】

また、上記分散剤としてはカオチン性のポリマーを用いることができる。カオチン性のポリマーとしては、特開2006-321176号公報0138~0148に記載されている媒染剤の例などが挙げられる。また、分散剤としてシランカップリング剤を用いることも好ましい。

上記分散剤の微粒子に対する添加量は、0.1%~30%が好ましく、1%~10%が更に好ましい。

【0170】

(第1液B)

前記第1液Bは、前記第1液Aと組成が異なる液である。

例えば、形成されたインク受容層中の硫黄系化合物が、該インク受容層の上側半分よりも下側半分に多く含まれるように形成する観点からは、第1液B中の硫黄系化合物の含有量を、第1液A中の硫黄系化合物の含有量より少なくすることが好ましい。

すなわち、硫黄系化合物の含有量比〔第1液B中における含有量/第1液A中における含有量〕が、1.0未満であることが必要である。

さらに、本発明による効果をより効果的に得る観点からは、前記含有量比は0~0.6が好ましく、0~0.3がより好ましく、0(すなわち、塗布液Bが硫黄系化合物を含まない形態)が特に好ましい。

40

【0171】

また、本発明の効果をより効果的に得る観点からは、第1液B中の硫黄系化合物の含有量としては、該第1液Bの全固形分に対し、0~5質量%が好ましく、0~3質量%がより好ましく、0質量%(すなわち、塗布液Bが硫黄系化合物を含まない形態)が特に好ましい。

【0172】

また、第1液Bは、無機微粒子、水溶性樹脂、分散剤、架橋剤、媒染剤、界面活性剤等、その他の成分を含有してもよい。

また、第1液Bの塗布においては、前述の水溶性多価金属塩(好ましくは、塩基性ポリ塩化アルミニウム)を含む液をインライン混合した後に塗布することも好ましい。

50

無機微粒子、水溶性樹脂、架橋剤、媒染剤、界面活性剤、水溶性多価金属塩等の各成分の詳細については、前述の<インク受容層>の項で説明したとおりであり、好ましい範囲も同様である。分散剤については、前記第1液Aの説明で述べたとおりであり、好ましい範囲も同様である。

また、第1液Bについても、前述の第1液Aと同様の方法により調製できる。

【0173】

前記第1液Bは、第1液Aと同様に、酸性であることが好ましく、pHとしては5.0以下であることが好ましく、4.5以下であることがより好ましく、4.0以下であることが更に好ましい。このpHは、カチオン性樹脂（媒染剤等）の種類や添加量を適宜選定することで調整することができる。また、有機又は無機の酸を添加して調整してもよい。第1液BのpHが5.0以下であると、例えば、第1液B中における架橋剤（特にホウ素化合物）による水溶性樹脂の架橋反応をより十分に抑制することができる。

10

【0174】

なお、前記第1液A及び/又は前記第1液Bには、カチオン性エマルジョンを含有してもよい。

前記カチオン性エマルジョンとは、カチオン性あるいはカチオン化修飾された水性エマルジョンであり、例えば、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系共重合体エマルジョン；アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体、アクリル酸およびメタクリル酸の重合体または共重合体等のアクリル系重合体エマルジョン；スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体等のスチレン-アクリル系重合体エマルジョン；エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体エマルジョン；ウレタン結合を有するウレタン系エマルジョン等にカチオン基を用いてカチオン化したもの、カチオン性界面活性剤にてエマルジョン表面をカチオン化したもの、カチオン性ポリビニルアルコールで重合しエマルジョン表面に該ポリビニルアルコールを分布させたもの等が挙げられる。これらのカチオン性エマルジョンの中でも主成分がウレタン系エマルジョンであるカチオン性エマルジョンが好ましい。

20

なお、前記カチオン性エマルジョンは、インク受容層を形成した際、前述の含窒素有機カチオンポリマーを構成することができる。含窒素有機カチオンポリマーについては、前記インク受容層の項で説明したとおりであり、好ましい範囲も同様である。

30

【0175】

（第1液C）

以下、必要に応じて用いられることがある第1液Cについて説明する。

第1液Cは、コロイダルシリカを含有することが好ましい。コロイダルシリカを含有する第1液Cを、前記第1液Bの上に更に塗布することで、前述のインク受容層中の最上層としてコロイダルシリカ層を形成することができる。これにより、形成されたインク受容層の光沢度をより向上させることができる。

コロイダルシリカについては、前述の<インク受容層>の項で説明したとおりであり、好ましい範囲も同様である。

第1液Cは、例えば、コロイダルシリカをイオン交換水に添加し、混合、攪拌することにより調製できる。

40

【0176】

<硬化工程>

前記第1の形態は、前記塗布層形成工程で形成された塗布層に、

（1）少なくとも前記第1液A及び前記第1液Bを塗布すると同時、

（2）少なくとも前記第1液A及び前記第1液Bを塗布して形成された塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前、

のいずれかのときに、塩基性化合物を含む第2液を付与し、前記塗布層の架橋硬化を行なう工程を有する（以下、この工程を、「硬化工程」ということがある）。

【0177】

50

前記「(1)少なくとも前記第1液A及び前記第1液Bを塗布すると同時」に第2塗布液を付与する方法としては、前記第1液A、前記第1液B、(必要に応じ前記第1液C)、及び第2液を、支持体側からこの順となるように、同時塗布(重層塗布)する形態が好適である。または、第1液Aを塗布した後、塗布された第1液上に、最上層の塗布液(第1液B又は第1液C)と第2液とを同時塗布(以下、「重層塗布」「同時重層塗布」ともいう)してもよい。

前記同時塗布(重層塗布)は、例えば、エクストルージョンダイコーター、カーテンフローコーター等の公知の塗布装置を用いて行うことができる。

【0178】

前記「(2)少なくとも前記第1液A及び前記第1液Bを塗布して形成された塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前」に第2液を付与する方法は、「Wet-On-Wet法」や「WOW法」とよばれている方法である。「Wet-On-Wet法」の詳細については、例えば、特開2005-14593号公報段落番号0016~0037に記載されている。

本発明においては、前記第1液A、及び前記第1液B(更に、必要に応じ前記第1液C)を、支持体側からこの順となるように、同時塗布(重層塗布)又は1層ずつ塗布して塗布層を形成した後、形成された塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前に、(i)該塗布層上に更に第2液を塗布する方法、(ii)スプレー等により噴霧する方法、(iii)前記塗布層が形成された支持体を第2液中に浸漬する方法、が挙げられる。

【0179】

前記(i)において、第2液を塗布する塗布方法としては、例えば、カーテンフローコーター、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバーロールコーター、パーコーター等の公知の塗布方法を利用することができる。しかし、エクストルージョンダイコーター、カーテンフローコーター、パーコーター等のように、既に形成されている塗布層にコーターが直接接触しない方法を利用することが好ましい。

【0180】

架橋硬化工程における「塗布層が減率乾燥を示すようになる前」とは、通常、インク受容層用塗布液(本発明においては、前記第1液A、及び前記第1液B(更に、必要に応じ前記第1液C))の塗布直後から数分間の過程を指し、この間においては、塗布された塗布層中の溶剤(分散媒体)の含有量が時間に比例して減少する「恒率乾燥」の現象を示す。この「恒率乾燥」を示す時間については、例えば、化学工学便覧(頁707~712、丸善(株)発行、昭和55年10月25日)に記載されている。

【0181】

上記「塗布層が減率乾燥を示すようになるまで乾燥」されるための条件としては、一般に40~180で0.5~10分間(好ましくは、0.5~5分間)行なわれる。この乾燥時間は、当然塗布量により異なるが、通常は上記範囲が適当である。

【0182】

(第2液)

ここで、架橋硬化工程における前記第2液について説明する。

~塩基性化合物~

本発明における第2液は、塩基性化合物を少なくとも1種含有する。

塩基性化合物としては、弱酸のアンモニウム塩、弱酸のアルカリ金属塩(例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムなど)、弱酸のアルカリ土類金属塩(例えば、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸バリウムなど)、ヒドロキシアンモニウム、1~3級アミン(例えば、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミンなど)、1~3級アニリン(例えば、ジエチルアニリン、ジブチルアニリン、エチルアニリン、アニリンなど)、置換基を有してもよいピリジン(例

10

20

30

40

50

えば、2 - アミノピリジン、3 - アミノピリジン、4 - アミノピリジン、4 - (2 - ヒドロキシエチル) - アミノピリジンなど)、等が挙げられる。

【0183】

また、上記の塩基性化合物以外に、該塩基性化合物と共に他の塩基性物質及び/又はその塩を併用することもできる。他の塩基性物質としては、例えば、アンモニアや、エチルアミン、ポリアリルアミン等の第一アミン類、ジメチルアミン等の第二アミン類、N - エチル - N - メチルブチルアミン等の第三アミン類、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、等が挙げられる。

【0184】

上記のうち特に、弱酸のアンモニウム塩が好ましい。弱酸とは、化学便覧基礎編II (丸善株式会社)等に記載の無機酸および有機酸でpKaが2以上の酸である。前記弱酸のアンモニウム塩としては、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、硼酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、カルバミン酸アンモニウム等が挙げられる。但し、これらに限定されるものではない。中でも、好ましくは炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、カルバミン酸アンモニウムであり、乾燥後において層中に残存せずインク滲みを低減できる点で効果的である。

10

なお、塩基性化合物は、二種以上を併用することができる。

【0185】

前記塩基性化合物 (特に弱酸のアンモニウム塩) の第2液中の含有量としては、第2液の全質量 (溶媒を含む) に対し、0.5 ~ 10質量%が好ましく、より好ましくは1 ~ 5質量%である。塩基性化合物 (特に弱酸のアンモニウム塩) の含有量を特に上記範囲とすると、十分な硬化度が得られ、またアンモニア濃度が高くなりすぎて作業環境を損なうこともない。

20

【0186】

~ 金属化合物 ~

本発明における第2液は、金属化合物を少なくとも1種含有することが好ましい。

【0187】

第2液に含有される金属化合物としては、塩基性下で安定なものを制限なく使用でき、前述の水溶性多価金属塩や、金属錯体化合物、無機オリゴマー、又は無機ポリマーのいずれであってもよい。例えば、ジルコニウム化合物や、特開2005 - 14593号公報中の段落番号0100 ~ 0101に無機媒染剤として列挙した化合物が好適である。上記の金属錯体化合物としては、日本化学会編「化学総説 No.32 (1981年)」に記載の金属錯体、「コーディネーション・ケミストリー・レビュー (Coordination Chemistry Review)」、第84巻、85 ~ 277頁 (1988年) 及び特開平2 - 182701号公報に記載の、ルテニウム等の遷移金属を含有する遷移金属錯体が使用可能である。

30

【0188】

上記の中でも、ジルコニウム化合物や亜鉛化合物が好ましく、特にジルコニウム化合物が好ましい。ジルコニウム化合物としては、例えば、炭酸ジルコニウムアンモニウム、硝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、クエン酸ジルコニウムアンモニウム、ステアリン酸ジルコニル、オクチル酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、等が挙げられ、特に炭酸ジルコニウムアンモニウムが好ましい。また、第2液には、二種以上の金属化合物 (好ましくはジルコニウム化合物を含む。) を併用してもよい。

40

【0189】

前記金属化合物 (特にジルコニウム化合物) の第2液中の含有量としては、第2液の全質量 (溶媒を含む) に対し、0.05 ~ 5質量%が好ましく、より好ましくは0.1 ~ 2質量%である。金属化合物 (特にジルコニウム化合物) の含有量を特に上記範囲とすることにより、塗布層の硬膜を充分に行なえと共に、媒染能が低下して十分な印画濃度が得られなかったりピーディングが発生することがなく、アンモニア等の塩基性化合物の濃度

50

が高くなりすぎることによる作業環境の悪化を招くこともない。なお、金属化合物は二種以上併用することができ、後述する他の媒染剤成分のうち金属化合物以外のものを併用する場合には、総量が上記範囲内であって、本発明の効果を損なわない範囲で含有することができる。

【0190】

また、耐オゾン性等の観点からは、第2液には、金属化合物として前述のマグネシウム塩を含有することも好ましい。マグネシウム塩としては、塩化マグネシウムが特に好ましい。

この場合のマグネシウム塩の添加量としては、第2液の全質量に対し、0.1～1質量%が好ましく、0.15～0.5質量%がより好ましい。

10

【0191】

前記第2液は、必要に応じて架橋剤、他の媒染剤成分を含有することができる。

第2液は、アルカリ溶液として用いることで硬膜を促進でき、pH7.1以上に調製されるのが好ましく、より好ましくはpH8.0以上であり、特に好ましくはpH9.0以上である。前記pHが7.1以上であると、第1液A及び/又は第1液Bに含まれることがある水溶性樹脂の架橋反応をより進めることができ、ブロンジングやインク受容層のひび割れをより効果的に抑制できる。

【0192】

前記第2液は、例えば、イオン交換水に、金属化合物(例：ジルコニア化合物；例えば1～5%)および塩基性化合物(例：炭酸アンモニウム；例えば1～5%)と、必要に応じてパラトルエンスルホン酸(例えば0.5～3%)とを添加し、十分に攪拌することで調製することができる。なお、各組成物の「%」はいずれも固形分質量%を意味する。

20

【0193】

また、第2液の調製に用いる溶媒には、水、有機溶媒、またはこれらの混合溶媒を用いることができる。塗布に用いることができる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、メトキシプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、酢酸エチル、トルエン等が挙げられる。

【0194】

<冷却工程及び乾燥工程>

前記第2の形態は、前記塗布層形成工程で形成された塗布層を、前記塗布時の第1液Aの温度及び前記塗布時の第1液Bの温度のいずれか低い方に対し5以上低下するように冷却する工程(以下、「冷却工程」ともいう)と、冷却された塗布層を乾燥してインク受容層を形成する工程(以下、「乾燥工程」ともいう)と、を有する。

30

【0195】

冷却工程において塗布層を冷却する方法としては、塗布層が形成された支持体を、0～10に保たれた冷却ゾーンで、5～30秒冷却させる方法が好適である。

冷却工程においては、0～10低下するように冷却することが好ましく、0～5以上低下するように冷却することがより好ましい。

ここで、塗布層の温度は、膜面の温度を測定することにより測定する。

40

【0196】

<その他の工程等>

前記第1の形態及び前記第2の形態において、支持体上にインク受容層を形成した後、該インク受容層は、例えば、スーパーカレンダー、グロスカレンダー等を用い、加熱加圧下にロールニップ間を通してカレンダー処理を施すことにより、表面平滑性、光沢度、透明性および塗膜強度を向上させることが可能である。しかしながら、該カレンダー処理は、空隙率を低下させる要因となることがあるため(即ち、インク吸収性が低下することがあるため)、空隙率の低下が少ない条件を設定しておこなう必要がある。

【0197】

カレンダー処理をおこなう場合のロール温度としては、30～150が好ましく、4

50

0 ~ 100 がより好ましい。

また、カレンダー処理時のロール間の線圧としては、50 ~ 400 kg/cmが好ましく、100 ~ 200 kg/cmがより好ましい。

【0198】

インクジェット記録方法

本発明のインクジェット記録媒体上に画像を記録するためのインクジェットの記録方式については特に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等を用いることができる。また、前記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

10

【実施例】

【0199】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例中の「部」及び「%」は、特に断わりのない限り「質量部」及び「質量%」を表す。

【0200】

20

〔実施例1〕

インクジェット記録媒体の作製

<支持体の作製>

L B K P 100部からなる木材パルプをダブルディスクリファイナーによりカナディアンフリーネス300mlまで叩解し、エポキシ化ベヘン酸アミド0.5部、アニオンポリアクリルアミド1.0部、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン0.1部、カチオンポリアクリルアミド0.5部を、いずれもパルプに対する絶乾質量比で添加し、長網抄紙機により秤量し170 g/m²の原紙を抄造した。

【0201】

上記原紙の表面サイズを調整するため、ポリビニルアルコール4%水溶液に蛍光増白剤（住友化学工業（株）製の「Whitex BB」）を0.04%添加し、これを絶乾重量換算で0.5 g/m²となる様に上記原紙に含浸させ、乾燥した後、更にカレンダー処理を施して密度1.05に調整した基紙を得た。

30

【0202】

得られた基紙のワイヤー面（裏面）側にコロナ放電処理を行なった後、溶融押出機を用いて高密度ポリエチレンを厚さ19 μmとなる様にコーティングし、マット面からなる樹脂層を形成した（以下、この樹脂層面を「ウラ面」と称する。）。このウラ側の樹脂層に更にコロナ放電処理を施した後、帯電防止剤として酸化アルミニウム（日産化学工業（株）製の「アルミナゾル100」）と二酸化ケイ素（日産化学工業（株）製の「スノーテックS0」）を質量比1:2で水に分散した分散液を、乾燥重量が0.2 g/m²となる様に塗布した。

40

【0203】

更に、樹脂層の設けられていない側のフェルト面（表面）側にコロナ放電処理を施した後、アナターゼ型二酸化チタン10%、微量の群青、及び蛍光増白剤0.01%（対ポリエチレン）を含有する、MFR（メルトフローレート）3.8の低密度ポリエチレンを、溶融押出機を用いて、厚み29 μmとなる様に溶融押し出しし、高光沢の熱可塑性樹脂層を基紙の表面側に形成し（以下、この高光沢面を「オモテ面」と称する。）、本実施例に用いる支持体とした。

【0204】

<第1液B（上層用）の調製>

50

下記組成に示した、(1)気相法シリカ微粒子と、(2)イオン交換水と、(3)「シャロールDC-902P」と、(4)「ZA-30」とを混合し、液液衝突型分散機(アルティマイザー、スギノマシン社製)を用いて分散させた後、得られた分散液を45に加熱し20時間保持した。その後、分散液に(5)ポリビニルアルコール溶解液とを30で加え、第1液B(上層用)を調製した。

シリカ微粒子と水溶性樹脂との質量比(PB比=(1):(5))は、4.0:1であり、第1液B(上層用)のpHは、3.4で酸性を示した。

【0205】

~第1液B(上層用)の組成~

(1) 気相法シリカ微粒子(無機微粒子) (AEROSIL 300SF75、日本アエロジル(株)製)	...	8.9部	10
(2) イオン交換水	...	1.0部	
(3) 「シャロールDC-902P」(51.5%水溶液) (分散剤、第一工業製薬(株)製)	...	0.78部	
(4) 「ZA-30」 (第一稀元素化学工業(株)製、酢酸ジルコニウム)	...	0.48部	
(5) ポリビニルアルコール(水溶性樹脂)溶解液 ~溶解液の組成~	...	31.2部	
・PVA235(鹸化度88%、重合度3500、(株)クラレ製)	...	2.2部	20
・イオン交換水	...	28.2部	
・ジエチレングリコールモノブチルエーテル(ブチセノール20P) (協和発酵ケミカル(株))	...	0.7部	
・エマルゲン109P(界面活性剤、花王(株)製)	...	0.1部	

【0206】

<第1液A(下層用)の調製>

下記組成に示した、(1)気相法シリカ微粒子と、(2)イオン交換水と、(3)「シャロールDC-902P」と、(4)「ZA-30」と、(5)「30%メチオニンスルホキシド」と、を混合し、液液衝突型分散機(アルティマイザー、スギノマシン社製)を用いて、分散させた後、分散液を45に加熱し20時間保持した。その後、分散液に(6)ホウ酸と、(7)ポリビニルアルコール溶解液と、を30で加え、第1液A(下層用)を調製した。

シリカ微粒子と水溶性樹脂との質量比(PB比=(1):(7))は、4.0:1であり、第1液A(下層用)のpHは、3.8で酸性を示した。

【0207】

~第1液A(下層用)の組成~

(1) 気相法シリカ微粒子(無機微粒子) (AEROSIL 300SF75、日本アエロジル(株)製)	...	8.9部	
(2) イオン交換水	...	1.0部	40
(3) 「シャロールDC-902P」(51.5%水溶液) (分散剤、第一工業製薬(株)製)	...	0.78部	
(4) 「ZA-30」 (第一稀元素化学工業(株)製、酢酸ジルコニウム)	...	0.24部	
(5) 30%メチオニンスルホキシド水溶液(硫黄系化合物)	...	1.76部	
(6) ホウ酸(架橋剤)	...	0.4部	
(7) ポリビニルアルコール(水溶性樹脂)溶解液 ~溶解液の組成~	...	31.2部	
・PVA235(鹸化度88%、重合度3500、(株)クラレ製)	...	2.2部	50

- ・イオン交換水 . . . 28.2部
 - ・ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ブチセノール20P） . . . 0.7部
（協和発酵ケミカル（株））
 - ・エマルゲン109P（界面活性剤、花王（株）製） . . . 0.1部
- 【0208】

<第1液C（最上層用）の調製>

下記組成を混合し攪拌して、第1液C（最上層用）を調製した。

～ 第1液C（最上層用）の組成 ～

- （1）PL-3L（扶桑化学（株）製コロイダルシリカ、平均一次粒子径32nm） . . . 2.5部
- （2）イオン交換水 . . . 97.5部

10

【0209】

<インク受容層の形成>

前記支持体のオモテ面にコロナ放電処理を行った後、該オモテ面に、以下のようにして、第1液A（下層用）、第1液B（上層用）、及び、第1液C（最上層用）をエクストルージョンダイコーターにて同時重層塗布して塗布層を形成した。

具体的には、上記同時重層塗布においては、第1液A（下層用）を96ml/m²で、下記インライン液を6.0ml/m²の速度でインライン混合した後下層に塗布し、第1液B（上層用）を91ml/m²で、下記インライン液を6.0ml/m²の速度でインライン混合した後上層に塗布し、第1液C（最上層用）0.1ml/m²、を最上層に塗布した（層構成は、第1液C（最上層用）/第1液B（上層用）/第1液A（下層用）/支持体である）。

20

【0210】

～ インライン液の組成 ～

- （1）アルファイン83（大明化学工業株式会社製） . . . 2.0部
- （2）イオン交換水 . . . 7.8部
- （3）ハイマックスSC-505E（ジメチルアミン・エピクロロヒドリン重縮合物、ハイモ（株）製） . . . 0.2部

【0211】

上記同時重層塗布により形成された塗布層を、熱風乾燥機にて80℃で（風速3～8m/秒）で塗布層の固形分濃度が24%になるまで乾燥させた。この塗布層は、この間は恒率乾燥速度を示した。その直後、下記組成の第2液に3秒間浸漬して上記塗布層上にその13g/m²を付着させ、更に72℃下で10分間乾燥させ（乾燥工程）、支持体上にインク受容層を形成した。

30

【0212】

～ 第2液の組成 ～

- （1）ホウ酸 . . . 1.3部
- （2）炭酸アンモニウム（1級：関東化学（株）製） . . . 5.0部
- （3）ジルコゾールAC-7（炭酸ジルコニールアンモニウム、第一稀元素化学工業（株）製） . . . 2.5部
- （4）イオン交換水 . . . 85.2部
- （5）ポリオキシエチレンラウリルエーテル（界面活性剤） . . . 6.0部
（花王（株）製「エマルゲン109P」（10%水溶液）、HLB値13.6）

40

【0213】

以上により支持体上に乾燥膜厚が35μmのインク受容層が設けられた、本発明のインクジェット記録媒体を得た。

【0214】

評価

以上で得られたインクジェット記録媒体について、以下の評価を行った。評価結果を表1に示す。

50

【0215】

<耐オゾン性評価方法>

以下のようにして、マゼンタ及びシアンの耐オゾン性の評価を行った。

それぞれ純正インクセットを装填したインクジェットプリンター（エプソン（株）製の「PMA-820」）を用いて、各記録媒体上にマゼンタのベタ画像を印画し、23、60%RH、オゾン濃度10ppmの雰囲気中で72時間サンプルを保管した。保管前と保管後のマゼンタ濃度の残存率から下記の判断基準に従って、マゼンタの耐オゾン性を評価した。

また、上記と同様にしてシアンのベタ画像を印画し、シアンの耐オゾン性を評価した。

～判定基準～

A：75%以上

B：60～75%

C：60%以下

【0216】

<印画濃度の測定>

上記インクジェットプリンタPMA-820を用いて、黒ベタの印画を行ない、得られた黒部濃度を反射濃度計（Xrite938、Xrite社製）にて測定した。

【0217】

<光沢度>

印画前のインクジェット記録用媒体のインク受容層表面における測定角度60度での光沢（度）を、デジタル変角光沢度計（UGV-50DP、スガ試験機（株）製）にて測定した。

【0218】

<硫黄系化合物存在分布の確認>

得られた記録媒体の断面をマイクロームにより切り出し、SEM-EDX（日立製作所製S-2150にEDX装置を組み合わせたもの）を用いてSi元素およびS元素のマッピング分析を行った。Si元素のマッピング画像よりインク受容層の存在位置を確認し、S元素マッピング画像と並べて観察した。

：インク受容層下側半分のS元素 > 上側半分のS元素

x：インク受容層下側半分のS元素 上側半分のS元素

【0219】

〔実施例2〕

実施例1において、第1液C（最上層用）を用いなかった以外は実施例1と同様にしてインクジェット記録媒体を作製し、実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0220】

〔実施例3〕

実施例2の第1液B（上層用）の調製における、（1）～（4）の成分を混合する操作を、（1）～（4）の成分及び30%メチオニンスルホキシド水溶液0.59部を加え、第1液A（下層用）の30%メチオニンスルホキシドを1.17部に変更したこと以外は実施例2と同様にして第1液B（上層用）を調製し、実施例2と同様にしてインクジェット記録媒体を作製した。得られたインクジェット記録媒体について、実施例2と同様の評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0221】

〔実施例4〕

前記実施例1における支持体のオモテ面にコロナ放電処理を行った後、上記ポリオレフィン樹脂被覆紙の表面に高周波コロナ放電処理を施した後、下記組成の下引き層をゼラチンが50mg/m²となるように塗布乾燥して支持体を作製した（以下、下引き層が形成された面を「オモテ面」ということがある）。尚、部とは、固形分の質量部を表す。

【0222】

10

20

30

40

50

(下引き層の組成)

・石灰処理ゼラチン	・・・	100部
・スルフォコハク酸 - 2 - エチルヘキシルエステル塩	・・・	2部
・クロム明ばん	・・・	10部

【0223】

該オモテ面に、第1液A(下層用)、第1液B(上層用)、及び、第1液C(最上層用)をエクストルージョンダイコーターにて同時重層塗布して塗布層を形成した。ここで、第1液A(下層用)、第1液B(上層用)、及び、第1液C(最上層用)の組成は、実施例1における第1液A(下層用)、第1液B(上層用)、及び、第1液C(最上層用)の組成と同様である。

10

具体的には、上記同時重層塗布においては、第1液A(下層用)を 96ml/m^2 で、前記インライン液を 2.0ml/m^2 の速度でインライン混合した後下層に塗布し、第1液B(上層用)を 91ml/m^2 で、前記インライン液を 2.0ml/m^2 の速度でインライン混合した後上層に塗布し、第1液C(最上層用) 0.1ml/m^2 、を最上層に塗布した(層構成は、第1液C(最上層用)/第1液B(上層用)/第1液A(下層用)/支持体である)。

また、塗布時の各液の温度を膜面温度計により確認したところ、第1液A(下層用)、第1液B(上層用)、第1液C(最上層用)とも、 30°C であった。

【0224】

上記同時重層塗布により塗布層が形成された支持体を、 0°C に保たれた冷却ゾーンで20秒冷却後、熱風乾燥機にて 80°C (風速 $3\sim 8$ /秒)で乾燥させ、支持体上にインク受容層を形成した。以上により、インクジェット記録媒体を得た。

20

以上で得られたインクジェット記録媒体について、実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0225】

〔実施例5〕

実施例2において、第2液の組成を下記組成に変更した以外は実施例2と同様にしてインクジェット記録媒体を作製し、実施例2と同様の評価を行った。評価結果を表1に示す。

～ 第2液の組成 ～

30

(1) ホウ酸	・・・	1.3部
(2) 炭酸アンモニウム(1級:関東化学(株)製)	・・・	5.0部
(3) 塩化マグネシウム(商品名:ホワイトにがりNS、ナイカイ塩業株式会社製)	・・・	2.5部
(4) イオン交換水	・・・	87.7部
(5) ポリオキシエチレンラウリルエーテル(界面活性剤) (花王(株)製「エマルゲン109P」(10%水溶液)、HLB値13.6)	・・・	6.0部

【0226】

〔比較例1〕

実施例2において、第1液B(上層用)を下層に、第1液A(下層用)を上層に塗布した以外は、実施例2と同様にしてインクジェット記録媒体を作製し、実施例2と同様の評価を行った。評価結果を表1に示す。

40

【0227】

〔比較例2〕

実施例2における、第1液A(下層用)及び第1液B(上層用)を同時重層塗布する工程を、前記第1液A(下層用)を 187ml/m^2 で、前記インライン液を 24.2ml/m^2 の速度でインライン混合した後、単層で塗布する工程に変更した以外は実施例2と同様にしてインクジェット記録媒体を作製し、実施例2と同様の評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0228】

50

〔比較例 3〕

比較例 2 における第 1 液 A (下層用) の調製において、(5) 30% メチオニンスルホキシドを添加しなかった以外は比較例 2 と同様にして第 1 液 A (下層用) を調製した。

得られた第 1 液 A (下層用) を用い、比較例 2 と同様にしてインクジェット記録媒体を作製し、比較例 2 と同様の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

【0229】

【表 1】

	インク受容層					評価結果			
	支持体から遠い側半分	支持体に近い側半分	硫黄系化合物の含有量比	最上層(コロイダルシリカ層)	画像濃度	耐オゾン性 シアン	耐オゾン性 マゼンタ	光沢度 (%)	硫黄系化合物の存在分布
実施例 1	—	硫黄系化合物	0	有り	2.40	B	A	50	○
実施例 2	—	硫黄系化合物	0	無し	2.45	B	A	45	○
実施例 3	硫黄系化合物	硫黄系化合物	0.5	無し	2.35	B	A	42	○
実施例 4	—	硫黄系化合物	0	有り	2.43	B	A	52	○
実施例 5	塩化マグネシウム	硫黄系化合物	0	無し	2.40	A	A	45	○
比較例 1	硫黄系化合物	—	1.0<<	無し	2.10	B	A	44	x
比較例 2	硫黄系化合物	硫黄系化合物	1.0	無し	2.10	B	A	43	x
比較例 3	—	—	—	無し	2.45	B	C	45	x

10

20

30

40

【0230】

50

上記表 1 中、「支持体側から遠い側半分」「支持体側に近い側半分」の欄は、硫黄系化合物及び塩化マグネシウムの各成分が、インク受容層中のどの位置に含まれているかを示したものである。

また、上記表 1 中、「硫黄系化合物の含有量比」の欄は、硫黄系化合物の、インク受容層中における含有量比〔インク受容層の上側半分における含有量/インク受容層の下側半分における含有量〕を示したものである。

【 0 2 3 1 】

表 1 に示すように、実施例 1 ~ 5 のインクジェット記録媒体は、耐オゾン性に優れ、画像濃度も高かった。

一方、硫黄系化合物を上側半分のみ含有させた比較例 1、及び、硫黄系化合物の含有量比〔インク受容層の上側半分における含有量/インク受容層の下側半分における含有量〕が 1.0 である比較例 2 では、画像濃度が低下した。また、硫黄系化合物を含有させなかった比較例 3 では、耐オゾン性が悪化した。

フロントページの続き

(72)発明者 島田 浩一

静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA06 EA13 FC06

2H186 BA12 BA13 BA15 BB14X BB14Y BB14Z BB28Y BB28Z BB32Y BB32Z
BB34X BB34Y BB34Z BB48Z BB52X BB52Y BB52Z BC02Y BC02Z BC03X
BC03Y BC03Z BC09Y BC09Z BC17X BC17Y BC17Z BC26X BC26Y BC26Z
BC28X BC34X BC34Y BC34Z BC36X BC36Y BC36Z BC40Z BC51X BC51Y
BC51Z BC52X BC52Y BC52Z BC53X BC53Y BC53Z BC75X BC75Y BC75Z
BC77X CA01 CA04 CA05 CA07 CA11 CA16 DA13 DA19