

(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2004-306358

(P2004-306358A)

(43) 公開日 平成16年11月4日(2004.11.4)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 4 1 M 5/00	B 4 1 M 5/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01	B 4 1 M 5/00	2 H 0 8 6
C 0 9 D 11/00	C 0 9 D 11/00	4 J 0 3 9
	B 4 1 J 3/04	1 O 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2003-101514 (P2003-101514)	(71) 出願人	000001270 コニカミノルタホールディングス株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
(22) 出願日	平成15年4月4日(2003.4.4)	(72) 発明者	鈴木 隆行 東京都日野市さくら町1番地コニカテクノロジーセンター株式会社内
		(72) 発明者	遠藤 喜芳 東京都日野市さくら町1番地コニカテクノロジーセンター株式会社内
		(72) 発明者	坂井 智彦 東京都日野市さくら町1番地コニカテクノロジーセンター株式会社内
		(72) 発明者	菊地 雅子 東京都日野市さくら町1番地コニカテクノロジーセンター株式会社内

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インクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】記録後の画像の定着性が良好で、滲みの少ないインクジェット記録媒体及びインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】支持体上に、少なくとも1層のインク吸収層を有するインクジェット記録媒体であって、該記録媒体の記録面の表面張力が25以上40 mN/m未満であ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、少なくとも 1 層のインク吸収層を有するインクジェット記録媒体であって、該記録媒体の記録面の表面張力が 25 以上 40 mN/m 未満であることを特徴とするインクジェット記録媒体。

【請求項 2】

前記表面張力が 35 以上 40 mN/m 未満であることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット記録媒体。

【請求項 3】

前記表面張力の水素結合項が 1.0 以上 2.5 mN/m 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のインクジェット記録媒体。 10

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載のインクジェット記録媒体に、該記録媒体の表面張力との差が 5 mN/m 以内である表面張力の記録液で記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載のインクジェット記録媒体に、表面張力が 25 以上 40 mN/m 以下である記録液で記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 6】

該記録媒体の表面張力との差が 5 mN/m 以内である表面張力の記録液で記録す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方法。 20

【請求項 7】

前記記録液に色材として顔料を含むことを特徴とする請求項 4 ~ 6 の何れか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 8】

前記記録液に色材を含有するポリマーからなる着色樹脂微粒子を含むことを特徴とする請求項 4 ~ 6 の何れか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 9】

前記着色樹脂微粒子が、色材を含有するポリマーコア及びポリマーシェルから成る着色樹脂微粒子であることを特徴とする請求項 8 に記載のインクジェット記録方法。 30

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明はインクジェット記録媒体及びインクジェット記録方法に関し、詳しくは、インクジェット記録した画像の定着性が良好で、滲みが少ないインクジェット記録媒体、及びインクジェット記録方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

インクジェット記録は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて紙などの記録シートに付着させ、画像・文字などの記録を行うものであるが、比較的高速、低騒音、多色化が容易である等の利点を有している。 40

【0003】

従来から問題となっていたノズルの目詰まりとメンテナンスについては、インク及び装置の両面から改良が進み、現在では各種プリンター、ファクシミリ、コンピュータ端末等、様々な分野に急速に普及している。

【0004】

このインクジェット記録方式で使用される記録媒体としては、印字ドットの濃度が高く、色調が明るく鮮やかであること、インクの吸収が早く印字ドットが重なった場合に於いてもインクが流れ出したり滲んだりしないこと、印字ドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなく、かつ周辺が滑らかでぼやけないこと等が要求される。 50

【0005】

これらの要求を解決するために、従来から非常に多くの技術が提案されている。例えば特開昭52-53012号に記載される低サイズ原紙に表面加工用の塗料を湿潤させた記録用紙、特開昭55-5830号に記載される支持体表面にインク吸収性の塗層を設けた記録用紙、特開昭56-157号に記載される被覆層中の顔料として非膠質シリカ粉末を含有する記録用紙、特開昭57-107878号に記載される無機顔料と有機顔料を併用した記録用紙、特開昭58-110287号に記載される2つの空孔分布ピークを有する記録用紙、特開昭62-111782号に記載される上下2層の多孔質層からなる記録用紙、特開昭59-68292号、同59-123696号及び同60-18383号等に記載される不定形亀裂を有する記録用紙、特開昭61-135786号、同61-148092号及び同62-149475号等に記載される微粉末層を有する記録用紙、特開昭63-252779号、特開平1-108083号、同2-136279号、同3-65376号及び同3-27976号等に記載される特定の物性値を有する顔料や微粒子シリカを含有する記録用紙、特開昭57-14091号、同60-219083号、同60-210984号、同61-20797号、同61-188183号、特開平5-278324号、同6-92011号、同6-183134号、同7-137431号、同7-276789号等に記載されるコロイド状シリカ等の微粒子シリカを含有する記録用紙、及び特開平2-276671号、同3-67684号、同3-215082号、同3-251488号、同4-67986号、同4-263983号及び同5-16517号等に記載されるアルミナ水和物微粒子を含有する記録用紙、臨界面張力を規定した記録用紙（例えば、特許文献1参照）等の多数が知られている。

10

20

【0006】

又、表面エネルギーの差を規定した被記録材再生方法（特許文献2参照）、表面エネルギーを規定した受像シート（特許文献3参照）、インク組成物が記録媒体より小さい表面張力をもつ記録方法（特許文献4参照）等が記載されているが、いずれにおいても表面張力の算出方法が不明確であったり、表面張力の水素結合成分について考慮していないため効果が不十分なものとなっている。

【0007】

一方、インクジェット記録方法に適用する記録液（インク）としては、上述の記録媒体、画像記録方法に適合して用いられ、水性インク、顔料インク、色素含有低融点固形ワックスインク、油性染料インクなど様々なものが知られている。油性染料を含むインクには、有機溶剤等の油性媒を用いる油性インクと水性媒を用いる水性インクとがあるが、前者の油性インクは環境面から用途に制限があるため、後者の水性インクで滲みの少ない耐水性に優れた水性インクの開発が待望されている。特に油性染料をポリマー（樹脂）微粒子中に含浸させた水性インクとして、例えば特開昭54-58504号に、ビニルモノマーを乳化重合したラテックスに有機溶媒に溶解した油性染料を加え、攪拌後、有機溶剤を蒸発させて油性染料を含浸させたポリマー微粒子を用いた水性インクが開示されている。又、ビニルモノマーを低分子界面活性剤で乳化重合したラテックス（ポリマー微粒子）に、油性染料を加え、加熱攪拌したポリマー微粒子を用いた水性インク（例えば、特許文献5参照）が開示されている。

30

40

【0008】

上記のような、記録媒体、記録方法及び記録液（インク）の技術を用いても、近年高度に発展したインクジェット記録技術、特に画像の定着性、滲みの低減の要望を満足させるに到っていないのが実情である。

【0009】

【特許文献1】

特開平8-269893号公報

【0010】

【特許文献2】

特開平7-311522号公報

50

【 0 0 1 1 】

【 特許文献 3 】

特開 2 0 0 2 - 2 1 3 0 号公報

【 0 0 1 2 】

【 特許文献 4 】

特開 2 0 0 2 - 2 5 4 7 9 4 号公報

【 0 0 1 3 】

【 特許文献 5 】

特開昭 6 2 - 1 8 4 0 7 2 号公報

【 0 0 1 4 】

10

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明は上記の実態に鑑みてなされたものであり、本発明の目的とするところは、記録後の画像の定着性が良好で、滲みの少ないインクジェット記録媒体及びインクジェット記録方法を提供することにある。

【 0 0 1 5 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明の上記目的は下記の構成 (1) ~ (9) により達成された。

【 0 0 1 6 】

(1) 支持体上に、少なくとも 1 層のインク吸収層を有するインクジェット記録媒体であって、該記録媒体の記録面の表面張力が 2 5 以上 4 0 m N / m 未満であることを特徴とするインクジェット記録媒体。

20

【 0 0 1 7 】

(2) 前記表面張力が 3 5 以上 4 0 m N / m 未満であ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。

【 0 0 1 8 】

(3) 前記表面張力の水素結合項が 1 . 0 以上 2 5 m N / m 以下であ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。

【 0 0 1 9 】

(4) 前記 (1) ~ (3) の何れか 1 項に記載のインクジェット記録媒体に、該記録媒体の表面張力との差が 5 m N / m 以内である表面張力の記録液で記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

30

【 0 0 2 0 】

(5) 前記 (1) ~ (3) の何れか 1 項に記載のインクジェット記録媒体に、表面張力が 2 5 以上 4 0 m N / m 以下である記録液で記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

【 0 0 2 1 】

(6) 該記録媒体の表面張力との差が 5 m N / m 以内である表面張力の記録液で記録することを特徴とする (5) に記載のインクジェット記録方法。

【 0 0 2 2 】

(7) 前記記録液に色材として顔料を含むことを特徴とする (4) ~ (6) の何れか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

40

【 0 0 2 3 】

(8) 前記記録液に色材を含有するポリマーからなる着色樹脂微粒子を含むことを特徴とする (4) ~ (6) の何れか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【 0 0 2 4 】

(9) 前記着色樹脂微粒子が、色材を含有するポリマーコア及びポリマーシェルから成る着色樹脂微粒子であることを特徴とする (8) に記載のインクジェット記録方法。

【 0 0 2 5 】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のインクジェット記録媒体 (以下、本発明の記録媒体とも言う) は、支持体上にイ

50

ンク吸収層を有する。

【0026】

本発明の記録媒体に用いられる支持体は、吸水性支持体と非吸水性支持体の何れも用いることができるが、プリント後に皺の発生が無く、平滑性に差が生ぜずに高品位のプリントが得られること、又、容易に光沢面を形成できることから非吸水性支持体が好ましい。

【0027】

吸水性支持体としては、特に天然パルプを主体とした紙支持体が代表的であるが、合成パルプと天然パルプの混合物であってもよい。非吸水性支持体としては、プラスチック樹脂フィルム支持体、又は紙の両面をプラスチック樹脂フィルムで被覆した支持体が挙げられる。プラスチック樹脂フィルム支持体としては、ポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリプロピレンフィルム、セルローストリアセテートフィルム、ポリスチレンフィルムあるいはこれらの積層したフィルム支持体等が挙げられる。これらのプラスチック樹脂フィルムは透明、又は半透明なものも使用できる。本発明で特に好ましい支持体は紙の両面をプラスチック樹脂で被覆した支持体であり、最も好ましいのは紙の両面をポリオレフィン樹脂で被覆した支持体である。以下、特に好ましい支持体である、紙の両面をポリオレフィン樹脂で被覆した支持体について説明する。

10

【0028】

支持体に用いられる紙は、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等の合成パルプあるいはナイロンやポリエステル等の合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプとしては、LBKP、L BSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、L UKP、N UKP (Lは広葉樹、Nは針葉樹、BKは硫酸塩晒し、BSは亜硫酸塩晒し、Pはパルプの略)の何れも用いることができるが、短繊維分の多いLBKP、NBSP、L BSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。ただし、L BSP及び/又はLDPの比率は10~70%が好ましい。

20

【0029】

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塩パルプ)が好ましく用いられ、又、漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。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、酸化チタン等の白色顔料、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等を適宜添加することができる。

30

【0030】

抄紙に使用するパルプの濾水度は、CSFの規定で200~500mlが好ましく、又、叩解後の繊維長がJIS P 8207に規定される24メッシュ残分と42メッシュ残分の和が30~70%のものが好ましい。尚、4メッシュ残分は20%以下であることが好ましい。紙の坪量は50~250gが好ましく、特に70~200gが好ましい。紙の厚さは50~210 μ mが好ましい。紙は抄紙段階又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。紙密度は0.7~1.2g/m²(JIS P 8118)が一般的である。更に原紙剛度はJIS P 8143に規定される条件で20~200gが好ましい。

40

【0031】

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に添加できるのと同様のサイズ剤を使用できる。紙のpHはJIS P 8113で規定された熱水抽出法により測定した場合、5~9であることが好ましい。

【0032】

次に、紙の両面を被覆するポリオレフィン樹脂について説明する。この目的で用いられるポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリイソブチレン等が挙げられるが、プロピレンを主体とする共重合体等のポリオレフィン類が好ましく、ポリエチレンが特に好ましい。

【0033】

50

以下、特に好ましいポリエチレンについて説明する。紙表面及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)及び/又は高密度のポリエチレン(HDPE)であるが、他のLLDPE(直線状低密度ポリエチレン)やPP等も一部使用することができる。特に塗布層側のポリオレフィン層は、ルチル又はアナターゼ型の酸化チタンをその中に添加し、不透明度及び白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量はポリオレフィンに対して概ね1~20%、好ましくは2~15%である。ポリオレフィン層中には、白地の調整を行うための耐熱性の高い顔料や蛍光増白剤を添加することができる。

【0034】

着色顔料としては、群青、紺青、コバルトブルー、フタロシアニンブルー、マンガンプルー、セルリアン、タングステンブルー、モリブデンブルー、アンスラキノンブルー等が挙げられる。蛍光増白剤としては、ジアルキルアミノクマリン、ビスジメチルアミノスチルベン、ビスメチルアミノスチルベン、4-アルコキシ-1,8-ナフタレンジカルボン酸-N-アルキルイミド、ビスベンズオキサゾリルエチレン、ジアルキルスチルベン等が挙げられる。

10

【0035】

紙の表裏のポリエチレン(PE)の使用量は、インク吸収層の膜厚やバック層を設けた後で低湿及び高湿化でのカールを最適化するように選択されるが、一般にはポリエチレン層の厚さはインク吸収層側で15~40 μ m、バック層側で10~30 μ mの範囲である。表裏のPEの比率はインク吸収層の種類や厚さ、中紙の厚み等により変化するカールを調整する様に設定されるのが好ましく、通常は表/裏のPEの比率は厚みで概ね3/1~1/3である。更に上記PEで被覆紙の支持体は以下(1)~(7)の特性を有していることが好ましい。

20

【0036】

(1)引っ張り強さは、JIS P 8113で規定される強度で縦方向が2~30kg、横方向が1~20kgであることが好ましい。

【0037】

(2)引き裂き強度は、JIS P 8116で規定される強度で縦方向が10~300g、横方向が20~400gが好ましい。

【0038】

(3)圧縮弾性率は、 9.8×10^7 Pa以上が好ましい。
 (4)不透明度は、JIS P 8138に規定された方法で測定した時に50%以上、特に85~98%が好ましい。

30

【0039】

(5)白さは、JIS Z 8729で規定される L^* 、 a^* 、 b^* が、 $L^* = 80 \sim 95$ 、 $a^* = -3 \sim +5$ 、 $b^* = -6 \sim +2$ であることが好ましい。

【0040】

(6)クラーク剛直度は、記録媒体の搬送方向のクラーク剛直度が20~400 $\text{cm}^3/100$ である支持体が好ましい。

【0041】

(7)原紙中の水分は、中紙に対して4~10%が好ましい。

40

本発明のインクジェット記録媒体は、上記支持体上にインク吸収層を有するものが好ましい。

【0042】

次に、インク吸収層について説明する。

本発明の記録媒体は少なくとも1層のインク吸収層を有し、該記録媒体の記録面の表面張力が25以上40mN/m未満であることを特徴としている。好ましくは表面張力が35以上40mN/m未満であり、表面張力の水素結合項が1.0以上25mN/m以下である。より好ましくは表面張力の水素結合項が1.0以上15mN/m以下である。本発明者らが鋭意検討した結果、このような範囲に該記録媒体の記録面の表面張力を制御し、該

50

記録媒体の表面張力との差が5 mN/m以内である表面張力の記録液で記録することで、画像の定着性に優れ、滲みが少ないことを見出した。その理由は定かではないが、インクジェット記録液（インク）が記録媒体の記録面に吐出されたときに記録液と該記録媒体の表面張力の差が小さいことで、界面化学的な接着力が増加したためと考えられる。

【0043】

本発明における該記録媒体の記録面の表面張力は、次のようにして算出できる。

【0044】

下記式1（Youngの式）、式2（Fowkes式の拡張式）により、表面張力が既知の3種類の溶媒と記録媒体の記録面の接触角から記録面の表面張力の分散項^d、極性項^p、水素結合項^hを算出することができる。

10

【0045】

本発明においては、接触角の測定溶媒として水、炭酸プロピレン及びn-ノナンの3種を用い、市販の接触角測定装置で各々接触角を5回測定し平均を求めた。この平均値及び表1に示す各溶媒の γ_L^d 、 γ_L^p 、 γ_L^h の値を用いて、記録媒体の記録面の表面張力を算出した。但し、溶媒の表面張力のデータは「コーティングの基礎化学」（槇書店）、Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 44, p. 144 (1973)のデータを用いた。

【0046】

$$\text{式1} \quad s = s_L + \gamma_L \cos \theta$$

$$\text{式2} \quad s_L = s + \gamma_L^d - 2(\gamma_L^d \cdot \gamma_L^d)^{1/2} - 2(\gamma_L^p \cdot \gamma_L^p)^{1/2} - 2(\gamma_L^h \cdot \gamma_L^h)^{1/2} \quad 20$$

s : 固体の表面張力

s_L : 固体-溶媒の界面張力

γ_L : 溶媒の表面張力

γ_L^d : 溶媒の表面張力の分散項

γ_L^p : 溶媒の表面張力の極性項

γ_L^h : 溶媒の表面張力の水素結合項

θ : 接触角

【0047】

【表1】

30

溶媒	γ_L^d (mN/m)	γ_L^p (mN/m)	γ_L^h (mN/m)
水	29.1	1.3	42.4
炭酸プロピレン	26.5	13.5	0.7
n-ノナン	22.9	0.0	0.0

【0048】

このような表面張力を制御した記録媒体の作製は後述するインク吸収層中の添加剤種類、その使用量、及びインク吸収層作製後、表面に各種添加剤をオーバーコートすることにより可能となる。

40

【0049】

前記インク吸収層は物性又は構成材料等の異なる2層以上のインク吸収層を有してもよい。例えば上層に表面張力を制御したインク吸収層、下層に高インク吸収性の機能を持たせたインク吸収層を設けた多層構成のインク吸収層を用いることもできる。又、インク吸収層は支持体の片面のみでもよいが、両面に設けてもよい。この時、両面に設けられるインク吸収層は同じでも異なってもよい。

【0050】

インク吸収層は膨潤層型インク吸収層と空隙型インク吸収層に大別されるが、何れの場合

50

であってもよい。又、膨潤型のインク吸収層と空隙型のインク吸収層を組み合わせてもよい。例えば、支持体に近い側に膨潤型インク吸収層を設け、支持体から離れた側に空隙型インク吸収層を設けた層構成やこの逆の層構成を用いることもできる。更には支持体の両面にインク吸収層を設けた記録媒体の場合には、表裏で同じタイプの吸収層にしてもよく、異なるタイプのインク吸収層であってもよい。

【0051】

本発明で特に好ましいのは空隙型インク吸収層である。これは、インク吸収速度が速く、ムラの発生が少ないために高品位のプリントが得られるためである。

【0052】

膨潤型インク吸収層は、インク溶媒に対して膨潤性がある親水性ポリマーから主として構成される。そのような親水性ポリマーとしては、ゼラチン（アルカリ処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、アミノ基をフェニルイソシアネートや無水フタル酸等で封鎖した誘導体ゼラチン等）、ポリビニルアルコール（平均重合度が300～4000、鹸化度が80～99.5%が好ましい）、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、ヒドロキシルエチルセルロース、寒天、プルラン、デキストラン、アクリル酸、カルボキシメチルセルロース、カゼイン、アルギン酸等が挙げられ、2種類以上を併用することもできる。膨潤型インク吸収層には、親水性ポリマーの膨潤性に影響を与えない範囲で無機微粒子や有機微粒子等の微粒子を含有させてもよいが、親水性バインダーに対して概ね100%以下である。膨潤層に設けられる親水性ポリマーの使用量は、記録媒体1m²当たり概ね3～20g、好ましくは5～15gである。

10

20

【0053】

空隙型インク吸収層は、無機又は有機の微粒子と少量の親水性ポリマーから形成される空隙層を有する多孔質皮膜のものが好ましい。微粒子は無機微粒子が好ましい。このような無機微粒子の例としては、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、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、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることができる。無機微粒子は、1次粒子のまま用いても、又、2次凝集粒子を形成した状態で使用することもできる。

30

【0054】

特に微細な空隙が形成できることから、通常の湿式法で合成されたシリカ、コロイダルシリカ、気相法で合成された微粒子シリカ又は擬ベーマイトが好ましく、特に平均粒径が300nm以下の合成シリカ、コロイダルシリカ及び擬ベーマイトが好ましい。無機微粒子の平均粒径は、例えば、粒子そのもの又は空隙層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、100個の任意の粒子の粒径を求めて、その単純平均値（個数平均）として求められる。ここで個々の粒径は、その投影面積に等しい円を仮定した時の直径で表したものである。又、空隙層を形成する塗工液から動的光散乱法を利用して平均粒径を求めることもできる。例えば、大塚電子製レーザ粒径解析システムや、マルバーン社製ゼータサイザーを用いて求めることができる。

40

【0055】

空隙層に用いられる親水性ポリマーとしては、膨潤型インク吸収層で用いられる親水性ポリマーと同様のものが用いられるが、好ましい親水性ポリマーはポリビニルアルコール（PVA）である。本発明で用いられるPVAには、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のPVAの他に、末端をカチオン変性したPVAやアニオン性基を有するアニオン変性PVA等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。酢酸ビニルを加水分解して得られるPVAは、平均重合度が300以上のものが好ましく、特に1000～5000のものが好ましい。鹸化度は70～100%のものが好ましく、80～99.5%のものが特に好ましい。インク吸収層が空隙型である場合、親水性ポリマーと前記無機又は有機の微粒子の質量比率は、通常、1：10～1：3であり、特に好ましくは1：8～1：5である

50

。

【0056】

前記空隙層が親水性ポリマーを含有する場合には、皮膜の造膜性を改善し、皮膜の耐水性や強度を高めるために、硬膜剤を添加することが好ましい。硬膜剤としては、一般的には前記親水性ポリマーと反応し得る基を有する化合物あるいは親水性ポリマーが有する異なる基同士の間を促進するような化合物が好ましく、親水性ポリマーの種類に応じて適宜選択して用いられる。硬膜剤の具体例としては、例えばエポキシ系硬膜剤（ジグリシジルエチルエーテル、エチレン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、1,6-ジグリシジルシクロヘキサン、N,N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル等）、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒド、グリオキサール等）、活性ハロゲン系硬膜剤（2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジン等）、活性ビニル系化合物（1,3,5-トリスアクリロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビスビニルスルホニルメチルエーテル等）、イソシアネート系硬膜剤（トルイレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等）、硼酸、硼酸塩、硼砂、明礬等が挙げられる。前記親水性ポリマーとしてPVAを使用する場合には、硼酸、硼酸塩又はエポキシ系硬膜剤から選ばれる硬膜剤を使用するのが好ましい。上記硬膜剤の使用量は親水性ポリマーの種類、硬膜剤の種類、シリカ微粒子の種類、親水性ポリマーに対する比率等により変化するが、通常、親水性ポリマー1g当たり5~500mg、好ましくは10~300mgである。又、複数の種類の硬膜剤を併用することもできる。

10

20

【0057】

記録媒体のインク吸収層には、上記以外の各種の添加剤を添加することができる。中でもカチオン媒染剤は、印字後の耐水性や耐湿性を改良するために好ましい。本発明ではカチオン媒染剤の種類、使用量を適宜選択することで記録媒体の表面張力を制御することが可能となる。

【0058】

カチオン媒染剤としては、第1~3級アミノ基及び第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好ましく用いられるが、経時での変色や耐光性の劣化が少ないこと、染料の媒染能が充分高いこと等から、第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好ましい。好ましいポリマー媒染剤は、上記第4級アンモニウム塩基を有するモノマーの単独重合体やその他のモノマーとの共重合体又は縮重合体として得られる。カチオン媒染剤の具体例は、例えば、「インクジェットプリンター技術と材料」268頁（シーエムシー社）に記載されている。

30

【0059】

上記以外に、例えば特開昭57-74193号、同57-87988号及び同62-261476号に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号、同57-87989号、同60-72785号、同61-146591号、特開平1-95091号及び同3-13376号等に記載の退色防止剤、アニオン、カチオン又は非イオンの各種界面活性剤、特開昭59-42993号、同59-52689号、同62-280069号、同61-242871号及び特開平4-219266号等に記載の蛍光増白剤、消泡剤、ジエチレングリコール等の潤滑剤、防腐剤、増粘剤、帯電防止剤等、公知の各種添加剤を含有させることもできる。

40

【0060】

本発明の記録媒体において、記録面の光沢度としては、JIS Z 8741による75度鏡面光沢度測定で40~80%が好ましい。この光沢度が小さいほど記録画像の鮮明度が低下しやすくなる。尚、光沢度は、本発明では75度で測定した場合に上記範囲内が好ましいが、より低い角度、例えば60度や45度で測定した場合には、より低い値になるのが一般的である。

【0061】

本発明の記録媒体において、記録面の膜面pHは3.5~8.0が好ましい。膜面が特定

50

のpHであった場合、記録画像の耐水性が向上する。ここで、膜面pHとは、J・TAPPI紙パルプ試験方法No.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をいう。

【0062】

本発明の記録媒体は、インク吸収層を形成する塗工液を前記支持体に塗布することにより作製できる。ここでインク吸収層に好ましく用いられる前記無機微粒子は分散媒体中で十分に分散してから、塗工液として用いることが好ましい。前記無機微粒子の分散方法としては、予備分散工程と本分散工程を有することが好ましく、用いることのできる分散方法としては、高速攪拌分散機、超音波分散機、ローラミルタイプ、ニーダータイプ、ピンミキサータイプ、高圧式ホモジナイザー、湿式メディア型粉碎機（サンドミル、ボールミル）等を挙げることができる。分散媒体としては、特に制限は無いが、水性媒体が好ましく、前記水性媒体としては、水以外に前記カチオン媒染剤、前記硬膜剤が含有されていることが好ましい。

10

【0063】

更には前記親水性ポリマー、各種の添加剤を、予め分散媒体又は無機微粒子分散後の分散液に添加しても良く、例えば、ノニオン性又はカチオン性の各種の界面活性剤、消泡剤、ノニオン性の親水性ポリマー（ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリルアミド、各種の糖類、ゼラチン、プルラン等）、ノニオン性又はカチオン性のラテックス分散液、水混和性有機溶媒（酢酸エチル、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、アセトンなど）、無機塩類、pH調整剤など、必要に応じて適宜使用することができる。このような構成材料からなる塗工液を、前記支持体に塗布することで本発明の記録媒体を作製することができる。

20

【0064】

インク吸収層を支持体に塗布するに当たっては、表面と塗布層との間の接着強度を大きくする等の目的で、支持体にコロナ放電処理や下引層を設けることが好ましい。下引層としては、ゼラチンやポリビニルアルコール等の親水性ポリマーを必要に応じて硬化剤と併用して設けられる。好ましい下引層の厚さは0.01~1μmの範囲である。

【0065】

本発明のインクジェット記録媒体が、片面にのみ記録する用途であるある場合、インク吸収層を有する側の反対側にカール防止や印字直後に重ね合わせた際の耐くっつき性や耐インク転写性を更に向上させるために種々のバック層を設けることができる。バック層の構成は支持体の種類や厚み、表側の構成や厚みによっても変わるが、一般には親水性バインダーや疎水性バインダーが用いられる。

30

【0066】

バック層の厚みは、通常、0.1~10μmの範囲である。又、バック層には他の記録媒体との「くっつき」防止、筆記性改良、更にはインクジェット記録装置内での搬送性改良のために表面を粗面化できる。この目的で好ましく用いられるのは、粒径が0.5~20μmの有機又は無機の微粒子である。これらのバック層は予め設けていてもよく、反対側のインク吸収層を塗布した後で設けてもよい。

【0067】

インク吸収層の塗布方式としては、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法あるいは米国特許2,681,294号記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法が好ましく用いられる。支持体としてポリオレフィン樹脂コート紙を使用する場合には、乾燥は概ね0~80の範囲で乾燥することが好ましい。80を超えると、ポリオレフィン樹脂が軟化して搬送を困難にしたり記録層表面の光沢にムラが出たりする。好ましい乾燥温度は0~60である。

40

【0068】

乾燥後に前記界面活性剤、前記紫外線吸収剤、前記退色防止剤、前記硬膜剤、前記カチオン媒染剤、前記消泡剤、前記蛍光増白剤、前記潤滑剤、前記防腐剤、前記増粘剤等、公知

50

の各種添加剤含有溶液をオーバーコートしてもよい。本発明ではオーバーコートにより表面張力を制御することも可能となる。界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤が挙げられるが、中でも陰イオン界面活性剤もしくは陽イオン界面活性剤をそれぞれ単独で用いるか、又はこれらを併用することが好ましい。オーバーコート塗工液には無機粒子及び/又は有機粒子も添加できる。無機粒子としては軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、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、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることができる。有機粒子としては、アクリル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、スチレン樹脂等が挙げられる。インク吸収層上にオーバーコート層を設ける方法としては、特に限定されるものではなく、従来から公知の、パーコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、カーテンコーターなどの塗工機や印刷機によって設けることができる。又、オーバーコート層の塗工量は、目的性能を満足させるかぎり不必要に多くする必要はなく、 $0.2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましく用いられる。

10

【0069】

次に、本発明における記録液について説明する。

本発明における記録液は該記録媒体の表面張力との差が 5 mN/m 以内である表面張力である記録液を用いることを特徴とする。記録液の表面張力は用いる添加剤等で制御することができる。記録液の表面張力は市販の装置を用いて公知の方法で測定することができる。

20

【0070】

本発明のインクジェット記録方法においては、記録液の表面張力は 25 以上 40 mN/m 以下が好ましい。本発明者らが鋭意検討した結果、表面張力をこのような範囲に制御した記録液で記録することで、画像の定着性が良好で、滲みが少ないことを見出した。その理由は定かではないが、インクジェット記録液(インク)が記録媒体の記録面に吐出されたときに記録液と該記録媒体の表面張力の差が小さいことで、界面化学的な接着力が増加したためと考えられる。

30

【0071】

記録液としては特に制限はないが、通常、色材、液媒体、その他の添加剤からなっている。記録液に用いる色材としては公知の、インクジェット記録で用いられている油性染料、分散染料、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料あるいは食品用色素等の水溶性染料が使用できる。又、従来公知の有機及び無機顔料が使用できる。例えばアゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料や、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリレン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロニ顔料等の多環式顔料や、塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等の染料レーキや、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料等の有機顔料、カーボンブラック等の無機顔料が挙げられる。更には色材を含有するポリマーから成る着色樹脂微粒子が使用できる。

40

【0072】

記録液の液媒体としては、水系が好ましく、記録液が乾燥した際に色材が析出し、ノズル先端やインク供給経路で目詰まりを起こすのを防止するために、通常、沸点が 120 以上で室温で液状の高沸点有機溶媒が添加される。高沸点有機溶媒は、水が蒸発した際に色材等の固形成分が析出し、粗大析出物が発生するのを防止する作用を有することが必要であり、そのために、水よりはるかに低い蒸気圧を有することが要求される。また、水に対する混和性が高い必要がある。

【0073】

そのような目的で用いられる高沸点有機溶媒としては、例えば、エチレングリコール、ブ

50

ロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンモノメチルエーテル、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 4-ペントントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、トリエタノールアミン、ポリエチレングリコール（平均分子量が約300以下）等が挙げられる。また、上記した以外にも、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等も使用できる。これら多くの高沸点有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール、トリエタノールアミン、グリセリン、トリエタノールアミン等の多価アルコール類、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル等は好ましいものである。

10

【0074】

記録液が含有するその他の添加剤としては、例えば、pH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤、及び防錆剤等が挙げられる。

【0075】

又、記録液の粘度は、25において2~10 mPa・sが好ましい。

次に色材を含有するポリマーから成る着色樹脂微粒子を含有する記録液（インク）について詳細に説明する。

【0076】

本発明で言う着色樹脂微粒子は、色材を含有するポリマーから成る着色樹脂微粒子、又は色材を含有するポリマーコア及びポリマーシェルから成る着色樹脂微粒子であることを特徴とする。特に、色材を含有するポリマーコアとコアよりも色材含有率の少ないポリマーシェルを有することが好ましい。

20

【0077】

ポリマーコアは主として色材を包含し、その堅牢性や色調を保持するのに寄与する。一方、ポリマーシェルは、色材を包含した微粒子のインクサスペンションとしての安定性を増すことに寄与し、更に記録媒体（メディア）上での色材の定着を促進し、凝集を防止し、画質の向上に寄与する。又、色材の堅牢性、色調の保持にも貢献する。

【0078】

本発明においては、シェルにおける色材含有率（濃度）が、コア/シェル化を行ってないコアにおける色材含有率の0.8以下が好ましい。更に好ましくは0.5以下であり、特に好ましくは0.2以下である。

30

【0079】

色材含有率はTOF-SIMSのような質量分析装置で測定することができる。TOF-SIMSでは、個々の微粒子表面について、先ず質量数1~1000のイオンの総量を測定し、その中で染料に起因するイオンの総量から、色材含有率を求めることができる。シェルとコア/シェル化を行っていないコア、それぞれの色材含有率を比較する。TOF-SIMSでは、表面から深さ方向に数nmの元素分析ができるため、本発明のようなコア/シェル微粒子の分析が可能である。

【0080】

本発明において、色材含有ポリマー（樹脂）微粒子含有インクに用いられる色材含有樹脂微粒子は、体積平均粒子径が5nm以下であると単位体積当たりの表面積が非常に大きくなるため、色材をポリマー中に封入する効果が小さくなる。一方、ヘッドに対する詰まりやすさ、又インク中での沈降が起き易さ、停滞安定性の観点から、粒子径は5~400nmが好ましく、10~300nmが更に好ましい。

40

【0081】

体積平均粒子径は、透過型電子顕微鏡（TEM）写真の投影面積（少なくとも100粒子以上に対して求める）の平均値から得られた円換算平均粒径を、球形換算して求めることができる。更に体積平均粒子径とその標準偏差を求め、標準偏差を体積平均粒子径で割ることで変動係数を求めることができる。又、動的光散乱法を利用して体積平均粒子径、変動係数を求めることもできる。例えば、大塚電子製レーザ粒径解析システムや、マルバー

50

ン社製ゼータサイザーを用いて求めることができる。

【0082】

粒子径の変動係数は、この値が大きいほど粒子径の分布が広いことを意味する。体積平均粒子径の変動係数が80%以上であると、粒子間の表面物性に「ばらつき」が生じ易くなる。表面物性の「ばらつき」は粒子の凝集を招き易く、インクジェットヘッドの詰まりを起し易い。又、粒子の凝集は記録媒体上で色材の光散乱を招き易く、画質の低下も招き易くする。変動係数は50%以下が好ましく、30%以下が更に好ましい。

【0083】

本発明においては、シェルに用いられるポリマー量が総ポリマー量の5~95質量%が好ましい。5質量%より少ないとシェルの厚みが不十分で、色材を多く含有するコアの一部が粒子表面に現れ易くなる。又、シェルのポリマーが多すぎると、コアの色材保護能低下を起し易い。更に好ましくは10~90質量%である。

【0084】

色材の総量は総ポリマー量に対して20~1000質量%であることが好ましい。色材量がポリマーに比して少なすぎると吐出後の画像濃度が上がらず、又、色材質量が多すぎるとポリマーの保護能が十分に得られない。

【0085】

本発明におけるコア/シェルは、最初に色材を含有するポリマーコアを作製した後、ポリマーシェルを設ける方法と、コアシェルを同時に設ける手法が考えられる。

【0086】

微粒子コア作製後にシェルを設ける手法

コアとなる色材含有ポリマーは、各種の手法で調製することができる。例えばモノマー中に油性染料を溶解させ、水中で乳化後、重合によりポリマー中に染料を封入する方法、ポリマーと色材を有機溶剤中に溶解し、水中で乳化後有機溶剤を除去する方法、染料溶液に多孔質のポリマー微粒子を添加し、染料を微粒子に吸着、含浸させる手法などがある。それにポリマーシェルを設ける手法としては、コアとなるポリマーの水系サスペンションに水溶性のポリマー分散剤を添加し吸着させる手法、モノマーを徐々に滴下し、重合と同時にコア表面に沈着させる方法、あるいは、有機溶剤に溶解したポリマーを徐々に滴下し、析出と同時にコア表面に吸着させる方法などがある。

【0087】

あるいは、顔料をポリマーと混練し、その後水系で分散しポリマー被覆顔料コアを作製し、更に上記の方法によりシェル化を行うことも可能である。

【0088】

微粒子形成時にコアとシェルを同時に設ける手法

コアとなるポリマーと色材を重合後にシェルとなるモノマーに溶解又は分散し、水中で懸濁後重合する手法や、その液を活性剤ミセルを含有する水中に徐々に滴下しながら乳化重合して行く手法などがある。モノマーがコア、ポリマーがシェルとなってもよい。あるいは、重合後にコアとなり得るモノマーとシェルとなり得るモノマー混合液に色材を溶解又は分散し、懸濁重合あるいは乳化重合する手法がある。

【0089】

コアシェル化の評価

実際にコアシェル化されているかを評価することは重要である。本発明においては、個々の粒子径が500nm以下と非常に微小であるため、分析手法は分解能の観点から限られる。このような目的に沿う分析手法としては、TEMやTOF-SIMS等が適用できる。TEMによりコアシェル化した微粒子を観察する場合、カーボン支持膜上に分散液を塗布、乾燥させ観察することができる。TEMの観察像は、有機物であるポリマーの種類のみではコントラスト差が小さいため、コアシェル化されているか否かを評価するために、微粒子を、4酸化オスミウム、4酸化ルテニウム、クロルスルホン酸/酢酸ウラニル、硫化銀等を用いて染色する必要がある。コアだけの微粒子を染色しそのTEM観察を行い、シェルを設けたものと比較する。更に、シェルを設けた微粒子と設けていない微粒子を混

10

20

30

40

50

合後、染色し、染色度合いの異なる微粒子の割合がシェルの有無に一致しているかの確認を行う。

【0090】

TOF-SIMSような質量分析装置では、粒子表面にシェルを設けることで表面近傍の色材量がコアだけの時よりも減少していることを確認する。色材にコアシェルのポリマーに含有されていない元素がある場合、その元素をプローブとして色材含有量の少ないシェルが設けられたかを確認することができる。

【0091】

即ち、色材含有率は、TOF-SIMSによって、個々の微粒子表面について、先ず質量数1~1000のイオンの総量を測定し、その中で染料に含有されるコアシェルのポリマーに含有されていない元素に由来するイオンの総量との比から求めることができる。この方法により、シェルとコア/シェル化を行っていないコア、それぞれの色材含有率を比較することにより、それぞれの色素含有率を測定できる。TOF-SIMSでは表面から深さ方向に数nmの元素分析ができるため、本発明の様なコア/シェル微粒子の分析が可能である。

10

【0092】

そのような元素がない場合、適当な染色剤を用いてシェル中の色材含有量がシェルを設けていないものと比較することができる。

【0093】

又、コアシェル粒子をエポキシ樹脂内に埋胞し、ミクロトームで超薄い切片を作製、染色を行うことでコアシェル化はより明瞭に観察できる。上記のように、ポリマーや、色材にプローブとなり得る元素がある場合、TOF-SIMSやTEMによってコアシェルの組成、色材のコアとシェルへの分布量を見積もることもできる。

20

【0094】

前述のように、本発明においては、シェルにおける色材含有率が、コア/シェル化を行っていないコアにおける色材含有率の0.8以下が好ましい。更に好ましくは0.5以下であり、特に好ましくは0.2以下である(勿論、0あるいは限りなく0に近い値であってもよい)。これにより、ポリマーコアが、色材の主たる部分を包含することで、その堅牢性や色調を保持するのに寄与し、一方、ポリマーシェルは色材を包含したこれら微粒子のインクサスペンションとしての安定性を増すことに寄与すると共に、記録媒体上での色材の定着促進、凝集の防止、画質の向上や色材の堅牢性、色調の保持にも貢献する。

30

【0095】

必要な粒子径を得るには、処方最適化と適当な乳化法の選定が重要である。処方は、用いる色材、ポリマーによって異なるが、水中のサスペンションが好ましいので、コアを構成するポリマーよりシェルを構成するポリマーの方が一般的に親水性が高いことが必要である。又、シェルを構成するポリマーに含有される色材は、上記のようにコアを構成するポリマー中より少ないことが好ましく、色材もシェルを構成するポリマーよりも親水性の低いことが必要である。親水性、疎水性は、例えば溶解性パラメータ(SP)を用いて見積もることができる。溶解性パラメータは、その値や、測定、計算法が、「POLYMER HANDBOOK 第4版」(JOHN WILEY & SONS, INC.) 675頁からの記載が参考になる。

40

【0096】

色材含有樹脂微粒子に用いられるポリマーは、その数平均分子量が500~100000、特に1000~30000であることが、印刷後の製膜性、その耐久性及びサスペンションの形成性の点から好ましい。

【0097】

該ポリマーのガラス転移温度(Tg)は、各種のものを用いることが可能だが、用いるポリマーの内、少なくとも1種以上はTgが10以上であるものを用いる方が好ましい。

【0098】

本発明においては、一般に知られている全てのポリマーを使用可能であるが、特に好まし

50

いポリマーは、主な官能基としてアセタール基を含有するポリマー、炭酸エステル基を含有するポリマー、水酸基を含有するポリマー及びエステル基を有するポリマーである。上記のポリマーは置換基を有してもよく、その置換基は、直鎖状、分岐、又は環状構造を採ってもよい。又、上記の官能基を有するポリマーは、各種のものが市販されているが、常法によって合成することもできる。又、これらの共重合体は、例えば一つのポリマー分子中にエポキシ基を導入しておき、後に他のポリマーと縮重合させたり、光や放射線を用いてグラフト重合を行っても得られる。

【0099】

主な官能基としてアセタールを含有するポリマーとしては、ポリビニルブチラール樹脂などが挙げられる。例えば、電気化学工業社製の#2000-L、#3000-1、#3000-2、#3000-4、#3000-K、#4000-1、#4000-2、#5000-A、#6000-C、#6000-EP、あるいは積水化学工業社製のBL-1、BL-1H、BL-2、BL-2H、BL-5、BL-10、BL-S、BL-SH、BX-10、BX-L、BM-1、BM-2、BM-5、BM-S、BM-SH、BH-3、BH-6、BH-S、BX-1、BX-3、BX-5、KS-10、KS-1、KS-3、KS-5等がある。

【0100】

樹脂は、PVAの誘導体として得られるが、元のPVAの水酸基のアセタール化度は最大でも80モル%程度であり、通常は50～80モル%程度である。尚、ポリビニルブチラールの場合には、アセタール基として1,1-ブチレンジオキシ基が形成されるが、ここでアセタール化度と言う場合は、この様な狭義のアセタールを指すのではなく、より一般的なアセタール基を意味し、水酸基を有する化合物(この場合PVA)とアルデヒド基を有する化合物(この場合ブタナール)とから形成されるアセタール基を有する化合物を指す。水酸基については、特に規定はないが、10～40モル%含有されていることが好ましい。又、アセチル基の含有率に特に規定はないが、10モル%以下であることが好ましい。主な官能基としてアセタール基を含有するポリマーとは、ポリマー中に含まれる酸素原子のうち、少なくとも30モル%以上がアセタール基を形成していることを言う。

【0101】

他に主な官能基としてアセタール基を含有するポリマーとして、三菱エンジニアリングプラスチック社製のユピタルシリーズ等も使用可能である。

【0102】

主な官能基として炭酸エステルを含有するポリマーとしては、ポリカーボネート樹脂が挙げられる。例えば三菱エンジニアリングプラスチック社製のユーピロンシリーズ、ノバレックスシリーズがある。ユーピロンシリーズはビスフェノールAを原料として作られており、測定法によってその値は異なるが、各種の分子量のものを用いることができる。ノバレックスシリーズでは、分子量が20000～30000、Tg150付近のものを用いることができるが、これらに限定されない。

【0103】

主な官能基として炭酸エステル基を含有するポリマーとは、ポリマー中に含まれる酸素原子の内、少なくとも30モル%以上が炭酸エステル基の形成に寄与していることを言う。

【0104】

主な官能基として水酸基を含有するポリマーとしては、例えばPVAが挙げられる。PVAの有機溶剤への溶解度は小さいものが多いが、鹼化価の小さいPVAであれば有機溶剤への溶解度は上昇する。水溶性が高いPVAは、水相中に添加しておき、有機溶剤除去後にポリマーのサスペンションに吸着させるようにして使用することもできる。

【0105】

PVAとしては市販のものを用いることができ、例えばクラレ社のポパールPVA-102、PVA-117、PVA-CSA、PVA-617、PVA-505等の他、特殊銘柄のサイズ剤用PVA、熱溶融成形用PVA、その他機能性ポリマーとして、KL-506、C-118、R-1130、M-205、MP-203、HL-12E、SK-51

0.2等を用いることができる。

【0106】

鹸化度は50モル%以上のものが一般的であるが、LM-10HDのように40モル%程度であっても、これを用いることも可能である。このようなPVA以外でも主な官能基として水酸基を有するものが使用可能であるが、ポリマー中に含まれる酸素原子の内、少なくとも20モル%以上が水酸基を形成しているものが使用可能である。

【0107】

主な官能基としてエステル基を含有するポリマーとしては、例えばメタクリル樹脂が挙げられる。旭化成社製デルベットシリーズの560F、60N、80N、LP-1、SR8500、SR6500等を用いることができる。主な官能基としてエステル基を含有するポリマーとは、ポリマー中に含まれる酸素原子の内、少なくとも30モル%以上がエステル基を形成していることを言う。

【0108】

これらのポリマーを、それぞれ1種ないし2種以上を混合して用いてもよい。又、これらのポリマーが質量比で50%以上含まれていれば、他のポリマーや無機物のフィラーが含有されていてもよい。

【0109】

これらのポリマーの共重合体を用いることも好ましいが、例えば水酸基を含有するポリマーと、各種のポリマーを共重合させる手法として、水酸基をグリシジルメタクリレートのようなエポキシ基を有するモノマーと反応させ、その後、懸濁重合でメタクリル酸エステルモノマーと共重合させ、得ることができる。

【0110】

次に、上記ポリマーによって封入される色材について説明する。上記ポリマーによって封入され得る色材であれば特に制限無く用いることができ、例えば油性染料、分散染料、直接染料、酸性染料及び塩基性染料等が挙げられるが、良好な封入性の観点から油性染料及び分散染料を用いることが好ましい。

【0111】

本発明に好ましく使用される分散染料として、特に好ましい具体例を以下に示すが、これ等のみに限定されるものではない。

【0112】

C.I.ディスパーズイエロー5、42、54、64、79、82、83、93、99、100、119、122、124、126、160、184:1、186、198、199、204、224及び237; C.I.ディスパーズオレンジ13、29、31:1、33、49、54、55、66、73、118、119及び163; C.I.ディスパーズレッド54、60、72、73、86、88、91、92、93、111、126、127、134、135、143、145、152、153、154、159、164、167:1、177、181、204、206、207、221、239、240、258、277、278、283、311、323、343、348、356及び362; C.I.ディスパーズバイオレット33; C.I.ディスパーズブルー56、60、73、87、113、128、143、148、154、158、165、165:1、165:2、176、183、185、197、198、201、214、224、225、257、266、267、287、354、358、365及び368; 並びにC.I.ディスパーズグリーン6:1及び9等。

【0113】

一方、本発明に好ましく使用される油性染料としては、以下に限定されるものではないが、具体例として、例えばC.I.ソルベント・ブラック3、7、27、29及び34; C.I.ソルベント・イエロー14、16、19、29、56及び82; C.I.ソルベント・レッド1、3、8、18、24、27、43、51、72、73、132及び218; C.I.ソルベント・バイオレット3; C.I.ソルベント・ブルー2、11及び70; C.I.ソルベント・グリーン3及び7; 並びにC.I.ソルベント・オレンジ2等が

10

20

30

40

50

挙げられる。

【0114】

本発明における色材として、以下に挙げるような水溶性染料も使用可能である。

【0115】

用いることのできる水溶性染料としては、例えばアゾ染料、メチン染料、アゾメチン染料、キサンテン染料、キノン染料、フタロシアニン染料、トリフェニルメタン染料、ジフェニルメタン染料等を挙げることができ、その具体的化合物を以下に示す。ただし、これら例示化合物に限定されるものではない。

【0116】

{ C . I . アシッドイエロー }

10

1、3、11、17、18、19、23、25、36、38、40、42、44、49、59、61、65、67、72、73、79、99、104、110、114、116、118、121、127、129、135、137、141、143、151、155、158、159、169、176、184、193、200、204、207、215、219、220、230、232、235、241、242、246。

【0117】

{ C . I . アシッドオレンジ }

3、7、8、10、19、24、51、56、67、74、80、86、87、88、89、94、95、107、108、116、122、127、140、142、144、149、152、156、162、166、168。

20

【0118】

{ C . I . アシッドレッド }

1、6、8、9、13、18、27、35、37、52、54、57、73、82、88、97、106、111、114、118、119、127、131、138、143、145、151、183、195、198、211、215、217、225、226、249、251、254、256、257、260、261、265、266、274、276、277、289、296、299、315、318、336、337、357、359、361、362、364、366、399、407、415。

【0119】

{ C . I . アシッドバイオレット }

30

17、19、21、42、43、47、48、49、54、66、78、90、97、102、109、126。

【0120】

{ C . I . アシッドブルー }

1、7、9、15、23、25、40、62、72、74、80、83、90、92、103、104、112、113、114、120、127、128、129、138、140、142、156、158、171、182、185、193、199、201、203、204、205、207、209、220、221、224、225、229、230、239、249、258、260、264、278、279、280、284、290、296、298、300、317、324、333、335、338、342、350。

40

【0121】

{ C . I . アシッドグリーン }

9、12、16、19、20、25、27、28、40、43、56、73、81、84、104、108、109。

【0122】

{ C . I . アシッドブラウン }

2、4、13、14、19、28、44、123、224、226、227、248、282、283、289、294、297、298、301、355、357、413。

【0123】

50

〔C.I.アシッドブラック〕

1、2、3、24、26、31、50、52、58、60、63、107、109、112、119、132、140、155、172、187、188、194、207、222。

【0124】

〔C.I.ダイレクトイエロー〕

8、9、10、11、12、22、27、28、39、44、50、58、86、87、98、105、106、130、132、137、142、147、153。

【0125】

〔C.I.ダイレクトオレンジ〕

6、26、27、34、39、40、46、102、105、107、118。

10

【0126】

〔C.I.ダイレクトレッド〕

2、4、9、23、24、31、54、62、69、79、80、81、83、84、89、95、212、224、225、226、227、239、242、243、254

【0127】

〔C.I.ダイレクトバイオレット〕

9、35、51、66、94、95。

【0128】

〔C.I.ダイレクトブルー〕

1、15、71、76、77、78、80、86、87、90、98、106、108、160、168、189、192、193、199、200、201、202、203、218、225、229、237、244、248、251、270、273、274、290、291。

20

【0129】

〔C.I.ダイレクトグリーン〕

26、28、59、80、85。

【0130】

〔C.I.ダイレクトブラウン〕

44、106、115、195、209、210、222、223。

30

【0131】

〔C.I.ダイレクトブラック〕

17、19、22、32、51、62、108、112、113、117、118、132、146、154、159、169。

【0132】

〔C.I.ベイシックイエロー〕

1、2、11、13、15、19、21、28、29、32、36、40、41、45、51、63、67、70、73、91。

【0133】

〔C.I.ベイシックオレンジ〕

2、21、22。

40

【0134】

〔C.I.ベイシックレッド〕

1、2、12、13、14、15、18、23、24、27、29、35、36、39、46、51、52、69、70、73、82、109。

【0135】

〔C.I.ベイシックバイオレット〕

1、3、7、10、11、15、16、21、27、39。

【0136】

50

〔C.I. ベイシックブルー〕

1、3、7、9、21、22、26、41、45、47、52、54、65、69、75、77、92、100、105、117、124、129、147、151。

【0137】

〔C.I. ベイシックグリーン〕

1、4。

【0138】

〔C.I. ベイシックブラウン〕

1。

【0139】

〔C.I. リアクティブイエロー〕

2、3、7、15、17、18、22、23、24、25、27、37、39、42、57、69、76、81、84、85、86、87、92、95、102、105、111、125、135、136、137、142、143、145、151、160、161、165、167、168、175、176。

【0140】

〔C.I. リアクティブオレンジ〕

1、4、5、7、11、12、13、15、16、20、30、35、56、64、67、69、70、72、74、82、84、86、87、91、92、93、95、107。

【0141】

〔C.I. リアクティブレッド〕

2、3、5、8、11、21、22、23、24、28、29、31、33、35、43、45、49、55、56、58、65、66、78、83、84、106、111、112、113、114、116、120、123、124、128、130、136、141、147、158、159、171、174、180、183、184、187、190、193、194、195、198、218、220、222、223、228、235。

【0142】

〔C.I. リアクティブバイオレット〕

1、2、4、5、6、22、23、33、36、38。

【0143】

〔C.I. リアクティブブルー〕

2、3、4、5、7、13、14、15、19、21、25、27、28、29、38、39、41、49、50、52、63、69、71、72、77、79、89、104、109、112、113、114、116、119、120、122、137、140、143、147、160、161、162、163、168、171、176、182、184、191、194、195、198、203、204、207、209、211、214、220、221、222、231、235、236。

【0144】

〔C.I. リアクティブグリーン〕

8、12、15、19、21。

【0145】

〔C.I. リアクティブブラウン〕

2、7、9、10、11、17、18、19、21、23、31、37、43、46。

【0146】

〔C.I. リアクティブブラック〕

5、8、13、14、31、34、39。

【0147】

これら上記した染料は、「染色ノート第21版」(色染社)等に記載されている。これら

10

20

30

40

50

水溶性染料の中でもフタロシアニン染料が好ましい。

【0148】

フタロシアニン染料としては、無置換あるいは中心元素を有するものが挙げられ、中心元素としては金属、非金属のものが挙げられ、好ましくは銅であり、より好ましくはC・I・ダイレクトブルー199が挙げられる。

【0149】

又、水や各種有機溶剤に不溶な顔料を用いることも可能である。

本発明において使用できる顔料としては、従来公知の有機及び無機顔料が使用できる。例えばアゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料や、フタロシアニン顔料、ペリレン及びペリレン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロニ顔料等の多環式顔料や、塩基性染料型レーキ、酸性染料型レーキ等の染料レーキや、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、昼光蛍光顔料等の有機顔料、カーボンブラック等の無機顔料が挙げられる。

10

【0150】

本発明に好ましく使用される具体的な有機顔料を以下に例示する。

マゼンタ又はレッド用の顔料としては、C・I・ピグメントレッド2、C・I・ピグメントレッド3、C・I・ピグメントレッド5、C・I・ピグメントレッド6、C・I・ピグメントレッド7、C・I・ピグメントレッド15、C・I・ピグメントレッド16、C・I・ピグメントレッド48：1、C・I・ピグメントレッド53：1、C・I・ピグメントレッド57：1、C・I・ピグメントレッド122、C・I・ピグメントレッド123、C・I・ピグメントレッド139、C・I・ピグメントレッド144、C・I・ピグメントレッド149、C・I・ピグメントレッド166、C・I・ピグメントレッド177、C・I・ピグメントレッド178、C・I・ピグメントレッド222等。

20

【0151】

オレンジ又はイエロー用の顔料としては、C・I・ピグメントオレンジ31、C・I・ピグメントオレンジ43、C・I・ピグメントイエロー12、C・I・ピグメントイエロー13、C・I・ピグメントイエロー14、C・I・ピグメントイエロー15、C・I・ピグメントイエロー17、C・I・ピグメントイエロー93、C・I・ピグメントイエロー94、C・I・ピグメントイエロー138等。

30

【0152】

グリーン又はシアン用の顔料としては、C・I・ピグメントブルー15、C・I・ピグメントブルー15：2、C・I・ピグメントブルー15：3、C・I・ピグメントブルー16、C・I・ピグメントブルー60、C・I・ピグメントグリーン7等。

【0153】

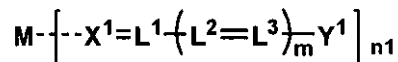
色材として、特開平9-277693号、同10-20559号、同10-30061号に示されるような金属錯体色素も使用可能である。例えば、特開平10-20559号に記載の下記一般式(1)又は一般式(2)で表される色素が使用できる。

【0154】

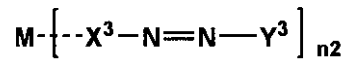
【化1】

40

一般式(1)



一般式(2)



10

【0155】

一般式(1)において、 X^1 は、金属イオンと少なくとも2座の配位結合を形成可能な構造を有する原子の集まりを表し、 Y^1 は芳香族炭化水素環、5～6員の複素環又は $-L^4=Y^2$ を表し、 Y^2 は含窒素の5～6員の複素環を表す。 L^1 、 L^4 は置換又は非置換のメチン基並びに窒素原子を表し、 L^2 、 L^3 は置換又は非置換のメチン基を表す。Mは金属イオンを表し、 X^1 で形成される原子の集まりと少なくとも2座の配位結合を形成している。mは0、1、2又は3の整数を表し、 $n1$ は1、2又は3の整数を表す。

20

【0156】

又、一般式(2)において、 X^3 、 Y^3 、M及び n^2 は、それぞれ上記 X^1 、 Y^1 、M及び $n1$ と同義である。

【0157】

一般式(1)、一般式(2)で表される色素の具体例は、前記特開平10-20559号の段落「0043」～「0056」にD-1～D-70として記載がある。

【0158】

本発明で言う色材含有ポリマー(樹脂)微粒子は、ポリマー量として着色樹脂微粒子が分散されたインク中に0.5～50質量%配合されることが好ましく、0.5～30質量%配合されることが更に好ましい。上記ポリマーの配合量が0.5質量%に満たないと色材の保護能が十分でなく、50質量%を超えると、サスペンションのインクとしての保存安定性が低下したり、ノズル先端部でのインク蒸発に伴うインクの増粘やサスペンションの凝集が起こることによってプリンタヘッドの目詰りが起こる場合がある。

30

【0159】

一方、上記色材は、該インク中に1～30質量%配合されることが好ましく、1.5～2.5質量%配合されることが更に好ましい。上記色材の配合量が1質量%に満たないと印字濃度が不十分であり、30質量%を超えるとサスペンションの経時安定性が低下し、凝集等による粒径増大の傾向がある。

【0160】

本発明で言う色材を含有するポリマーから成る着色樹脂微粒子を含有する記録液(インク)は、水を媒体とすることが好ましく、上記色材を封入したポリマーのサスペンションから成り、該サスペンションには従来公知の各種添加剤、例えば多価アルコール類のような湿潤剤、分散剤、シリコーン系等の消泡剤、クロロメチルフェノール系等の防黴剤及び/又はEDTA(エチレンジアミン四酢酸)等のキレート剤、又、亜硫酸塩等の酸素吸収剤等が含有されてもよい。

40

【0161】

上記湿潤剤としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチル

50

エーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、ジエチルカルビトール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコール及びそのエーテル、アセテート類、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、トリエタノールアミン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド等の含窒素化合物類、ジメチルサルフォキサイドの1種又は2種以上を使用することができる。

【0162】

これらの湿潤剤の配合量に特に制限はないが、上記インク中に好ましくは0.1~50質量%配合することができ、更に好ましくは0.1~30質量%配合することができる。

10

【0163】

前記分散剤としては特に制限されるものではないが、そのHLB値が8~18であることが、分散剤としての効果が発現し、サスペンションの粒子径の増大抑制効果がある点から好ましい。分散剤として市販品も使用することができる。そのような市販品としては、例えば花王社製の分散剤デモールSNB, MS, N, SSL, ST, Pが挙げられる。

【0164】

分散剤の配合量に特に制限はないが、着色樹脂微粒子が分散されたインク中に0.01~10質量%配合されることが好ましい。配合量が0.01質量%に満たないとサスペンションの小粒径化が困難な場合があり、10質量%を超えるとサスペンションの粒径が増大したりサスペンション安定性が低下し、ゲル化するおそれがある。

20

【0165】

又、前記消泡剤としては、特に制限なく市販品を使用することができる。そのような市販品としては、例えば信越シリコン社製のKF96, 66, 69, KS68, 604, 607A, 602, 603, KM73, 73A, 73E, 72, 72A, 72C, 72F, 82F, 70, 71, 75, 80, 83A, 85, 89, 90, 68-1F, 68-2F等が挙げられる。

【0166】

これら化合物の配合量に特に制限はないが、着色樹脂微粒子が分散されたインク中に0.001~2質量%配合されることが好ましい。配合量が0.001質量%に満たないとインク調製時に泡が発生し易く、又、インク内での小泡の除去が難しく、2質量%を超えると泡の発生は抑えられるものの、印字の際、インク内でハジキが発生し印字品質の低下が起こる場合がある。

30

【0167】

次に、着色樹脂微粒子が分散された記録液(インク)の製造方法について説明する。本発明のインクは各種の乳化法で製造することができ、乳化法として各種の方法を用いることができる。それらの例は、例えば「機能性乳化剤・乳化技術の進歩と応用展開」(シー・エム・シー社)の86頁の記載にまとめられている。本発明においては、特に超音波、高速回転剪断、高圧による乳化分散装置を使用することが好ましい。

【0168】

超音波による乳化分散では、所謂バッチ式と連続式の二通りが使用可能である。バッチ式は比較的少量のサンプル作製に適し、連続式は大量のサンプル作製に適する。連続式では、例えばUH-600SR(エスエムテ社製)のような装置を用いることが可能である。このような連続式の場合、超音波の照射時間は、分散室容積/流速×循環回数で求めることができる。超音波照射装置が複数ある場合は、それぞれの照射時間の合計として求められる。超音波の照射時間は、実際上は10,000秒以下である。10,000秒を超える時間が必要だと工程の負荷が大きく、実際上は乳化剤の再選択などにより乳化分散時間を短くする必要がある。そのため10,000秒を超える時間は必要でない。より好ましくは10~2,000秒である。

40

【0169】

高速回転剪断による乳化分散装置としては、「機能性乳化剤・乳化技術の進歩と応用展開

50

」(前出)の255~256頁に記載されるような、ディスパーミキサーや、251頁に記載されるようなホモミキサー、256頁に記載されるようなウルトラミキサー等が使用できる。これらの型式は乳化分散時の液粘度によって使い分けることができる。高速回転剪断による乳化分散機では、攪拌翼の回転数が重要である。ステーターを有する装置の場合、攪拌翼とステーターとのクリアランスは通常0.5mm程度で極端に狭くはできないので、剪断力は主として攪拌翼の周速に依存する。周速が5~150m/secであれば、本発明の乳化・分散に使用できる。周速が遅い場合、乳化時間を延ばしても小粒径化が達成できない場合が多く、150m/secにするにはモーターの性能を極端に上げる必要があるからである。更に好ましくは20~100m/secである。

【0170】

10
高压による乳化分散では、LAB2000(エスエムテ社製)等が使用できるが、その乳化・分散能力は、試料に掛けられる圧力に依存する。圧力は $10^4 \sim 5 \times 10^5$ kPaの範囲が好ましい。又、必要に応じて数回、乳化・分散を行い、目的の粒径を得ることができる。圧力が低すぎる場合、何度乳化分散を行っても目的の粒径は達成できない場合が多く、又、圧力を 5×10^5 kPaにするためには、装置に大きな負荷がかかり実用的ではない。より好ましくは $5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ kPaの範囲である。

【0171】

これらの乳化・分散装置は単独で用いてもよいが、必要に応じて組み合わせて使用することが可能である。

【0172】

20
又、本発明のインクは、上記の装置を用いる他、いわゆる転相乳化によっても製造できる。転相乳化とは、前記ポリマーを前記染料と共にエステル、ケトンなどの有機溶剤に溶解させ、必要に応じて中和剤を加えて該ポリマー中のカルボキシル基をイオン化し、次いで水相を加えた後、前記有機溶剤を溜去して水系に転相することから成る。転相が完了した後、系を減圧下に加熱することにより、前記エステル、ケトン系溶剤を除去すると共に、所定量の水を除去して所望の濃度を有する着色樹脂微粒子が分散された水系インクが得られる。

【0173】

次に、本発明のインクジェット記録方法について説明する。

30
前記本発明のインクジェット記録媒体に、前記記録液を使用してインクジェット記録する方法は、特に限定されるものではなく、ピエゾ方式やサーマル方式のインクジェットプリンターを使用することにより印字又は画像を得ることができる。記録方法の詳細は、例えば、「インクジェット記録技術の動向」(日本科学情報社)に記載されている。本発明の記録方法で用いることのできるインクジェットヘッドとしては、オンデマンド方式でもコンティニュアス方式でも構わない。又、インク吐出方式としては、電気-機械変換方式(シングルキャピティー型、ダブルキャピティー型、ベンダー型、ピストン型、シェアーモード型、シェードウォール型等)、電気-熱変換方式(サーマルインクジェット型、バブルジェット(R)型等)、静電吸引方式(電界制御型、スリットジェット型等)及び放電方式(スパークジェット型等)などを具体例として挙げるができるが、何れの吐出方式を用いても構わない。

【0174】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

【0175】

支持体の作製

含水率6.5%、坪量 170 g/m^2 の写真用原紙の裏面に、溶融押し出し塗布法により密度0.92の低密度ポリエチレンを $30 \mu\text{m}$ の厚さで塗布した。次いで、表側にアナターゼ型酸化チタン5.5%を含有する密度0.92の低密度ポリエチレンを $35 \mu\text{m}$ の厚さで溶融押し出し法で塗布して、両面をポリエチレンで被覆した支持体を作製した。

10

20

30

40

50

【0176】

表側にコロナ放電を行い、ゼラチン下引き層を厚さ 0.3 g/m^2 、裏面にもコロナ放電を行った後、ラテックス層を厚さ 0.2 g/m^2 になるように塗布した。

【0177】

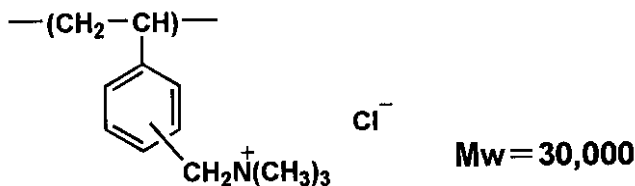
酸化チタン分散液 1 の調製

平均粒径が約 $0.25 \mu\text{m}$ の酸化チタン 20 kg (石原産業製: W-10) を、 $\text{pH} = 7.5$ のトリポリリン酸ナトリウム 150 g 、ポリビニルアルコール (クラレ株式会社製: PVA235) 500 g 、カチオン性ポリマー (P-1) 150 g 及びサンノブコ株式会社の消泡剤 SN381 を 10 g 含有する水溶液 90 L に添加し、高圧ホモジナイザー (三和工業株式会社製) で分散した後、全量を 100 L に仕上げて均一な酸化チタン分散液 1 を得た。 10

【0178】

【化2】

P-1



20

【0179】

蛍光増白剤分散液 1 の調製

チバガイギー株式会社製の油性蛍光増白剤 UVITEX-OB の 400 g を、ジイソデシルフタレートの 9000 g 及び酢酸エチルの 12 L に加熱溶解し、これを酸処理ゼラチン 3500 g 、カチオン性ポリマー (P-1) 0.8 kg 、サポニン 50% 水溶液 6 L とを含有する水溶液 65 L に添加混合し、三和工業株式会社製の高圧ホモジナイザーで乳化分散し、減圧下で酢酸エチルを除去した後、全量を 100 L に仕上げて、蛍光増白剤分散液 1 を調製した。 30

【0180】

シリカ分散液 1 の調製

水系媒体 (以後 A 液と称す) として、

水	80 L
ほう酸	0.27 kg
ほう砂	0.23 kg
5% 硝酸	0.4 L
エタノール	1.8 L
カチオン性ポリマー (P-1) (25 質量% 水溶液)	6 L

40

を混合、溶解した。シリカとして沈降法シリカ (トクヤマ社製: 商品名: T-32、平均 2 次粒径 $1.5 \mu\text{m}$ 、以後 T-32 と称す) 32 kg を用意し、以下のように分散しシリカ分散液 1 を得た。A 液を 1.56 kg/min 、T-32 を 0.44 kg/min の割合で分散機 1 としてフロージェットミキサー 300 型 (ピンミキサータイプ、粉研パウテックス製、以下 FJM と称す) に供給した。その後、分散機 2 としてファインフロームル FM-25 (連続式高速攪拌型分散機、太平洋機工製、以下 FM と称す) に供給した。その後、分散機 3 として LMK-4 (連続式湿式メディア型粉碎機、アシザワ製、以後 LMK と称す) を使い、分散機 2 からでてきた分散液を、モノポンプを用い LMK に 2.0 kg/min で供給した。FJM の条件は周速 25 m/sec 、滞留時間 20 sec 、FM の条件は周速 25 m/sec 、滞留時間 0.15 sec 、LMK の条件は、ビーズ径 0 50

・5mmジルコニア、滞留時間5min、ロータ回転周速11m/sec。その後、LMKからでてきた分散液にフィルター処理を行った。フィルターは日本ポール社製のプロファイルを用いた。このときのシリカの平均粒径は200nmであった。平均粒径はマルバン社製ゼータサイザー1000HSで測定した値である。

【0181】

シリカ分散液2の調製

カチオン性ポリマー(P-1)(25質量%水溶液)を添加しなかった以外は、シリカ分散液1と同様に作製した。平均粒径は230nmであった。

【0182】

シリカ分散液3の調製

シリカをゲル法シリカ(日本シリカ社製、商品名:AZ-204、平均2次粒径1.3μm)に変えた以外は、シリカ分散液1と同様に分散を行った。平均粒径は210nmであった。

【0183】

シリカ分散液4の調製

シリカを気相法シリカ(日本アエロジル社製、商品名:A-300)に変え、カチオン性ポリマー(P-1)(25質量%水溶液)を10Lとし、LMKのロータ回転周速を8m/secにした以外は、シリカ分散液1と同様に分散を行った。平均粒径は190nmであった。

【0184】

シリカ分散液5の調製

シリカを気相法シリカ(日本アエロジル社製、商品名:A-300)に変え、カチオン性ポリマー(P-1)(25質量%水溶液)を15Lとし、LMKのロータ回転周速を8m/secにした以外は、シリカ分散液1と同様に分散を行った。平均粒径は200nmであった。

【0185】

[インクジェット記録媒体1の作製]

塗布液の調製

第1層、第2層、第3層の塗布液を以下の手順で調製した。

【0186】

第1層用塗布液

シリカ分散液1を分散液のシリカ質量濃度が10%になるように調整した調整分散液560mlに40で攪拌しながら、以下の添加剤を順次混合した。

【0187】

ポリビニルアルコール(クラレ工業株式会社製:PVA203)の10%水溶液
0.6ml

ポリビニルアルコール(クラレ工業株式会社製:PVA235)の5%水溶液
150ml

ポリビニルアルコール(クラレ工業株式会社製:PVA245)の5%水溶液
100ml

蛍光増白剤分散液1 32ml

酸化チタン分散液1 30ml

ラテックスエマルジョン(第一工業株式会社製:AE-803) 21ml

純水で全量を1000mlに仕上げる。

【0188】

10

20

30

40

50

第2層用塗布液

シリカ分散液1を分散液のシリカ質量濃度が10%になるように調整した調整分散液630mlに40で攪拌しながら、以下の添加剤を順次混合した。

【0189】

ポリビニルアルコール（クラレ工業株式会社製：PVA203）の10%水溶液
液 0.6ml

ポリビニルアルコール（クラレ工業株式会社製：PVA235）の5%水溶液
150ml

ポリビニルアルコール（クラレ工業株式会社製：PVA245）の5%水溶液
100ml

蛍光増白剤分散液1 50ml

純水で全量を1000mlに仕上げる。

10

【0190】

第3層用塗布液

シリカ分散液1を分散液のシリカ質量濃度が10%になるように調整した調整分散液640mlに40で攪拌しながら、以下の添加剤を順次混合した。

20

【0191】

ポリビニルアルコール（クラレ工業株式会社製：PVA203）の10%水溶液
液 0.6ml

ポリビニルアルコール（クラレ工業株式会社製：PVA235）の5%水溶液
150ml

ポリビニルアルコール（クラレ工業株式会社製：PVA245）の5%水溶液
100ml

30

シリコン分散液（東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社製：BY-22-839）
3.5ml

サポニン50%水溶液 4ml

フッ素系ノニオン性界面活性剤5%水溶液 2ml

純水で全量を1000mlに仕上げる。

【0192】

塗布

上記のようにして得られた塗布液を、ポリエチレンで両面を被覆した前記の支持体の表側に、第1層（40 μ m）、第2層（110 μ m）、第3層（30 μ m）の順になるように各層を同時塗布した。カッコ内はそれぞれの湿潤膜厚を示す。塗布は、それぞれの塗布液を40で3層式カーテンコーターで同時塗布を行い、塗布直後に8に保持した冷却ゾーンで20秒間冷却した後、20~30の風で60秒間、45の風で60秒間、50の風で60秒間順次乾燥した（恒率乾燥域における皮膜温度は8~25であり、減率乾燥域で皮膜温度は徐々に上昇した）後、23度、相対湿度40~60%で調湿して、インクジェット記録媒体1を得た。

40

【0193】

[インクジェット記録媒体2~5及び6の作製]

シリカ分散液2~5に変更した以外は上記インクジェット記録媒体1と同様にして、イン

50

クジェット記録媒体 2 ~ 5 を作製した。次に、酢酸エチルに溶解したイソシアネート系化合物（日本ポリウレタン工業株式会社製コロネート 3041 と、住友バイエルウレタン株式会社製スミジュール N3300 の 2 : 8（質量比）の混合物）を 2.0 g/m^2 になるようにオーバーコートした以外は上記インクジェット記録媒体 1 と同様にして、インクジェット記録媒体 6 を得た。

【0194】

表 2 に得られたインクジェット記録媒体についてシリカ分散液、記録面の表面張力、75 度鏡面光沢度を示す。記録媒体の記録面の表面張力は、接触角の測定溶媒として水、炭酸プロピレン及び n - ノナンの 3 種を用い、協和界面科学社製 CA - V 型接触角計で各々 0.1 秒後の接触角を 5 回測定し平均を求めた。この平均値及び表 1 に示す各溶媒の分散項 γ^d 、極性項 γ^p 、水素結合項 γ^h の値を用いて、記録媒体の記録面の表面張力を算出した。光沢度は日本電色工業社製 VGS - 1001DP 型光沢度計を用いて入射角 75°、受光角 75° で JIS Z 8741 による光沢度を測定した値である。

【0195】

【表 2】

記録媒体	シリカ分散液	表面張力 (mN/m) [分散項 γ^d 、極性項 γ^p 、水素結合項 γ^h]	75° 光沢度 (%)	備考
1	1	37.8 [$\gamma^d=22.1$ 、 $\gamma^p=11.3$ 、 $\gamma^h=4.4$]	68	本発明
2	2	68.8 [$\gamma^d=22.0$ 、 $\gamma^p=10.8$ 、 $\gamma^h=36.0$]	65	比較例
3	3	38.2 [$\gamma^d=22.0$ 、 $\gamma^p=11.1$ 、 $\gamma^h=5.1$]	67	本発明
4	4	35.6 [$\gamma^d=22.0$ 、 $\gamma^p=9.6$ 、 $\gamma^h=4.0$]	70	本発明
5	5	30.2 [$\gamma^d=22.1$ 、 $\gamma^p=5.2$ 、 $\gamma^h=2.9$]	69	本発明
6	1	36.2 [$\gamma^d=22.1$ 、 $\gamma^p=9.9$ 、 $\gamma^h=4.2$]	68	本発明

【0196】

[記録液 1 の調製 (染料系)]

下記に示す各成分を混合し、十分攪拌して溶解後、 $0.8 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターによって濾過してゴミ及び粗大粒子を除去し、インクジェット用の記録液 1 を調製した。表面張力は 34.2 mN/m であった。表面張力は協和界面科学社製 CBVP 型表面張力計を用いて算出した。

【0197】

C . I . ダイレクトブルー - 199	3 質量 %
エチレングリコール	7 質量 %
ジエチレングリコール	10 質量 %
サーフィノール 465 (日信化学工業社製)	0.1 質量 %
水	79.9 質量 %

[記録液 2 の調製 (顔料系)]

下記に示す各成分によって顔料分散液を調製し、これを用いて記録液を調整した。

【0198】

顔料分散液の調整

C . I . ピグメントブルー - 15	10 質量 %
-----------------------	---------

スチレン - アクリル酸 - アクリル酸エチル共重合体

(重量平均分子量 5000)	1.5 質量%
モノエタノールアミン	1 質量%
ジエチレングリコール	5 質量%
水	82.5 質量%

上記成分を混合し、30分間プレミキシングを行った後、サンドミルで分散処理を行った。更に、遠心分離処理を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

【0199】

上記の顔料分散液を使用し、下記に示す各成分を混合し、十分攪拌後、0.8 μmのメンブレンフィルターによって濾過してゴミ及び粗大粒子を除去し、インクジェット用の記録液2を調製した。表面張力は36.8 mN/mであった。 10

【0200】

上記顔料分散液	30 質量%
グリセリン	10 質量%
エチレングリコール	5 質量%
エチルアルコール	2 質量%
サーフィノール465 (日信化学工業社製)	0.1 質量%
水	52.9 質量%

[記録液3~5の調製(着色樹脂微粒子系)]

着色樹脂微粒子分散液3の調製 20

ポリマーとして、ポリビニルブチラール(積水化学(株)製BL-S、平均重合度350)15g、ジ jonk リル67(ジョンソンポリマー(株)製)5g、色材として、シアン染料(C.I.ソルベントブルー70)10g、及び酢酸エチル150gをセパラブルフラスコに入れ、フラスコ内を窒素で置換した後、攪拌して上記各ポリマー及び染料を完全溶解させた。次いで、ジ jonk リル67を中和するのに必要な水酸化ナトリウム及びラウリル硫酸ナトリウム3gを含む水溶液150gを滴下、攪拌した後、超音波分散機(UH-150型、株式会社エスエムテ製)を用いて70、300秒間乳化した。その後、減圧下で酢酸エチルを除去して染料を含浸する着色樹脂微粒子分散液3を得た。この着色樹脂微粒子分散液3におけるシェルポリマーはジ jonk リル67で、総ポリマーに対する比率は25質量%である。 30

【0201】

着色樹脂微粒子分散液4の調製

ポリマーとして、ポリビニルブチラール(積水化学(株)製BL-S、平均重合度350)15g、色材として、シアン染料(C.I.ソルベントブルー70)10g、及び酢酸エチル150gをセパラブルフラスコに入れ、フラスコ内を窒素で置換した後、攪拌して上記ポリマー及び染料を完全溶解させた。次いで、ポリビニルアルコール樹脂(MP-203、クラレ(株)製)3g及びラウリル硫酸ナトリウム3gを含む水溶液150gを滴下、攪拌した後、超音波分散機(UH-150型、株式会社エスエムテ製)を用いて70、300秒間乳化した。その後、減圧下で酢酸エチルを除去し、染料を含浸する着色樹脂微粒子分散液4を得た。この着色樹脂微粒子分散液4におけるシェルポリマーはMP-203で、総ポリマーに対する比率は16.7質量%である。 40

【0202】

着色樹脂微粒子分散液5の調製

上記着色樹脂微粒子分散液3の調製において、ジ jonk リル67及び水酸化ナトリウムを添加しなかった以外は同様にして、着色樹脂微粒子分散液5を調製した。

【0203】

上記の着色樹脂微粒子分散液3~5を使用し、下記に示す各成分を混合し、十分攪拌後、0.8 μmのメンブレンフィルターによって濾過してゴミ及び粗大粒子を除去し、インクジェット用の記録液3~5を調製した。

【0204】

着色樹脂微粒子分散液 3 ~ 5	69.9 質量%
エチレングリコール	1.5 質量%
グリセリン	1.5 質量%
サーフィノール 465 (日信化学工業社製)	0.1 質量%

記録液の各特性値の測定

上記調製した着色樹脂微粒子を含有する記録液について、下記の方法に従って、体積平均粒径、その変動係数、コアシェル化の確認及びコアとシェルの色材濃度比、表面張力について算出し、得られた結果を表3に示す。

【0205】

体積平均粒径：大塚電子製レーザー粒径解析システムを用いて測定した。

10

変動係数：TEM写真の投影面積の平均値から得られた円換算平均粒径を、球形換算して体積平均粒径とその標準偏差を求め体積平均粒径で割ることで変動係数を求めた。

【0206】

ポリマーコアシェル化：サスペンションの超薄切片をカーボン支持膜付きメッシュに固定後、 RuO_4 で染色し、各々比較例と比べ、染色度合から確認した。

【0207】

色材濃度比：コア/シェルにおける色材の含有率(濃度)比の算出は、以下のように行った。

【0208】

Si-ウェーハ上に調製した着色樹脂微粒子を塗布乾燥し、Physical Electronics社製のTRIFT-IIを用いて、以下の条件で色材としての色素の質量数+1のエリア強度を、 $0.5 \sim 1000 \text{ a.m.u.}$ の全検出イオン強度で割り、この値をコアのみの粒子とコア/シェル粒子とをそれぞれ比較することで、コアとシェルの色材含有率(濃度)比を算出した。

20

【0209】

装置名；TRIFT-II

メーカー；Physical Electronics社

一次イオン； Ga^+

加速電圧；15 kV

測定質量範囲； $0.5 \sim 1000 \text{ a.m.u.}$

30

測定エリア； $60 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$

検出イオン；正二次イオン検出

積算時間；5分間

測定温度；液体窒素で冷却

ステージ電圧；3000 V

表面張力：協和界面科学社製CBVP型表面張力計を用いて算出した。

【0210】

【表3】

記録液	分散液	体積平均粒径 (nm)	変動係数 (%)	ポリマー コアシエル化	コア/シエル	色材濃度比 (シエル/コア)	表面張力 (mN/m)
3	3	90	30	○	BL-S/ジヨソクシリル67	0.5	31.9
4	4	150	50	○	BL-S/MP-203	0.3	32.6
5	5	80	30	×	—	—	33.8

10

20

30

40

【0211】

インクジェット画像の記録

上記調製した記録液1～5を、インクジェットカートリッジに収納した後、カラーインクジェットプリンターPM800C(セイコーエプソン社製)により、前記作製した記録媒体1～6に、表4に記載の組み合わせで画像記録した。出力画像としては、出力濃度を0%から100%の間を16段階に分割したウェッジ画像(各濃度について3cm×3cmのパッチ状に出力)を記録した。

【0212】

50

【記録画像の評価】

以上のようにして記録した各画像について、下記の方法に従って画像の定着性の評価及び滲みの評価を行った。結果を表4に示す。

【0213】

画像の定着性（耐擦過性）の評価

上記出力した各画像の出力濃度100%のパッチ部について、画像が表面になるように平面性が保たれた定盤に張り付け、消毒用ガーゼを付けた板（3cm角）に19.6Nの荷重を掛けた器具を画像表面に押し当て、100往復画像表面を擦った。擦る前と擦った後での画像の光学反射濃度を3点で測定し平均値を求めた。擦る前の光学反射濃度をA、擦った後での光学反射濃度をBとした時、下記に従って画像残存率（%）を求め、これを定着性の尺度とした。

10

【0214】

画像残存率（%）= $B / A \times 100$

画像の滲みの評価

上記出力した各画像の出力濃度100%のパッチ部について、40%、相対湿度80%の条件下で2日間放置した後、画像のエッジ部の滲みを下記の評価基準で評価を行った。

【0215】

A：滲みは殆ど見えない

B：少し滲みがあり

C：滲み大

20

【0216】

【表4】

記録媒体	記録液 (表面張力)	画像残存率 (%)	滲み	備考
1	1(34.2mN/m)	98	A	本発明
1	2(36.8mN/m)	95	A	本発明
1	3(31.9mN/m)	85	A	比較例
2	1(34.2mN/m)	82	C	比較例
2	2(36.8mN/m)	72	B	比較例
2	4(32.6mN/m)	72	B	比較例
3	1(34.2mN/m)	97	A	本発明
3	2(36.8mN/m)	94	A	本発明
3	5(33.8mN/m)	92	B	本発明
4	1(34.2mN/m)	98	A	本発明
4	2(36.8mN/m)	95	A	本発明
4	3(31.9mN/m)	95	A	本発明
5	1(34.2mN/m)	97	A	本発明
5	2(36.8mN/m)	85	A	比較例
5	4(32.6mN/m)	94	A	本発明
6	1(34.2mN/m)	98	A	本発明
6	2(36.8mN/m)	96	A	本発明
6	5(33.8mN/m)	93	A	本発明

30

40

【0217】

表4より明らかのように、本発明のインクジェット記録媒体及び該記録媒体の表面張力と

50

の差が 5 mN/m 以内である表面張力の記録液で記録するインクジェット記録方法は画像の定着性が良好で、滲みが少ないことが分かる。

【 0 2 1 8 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明により、画像の定着性が良好で、滲みの少ないインクジェット記録媒体及びインクジェット記録方法を提供することができた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA04 EA13 FC06
2H086 BA01 BA15 BA41 BA56 BA59
4J039 AD17 BA04 BA12 BC07 BC11 BC13 BC35 BE01 BE03 BE04
BE05 BE06 BE07 BE08 BE28 EA43 EA47 EA48 GA24