

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3790400号
(P3790400)

(45) 発行日 平成18年6月28日(2006.6.28)

(24) 登録日 平成18年4月7日(2006.4.7)

(51) Int. Cl.

F I

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 B

B 4 1 M 5/50 (2006.01)

B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y

B 4 1 M 5/52 (2006.01)**B 4 1 J 2/01 (2006.01)**

請求項の数 1 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2000-10072 (P2000-10072)
 (22) 出願日 平成12年1月14日(2000.1.14)
 (65) 公開番号 特開2001-191638 (P2001-191638A)
 (43) 公開日 平成13年7月17日(2001.7.17)
 審査請求日 平成15年9月30日(2003.9.30)

(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 金子 智
 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
 製紙株式会社内
 (72) 発明者 石丸 智子
 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
 製紙株式会社内

審査官 川村 大輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

耐水性支持体上に一次粒子の平均粒径が30nm以下の気相法シリカを含有し、且つ該気相法シリカに対して30重量%以下の親水性バインダーを含有するインク受容層を設けたインクジェット記録材料において、該インク受容層に下記一般式1の化合物とカチオン性ポリマー及び水溶性多価金属塩を含有することを特徴とするインクジェット記録材料。

X - R - Y (一般式1)

(式中、Xはヒドロキシ基、メルカプト基またはアミノ基を表し、Rはアルキレン基を表し、Yは酸基を表す。)

【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材料に関し、更に詳しくは、フォトライクな高い光沢を有し、インク吸収性に優れ、かつ印字後の保存性が改良されたインクジェット記録材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録方式に使用される記録材料として、通常の紙やインクジェット記録用紙と称される支持体上に非晶質シリカ等の顔料を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

20

【0003】

例えば、特開昭55-51583号、同56-157号、同57-107879号、同57-107880号、同59-230787号、同62-160277号、同62-184879号、同62-183382号、及び同64-11877号公報等に掲載のごとく、シリカ等の含珪素顔料を水系バインダーと共に紙支持体に塗布して得られる記録材料が提案されている。

【0004】

また、特公平3-56552号、特開平2-188287号、同平10-81064号、同平10-119423号、同平10-175365号、同平10-193776号、同10-203006号、同10-217601号、同平11-20300号、同平11-20306号、同平11-34481号公報等公報には、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）を用いることが開示されている。この気相法シリカは、一次粒子の平均粒径が数nm～数十nmの超微粒子であり、高い光沢が得られるという特徴がある。近年、フォトライクの記録シートが要望される中、益々光沢性が重要視されてきており、ポリオレフィン樹脂被覆紙（紙の両面にポリエチレン等のポリオレフィン樹脂をラミネートしたもの）やポリエステルフィルム等の耐水性支持体上に気相法シリカを主体とするインク受容層が塗設された記録材料が提案されている。

【0005】

従来から一般的に用いられてきた紙支持体は、それ自体がインク吸収層としての役割を有していたが、前述したポリオレフィン樹脂被覆紙等の耐水性支持体は、紙支持体と違ってインクを吸収することができないため、支持体上に設けられたインク受容層のインク吸収性が重要であり、インク受容層の空隙容量を高める必要がある。従って、気相法シリカの含有量を多くし、更に、空隙率を高めるために気相法シリカに対するバインダーの比率を低減する必要があった。

【0006】

前述したような気相法シリカを用いた記録材料は、印字後の保管中に印字画像が変色しやすいという問題があった。即ち、光による変色や大気中の微量ガスによる変色が生じやすかった。特に、大気中の微量ガスによる変色は深刻であった。また、これらの問題は、インク吸収性を高めるためにバインダー量を低減したときに起こりやすいことが判明した。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、フォトライクの高光沢と高いインク吸収性、及び保存性が改良されたインクジェット記録用材料を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、耐水性支持体上に一次粒子の平均粒径が30nm以下の気相法シリカを含有し、且つ該気相法シリカに対して30重量%以下の親水性バインダーを含有するインク受容層を設けたインクジェット記録材料において、該インク受容層に下記一般式1の化合物とカチオン性ポリマー及び水溶性多価金属塩を含有することを特徴とするインクジェット記録材料によって達成された。



（式中、Xはヒドロキシ基、メルカプト基またはアミノ基を表し、Rはアルキレン基を表し、Yは酸基を表す。）

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のインクジェット記録材料は、無機微粒子によって皮膜中に形成された空隙にインクを吸収させるものであり、高いインク吸収性を発現させるためには空隙容量を高める必要がある。このため、比較的多量の無機微粒子を含有する必要がある。また、親水性バインダー量は空隙を埋めるために減量することが好ましい。

【0010】

本発明に用いられる無機微粒子としては、シリカ、アルミナ等各種微粒子が挙げられるが、気相法シリカが最も好ましい。インク受容層に、無機微粒子は、 8 g/m^2 以上含有するのが好ましく、 $10\sim30\text{ g/m}^2$ の範囲で用いるのがより好ましい。この範囲より少ないと、インク吸収性が劣る。親水性バインダー量は、無機微粒子に対して30重量%以下が好ましく、更に10～30重量%がより好ましい。このように親水性バインダーの比率を小さくすることによって、インク吸収性は向上するが、印字後の保存性、特に耐ガス性が低下しやすく、本発明は、これらの性能を同時に満足させることを特徴とする。

【0011】

本発明において、無機微粒子をインク受容層中に主に含有するとは、インク受容層の全固形分に対して気相法シリカを50重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは65重量%以上含有するものである。

10

【0012】

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

20

【0013】

気相法シリカは、湿式法に対して乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シリカは日本アエロジル株式会社からアエロジル、トクヤマ株式会社からQSタイプとして市販されており入手することができる。

【0014】

本発明に用いられる気相法シリカの一次粒子の平均粒径は、30nm以下が好ましく、より高い光沢を得るためには、3～15nmでBET法による比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上以下が好ましい。更に好ましくは一次粒子の平均粒径が3～10nmでかつBET法による比表面積が $250\text{ m}^2/\text{g}$ 以上（好ましくは $250\sim500\text{ m}^2/\text{g}$ ）のものを用いることである。本発明で云うBET法とは、気相吸着法による粉体の表面積測定法の一つであり、吸着等温線から1gの試料の持つ総表面積、即ち比表面積を求める方法である。通常吸着気体としては、窒素ガスが多く用いられ、吸着量を被吸着気体の圧、または容積の変化から測定する方法が最も多く用いられている。多分子吸着の等温線を表すのに最も著名なものは、Brunauer、Emmett、Tellerの式であってBET式と呼ばれ表面積決定に広く用いられている。BET式に基づいて吸着量を求め、吸着分子1個が表面で占める面積を掛けて、表面積が得られる。

30

40

【0015】

本発明において、無機微粒子とともに用いられる親水性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。

【0016】

50

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200～5000のものが好ましい。

【0017】

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

【0018】

本発明は、上記親水性バインダーと共に架橋剤（硬膜剤）を用いることが好ましい。架橋剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス（2-クロロエチル尿素）-2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、米国特許第3,288,775号記載の如き反応性のハロゲンを含む化合物、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ルアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、ほう酸及びほう酸塩の如き無機架橋剤等があり、これらを1種または2種以上組み合わせ用いることができる。これらの中でも、特にほう酸またはほう酸塩が好ましい。

【0019】

本発明は、無機微粒子、特に気相法シリカと組み合わせて下記一般式1の化合物を用いることによって、印字後の保存性を著しく改良するものである。

$X-R-Y$ （一般式1）

【0020】

式中、Xはヒドロキシル基、アミノ基（例えば、無置換のアミノ基、炭素数4以下の低級アルキル基で置換された2級もしくは3級アミノ基、更に置換基の低級アルキル基がスルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基等で置換されたアミノ基等が挙げられる）またはメルカプト基を表し、Yは、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基、ホスホン酸基等の酸基を表す。Rは、直鎖、分岐あるいは環状のアルキレン基を表す。好ましくは、炭素数1～10のものである。このアルキレン基は置換基を有するものを含む。置換基としては、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、スルホ基、ホスホン酸基、スルホニル基、ウレイド基、アシル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルバモイル基、アルファモイル基、アシルアミノ基、アルホンアミド基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基等の置換基が挙げられる。また、式中に含まれる酸基は、塩になってもよい。以下に具体例を挙げる。

【0021】

【化1】

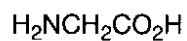
10

20

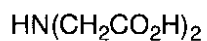
30

40

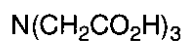
C 1



C 2

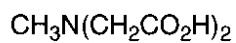


C 3

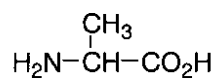


10

C 4



C 5

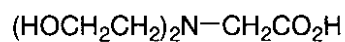


20

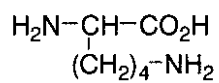
【 0 0 2 2 】

【 化 2 】

C 6

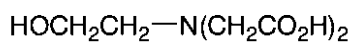


C 7



30

C 8

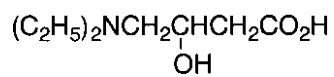


C 9



40

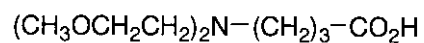
C 1 0



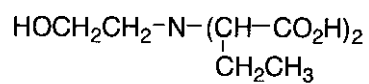
【 0 0 2 3 】

【 化 3 】

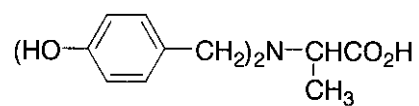
C 1 1



C 1 2

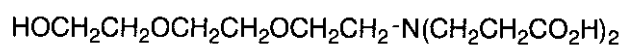


C 1 3

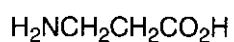


10

C 1 4



C 1 5

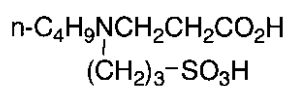


20

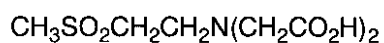
【 0 0 2 4 】

【 化 4 】

C 1 6

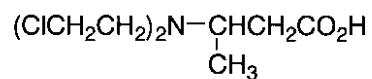


C 1 7

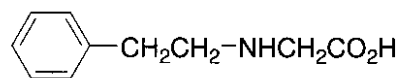


30

C 1 8

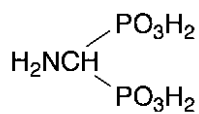


C 1 9



40

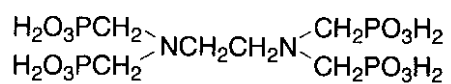
C 2 0



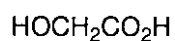
【 0 0 2 5 】

【 化 5 】

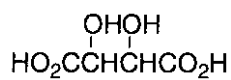
C 2 1



C 2 2

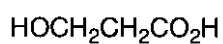


C 2 3

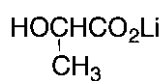


10

C 2 4



C 2 5

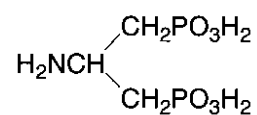


20

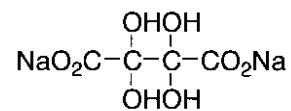
【 0 0 2 6 】

【 化 6 】

C 2 6

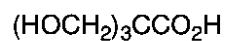


C 2 7

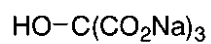


30

C 2 8

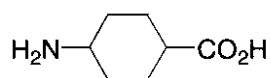


C 2 9



40

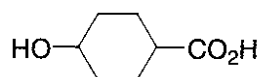
C 3 0



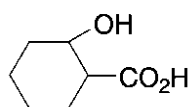
【 0 0 2 7 】

【 化 7 】

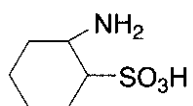
C 3 1



C 3 2

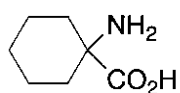


C 3 3

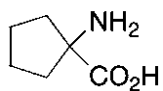


10

C 3 4



C 3 5

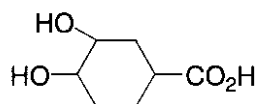


20

【 0 0 2 8 】

【 化 8 】

C 3 6



C 3 7

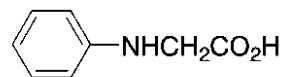


30

C 3 8

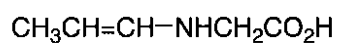


C 3 9



40

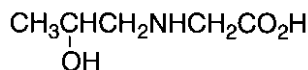
C 4 0



【 0 0 2 9 】

【 化 9 】

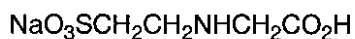
C 4 1



C 4 2



C 4 3

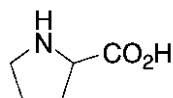


10

C 4 4

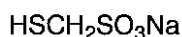


C 4 5

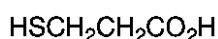


20

C 4 6



C 4 7



【 0 0 3 0 】

30

上記化合物のインク受容層中における含有量は、 $0.1 \sim 50$ ミリモル / m^2 が好ましく、 $0.5 \sim 20$ ミリモル / m^2 がより好ましい。

【 0 0 3 1 】

本発明のインク受容層は、カチオン性化合物を含有するのが好ましい。上記化合物とカチオン性化合物を組み合わせる用いることによって、更に保存性が改良される。

【 0 0 3 2 】

カチオン性化合物としては、例えばカチオン性ポリマーや水溶性金属化合物が挙げられる。カチオン性ポリマーとしては、ポリエチレンジイミン、ポリジアリルアミン、ポリアリルアミン、アルキルアミン重合体、特開昭 59 - 20696 号、同 59 - 33176 号、同 59 - 33177 号、同 59 - 155088 号、同 60 - 11389 号、同 60 - 499 90 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 以上が好ましく、更に 5,000 ~ 10 万程度が好ましい。

40

【 0 0 3 3 】

これらのカチオン性ポリマーの使用量は無機微粒子に対して 1 ~ 10 重量 %、好ましくは 2 ~ 7 重量 % である。

【 0 0 3 4 】

50

本発明に用いられる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タングストりん酸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モリブドりん酸n水和物等が挙げられる。

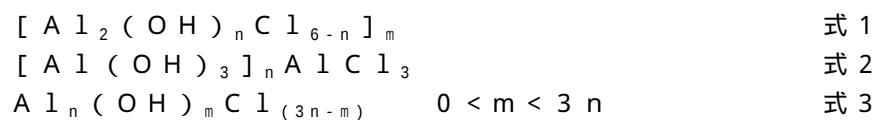
【0035】

本発明において、特に水溶性アルミニウム化合物あるいは周期表4A族元素を含む水溶性化合物が好ましい。水溶性アルミニウム化合物は、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がある。特に、塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物が好ましい。

【0036】

前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。

【0037】



【0038】

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

【0039】

本発明に用いられる周期表4A族元素を含む水溶性化合物は水溶性で有れば特に制限はないがチタンまたはジルコニウムを含む水溶性化合物が好ましい。例えばチタンを含む水溶性化合物としては塩化チタン、硫酸チタンが、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、オキシ塩化ジルコニウム、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、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知られている。これらの化合物はpHが不適当に低い物もあり、その場合は適宜pHを調節して用いることも可能である。本発明に於いて、水溶性とは常温常圧下で水に1重量%以上溶解することを目安とする。

【0040】

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、無機微粒子に対して 0.1 ~ 10 重量% が好ましく、更に好ましくは 1 ~ 5 重量% である。

【0041】

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するのが好ましい。

【0042】

本発明において、無機微粒子を含有するインク受容層の膜面 pH が 2 ~ 6 であることが好ましく、特に 3 ~ 5 が好ましい。上記した一般式 1 の化合物とこの膜面 pH を組み合わせることによって更に保存性が向上する。インク受容層の膜面 pH は、J. T A P P I 紙パルプ試験方法 N O . 4 9 に記載の方法に従って、蒸留水を用い、30 秒後に測定した表面 pH である。

10

【0043】

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

【0044】

20

本発明のインク受容層は、更に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できる。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。

【0045】

本発明において、インク受容層に界面活性剤を添加することができる。用いられる界面活性剤はアニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系のいずれのタイプでもよく、また低分子のものでも高分子のものでもよい。1 種もしくは 2 種以上界面活性剤をインク受容層塗液中に添加するが、2 種以上の界面活性剤を組み合わせる場合は、アニオン系のものとカチオン系のものとを組み合わせることは好ましくない。界面活性剤の添加量はインク受容層を構成するバインダー 100 g に対して 0.001 ~ 5 g が好ましく、より好ましくは 0.01 ~ 3 g である。

30

【0046】

本発明において、インク受容層には更に、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。

【0047】

40

本発明に用いられる支持体としては耐水性支持体が好ましい。耐水性支持体としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリイミド樹脂、セロハン、セルロイド等のプラスチック樹脂フィルム、及び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耐水性支持体の厚みは、約 50 ~ 300 μ m 程度が好ましい。

【0048】

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

50

、合成パルプ等を１種もしくは２種以上混合して用いられる。この原紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。

【００４９】

さらに、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面塗布されていてもよい。

【００５０】

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

10

【００５１】

樹脂被覆紙の樹脂としては、ポリオレフィン樹脂や電子線で硬化する樹脂を用いることができる。ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレン-プロピレン共重合体などのオレフィンの２つ以上からなる共重合体及びこれらの混合物であり、各種の密度、溶融粘度指数（メルトインデックス）のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。

【００５２】

また、樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、イルガノックス１０１０、イルガノックス１０７６などの酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせて加えるのが好ましい。

20

【００５３】

本発明において好ましく用いられる支持体である樹脂被覆紙は、走行する原紙上にポリオレフィン樹脂の場合は、加熱溶融した樹脂を流延する、いわゆる押出コーティング法により製造され、その両面が樹脂により被覆される。また、電子線により硬化する樹脂の場合は、グラビアコーター、ブレードコーターなど一般に用いられるコーターにより樹脂を塗布した後、電子線を照射し、樹脂を硬化させて被覆する。また、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことが好ましい。支持体のインク受容層が塗布される面（表面）は、その用途に応じて光沢面、マット面などを有し、特に光沢面が優位に用いられる。裏面に樹脂を被覆する必要はないが、カール防止の点から樹脂被覆したほうが好ましい。裏面は通常無光沢面であり、表面あるいは必要に応じて表裏両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことができる。また、樹脂被覆層の厚みとしては特に制限はないが、一般に $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚みに表面または表裏両面にコーティングされる。

30

【００５４】

本発明における支持体には帯電防止性、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、硬化剤、顔料、界面活性剤などを適宜組み合わせて含有せしめることができる。

40

【００５５】

本発明において、インク受容層の塗布方法は、特に限定されず、公知の塗布方法を用いることができる。例えば、スライドリップ方式、カーテン方式、エクストルージョン方式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ロッドバーコーティング方式等がある。

【００５６】

本発明において、インクジェット記録材料には、無機微粒子を含有する層に加え、さらに

50

インク吸収層、インク定着層、中間層、保護層等を設けてもよい。例えば、下層に水溶性ポリマー層を塗設したり、上層に膨潤層を塗設しても良い。

【0057】

【実施例】

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

【0058】

実施例 1

支持体として、LBKP(50部)とLBSP(50部)のパルプ配合からなる 120 g/m^2 の基紙の表面に低密度ポリエチレン(70部)と高密度ポリエチレン(20部)と酸化チタン(10部)からなる樹脂組成物を 25 g/m^2 塗布し、裏面に高密度ポリエチレン(50部)と低密度ポリエチレン(50部)からなる樹脂組成物を 25 g/m^2 塗布してなる樹脂被覆紙を用意した。

【0059】

上記支持体上に、下記組成のインク受容層塗液を調整し、気相法シリカの塗布量が固形分で 18 g/m^2 となるように塗布、乾燥してインクジェット記録シートを作成した。尚、いずれの記録シートもインク受容層の膜面pHが4.2になるように調整した。

【0060】

<記録シート1>

気相法シリカ 100部 20

(平均一次粒径7nm、BET法による比表面積 $300\text{ m}^2/\text{g}$)

ポリビニルアルコール 23部

(商品名:PVA235、(株)クラレ製、ケン化度88%、平均重合度3500)

ほう酸 4部

両性界面活性剤 0.3部

(商品名:SWAM AM-2150、日本サーファクタント製)

【0061】

<記録シート2>

上記記録シート1のポリビニルアルコールを35部に増量した。

【0062】

<記録シート3>

上記記録シート1のインク受容層に下記化10の化合物を 10 ミリモル/m^2 加えた。

【0063】

<記録シート4>

上記記録シート1のインク受容層に下記化11の化合物を 10 ミリモル/m^2 加えた。

【0064】

<記録シート5>

上記記録シート1のインク受容層に下記化12を 10 ミリモル/m^2 加えた。

【0065】

<記録シート6>

上記記録シート1のインク受容層にアスコルビン酸を 10 ミリモル/m^2 加えた。

【0066】

<記録シート7>

上記記録シート1のインク受容層に本発明の化合物C1を 10 ミリモル/m^2 加えた。

【0067】

<記録シート8>

上記記録シート1のインク受容層に本発明の化合物C20を 10 ミリモル/m^2 加えた。

【0068】

<記録シート9>

上記記録シート1のインク受容層に本発明の化合物C22を 10 ミリモル/m^2 加えた。 50

【 0 0 6 9 】

< 記録シート 1 0 >

上記記録シート 1 のインク受容層に本発明の化合物 C 3 2 を 1 0 ミリモル / m² 加えた。

【 0 0 7 0 】

< 記録シート 1 1 >

上記記録シート 1 のインク受容層に本発明の化合物 C 3 7 を 1 0 ミリモル / m² 加えた。

【 0 0 7 1 】

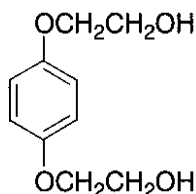
< 記録シート 1 2 >

上記記録シート 1 のインク受容層に本発明の化合物 C 4 7 を 1 0 ミリモル / m² 加えた。

【 0 0 7 2 】

10

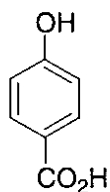
【 化 1 0 】



【 0 0 7 3 】

【 化 1 1 】

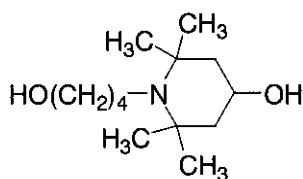
20



【 0 0 7 4 】

【 化 1 2 】

30



【 0 0 7 5 】

得られた各々のインクジェット記録シートについて、インク吸収性、印字後の保存性（耐光性及び耐ガス性）、及び光沢度を評価した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 6 】

< インク吸収性 >

40

インクジェットプリンター（セイコーエプソン社製 P M - 7 7 0 C ）を用いて、C, M, Y をそれぞれ 1 0 0 % で印字して、印字直後に P P C 用紙を印字部に重ねて軽く圧着し、P P C 用紙に転写したインク量の程度を目視で観察し、下記の基準で評価した。

○：全く転写しない。

×：転写する。

【 0 0 7 7 】

< 耐光性 >

インクジェットプリンター（セイコーエプソン社製 P M - 7 7 0 C ）を用いて C Y M K のインクでそれぞれベタ印字を行い、アトラス社製サンテスト C P S 光退色試験機にて 6 0 0 W / m² で 3 0 時間照射した後、印字部の濃度を測定し、画像残存率（照射後濃度 / 照

50

射前の濃度)を求め、C M Y K 画像の内、最も残存率が低いものを表示した。

【0078】

<耐ガス性>

上記耐光性試験と同様に印字後、空気中に室温で4ヶ月間曝露した後、印字部の濃度を測定し、画像残存率(曝露後濃度/曝露前の濃度)を求め、C M Y K 画像の内、最も残存率が低いものを表示した。

【0079】

<光沢度>

J I S P - 8 1 4 2 (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測定した。

【0080】

【表1】

記録シート	インク吸収性	保 存 性 (%) 耐光性 耐ガス性	備考
1	○	70 68	比較
2	×	72 80	比較
3	○	78 70	比較
4	○	77 72	比較
5	○	76 71	比較
6	○	75 73	比較
7	○	85 88	参考例
8	○	86 87	参考例
9	○	84 85	参考例
10	○	83 84	参考例
11	○	85 83	参考例
12	○	85 83	参考例

【0081】

光沢度は、いずれの記録シートも60～65%で、高い光沢を示した。

【0082】

上記結果から明らかなように、本発明の化合物を用いることによって、高いインク吸収性を維持しつつ保存性が改良される。即ち、水溶性バインダーであるポリビニルアルコールの量を減じることによってインク吸収性が向上するが、保存性、特に耐ガス性が著しく低下する。本発明は、インク吸収性と保存性が同時に改良され、かつフォトライクな高光沢が得られる。

【0083】

実施例2

実施例1に用いた気相法シリカを平均一次粒径が30nmのものに代える以外は同様に試験した。その結果、インク吸収性及び保存性はほぼ同じ結果が得られたが、光沢度が5～10%低下した。

【0084】

実施例3

実施例1の本発明の記録シート7～12に、更にカチオン性化合物として、カチオン性ポリマーのジアリルアミン塩酸塩-二酸化イオウ共重合体(日東紡(株)製、PAS-92)及び塩基性ポリ水酸化アルミニウム(理研グリーン株製のピュラケムWT)を3部、単独使用または併用して記録シート7A～12A、7B～12B及び7C～12Cを作成し、実施例1と同様に評価した。その結果を表2に示す。

【0085】

【表2】

10

20

30

40

記録シート	カチオン性 化合物	インク吸収性	保 存 性		
			耐光性	耐ガス性	
7 A	カチオン性ポリマー	○	8 5	9 2	10
8 A	〃	○	8 6	9 3	
9 A	〃	○	8 4	9 2	
1 0 A	〃	○	8 4	9 1	
1 1 A	〃	○	8 6	9 1	
1 2 A	〃	○	8 6	9 2	
7 B	塩基性ポリ 水酸化アルミ	○	9 3	8 8	20
8 B	〃	○	9 2	8 6	
9 B	〃	○	9 1	8 6	
1 0 B	〃	○	9 2	8 5	
1 1 B	〃	○	9 2	8 3	
1 2 B	〃	○	9 2	8 4	
7 C	両者併用	○	9 4	9 5	30
8 C	〃	○	9 3	9 4	
9 C	〃	○	9 3	9 4	
1 0 C	〃	○	9 3	9 3	
1 1 C	〃	○	9 3	9 3	
1 2 C	〃	○	9 3	9 4	

【 0 0 8 6 】

光沢度は、いずれの記録シートも 6 0 ~ 6 5 % で、高い光沢を示した。

【 0 0 8 7 】

上記結果から分かるように、本発明の化合物に更にカチオン性化合物として、カチオン性ポリマーあるいは水溶性金属化合物を組み合わせる用いることによって、さらに保存性が向上する。特にカチオン性ポリマーと水溶性金属化合物を併用することによって更に保存性が向上する。

【 0 0 8 8 】

【 発明の効果 】

本発明によれば、高いインク吸収性、高光沢でかつ保存性の改良されたフォトライクなインクジェット記録材料が得られる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 1 1 - 3 2 1 0 7 8 (J P , A)
特開昭 6 2 - 0 8 5 9 8 2 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 8 5 2 4 0 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 5 8 8 0 7 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 1 8 9 2 7 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 1 1 2 4 1 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 1 5 0 8 0 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B41M 5/00

B41M 5/50

B41M 5/52