

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4047533号  
(P4047533)

(45) 発行日 平成20年2月13日 (2008. 2. 13)

(24) 登録日 平成19年11月30日 (2007. 11. 30)

(51) Int. Cl.

F I

**B 4 1 M 5/00 (2006. 01)**

B 4 1 M 5/00 B

**B 4 1 M 5/50 (2006. 01)**

B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y

**B 4 1 M 5/52 (2006. 01)****B 4 1 J 2/01 (2006. 01)**

請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-340182 (P2000-340182)  
 (22) 出願日 平成12年11月8日 (2000. 11. 8)  
 (65) 公開番号 特開2002-144701 (P2002-144701A)  
 (43) 公開日 平成14年5月22日 (2002. 5. 22)  
 審査請求日 平成16年6月25日 (2004. 6. 25)

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

審査官 菅野 芳男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット用記録材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に気相法シリカとポリビニルアルコールを含有する少なくとも1層のインク受容層を塗設したインクジェット用記録材料の製造方法において、該インク受容層が、水系溶媒にアルカリ性化合物（但し、アンモニアを除く）と平均一次粒子径が5～30nmの気相法シリカの存在下で分散して得られた重量平均二次粒子径が50～350nm、且つ、pHが7～13の気相法シリカ分散液（A）に、少なくとも前記のポリビニルアルコールを加えてpH7～13の塗布液とし、該塗布液を気相法シリカとして8～35g/m<sup>2</sup>塗設したpH7～13のインク受容層であることを特徴とするインクジェット用記録材料の製造方法。

【請求項 2】

支持体上に気相法シリカとポリビニルアルコールを含有する少なくとも1層のインク受容層を塗設したインクジェット用記録材料の製造方法において、該インク受容層が、水系溶媒にアルカリ性化合物（但し、アンモニアを除く）と平均一次粒子径が5～30nmの気相法シリカの存在下で分散して得られた重量平均二次粒子径が50～350nm、且つ、pHが7～13の気相法シリカの水分散液組成物と酸性化合物を混合して得られたpHが3～6の気相法シリカ分散液（B）に、少なくとも前記のポリビニルアルコールを加えてpH3～6の塗布液とし、該塗布液を気相法シリカとして8～35g/m<sup>2</sup>塗設したpH3～6のインク受容層であることを特徴とするインクジェット用記録材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

## 【 発明の属する技術分野 】

本発明は、インク受容層に気相法シリカを用いたインクジェット用記録材料に関し、特に高光沢でインク吸収性が高く、高い印字濃度、印字部光沢でひび割れ等の欠陥の無いインクジェット用記録材料に関する。

## 【 0 0 0 2 】

## 【 従来の技術 】

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

10

## 【 0 0 0 3 】

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

## 【 0 0 0 4 】

また、特公平 3 - 5 6 5 5 2 号、特開平 2 - 1 8 8 2 8 7 号、同平 8 - 1 3 2 7 2 8 号、同平 1 0 - 8 1 0 6 4 号、同平 1 0 - 1 1 9 4 2 3 号、同平 1 0 - 1 7 5 3 6 5 号、同 1 0 - 2 0 3 0 0 6 号、同 1 0 - 2 1 7 6 0 1 号、同平 1 1 - 2 0 3 0 0 号、同平 1 1 - 2 0 3 0 6 号、同平 1 1 - 3 4 4 8 1 号公報には、気相法による合成シリカ微粒子（以降、気相法シリカと称す）を用いた記録材料が開示されている。

20

## 【 0 0 0 5 】

また、特開平 1 0 - 8 6 5 0 9 号にはインク受容層に 1 次粒子が 3 ~ 4 0 n m の非晶質シリカ及び / またはアルミナシリケートで 2 次凝集粒子が平均粒径 1 0 ~ 2 0 0 n m であり、且つインク受容層のヘイズ度が 4 ~ 6 5 % であるインクジェット記録体が開示されている。

## 【 0 0 0 6 】

前記微細な気相法シリカやアルミナシリケートは、微粒子であるが故に高い光沢性、インク吸収性及び透明性が得られやすいが凝集しやすく、十分な分散を行わないと表面性が悪化し、良好な光沢性、インク吸収性、印字濃度を得るのが難しくなる。

30

## 【 0 0 0 7 】

特開平 9 - 1 8 8 9 2 5 号公報にはカチオン媒染剤を含有し、膜面 p H が 3 ~ 5 とするインク吸収層を有する提案がなされ、特開 2 0 0 0 - 2 1 1 2 4 1 号公報には、p H 1 . 0 ~ 4 . 5 の気相法シリカ分散液が開示されている。又、特開平 1 0 - 3 2 4 0 5 8 号公報には非晶質シリカとアルカリにより p H が 6 . 0 ~ 1 1 . 6 の分散スラリーに調整された分散スラリーを用いた記録シートが開示されているが湿式法シリカについてのみ記載されており、目的もインク受容層の強度と耐水性の改良であり、微細な一次粒子径を有し、湿式法シリカとは特性の異なる気相法シリカについての記載は無い。元来気相法シリカの分散液は酸性であり、その分散性は十分ではなかった。特開 2 0 0 0 - 1 1 9 5 7 2 号公報には表面 p H が 6 以上の記録材料が開示されているが、後工程で表面の p H 調整をしても元の微細粒子の分散性が十分ではなかったので得られる記録材料はインク吸収性、光沢性に関しては不十分であった。

40

## 【 0 0 0 8 】

又、インクジェットプリンターは益々高速化されており、記録材料への更に高いインク吸収性の要求に対応するには気相法シリカの塗布量を多くし、かつ気相法シリカに対するバインダー比を小さくする必要があるが、この構成は、透明性を低下させ、表面強度を悪化させていた。従って、光沢が高く、高いインク吸収性及び印字濃度を同時に満足させ、表面強度の良好なインクジェット用記録材料の改良が望まれている。

## 【 0 0 0 9 】

50

**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、分散性が良好な気相法シリカの水分散液組成物を用いた、インク吸収性及び印字濃度、印字部光沢性に優れ、高光沢でひび割れ等の欠陥の無いインクジェット用記録材料を提供することにある。

**【0010】****【課題を解決するための手段】**

本発明の上記目的は、誠意検討の結果、下記的手段によって達成されることが判明した。

**【0011】**

(1) 支持体上に気相法シリカと親水性バインダーを含有する少なくとも1層のインク受容層を塗設したインクジェット用記録材料において、該インク受容層が、水系溶媒にアルカリ性化合物と平均一次粒子径が5～30nmの気相法シリカの存在下で分散して得られたpHが7～13の気相法シリカの水分散液組成物(A)を用いて塗設されたことを特徴とするインクジェット用記録材料。

10

**【0012】**

(2) 支持体上に気相法シリカと親水性バインダーを含有する少なくとも1層のインク受容層を塗設したインクジェット用記録材料において、該インク受容層が、水系溶媒にアルカリ性化合物と平均一次粒子径が5～30nmの気相法シリカの存在下で分散して得られたpHが7～13の気相法シリカの水分散液組成物と酸性化合物を混合して得られたpHが3～6の気相法シリカの水分散液組成物(B)を用いて塗設されたことを特徴とするインクジェット用記録材料。

20

**【0013】**

(3) 前記気相法シリカの水分散液組成物Aの気相法シリカの重量平均二次粒子径が50～350nmであることを特徴とする前記1に記載のインクジェット用記録材料。

**【0014】**

(4) 前記気相法シリカの水分散液組成物Bの気相法シリカの重量平均二次粒子径が50～350nmである前記2に記載のインクジェット用記録材料。

**【0015】**

(5) 前記気相法シリカの水分散液組成物Bがカチオン性ポリマーを含有していることを特徴とする前記2または4に記載のインクジェット用記録材料。

**【0016】**

(6) 前記インク受容層が気相法シリカとして10～30g/m<sup>2</sup>塗設されていることを特徴とする前記1～5の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

30

**【0017】**

(7) 前記支持体が耐水性支持体である前記1～6の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

**【0018】****【発明の実施の形態】**

以下、本発明を詳細に説明する。

合成シリカには、湿式法によるものと気相法によるものがある。通常シリカ微粒子といえは湿式法シリカを指す場合が多い。湿式法シリカとしては、1 ケイ酸ナトリウムの酸などによる複分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾル、または2 このシリカゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、3 シリカゾルをゲル化させ、その生成条件を変えることによって数μmから10μm位の一次粒子がシロキサン結合をした三次元的な二次粒子となったシリカゲル、更には4 シリカゾル、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム等を加熱生成させて得られるもののようなケイ酸を主体とする合成ケイ酸化合物等がある。

40

**【0019】**

本発明に用いられる気相法シリカは、湿式法に対して乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃烧して作する方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやト

50

リクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シリカは、日本アエロジル（株）からアエロジル、トクヤマ（株）からＱＳタイプとして市販されており入手することができる。一般的に気相法シリカの分散液は酸性であり、湿式法シリカよりもアルカリに対する安定性は高く、溶解しにくい。

【００２０】

本発明の気相法シリカの平均一次粒子径とは、分散されたシリカの電子顕微鏡観察により一定面積内に存在する１００個の粒子各々の投影面積に等しい円の直径を粒子の粒径として平均粒径を求めた。本発明の気相法シリカは平均一次粒子径は５～３０ｎｍである。３０ｎｍより大きいと良好な表面光沢性が得られにくい。５ｎｍより小さいものは製造が難しく分散も難しくなる。

10

【００２１】

本発明の気相法シリカの重量平均二次粒子径とは、遠心沈降方式の粒度分布計により得られたデータから重量基準の平均を求めた値である。装置としてはディスク式高速遠心沈降法（日機装社製ＢＩ－ＤＣＰ等）が挙げられる。本発明の気相法シリカの重量平均二次粒子径は一般的には３０～５００ｎｍであり、好ましくは５０～３５０ｎｍである。３０ｎｍより小さくするのは難しく、不安定で短期間で大きくなりやすい。５００ｎｍより大きいと表面にひび割れが発生しやすい。尚、重量平均を用いることでひび割れに悪影響を及ぼす粗粒子の存在がはっきりするので好ましい。

【００２２】

前記アルカリ性化合物は、各種無機、有機の化合物が利用できるが、好ましくは水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、モノエタノールアミン、イソプロピルアミン、エチレンジアミン、プロパングジアミン、ジエタノールアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、トリエタノールアミン、ピペラジン、２－メチルピペラジン、Ｎ－メチルピペラジン、２－ピペリジンエタノール、及びアミノエチルエタノールアミンの少なくとも１種が使用される。

20

【００２３】

水系溶媒にアルカリ性化合物と気相法シリカを添加する方法としては、予め水分散液組成物ＡのｐＨが７～１３になるようなアルカリ性化合物の量を水系溶媒に添加しておいてから気相法シリカを添加、攪拌する方法が好ましいが、水系溶媒に気相法シリカを添加、攪拌しながらアルカリ性化合物がその水溶液を添加する方法等有る。

30

【００２４】

本発明で気相法シリカの水分散液組成物Ｂの作成時に使用する酸性化合物は水溶液が酸性を示す各種、有機、無機の化合物が利用でき、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機化合物やそれらの弱アルカリ塩、各種脂肪族スルホン酸、芳香族スルホン酸、蟻酸、酢酸、安息香酸、マレイン酸、クエン酸等のカルボン酸等の有機化合物やそれらの弱酸塩が挙げられる。

【００２５】

ｐＨが７～１０の気相法シリカの水分散液組成物と酸性化合物を混合する方法は、水分散組成物に酸性化合物やその水溶液を添加する方法や酸性化合物の水溶液に気相法シリカの水分散液組成物Ａを攪拌しながら添加する方法があるが後者が好ましい。水分散液組成物に酸性化合物を混合してから分散装置を用いて再度分散することで気相法シリカの分散性が向上するので好ましい。

40

【００２６】

本発明では気相法シリカの水分散液組成物Ａ、または水分散液組成物Ｂの作成時にカチオン性ポリマーを添加することにより気相法シリカの分散性が更に向上する。添加時の凝集性の防止からは気相法シリカの水分散液組成物Ｂ製造時に添加するほうが好ましい。

【００２７】

気相法シリカの分散時に好ましく添加されるカチオン性ポリマーとしては、ポリエチレンイミン、ポリジアリルアミン、ポリアリルアミン、特開昭５９－２０６９６号、同５９－３３１７６号、同５９－３３１７７号、同５９－１５５０８８号、同６０－１１３８９号

50

、同 60 - 49990 号、同 60 - 83882 号、同 60 - 109894 号、同 62 - 198493 号、同 63 - 49478 号、同 63 - 115780 号、同 63 - 280681 号、特開平 1 - 40371 号、同 6 - 234268 号、同 7 - 125411 号、同 10 - 193776 号公報等に記載された 1 ~ 3 級アミノ基、4 級アンモニウム塩基を有するポリマーが好ましく用いられる。これらのカチオンポリマーの分子量は、5,000 ~ 10 万程度が好ましい。

#### 【0028】

これらのカチオン性ポリマーの使用量は気相法シリカに対して 0.5 ~ 10 重量%、好ましくは 1 ~ 7 重量%である。多すぎると白紙部のカチオン性が強すぎるので印字部に白抜けが発生しやすくなる。

10

#### 【0029】

本発明では、平均一次粒子径が 5 ~ 30 nm の気相法シリカをアルカリ性の水系溶媒で分散した、pH が 7 ~ 13 の水分散液組成物 A を用いたインク受容層塗布液の pH はインク吸収性、印字部光沢性、及び印字濃度が良好なインクジェット用記録材料が得られる。アルカリ性溶媒中で分散することで酸性状態で分散するよりも気相法シリカの分散性、安定性が良好となる。特に気相法シリカは湿式シリカよりもアルカリで安定であり、分散性がより良好になる 9 ~ 13 の pH でも溶解しにくい安定なスラリーが得られる。

#### 【0030】

本発明では、平均一次粒子径が 5 ~ 30 nm の気相法シリカをアルカリ性の水系溶媒で分散した上記の pH が 7 ~ 13 の水分散液組成物を用いた後はどのような pH のインク受容層を設けても良いが、更に pH が 3 ~ 6 になるように酸性物質を添加した水分散液組成物 B を用いてインク受容層を設けても良好な光沢、インク吸収性、印字濃度、及び印字光沢が得られる。

20

#### 【0031】

本発明により気相法シリカの分散性が良好になる理由は不明であるが、水分散液組成物 A のアルカリ状態では気相法シリカの表面はアニオンに帯電しており、分散性が安定で良好であり、再凝集しにくい分散液組成物が得られると予想される。更に酸性としてもシリカの分散性、安定性は良好であり、表面にカチオン性の部分が発現し、特にカチオン性ポリマーを気相法シリカの水分散液組成物 B の作成時に添加することでシリカ表面のカチオン性が高くなるためと予想される。

30

#### 【0032】

本発明で気相法シリカの分散に使用される装置としては、好ましくは高圧ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、及び対向衝突ジェット粉碎機等が挙げられる。予備混合としてホモキサーやホモディスパー等を用いて攪拌しながら気相法シリカ粉体等を水系媒体に添加して混合液にしてから前記の装置で分散する方が分散性からは好ましい。

#### 【0033】

本発明で使用する気相法シリカの水分散液組成物の固形分濃度は 5 ~ 40 重量%であり、好ましくは 10 ~ 35 重量%である。気相法シリカの分散性からは分散液濃度は濃い状態で処理した方が好ましいが、分散装置の処理能力の限界や分散液の粘度が高くなりすぎると取り扱い上問題となるので、40 重量%程度が上限となる。5 重量%より薄いとインク受容層塗設時の塗布性や乾燥効率が低下し、得られるインクジェット用記録材料の表面性が低下するので好ましくない。

40

#### 【0034】

本発明で使用する水分散液組成物 A、及び B 中の気相法シリカの重量平均二次粒子径は、ひび割れ、インク受容層の透明性、表面の光沢性からは小さい方が好ましいが、安定的に得られる実施可能な範囲は 50 ~ 350 nm である。

#### 【0035】

本発明のインクジェット用記録材料に用いられる支持体としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、セロファン、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のフィルム、ポリオ

50

レフィン樹脂被覆紙等の耐水性支持体、上質紙、アート紙、コート紙、キャスト塗被紙等の吸水性支持体が用いられる。白紙面や印字面のしわや光沢から好ましくは耐水性支持体が用いられる。より好ましくは、紙の両面にポリオレフィン樹脂をラミネートした樹脂被覆紙が挙げられる。本発明に用いられる支持体の厚みは、約 50 ~ 300  $\mu\text{m}$  程度が好ましい。

#### 【0036】

本発明において好ましく用いられる樹脂被覆紙を構成する原紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、より好ましくは例えば写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成するパルプとしては天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を 1 種もしくは 2 種以上混合して用いられる。この原紙には一般に製紙で

10

#### 【0037】

本発明のインクジェット用記録材料のインク受容層は単層でも 2 層以上でもよい。2 層以上の場合には全ての層に本発明の気相法シリカの水分散液組成物 A または B を用いるのが好ましいが、少なくともインク定着性に主として寄与するインク受容層に本発明の気相法シリカの水分散液組成物を使用する。最表層にも本発明の気相法シリカの水分散液組成物 A または B を用いることで良好な光沢性が得られる。

#### 【0038】

本発明において、インク受容層に含有させる気相法シリカの総量は 8 ~ 35  $\text{g}/\text{m}^2$  が好ましく、10 ~ 30  $\text{g}/\text{m}^2$  の範囲がより好ましい。8  $\text{g}/\text{m}^2$  より少ないとインク吸収性が低下し、多すぎるとインク受容層の強度が低下し、コストも高くなるので好ましくない。気相法シリカを含有するインク受容層は、皮膜としての特性を維持するためにバインダーを含有する。このバインダーとしては、公知の各種バインダーを用いることができるが、透明性が高くインクのより高い浸透性が得られる親水性バインダーが好ましく用いられる。親水性バインダーの使用に当たっては、親水性バインダーがインクの初期の浸透時に膨潤して空隙を塞いでしまわないことが重要であり、この観点から比較的室温付近で膨潤性の低い親水性バインダーが好ましく用いられる。特に好ましい親水性バインダーは完全または部分ケン化のポリビニルアルコールまたはカチオン変性ポリビニルアルコールである。

20

#### 【0039】

ポリビニルアルコールの中でも特に好ましいのは、ケン化度が 80 % 以上の部分または完全ケン化したものである。平均重合度 500 ~ 5000 のポリビニルアルコールが好ましい。

30

#### 【0040】

また、カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭 61 - 10483 号に記載のような、第 1 ~ 3 級アミノ基や第 4 級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖あるいは側鎖中に有するポリビニルアルコールである。

#### 【0041】

また、他の親水性バインダーも併用することができるが、ポリビニルアルコールに対して 20 重量% 以下であることが好ましい。

40

#### 【0042】

本発明のインク受容層には、気相法シリカの水分散液作成時に分散性向上目的で好ましく使用されるカチオン性ポリマー以外に更にカチオン性化合物を含有させることで印字部の耐水性が更に向上する。本発明に用いられるカチオン性化合物としては、カチオン性ポリマー、水溶性金属化合物が挙げられる。カチオン性ポリマーは、気相法シリカと組み合わせる場合、透明性を低下させる傾向にあり、水溶性金属化合物は逆に透明性が向上する。後者がインク受容層に発生する微細な亀裂を抑える為と推定される。

#### 【0043】

カチオン性ポリマーは、気相法シリカの水分散時に使用されるものと同様のカチオン性ポリマーが用いられる。

50

【 0 0 4 4 】

これらのカチオン性ポリマーの使用量は気相法シリカに対して 1 ~ 10 重量%、好ましくは 2 ~ 7 重量%である。

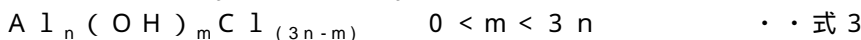
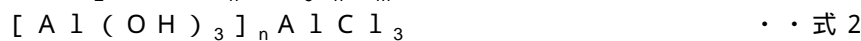
【 0 0 4 5 】

水溶性金属化合物として、例えば水溶性の多価金属塩が挙げられる。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、マグネシウム、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。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、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガンニ水和物、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、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、酢酸ジルコニウム、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、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタング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 $n$ 酸 $n$ 水和物等が挙げられる。中でも透明性、耐水性改良効果の高いジルコニウム系化合物が好ましい。

【 0 0 4 6 】

また、カチオン性化合物として、無機系の含アルミニウムカチオンポリマーである塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物が挙げられる。塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物とは、主成分が下記の一般式 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。

【 0 0 4 7 】



【 0 0 4 8 】

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

【 0 0 4 9 】

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

【 0 0 5 0 】

上記したカチオン性化合物は2種以上を併用することができる。例えば、カチオン性ポリマーと水溶性金属化合物を併用してもよい。

【 0 0 5 1 】

本発明のインクジェット用記録材料のインク受容層にはコストや製造効率向上、印字時の搬送性、インク吸収性等の向上目的で一次粒子の平均粒径が5～30nmの気相法シリカ以外に合成シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、アルミノシリケート、炭酸カルシウム等の無機微粒子を気相法シリカの30重量%程度以下で使用することも可能である。

【 0 0 5 2 】

本発明におけるインク受容層には、皮膜の脆弱性を改良するために各種油滴を含有することが好ましいが、そのような油滴としては室温における水に対する溶解性が0.01重量%以下の疎水性高沸点有機溶媒（例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等）や重合体粒子（例えば、スチレン、ブチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等の重合性モノマーを一種以上重合させた粒子）を含有させることができる。そのような油滴は好ましくは親水性バインダーに対して10～50重量%の範囲で用いることができる。

#### 【0053】

本発明において、インク受容層には、耐水性、ドット再現性を向上させる目的で適当な硬膜剤で硬膜することができる。硬膜剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス(2-クロロエチル尿素)-2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、米国特許第3,288,775号記載の如き反応性のハロゲンを有する化合物、ジビニルスルホン、米国特許第3,635,718号記載の如き反応性のオレフィンを持つ化合物、米国特許第2,732,316号記載の如きN-メチロール化合物、米国特許第3,103,437号記載の如きイソシアナート類、米国特許第3,017,280号、同2,983,611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第3,100,704号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第3,091,537号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、ほう酸及びほう酸塩の如き無機硬膜剤等があり、これらを1種または2種以上組み合わせて用いることができる。硬膜剤の添加量はインク受容層を構成する水溶性ポリマー100gに対して0.01～10gが好ましく、より好ましくは0.1～5gである。

#### 【0054】

本発明において、インク受容層には、更に界面活性剤、硬膜剤の他に着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

#### 【0055】

本発明において、塗布方法は特に限定されず、公知の塗布方法を用いることができる。例えば、スライドビード方式、カーテン方式、エクストルージョン方式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ケッドバーコーティング方式等がある。特に多層を同時に塗布できるスライドビード方式が好ましい。

#### 【0056】

フィルム支持体にインク受容層の塗布液を塗布する場合、塗布に先立って、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線照射処理、プラズマ処理等が行われる。

#### 【0057】

本発明は、支持体、特にフィルムや樹脂被覆紙を使用する場合には、インク受容層を設ける面上に天然高分子化合物や合成樹脂を主体とするプライマー層を設けるのが好ましい。該プライマー層の上に、気相法シリカからなるインク受容層を塗布した後、冷却し、比較的低温で乾燥することによって、更にインク受容層の透明性が向上し、印字濃度が良化する。

#### 【0058】

支持体上に設けられるプライマー層はゼラチンやカゼイン等の天然高分子化合物や合成樹脂を主体とする。係る合成樹脂としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニリデン、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリスチレン、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。

#### 【0059】

上記プライマー層は、支持体上に0.01～5μmの膜厚（乾燥膜厚）で設けられる。好

10

20

30

40

50



ましくは  $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$  の範囲である。

#### 【0060】

本発明における支持体には筆記性、帯電防止性、搬送性、カール防止性などのために、各種のバックコート層を塗設することができる。バックコート層には無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、顔料、硬化剤、界面活性剤などを適宜組み合わせる含有せしめることができる。

#### 【0061】

#### 【実施例】

以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。尚、部及び％は重量部、重量％を示す。

#### 【0062】

#### 実施例 1

##### < ポリオレフィン樹脂被覆紙支持体の作製 >

広葉樹晒クラフトパルプ (LBKP) と針葉樹晒サルファイトパルプ (NBSP) の 1 : 1 混合物をカナディアン スタンダード フリーネスで  $300 \text{ ml}$  になるまで叩解し、パルプスラリーを調製した。これにサイズ剤としてアルキルケテンダイマーを対パルプ 0.5 重量％、強度剤としてポリアクリルアミドを対パルプ 1.0 重量％、カチオン化澱粉を対パルプ 2.0 重量％、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂を対パルプ 0.5 重量％添加し、水で希釈して 1％スラリーとした。このスラリーを長網抄紙機で坪量  $170 \text{ g/m}^2$  になるように抄造し、乾燥調湿してポリオレフィン樹脂被覆紙の原紙とした。抄造した原紙に、密度  $0.918 \text{ g/cm}^3$  の低密度ポリエチレン 100 重量％の樹脂に対して、10 重量％のアナターゼ型チタンを均一に分散したポリエチレン樹脂組成物を  $320^\circ\text{C}$  で熔融し、 $200 \text{ m/min}$  で厚さ  $35 \mu\text{m}$  になるように押出コーティングし、微粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆した。もう一方の面には密度  $0.962 \text{ g/cm}^3$  の高密度ポリエチレン樹脂 70 重量部と密度  $0.918$  の低密度ポリエチレン樹脂 30 重量部のブレンド樹脂組成物を同様に  $320^\circ\text{C}$  で熔融し、厚さ  $30 \mu\text{m}$  になるように押出コーティングし、粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆した。

#### 【0063】

上記ポリオレフィン樹脂被覆紙表面に高周波コロナ放電処理を施した後、下記組成の下引き層をゼラチンが  $50 \text{ mg/m}^2$  となるように塗布乾燥して支持体を作成した。

#### 【0064】

##### < 下引き層 >

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

#### 【0065】

上記支持体により下記で得られる気相法シリカの水分散液組成物 A1 を用いた下記組成のインク受容層塗布液 (pH 9.6) をスライドビード塗布装置で塗布し乾燥した。下記に示すインク受容層塗布液は、気相法シリカを 9 重量％の固形分濃度になるように高圧ホモジナイザーで分散した後調製した。この塗布液を気相法シリカの塗布量が固形分で、 $20 \text{ g/m}^2$  になるように塗布、乾燥して実施例 1 のインクジェット用記録材料を得た。

#### 【0066】

##### < 気相法シリカの水分散液組成物 A1 の作製 >

イオン交換水  $2000 \text{ g}$  に水酸化カリウム  $150 \text{ g}$  を添加混合した水系溶媒を作製し、気相法シリカ (トクヤマ社製 QS-20; 平均一次粒子径  $12 \text{ nm}$ ) を  $400 \text{ g}$  投入し、ホモミキサーで 10 分間攪拌し、これを高圧ホモジナイザーで 3 回処理して重量平均二次粒子径が  $205 \text{ nm}$  で pH が 10 の気相法シリカの水分散液組成物 A1 を得た。

#### 【0067】

##### < インク受容層塗布液 >

気相法シリカの水分散液組成物 (固形)	100 部
---------------------	-------

ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー	3 部
ほう酸	4 部
ポリビニルアルコール	2 0 部
(ケン化度88%、平均重合度3500)	
界面活性剤	0 . 3 部
酢酸ジルコニウム	2 部

## 【 0 0 6 8 】

塗布後の乾燥条件を下記に示す。

5 で30秒間冷却後、全固形分濃度が90重量%までを45 10 % R Hで乾燥し、次いで35 10 % R Hで乾燥した。

10

## 【 0 0 6 9 】

上記のようにして作成したインクジェット用記録材料について下記の評価を行った。その結果を表1に示す。尚、実施例1で得られた記録材料は75度白紙部光沢は60%以上で良好であった。

## 【 0 0 7 0 】

<インク吸収性>

市販のインクジェットプリンター(キャノン社製、BJC-610J)B1、C、M、Yをそれぞれ100%で印字して、印字直後にPPC用紙を印字部に重ねて軽く圧着し、PPC用紙に転写したインク量の程度を目視で観察し、下記の基準で評価した。最も悪い評価結果を採用した。

20

：全く転写しない。

：やや転写する。

×：転写が大きく実使用不可。

## 【 0 0 7 1 】

<印字濃度>

黒ベタ部の印字濃度をマクベス反射濃度計で測定し、5回測定の平均値で示した。

## 【 0 0 7 2 】

<印字部光沢性>

印字部の光沢感を斜光で観察し、下記の基準で評価した。

：カラー写真並の高い光沢感が有る。

30

：アート、コート紙並の光沢感が有る。

×：上質紙並の沈んだ光沢感が有る。

## 【 0 0 7 3 】

<ひび割れ>

インクジェット用記録材料の表面のひび割れの程度を目視で評価した。

：全くひび割れ無し。

：ややひび割れ傾向。

×：ひび割れひどく実用不可。

## 【 0 0 7 4 】

## 実施例2

40

実施例1で用いる気相法シリカの水分散液組成物A1を下記の方法で得られる水分散液組成物B1に代えた以外は実施例1と同様にしてpH3.4のインク受容層塗布液を作製し、実施例2のインクジェット用記録材料を得た。評価結果を表1に示す。

## 【 0 0 7 5 】

<気相法シリカの水分散液組成物B1の作製>

イオン交換水2000gに水酸化カリウム150gを添加混合した水系溶媒を作製し、気相法シリカ(トクヤマ社製QS-20;平均一次粒子径12nm)を400g投入し、ホモミキサーで10分間攪拌し、これを高圧ホモジナイザーで3回処理して重量平均二次粒子径が235nmでpHが10の気相法シリカの水分散液組成物Aを得た。得られた水分散液組成物Aをホモミキサーで攪拌しながら硝酸液を添加し、高圧ホモジナイザーで3回

50

処理して平均二次粒子径が193nm、pHが3.5の気相法シリカの水分散液組成物B1を得た。

【0076】

#### 実施例3

実施例1で用いる気相法シリカの水分散液組成物A1を下記の方法で得られる水分散液組成物B2に代えた以外は実施例1と同様にして実施例3のインクジェット用記録材料を得た。評価結果を表1に示す。(インク受容層塗布液のpHは3.4)

【0077】

<気相法シリカの水分散液組成物B2の作製>

イオン交換水2000gに水酸化カリウムを添加混合した水系溶媒を作製し、気相法シリカ(トクヤマ社製90G;平均一次粒子径20nm)を350g投入し、ホモミキサーで10分間攪拌し、これを高圧ホモジナイザーで3回処理して平均二次粒子径が325nmでpHが10の気相法シリカの水分散液組成物を得た。得られた水分散液組成物をホモミキサーで攪拌しながら硝酸液を添加し、高圧ホモジナイザーで3回処理して重量平均二次粒子径が318nm、pHが3.5の気相法シリカの水分散液組成物B2を得た。

【0078】

#### 実施例4

実施例2での気相法シリカの水分散液組成物B1の作成で酸性化合物に加えてジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマーを気相法シリカの4重量%添加した以外は実施例2と同様にして重量平均二次粒子径200nm、pH3.5の気相法シリカの水分散液組成物B3を得た。実施例1で用いる気相法シリカの水分散液組成物A1を上記で得られた水分散液組成物B3に代えた以外は実施例1と同様にして実施例4のインクジェット用記録材料を得た。評価結果を表1に示す。(インク受容層塗布液のpHは3.3)

【0079】

#### 参考例1

実施例1で気相法シリカの水分散液組成物A1の作成で高圧ホモジナイザーの処理を1回として気相法シリカの重量平均二次粒子径が386nmでpHが10の分散液組成物とした以外は実施例1と同様にして参考例1のインクジェット用記録材料を得た。評価結果を表1に示す。(インク受容層塗布液のpHは9.6)

【0080】

#### 参考例2

実施例2で気相法シリカの水分散液組成物B1の作成で高圧ホモジナイザーの処理を1回として気相法シリカの重量平均二次粒子径が378nmでpHが3.5の分散液組成物とした以外は実施例2と同様にして参考例2のインクジェット用記録材料を得た。評価結果を表1に示す。(インク受容層塗布液のpHは3.3)

【0081】

#### 比較例1

実施例1で用いる気相法シリカの水分散液組成物A1に代えて下記の気相法シリカの水分散液組成物を用いた以外は実施例1と同様にして比較例1のインクジェット用記録材料を得た。評価結果を表1に示す。(インク受容層塗布液のpHは3.4)

【0082】

<気相法シリカの水分散液組成物の作製>

イオン交換水2000gに硝酸を添加混合した水系溶媒を作製し、気相法シリカ(トクヤマ社製QS-20;平均一次粒子径12nm)350gを投入し、ホモミキサーで10分間攪拌し、これを高圧ホモジナイザーで6回処理して重量平均二次粒子径が280nmでpHが3.5の気相法シリカの水分散液組成物を得た。

【0083】

#### 比較例2

比較例1で使用する気相法シリカの水分散液組成物を用いたインク受容層塗布液に更に水酸化ナトリウムの水溶液を添加してpHを9.5としたインクジェット以外は実施例1と同

10

20

30

40

50

様にして比較例 2 のインクジェット用記録材料を得た。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 4 】

【表 1】

	インク吸収性	印字濃度	印字部 光沢性	ひび割れ
実施例 1	○	2 . 2 0	△	○
実施例 2	○	2 . 2 1	○	○
実施例 3	○	2 . 1 8	○	○
実施例 4	○	2 . 3 5	○	○
参考例 1	○	2 . 1 0	△	△
参考例 2	○	2 . 1 2	△	△
比較例 1	△	2 . 0 0	×	△
比較例 2	△	1 . 9 6	×	×

10

【 0 0 8 5 】

結果；気相法シリカをアルカリ状態で分散した組成物を使用した実施例 1 の記録材料はひび割れが無く、優れたインク吸収性、印字濃度であり、良好な印字部光沢性であった。実施例 2 は実施例 1 で使用した気相法シリカの水分散液組成物 A 1 に更に酸性物質を添加して再分散した水分散液組成物 B 1 を使用した場合であるが、ひび割れが無く、インク吸収性、印字濃度が良好であり、印字部光沢性は実施例 1 よりも優れていた。気相法シリカの一次粒子の平均粒径を実施例 2 の 1 2 n m から 2 0 n m に代えた実施例 3 の記録材料は実施例 2 よりも白紙部光沢性が若干低下したが他は同様の優れた特性であった。実施例 2 で使用した気相法シリカの水分散液組成物 A 1 に酸性物質とカチオン性ポリマーを添加、分散した水分散液組成物 B 3 を使用した実施例 4 はひび割れが無く、実施例 2 よりも印字濃度が高く、インク吸収性、印字部光沢性も優れていた。参考例 1 は実施例 1 で気相法シリカの平均二次粒子径を 3 8 6 n m とした場合であるが、印字濃度、印字部光沢性、及びひび割れが実施例 1 より低下したが実用下限であった。参考例 2 は実施例 2 で気相法シリカの平均二次粒子径を 3 7 8 n m とした場合であるが、実施例 2 よりも各特性が低下したが実用可能であった。尚、実施例 3 の記録材料は 7 5 度白紙部光沢度が 5 6 % とやや低かったが他の実施例の記録材料は 6 0 ~ 6 5 % と良好であった。

20

30

【 0 0 8 6 】

最初から酸性状態で分散した気相法シリカの分散液組成物を使用した比較例 1 の記録材料は一部にひび割れが発生し、7 5 度白紙部光沢度が 5 3 % と実施例 2 よりも低下し、印字濃度、印字部光沢性が悪化した。比較例 1 で塗布液の p H を 9 . 5 とした比較例 2 では、ひび割れが多発し、比較例 1 同様に 7 5 度白紙部光沢度が 5 2 % と低下し、実施例 1 よりもインク吸収性、印字濃度、及び印字部光沢性が劣った。

【 0 0 8 7 】

【発明の効果】

上記結果から明らかなように、本発明のインクジェット用記録材料は、ひび割れが無く、高光沢でインク吸収性が高く、高印字濃度で印字部光沢性に優れている。

40

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 1 1 - 3 4 8 4 1 2 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 0 8 8 4 3 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 3 2 8 3 4 0 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 1 4 2 8 2 7 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 2 1 1 2 3 5 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 2 8 6 1 6 5 ( J P , A )  
紙業タイムス社，新・情報産業用紙，1 9 8 4 年 7 月 2 0 日

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
B41M 5/00