

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-545663
(P2009-545663A)

(43) 公表日 平成21年12月24日(2009.12.24)

(51) Int.Cl.	F 1		テーマコード (参考)
C08F 2/44 (2006.01)	C08F 2/44	B	2 C 0 5 6
C09D 4/00 (2006.01)	C09D 4/00		2 H 1 8 6
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12		4 J 0 1 1
C09D 4/02 (2006.01)	C09D 4/02		4 J 0 3 8
C09D 175/04 (2006.01)	C09D 175/04		4 J 1 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-523736 (P2009-523736)	(71) 出願人	505232782 フジフィルム マニュファクチャリング ユーロプ ピー. ブイ. オランダ国 ティルバーグ ティーケイ エヌエル-5047 アウデンスタークト 1
(86) (22) 出願日	平成19年8月3日 (2007.8.3)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(85) 翻訳文提出日	平成21年3月31日 (2009.3.31)	(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
(86) 國際出願番号	PCT/NL2007/050389	(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
(87) 國際公開番号	W02008/016302		
(87) 國際公開日	平成20年2月7日 (2008.2.7)		
(31) 優先権主張番号	06076533.6		
(32) 優先日	平成18年8月4日 (2006.8.4)		
(33) 優先権主張国	歐州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多孔性膜用組成物および記録媒体

(57) 【要約】

本発明は、1種以上の非導電硬化性モノマーと、1種以上のアニオン性硬化性モノマーと、分子量が150Da以上である1種以上のカチオン性化合物と、溶媒と、を含む硬化性組成物に関する。本発明はさらに、前記硬化性組成物からなる多孔性膜、およびその多孔性膜が用いられている画像記録材料に関する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

1種以上の非導電硬化性モノマーと、1種以上のアニオン性硬化性モノマーと、分子量が150Da以上である1種以上のカチオン性化合物と、水性溶媒と、を含む硬化性組成物。

【請求項 2】

前記カチオン性化合物が2以上の電荷中心を有する、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

前記非導電硬化性モノマーがアクリレート基またはメタクリレート基を含む、請求項1または2に記載の硬化性組成物。 10

【請求項 4】

前記非導電硬化性モノマーがエポキシアクリレート基を含む、請求項1～3のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 5】

前記アニオン性硬化性モノマーがスルホネート基またはカルボキシレート基を有する、請求項1～4のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 6】

前記アニオン性硬化性モノマーが1以上の官能性チオール基または1以上のメタクリレート基を有する、請求項1～5のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 7】

前記カチオン性化合物が、3以上の正の電荷を有する多価金属塩、カチオン性ポリウレタンおよびカチオン性ポリアミン樹脂からなる群から選択される、請求項1～6のいずれかに記載の硬化性組成物。 20

【請求項 8】

前記アニオン性硬化性モノマー中に存在する負の電荷と、前記カチオン性化合物中に存在する正の電荷との比が2：1～1：10である、請求項1～7のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 9】

さらに、界面活性剤と、光重合開始剤とを含む、請求項1～8のいずれかに記載の硬化性組成物。 30

【請求項 10】

さらに、アミン共力剤および／またはメルカプタン化合物を含む、請求項1～9のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 11】

前記水性溶媒の30～100重量%が水である、請求項1～10のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 12】

前記水性溶媒の50重量%以上が水である、請求項1～11のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 13】

前記溶媒がさらに1種以上の有機共溶媒を含む、請求項1～12のいずれかに記載の硬化性組成物。 40

【請求項 14】

多孔性膜を作製するための、請求項1～13のいずれかに記載の硬化性組成物の使用。

【請求項 15】

記録媒体を作製するための、請求項1～12のいずれかに記載の硬化性組成物の使用。

【請求項 16】

前記アニオン性硬化性モノマーが、前記硬化性組成物中に負の電荷密度が0.5meq/m²以上となる量で存在する、請求項15に記載の記録媒体。

【請求項 17】

10

20

30

40

50

ポリエステル変性ポリシロキサン誘導体を含む、請求項 15 または 16 に記載の記録媒体。

【請求項 18】

水性溶媒を吸収できる無機または有機粒子を実質的に含まない、請求項 15 ~ 17 のいずれかに記載の記録媒体。

【請求項 19】

少なくとも上層と下層とを含む複層構造を有し、前記硬化性組成物が該上層を形成する、請求項 15 ~ 18 のいずれかに記載の記録媒体。

【請求項 20】

前記上層が、下層に含まれる光重合開始剤と異なる光重合開始剤を含む、請求項 14 ~ 18 のいずれかに記載の記録媒体。 10

【請求項 21】

前記媒体をカチオン性化合物を含む水溶液に含浸することでカチオン電荷の量が増加した、請求項 14 ~ 19 のいずれかに記載の記録媒体。

【請求項 22】

前記受容層がさらに 1 種以上の水溶性ポリマー、減摩剤、UV 吸收剤、退色防止剤、媒染剤、蛍光増白剤、架橋剤および / または従来の添加剤を含む、請求項 14 ~ 20 のいずれかに記載の記録媒体。

【請求項 23】

前記支持体が、バックリット用途に適した透明支持体であり、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリイミド、ポリカーボネートおよびポリアミドからなる群から選択される、請求項 14 ~ 21 のいずれかに記載の記録媒体。 20

【請求項 24】

前記支持体が、反射性支持体であり、紙製支持体、プラスチックフィルム、白色顔料を含んでもよいポリオレフィンの被覆層を有する支持体からなる群から選択される、請求項 14 ~ 22 のいずれかに記載の媒体。

【請求項 25】

ジクレー印刷、カラーコピー、スクリーン印刷、グラビア印刷、昇華型印刷、フレキソ印刷および / またはインクジェット印刷により、その上に画像または文字を印刷するための、請求項 14 ~ 23 のいずれかに記載の媒体の使用。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、モノマーと、特定のイオン性化合物と、水性溶媒とを含む特定の組成物に関する。上記組成物は、そのままあるいは画像記録媒体の一部として用いることのできる多孔性膜の製造に用いられる。よって本発明は更に、上記の多孔性膜を特にインク受容層として用いた画像記録媒体に関する。本発明はまた、上記膜および記録媒体の製造方法、膜および記録媒体の使用にも関する。

【背景技術】

【0002】

現在用いられる記録媒体の作製方法には複数種が存在する。こうした媒体は、従来のハロゲン化銀ベースの画像記録システムと画像解像度、色再現、耐退色性などの面で対抗できなくてはならない。インクジェット記録媒体など、溶剤ベースの色材が適用される記録媒体に関する問題として、色材の付与時あるいはその後において溶剤をどう処理するかという点がある。この問題に関する重要なパラメーターは溶剤の吸収速度、吸収量そしてビーディング (beading) である。これらのパラメーターが最適化されないと、汚れやベタつきなどの問題が生じる。

【0003】

写真画質のインクジェット記録媒体の製造には、一般に 2 つの方法がある。そのいずれ

10

20

30

40

50

も、上記の欠点や問題を解決するには至っていない。

【0004】

従来型のアプローチである、いわゆる「非多孔フィルム型」インクジェット媒体は E P - A - 0 6 3 1 8 8 1、E P - A - 0 8 0 6 2 9 9、J P 2 2 7 6 6 7 0、J P 5 0 2 4 3 3 6 などの特許文献において提案されている。

【0005】

このタイプのインクジェット記録媒体は、紙や透明フィルムなどの支持体が 1 以上のインク受容層でコーティングされてなる。このインク受容層は通常水溶性バインダーとフィラーとを様々な割合で含む。これらの成分の割合は、インクジェット媒体のインク吸収性や外観の光沢などのコーティングの特性に影響する。

10

【0006】

もうひとつのタイプは(ミクロ)多孔性型のインクジェット記録媒体であり、(ミクロ)多孔性の受容層を備えている。多孔性層を得るひとつ的方法として、媒体の多孔性に関するシリカ、アルミナ白、擬ベーマイトなどの無機多孔性粒子を用いるものがあり、E P - A - 0 7 6 1 4 5 9 および E P - A - 1 3 0 6 3 9 5 などに記載されている。これらの媒体は乾燥性に優れるが、色材安定性はあまり良くない。

【0007】

インクジェット記録媒体を作製するこれらの方法(多孔性の層を設ける、水膨潤性の媒体とする)を比較すると、いずれの方法にも長所と短所とがあることが判った。

20

【0008】

公知のインクジェット記録媒体は、乾燥性と耐水性に優れるが、一般に退色と低光沢という問題を有する。一方、膨潤性のインクジェット記録媒体は退色しにくいか、一般に乾燥が遅く耐水性に劣る。

【0009】

膨潤性の層と多孔性の層とを有する複層構造の媒体は、多孔性層が外側にあると耐退色性と光沢性に劣り、膨潤性層が外側にあると乾燥性の問題が残るため、基本的に上記と同じ品質上の問題を有する

【0010】

インクジェット記録媒体の作製に硬化性混合物を用いる例もいくつか見られる。E P - A - 1 2 8 9 7 6 7、E P - A - 1 4 1 8 0 5 8 および E P - A - 1 4 7 7 3 1 8 は、U V その他の放射線によって硬化され、十分な溶媒吸収性を有するために有機または無機粒子によって多孔性を付与された層を開示している。しかしながら、無機粒子の使用は層の物理的強度を弱め、層のひび割れや破損を引き起す。

30

【0011】

E P - A - 0 7 3 8 6 0 8 には、水溶性高分子化合物を含む硬化性組成物が記載されている。だが、得られる層は中実(solid)であるために速乾性がない。

【0012】

W O - A - 9 9 / 2 1 7 2 3 号には、支持体に水性溶媒混合物に溶解したバインダーを塗布し、電子線照射によって硬化させて層を得ること、溶媒はいかなる量でもよく好ましくは固形分が 20 % 未満であることが記載されている。

40

【0013】

W O - A - 0 1 / 9 1 9 9 9 および G B - A - 2 1 8 2 0 4 6 には、乾燥後に硬化させてなる硬化性のインクジェットコーティングが記載されている。

【0014】

U S - A - 6 2 1 0 8 0 8 には、水不溶性の粒子と水不溶性のモノマー／プレポリマーとを含むコロイド懸濁液が硬化されてなるインクジェット記録シートが記載されている。

【0015】

U S - B 6 7 4 3 5 1 4 には、水不溶性のラテックスを含む、インクジェット印刷用の放射線硬化性コーティングが開示されている。

【0016】

50

その他の方法として、発泡した層を付与するものが、例えば E P - A - 0 8 8 8 9 0 3 に記載されている。

【 0 0 1 7 】

硬化性混合物は、 U S - A - 2 0 0 4 / 2 1 4 9 1 4 号に記載の水溶性ポリマー成分を含むコンタクトレンズなど、広範な用途に用いられている。

【 0 0 1 8 】

インク受容性コーティング剤の最も重要な特性の一つは、液体吸収性である。完全ではなくとも、インク溶媒の大部分がコーティング層自体に吸収されなければならない。紙、布またはセルロースが支持体として用いられる場合にのみ、溶媒の一部が支持体に吸収されてもよい。写真画質のインクジェット記録媒体の別の重要な特性は、その上に印刷される画像の光学濃度である。10

【 0 0 1 9 】

多孔性受容層を有する媒体や水膨潤性の媒体等のインクジェット記録媒体を得るために用いる既知の溶液と比較すると、これらの溶液は長所となる特性と欠点となる特性とを有する。

【 0 0 2 0 】

一方、膨潤性のインクジェット記録媒体は高濃度を示すが、一般に乾燥が遅い。また他方では、多孔性のインクジェット記録媒体は良好な乾燥特性を示すが、一般に膨潤性媒体と比べて低濃度であり、このことは多孔性ポリマー層に基づく媒体に特に顕著である。20

【 0 0 2 1 】

良好な乾燥特性を有し、退色が最小限度にとどめられ、高い画像濃度を有するインクジェット記録媒体は依然として強く求められている。加えて、これらのインクジェット記録媒体は、適切な耐久性、インクジェットプリンター内の良好なシート供給特性、良好な光沢、ならびに良好な解像度を備えていることが好ましい。

【 0 0 2 2 】

本発明は、かかる要求を少なくとも部分的に充足することを目的とする。

【 発明の概要 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 2 3 】

詳細な説明

これまで、溶媒ベースの色材を支持体に付与して文字や画像を形成する画像形成材料のほとんどは、付与された溶媒によってポリマー構造を膨潤させて受容する膨潤性（ポリマー）層か、溶媒を吸収する多孔性粒子を含む多孔性層のいずれかに頼っていた。30

【 0 0 2 4 】

本発明の目的の一つは、乾燥性に優れるとともに画像印刷濃度が高い記録媒体を提供することである。本発明者らは、かかる目的が、水性溶媒中に非帶電の硬化性モノマーと、アニオン性硬化性モノマーと、分子量が 1 5 0 D a 以上のカチオン性化合物と、を含む硬化性組成物を提供することによって達成されうることを思いがけず見出した。よって、本発明の第 1 の観点は、1 種以上の非帶電硬化性モノマーと、1 種以上のアニオン性硬化性モノマーと、1 種以上の分子量が 1 5 0 D a 以上のカチオン性化合物と、水性溶媒と、を含む硬化性組成物に関する。この組成物は、記録媒体や多孔性膜の製造に用いられる。したがって本発明の記録媒体は多孔性であると同時に膨潤性でもある 1 以上の層を含み、この層は放射線照射により架橋したアニオン性に帶電したモノマーとカチオン性化合物との両方にもとづく。ここで「もとづく」とは、層がもともとのモノマーから構成されるポリマー化合物を含むという意味である。このポリマー化合物は硬化性組成物の 1 種以上の成分の反応生成物である。反応生成物にはオリゴマー、ポリマー、コポリマーなどが含まれる。40

【 0 0 2 5 】

理論に拘束されるものではないが、アニオン性およびカチオン性の化合物が相互作用し、この相互作用が硬化後にも維持されるものと推測される。硬化後のアニオン性化合物は50

ポリマーマトリックスの一部となるが、カチオン性化合物は必ずしも硬化せず、この場合はイオン相互作用によって捕捉されていることが好ましい。最終製品において、過剰量のカチオン電荷が存在していることが好ましい。これらのカチオン電荷は、インクジェット記録媒体として使用した際に、アニオン性色材分子などのアニオン性化合物を捕捉することができる。このため、カチオン性化合物の1分子に2以上の電荷中心が互いに離れて存在することが好ましい。カチオン性化合物は、3以上の等価電荷を有する多価カチオンを含んでもよい。複数の電荷中心を有するカチオン性化合物の例としては、多価電解質、カチオン性ポリウレタン、ポリマー・アンモニウム化合物、ポリ塩化アルミニウムなどが挙げられる。好適な多価カチオン性化合物としては、アルミニウム、ジルコニウム、チタンまたはこれらの組み合わせの塩、例えばチタン(IV)メトキシド($Ti(OMe)_4$, MW = 172)、塩化チタン(III)($TiCl_3$, MW = 154)、塩化チタン(IV)($TiCl_4$, MW = 189.71)、オキシ硫酸チタン($TiOSO_4$, MW = 159)、水酸化ジルコニウム($Zr(OH)_4$, MW = 159)、酢酸ジルコニウム(MW = 327.4)および塩基性酢酸アルミニウム($Al(OAc)_2(OH)$, MW = 162)が挙げられる。塩化カルシウム($CaCl_2$, MW = 110.98)、炭酸カルシウム($CaCO_3$, MW = 100.09)、硫酸カルシウム($CaSO_4$, MW = 136.13)などの2価の金属イオンは、上記と比較すると格段に好適ではない。

10

【0026】

本発明によれば、インクジェット記録媒体として用いたときに、膨潤性層のもつ高光沢、高画像濃度等の利点を維持しつつ、大量の溶媒を受容可能かつ高濃度で印刷できる多孔性膜を作製することができ、これは硬化性化合物混合物の濃度や組成を慎重に選択し、この混合物を支持体上に付与し、硬化させて相分離を架橋した化合物と溶媒との間に起こさせて得られた多孔性膜を有する支持体とし、組成物を乾燥させることによって達成される。溶媒を蒸発させた後には、膨潤性も兼ね備えた多孔性構造が残る。ここで混合物とは、溶液中の化合物のいかなる状態も意味する。よって混合物には溶液、懸濁液(エマルジョンを含む)、分散液などが含まれる。本明細書を通じ、硬化性化合物と(硬化性)モノマーとはほとんど同義に使用される。

20

【0027】

支持体上に硬化性化合物を含む混合物をコーティングし、次いで該混合物を硬化させ、得られる多孔性層を乾燥させ、そして所望により前記支持体から前記多孔性層を分離することにより、種々の用途に使用でき、高い溶媒流動および/または吸収能、高光沢を特徴とする多孔性膜が得られる。本発明の多孔性膜は、分離後にあらゆる種類の支持体に固定することができる。支持体からの分離は、例えば、支持体に硬化性化合物混合物をコーティングする前にシロキサン系ポリマー等を含む「剥離」層を付与するなどの適切な処理を支持体に施すことにより容易に行うことができる。分離された本発明の多孔性膜は、粘着層を介して別個に支持体に付着させることができる。この粘着層によって、得られる膜にある種の特性が付与されてもよい。

30

【0028】

別の態様では、支持体と多孔性層とは分離されず、不織布支持体等の多孔性支持体上、あるいは記録媒体として用いる際に多孔性膜が色材受容層として機能できる光沢性支持体上にコーティングされた膜などとして使用される。これは、例えば、色材がインク液である場合のインクジェット記録媒体であってもよい。前記支持体が多孔性(例えば、不織布支持体等)である場合、本発明に係る多孔性層は、流体分離膜として使用する際の分離層として機能することができる。

40

【0029】

別の態様では、支持体は、硬化性化合物混合物からなる複数の層でコーティングされている。この方法により、多孔性膜全体が種々の特性を有するように多孔性膜を設計/調製することができる。従って、外層は例えば媒染剤を導入することにより色材固定性を持たせるように設計/調製し、内側の多孔層は最適な吸水性を有するように構築することができる。あるいは、背面から光で照らされるいわゆるバックリット材料の背面オプションと

50

して、外層が耐引撃性を有するように最適化され、透明支持体に最も近接する層が色材固定性を有する。または、分離膜としての用途のため、分離特性を決定するために外層の多孔性が制御され、膜に強度を与えて高い溶媒流動を可能にするように内層が最適化される。

【0030】

一般に、単離された状態での本発明の多孔性膜の乾燥時の厚さは、典型的には $10\text{ }\mu\text{m}$ ~ $500\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $30\text{ }~\sim\text{ }300\text{ }\mu\text{m}$ となるであろう。支持体に接着している場合の膜は、内部強度を付与する必要がないので、最適な厚さは、溶媒吸収能等の特性に基づくことになる。後者の場合、乾燥時の厚さは典型的には $5\text{ }~\sim\text{ }50\text{ }\mu\text{m}$ となる。支持体が水性溶媒を透過させない場合の乾燥時の厚さは、好ましくは $20\text{ }~\sim\text{ }50\text{ }\mu\text{m}$ であり、支持体が（コーティングされた）原紙等のような溶媒の一部を吸収可能な支持体である場合には、好ましい乾燥時の厚さは $5\text{ }~\sim\text{ }30\text{ }\mu\text{m}$ となる。多孔性層が多層構造の場合、各種層の厚さは所望の特性に合わせて自由に選択できる。

10

【0031】

多くの硬化性化合物は本来疎水性を示すので、透明な溶液を調製するためには有機非極性溶媒を必要とする。揮発性有機溶媒は、膜の乾燥段階において製造場所に有害な状況を生じる可能性があるため好ましくなく、非揮発性溶媒についても除去が困難なため、やはり好ましくない。安全上の理由から、また、健康と環境を考慮した場合、ならびに経済的な観点から、水が最も好ましい溶媒である。好適な硬化性化合物としては、水希釈性であって水溶液となるものが好ましいが、水または水溶液中で分散性を示すものであってもよく、または懸濁液として存在してもよい。ある硬化性化合物が $25\text{ }~\sim\text{ }2$ 重量%以上の水、より好ましくは4重量%以上の水と相容性を示す（即ち、安定な混合物を形成する）場合に、その化合物は「水希釈性」であるとみなされる。好ましくは、 $10\text{ }~\sim\text{ }50\text{ }\mu\text{m}$ の水が、 $90\text{ }~\sim\text{ }50$ 重量%の本発明の硬化性化合物と相容性を示す。水を含む溶媒は、一般に水性溶媒と呼ばれる。本発明の水性溶媒は、好ましくは $30\text{ }~\sim\text{ }50$ 重量パーセント以上、より好ましくは $50\text{ }~\sim\text{ }70$ 重量パーセント以上の水を含み、更に他の極性または非極性共溶媒を含んでいてもよい。水との相溶性が硬化性化合物が完全に溶解するのに十分でない場合は、共溶媒を混和することが望ましい。好ましい態様では、溶媒は、 $60\text{ }~\sim\text{ }70$ 重量パーセント以上、好ましくは $70\text{ }~\sim\text{ }80$ 重量パーセント以上、より好ましくは $80\text{ }~\sim\text{ }90$ 重量パーセント以上の水を含む。ある特定の態様では、溶媒は水であり、有機共溶媒を含まない。例えば、 10% のCN132、 27.5% のCN435および 62.5% の水；または 21.5% のCN132、 21.5% のCN435および 57% の水；または 60% のCN132および 40% の水； 49.75% のCN132、 49.75% の水および 0.5% のデシルトリメチルアンモニウムクロリドを用いた場合に、好ましい多孔性マトリックスを得ることができる。CN132およびCN435は、Cray Vaille (フランス)より市販されている硬化性モノマーである。CN132は、低粘度の脂肪族エポキシアクリレートである。CN435(米国ではSR9035として市販)は、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートである。

20

【0032】

共溶媒としては、乾燥により十分に除去することのできる極性揮発性溶媒が好ましい。共溶媒は、水よりも低い沸点を有することが好ましい。好ましい共溶媒としては、低級アルキルアルコール、アルカノン、アルカナール、エステルまたはアルコキシアルカンが挙げられる。「低級アルキル」という用語は、アルキル鎖が7個未満、好ましくは6個未満、より好ましくは5個未満の炭素原子、最も好ましくは1~4個の炭素原子を含むことを意味する。ある態様では、溶媒はイソプロパノールと水との混合物である。別の好適な共溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、アセトン、酢酸エチル、ジオキサン、メトキシエタノールおよびジメチルホルムアミドが挙げられる。

30

【0033】

本発明の硬化性化合物としては、例えば、「Development of ultraviolet and electron beam curable materi

40

50

als」(Y. Tabata 編集、CMC publishing、2003年、ISBN 4882317915)に記載のものが挙げられ、以下から選択できるが、これに限定されるものではない。エポキシ化合物、オキセタン誘導体、ラクトン誘導体、オキサゾリン誘導体、環状シロキサン、またはエチレン系不飽和化合物、例えば、アクリレート、メタクリレート、ポリエン-ポリチオール、ビニルエーテル、ビニルアミド、ビニルアミン、アリルエーテル、アリルエステル、アリルアミン、マレイン酸誘導体、イタコン酸誘導体、ポリブタジエンおよびスチレン。主成分として好ましくは、その反応性の高さから(メタ)アクリレートが用いられ、例えば、アルキル-(メタ)アクリルレート、ポリエステル-(メタ)アクリレート、ウレタン-(メタ)アクリレート、ポリエーテル-(メタ)アクリレート、エポキシ-(メタ)アクリレート、ポリブタジエン-(メタ)アクリレート、シリコーン-(メタ)アクリレート、メラミン-(メタ)アクリレート、ホスファゼン-(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、およびこれらの混合物が用いられる。得られる膜の特性を変更するために、上記主成分とその他の硬化性化合物とを組み合わせてもよい。これらの化合物は、モノマーそのものの混合物、モノマーを含むオリゴマーの混合物またはモノマーを含むポリマーの混合物(例えば、モノマー溶液、モノマー懸濁液、モノマー分散液、オリゴマー溶液、オリゴマー懸濁液、オリゴマー分散液、ポリマー溶液、ポリマー懸濁液およびポリマー分散液等)の状態で用いることができる。

10

20

30

40

【0034】

本発明の膨潤性多孔性膜を得るために、硬化性組成物と製造条件とを慎重に選択する必要がある。放射線の照射により、モノマー(またはオリゴマーもしくはプレポリマー)は架橋して徐々にポリマーを形成していく。このプロセスにおいて、溶媒中の伸長しているポリマーの溶解度が減少して相分離が起こり、その結果、ポリマーが溶液から分離する。最終的に、ポリマーは溶媒が細孔を満たしている多孔性構造のネットワークを形成する。乾燥によって溶媒を除去すると多孔性膜が残る。多孔性膜の最適な構造を得るために、硬化性化合物の濃度または硬化性化合物の混合物の濃度を慎重に選択することが重要となる。この濃度が低過ぎると、硬化によって網目構造が形成されないと考えられ、高過ぎると、ある程度均質なゲル状層が形成され、乾燥後に非多孔性の透明な層が得られる可能性が実験により示されている。多孔性構造は、迅速な溶媒吸収に不可欠である。このことから、溶媒に含まれる硬化性化合物の濃度は、好ましくは10~80重量%、より好ましくは20~70重量%、最も好ましくは30~60重量%である。

【0035】

溶媒中の硬化性化合物の溶解度は、また別の重要なパラメーターである。好ましくは、硬化性組成物は透明な溶液である。溶媒は、選択された硬化性化合物または硬化性化合物の混合物が完全に溶解するように選択されることが好ましい。溶液が透明であることは、光沢性の高い膜が所望される場合に特に重要であることが判明した。つや消し面が所望される場合には混濁液を用いてもよく、それに合わせて溶媒を選択することができる。一方で、相分離を生じさせるためには、伸長中のポリマーが溶媒に不溶でなければならない。このことにより、特定の溶媒との組み合わせで選択できる硬化性化合物はある程度制限されてしまう。

【0036】

例えば、エポキシジアクリレート(例えば、CN132)の場合、水/イソプロパノール(約6:1~約4:1の重量比)に含まれるモノマーの濃度は、好ましくは38±15重量%、より好ましくは38±10重量%、最も好ましくは38±5重量%であることが判明した。エポキシジアクリレートの場合における「38」という中央値は、別の硬化性化合物または硬化性化合物の混合物では変わる可能性がある。例えば、エポキシジアクリレートの一部をより水溶性の高い硬化性モノマーで置き換えると、水/イソプロパノール比を上昇および/または硬化性化合物の濃度を上昇させることも可能である。

【0037】

また、モノマー系を変えたり、溶媒系を変えたり、または添加物を添加することによっ

50

て前記中央値を調節することも可能である。例えば、「50」という中央値は、モノマーC N 1 3 2 と C N 4 3 5 の混合物(1/1の比)を水と共に用いるか、またはC N 1 3 2のみを水/イソプロパノールの混合物と9/1の比で用いるか、またはドデシルトリメチルアンモニウム=クロリドやドデシルベンゼン硫酸ナトリウム等の界面活性剤を添加することにより達成することができる。「60」という中央値は、C N 1 3 2のみを水と共に用いることにより達成することができる。それぞれの具体的なケースにおいて、当業者であれば、過度の負担なく事前にルーチンな試験を行うことにより、事前に非分離性混合物を見出すことができる。

【0038】

別のアクリレート、すなわちポリウレタンアクリレートは水に分散し、エポキシジアクリレートと似た濃度で多孔性膜を硬化後に形成する。モノマーまたはオリゴマーと溶媒混合物との組合せは無数に考えられるので、全ての可能な硬化性化合物と溶媒の組合せについてこの中央値を予測することは不可能である。しかしながら、当業者であれば、実験を通じて、任意の硬化性化合物について多孔性膜が得られる濃度範囲を容易に決定することができ、多孔性膜を得るためにには、そのような選定が重要であることは明白であろう。好適な組み合わせを容易に選択するための方法としては、例えば、E P - A - 2 1 6 6 2 2(曇り点)およびU S - A - 3 8 2 3 0 2 7(Hansenシステム)に記載の方法が挙げられる。

【0039】

多孔性膜を例えればインクジェット記録媒体等の色材受容媒体として用いて、水性インクによって画像が形成される場合、この膜は使用する水性溶媒を迅速に吸収するために親水性を有していなければならない。硬化性組成物が主溶媒として水を含む場合、相分離を生じさせるためには溶媒との非相容性が重要となるので、形成されるポリマーは一般に疎水性を示すものでなければならない。また、可溶性上の理由から、硬化性化合物は親水性を有することが好ましい。不溶性のモノマーをエマルジョンとして使用することもできるが、透明溶液のほうが好ましい。このことは、この用途については、本発明の膜は親水性と疎水性の両方の性質を示す必要があることを示している。この一見すると相対立する要件は、両親媒性構造(分子の一部が親水性を示し、別の部分が疎水性を示す)を有する硬化性化合物を選択することにより実現できる。両親媒性モノマーは、親水性基と疎水性基の両方を有する場合と、両親媒性基を有する場合とがある(例えば、(1,2-または1,3-)プロピレンオキシド鎖または(1,2-、1,3-または1,4-)ブチレンオキシド鎖)。疎水性基の例としては、脂肪族基または芳香族基、炭素数3以上のアルキル鎖等が挙げられる。別の方針としては、親水性の硬化性化合物と疎水性の硬化性化合物とを硬化性組成物に含ませることがある。後者の方法では、両方の種類の硬化性化合物の比率を変化させることにより膜の特性を調節することができる。親水性モノマーとは、例えば、水溶性のモノマーや、ヒドロキシ、カルボキシレート、スルフェート、アミン、アミド、アンモニウム、エチレンオキシド鎖等の親水性基を有するモノマーである。両親媒性は、複数の方法によって得ることができる。例えば、両親媒性モノマーは、疎水性モノマーの構造内に極性基(例えば、ヒドロキシ、エーテル、カルボキシレート、スルフェート、アミン、アミド、アンモニウムなど)を導入することにより作製できる。一方で、親水性構造から出発し、アルキル基または芳香族基等を導入することによって疎水性を高めることにより、両親媒性モノマーを作製することができる。

【0040】

好適な両親媒性モノマーの例としては、以下のものが挙げられる:オリゴ(エチレングリコール)(メタ)アクリレート(通常は分子量500未満)、ポリ(プロピレングリコール)(ジ)(メタ)アクリレート、ポリ(プロピレングリコール)グリセロレート(ジ)(メタ)アクリレート、オリゴ(プロピレングリコール)(ジ)(メタ)アクリレート、オリゴ(プロピレングリコール)グリセロレート(ジ)(メタ)アクリレート、ポリ(ブテンオキシド)(ジ)(メタ)アクリレート、ポリ(ブテンオキシド)グリセロレート(ジ)(メタ)アクリレート、オリゴ(ブテンオキシド)(ジ)(メタ)アクリレート、オリゴ(ブテンオキシド)(ジ)(メタ)アクリレート、オ

10

20

30

40

50

リゴ(ブテンオキシド)グリセロレート(ジ)(メタ)アクリレート、エトキシ化ビスフェノールA(ジ)(メタ)アクリレート、プロポキシ化ビスフェノールA(ジ)(メタ)アクリレート、エトキシ化ネオペンチルグリコール(ジ)(メタ)アクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコール(ジ)(メタ)アクリレート、エトキシ化脂肪族ジオール(ヘキサンジオール、オクタンジオール、デカンジオール等)(ジ)(メタ)アクリレート、プロポキシ化脂肪族ジオール(ヘキサンジオール、オクタンジオール、デカンジオール等)(ジ)(メタ)アクリレート、N-アルキルアクリルアミド、プロポキシ化トリメチロールプロパン(メタ)アクリレート(モノ、ジまたはトリ(メタ)アクリレート)、プロポキシ化グリセリル(メタ)アクリレート(モノ、ジまたはトリ(メタ)アクリレート)、プロポキシ化ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート(モノ、ジ、トリまたはテトラ(メタ)アクリレート)、プロポキシレートペンタエリスリトールテトラアクリレート、ビニルピリジン、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、およびN,N'--(メ)エチレン-ビス(アクリルアミド)。

【0041】

好適な親水性モノマーの例としては、以下のものが挙げられる：ポリ(エチレンオキシド)(ジ)(メタ)アクリレート、ポリ(エチレンオキシド)グリセロレート(ジ)(メタ)アクリレート、オリゴ(エチレンオキシド)(ジ)(メタ)アクリレート、オリゴ(エチレンオキシド)グリセロレート(ジ)(メタ)アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパン(メタ)アクリレート(モノ、ジまたはトリ(メタ)アクリレート)、エトキシ化グリセリル(メタ)アクリレート(モノ、ジまたはトリ(メタ)アクリレート)、エトキシ化ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート(モノ、ジ、トリまたはテトラ(メタ)アクリレート)、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド、ビニルピロリドン、アリルアミン、ビニルアミン、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、3-(ジメチルアミノ)プロピル(メタ)アクリレート、2-(ジエチルアミノ)エチル(メタ)アクリルアミド、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート四級アンモニウム塩(塩化物または硫酸塩)、2-(ジエチルアミノ)エチル(メタ)アクリルアミド四級アンモニウム塩(塩化物または硫酸塩)、および3-(ジメチルアミノ)プロピル(メタ)アクリルアミド四級アンモニウム塩(塩化物または硫酸塩)。

【0042】

好適な疎水性モノマーとしては、以下のものが挙げられる：アルキル(メタ)アクリレート(アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル)、芳香族アクリレート(フェノールアクリレート、アルキルフェノールアクリレート等)、脂肪族ジオール(ジ)(メタ)アクリレート(例えば、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ヒドロキシビバル酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート)、トリメチロールプロパントリアクリレート、グリセリルトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、スチレン誘導体、ジビニルベンゼン、酢酸ビニル、ビニルアルキルエーテル、アルケン、ブタジエン、ノルボルネン、イソプレン、炭素数4以上のアルキル鎖を有するポリエステルアクリレート、炭素数4以上のアルキル鎖を有するポリウレタンアクリレート、および炭素数4以上のアルキル鎖を有するポリアミドアクリレート。

【0043】

反応性の高いモノマーは、迅速に相分離を起こすので特に好ましい。本発明において、エポキシアクリレートは非常に好適である。モノマーは、1分子中に1個または2個以上のアクリレート基を有してもよい。好ましくは、本発明で用いるモノマーは、分子1個当たりに2個以上のアクリレート基を有する。迅速な相分離を起こすためには、これらのモノマーが硬化性組成物に少量含まれていれば十分である。例えば、硬化性モノマー全体の

10

20

30

40

50

割合が十分に高ければ、組成物全量に対して 0.5 重量% 以下のエポキシアクリレートが相分離を起こして多孔性膜を得るには十分であることが判明した。しかしながら、多くの場合は硬化性組成物に対して 0.5 重量% を超えるエポキシアクリレートが用いられ、通常は 0.5 ~ 5.5 重量%、例えば、5 重量% または 10 重量% または 50 重量% のエポキシアクリレートが用いられる。エポキシアクリレートとは別に、あらゆる種類の硬化性モノマーを用いてもよい。従って、硬化性組成物は、1 種、2 種あるいは 3 種以上の硬化性モノマーを含んでいてもよい。

【0044】

硬化性組成物は、硬化性モノマーの全量に対して好ましくは 1 - 100 重量%、より好ましくは 10 - 80 重量%、最も好ましくは 40 - 70 重量% の良親媒性モノマーを含む。硬化性組成物はさらに硬化性モノマー全量に対して 99 重量% 以下、好ましくは 30 - 60 重量% の親水性モノマーまたは疎水性モノマーを含んでいてもよい。あるいは、1 - 99 重量%、好ましくは 30 - 80 重量% の親水性モノマーと、1 - 99 重量%、好ましくは 10 - 80 重量%、より好ましくは 20 - 70 重量% の疎水性モノマーとの混合物を用いることができる。

10

【0045】

硬化性化合物が制限された水希釈性を有する場合に良好な結果が得られた。好ましくは、水が 25 にて硬化性モノマーと重量比で 2 / 98 ~ 50 / 45、より好ましくは 4 / 96 ~ 50 / 49、更に好ましくは 10 / 90 ~ 50 / 50 の混和性を示す。良好な光沢を得るために、硬化性組成物は透明な液体であることが好ましい。モノマーの好適な濃度は、共溶媒、界面活性剤の添加、組成物の pH の調節、または水の量が多くても良好な可溶性を維持するモノマーの混合物への添加により達成することができる。水と後者のモノマーとの混和性比率は、典型的には 25 において 50 重量% を超える。

20

【0046】

本発明の多孔性膜を得るその他の方法として、水との混和性に乏しい、通常は 25 での混和性比率が 2 重量% よりも低いモノマーと、水との混和性の良好な、通常は 25 での混和性比率が 50 重量% を超えるモノマーとの混合物を用いる方法がある。2 種あるいは 3 種以上のモノマーの組み合わせ、それぞれの濃度、溶媒の組成を慎重に選択することにより、多くの異なる種類のモノマーを本発明に適用することができる。

30

【0047】

25 にて 2 / 98 ~ 50 / 50 の水 / モノマー比で水との混和性を示す好適なモノマーとしては、以下のものが挙げられる：ポリ(エチレングリコール)ジアクリレート（例えば、分子量が 500 未満、例えば、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート等）、エチレングリコールエポキシレートジメタクリレート、グリセロールジグリセロレートジアクリレート、プロピレングリコールグリセロレートジアクリレート、トリプロピレングリコールグリセロレートジアクリレート、オリゴ(プロピレングリコール)ジアクリレート、ポリ(プロピレングリコール)ジアクリレート、オリゴ(プロピレングリコール)グリセロレートジアクリレート、ポリ(プロピレングリコール)グリセロレートジアクリレート、オリゴ(ブチレンオキシド)ジアクリレート、ポリ(ブチレンオキシド)ジアクリレート、オリゴ(ブチレンオキシド)グリセロレートジアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート(エトキシ化度 3 - 10 mol)、エトキシ化ビスフェノール-A ジアクリレート(エトキシ化度 3 - 10 mol)、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピルアクリレート、2 - (エトキシエトキシル)エチルアクリレート、N, N' - (メ)エチレンビス(アクリルアミド)またはこれらの組合せ。また、他に好適なものとしては市販の化合物、例えば、CN129(エポキシアクリレート)、CN131B(単官能脂肪族エポキシアクリレート)、CN133(三官能脂肪族エポキシアクリレート)、CN9245(三官能ウレタンアクリレート)、CN3755(アミノジアクリレート)、CN371(アミノジアクリレート)(以上全て Cray Valley 製(

40

50

仏国))。

【 0 0 4 8 】

水と良好な親和性を示す好適なモノマー(25での水/モノマー重量比が50/50を超えるもの)として、以下のものが挙げられる：ポリ(エチレングリコール)(メタ)アクリレート(例えば、分子量が500を超えるもの)、ポリ(エチレングリコール)ジ(メタ)アクリレート(好ましくは、分子量が500を超えるもの)、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート(エトキシ化度：10mo1超)、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、3-(ジメチルアミノ)プロピル(メタ)アクリレート、2-(ジエチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリルアミド、3-(ジメチルアミノ)プロピル(メタ)アクリルアミド、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート第4級アンモニウム塩(塩化物または硫酸塩)、2-(ジエチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート第4級アンモニウム塩(塩化物または硫酸塩)、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリルアミド第4級アンモニウム塩(塩化物または硫酸塩)、3-(ジメチルアミノ)プロピル(メタ)アクリルアミド第4級アンモニウム塩(塩化物または硫酸塩)およびこれらの組み合わせ。10

【 0 0 4 9 】

水との混和性が低い好適なモノマー(25での水/モノマー重量比が2/98未満のもの)としては、以下のものが挙げられる：アルキル(メタ)アクリレート(例えば、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル)、芳香族アクリレート(フェノールアクリレート、アルキルフェノールアクリレート等)、脂肪族ジオール(ジ)(メタ)アクリレート(例えば、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ヒドロキシピバル酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート)、トリメチロールプロパントリアクリレート、グリセリルトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、スチレン誘導体、ジビニルベンゼン、酢酸ビニル、ビニルアルキルエーテル、アルケン、ブタジエン、ノルボルネン、イソプレン、炭素数4以上のアルキル鎖を有するポリエステルアクリレート、炭素数4以上のアルキル鎖を有するポリウレタンアクリレート、炭素数4以上のアルキル鎖を有するポリアミドアクリレートおよびこれらの組合せ。20

【 0 0 5 0 】

好ましくは、硬化性組成物は25での水/モノマー重量比が2/98～50/50の水と混和性のモノマーを硬化性モノマーの全量に対して1-100重量%、より好ましくは10-80重量%、さらに好ましくは40-70重量%含む。硬化性組成物はさらに、25での水/モノマー重量比が50/50よりも大きい水と混和性のモノマーを硬化性モノマーの全量に対して99重量%まで、好ましくは30-60重量%含む。水との混和性に乏しいモノマーが混合物中に99重量%まで存在していてもよい。本発明の膜を得るその他の方法として、水との混和性が良好なモノマーを1-99重量%、好ましくは30-80重量%と、25での水/モノマー重量比が2/98未満の水との混和性に乏しいモノマーを1-99重量%、好ましくは10-80重量%、さらに好ましくは20-70重量%で組み合わせて用いる方法がある。40

【 0 0 5 1 】

迅速な相分離を生じるために出発化合物の可溶性と得られるポリマーの可溶性との差を広げるためには、出発化合物の分子量(MW)が過度に大きくないことが好ましい。もっとも、慎重に溶媒を選択することで高分子量ポリマーからも多孔性膜を得ることができる。好ましくは、硬化性モノマーまたはオリゴマーのMWは10000ダルトン未満であり、より好ましくは5000ダルトン未満である。1000ダルトン未満のMWを有する化合物を用いた場合に良好な結果が得られる。50

【0052】

本発明においては光重合開始剤を用いてもよく、光重合開始剤は硬化性化合物の混合物に、好ましくは支持体上に該混合物を付与する前に混和してもよい。通常、光重合開始剤は、支持体上に付与された混合剤がUVまたは可視光の照射により硬化される場合に必要となる。適切な光重合開始剤としては、ラジカル型、カチオン型またはアニオン型の光重合開始剤などの当該技術分野で公知の光重合開始剤が挙げられる。

【0053】

ラジカルI型光重合開始剤の例としては、 - ヒドロキシアルキルケトン、例えば、2 - ヒドロキシ - 1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル] - 2 - メチル - 1 - プロパノン (Irgacure (商標) 2959 : Ciba 製) 、 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (Irgacure (商標) 184 : Ciba 製) 、 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - 1 - プロパノン (Sarcure (商標) SR1173 : Sartomer 製) 、 オリゴ [2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - { 4 - (1 - メチルビニル) フェニル } プロパノン] (Sarcure (商標) SR1130 : Sartomer 製) 、 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - (4 - tert - ブチル) フェニルプロパ - 1 - オン、 2 - ヒドロキシ - [4 ' - (2 - ヒドロキシプロピル) フェニル] - 2 - メチルプロパ - 1 - オン、 1 - (4 - イソプロピルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロパノン (Darcure (商標) 1116 : Ciba 製) ； - アミノアルキルフェノン、例えば、 2 - ベンジル - 2 - (ジメチルアミノ) - 4 ' - モルホリノブチロフェノン (Irgacure (商標) 369 : Ciba 製) 、 2 - メチル - 4 ' - (メチルチオ) - 2 - モルホリノブロピオフェノン (Irgacure (商標) 907 : Ciba 製) ； , - ジアルコキシアセトフェノン、例えば、 , - ジメトキシ - - フェニルアセトフェノン (Irgacure (商標) 651 : Ciba 製) 、 2 , 2 - ジエトキシ - 1 , 2 - ジフェニルエタノン (Uvaton (商標) 8302 : Upjohn 製) 、 , - ジエトキシアセトフェノン (DEAP : Rahn 製) 、 , - ジ - (n - ブトキシ) アセトフェノン (Uvaton (商標) 8301 : Upjohn 製) ；フェニルグリオキソレート、例えば、メチルベンゾイルホルメート (Darocure (商標) MBF : Ciba 製) ；ベンゾイン誘導体、例えば、ベンゾイン (Esacure (商標) BO : Lamberti 製) 、ベンゾインアルキルエーテル (エチル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル等) 、ベンジルベンゾインベンジルエーテル、アニソイン；モノ - およびビス - アシルホスフィンオキシド、例えば、 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニルホスフィンオキシド (Lucirin (商標) TPO : BASF 製) 、エチル - 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネート (Lucirin (商標) TPO - L : BASF 製) 、ビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキシド (Irgacure (商標) 819 : Ciba 製) 、ビス (2 , 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2 , 4 , 4 - トリメチルペンチルホスフィンオキシド (Irgacure (商標) 1800 または 1870) 。他の市販の光開始重合剤としては、以下が挙げられる： 1 - [4 - (フェニルチオ) - 2 - (O - ベンゾイルオキシム)] - 1 , 2 - オクタンジオン (Irgacure (商標) OXE01) 、 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9H - カルバゾール - 3 - イル] - 1 - (O - アセチルオキシム) エタノン (Irgacure OXE02) 、 2 - ヒドロキシ - 1 - { 4 - [4 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロピオニル) ベンジル] フェニル } - 2 - メチルプロパ - 1 - オン (Irgacure (商標) 127) 、オキシフェニル酢酸 2 - [2 - オキソ - 2 - フェニル - アセトキシ - エトキシ] エチルエステル (Irgacure (商標) 754) 、オキシ - フェニル - 酢酸 - 2 - [2 - ヒドロキシ - エトキシ] エチルエーテル (Irgacure (商標) 754) 、 2 - (ジメチルアミノ) - 2 - (4 - メチルベンジル) - 1 - [4 - (4 - モルホリニル) フェニル] - 1 - ブタノン (Irgacure 379) 、 1 - [4 - [4 - ベンゾイルフェニル) チオ] フェニル] - 2 - メチル - 2 - [(4 - メチルフェニル) スルホニル] - 1 - プロパノン (Esacure (商標) 1001M : Lamberti 製) 、 2 , 2 ' - ビス (2 - クロロフェニル) - 4 , 4 ' ,

10

20

30

40

50

5 , 5 ' - テトラフェニル - 1 , 2 ' - ビスイミダゾール (Omnirad (商標) BC
IM : IGM 製)。

【0054】

I I 型光重合開始剤の例としては、以下が挙げられる：ベンゾフェノン誘導体、例えば、ベンゾフェノン (Additol (商標) BP : UCB 製) 、4 - ヒドロキシベンゾフェノン、3 - ヒドロキシベンゾフェノン、4 , 4 ' - ジヒドロキシベンゾフェノン、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾフェノン、2 - メチルベンゾフェノン、3 - メチルベンゾフェノン、4 - メチルベンゾフェノン、2 , 5 - ジメチルベンゾフェノン、3 , 4 - ジメチルベンゾフェノン、4 - (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、[4 - (4 - メチルフェニルチオ) フェニル] フェニルメタノン、3 , 3 ' - ジメチル - 4 - メトキシベンゾフェノン、メチル - 2 - ベンゾイルベンゾエート、4 - フェニルベンゾフェノン、4 , 4 - ビス(ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、4 , 4 - ビス(ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、4 , 4 - ビス(エチルメチルアミノ) ベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - N , N , N - トリメチルベンゼンメタンアミニウムクロリド、2 - ヒドロキシ - 3 - (4 - ベンゾイルフェノキシ) - N , N , N - トリメチル - 1 - プロパンプロパンアミニウムクロリド、4 - (13 - アクリロイル - 1 , 4 , 7 , 10 , 13 - ペンタオキサトリデシル) ベンゾフェノン (Uvecryl (商標) P36 : UCB 製) 、4 - ベンゾイル - N , N - ジメチル - N - [2 - (1 - オキソ - 2 - プロペニル) オイ] エチルベンゼンメタンアミニウムクロリド、4 - ベンゾイル - 4 ' - メチルジフェニルスルフィド、アントラキノン、エチルアントラキノン、アントラキノン - 2 - スルホン酸ナトリウム塩、ジベンゾスベレノン；アセトフェノン誘導体、例えば、アセトフェノン、4 ' - フェノキシアセトフェノン、4 ' - ヒドロキシアセトフェノン、3 ' - ヒドロキシアセトフェノン、3 ' - エトキシアセトフェノン；チオキサンテノン誘導体、例えば、チオキサンテノン、2 - クロロチオキサンテノン、4 - クロロチオキサンテノン、2 - イソプロピルチオキサンテノン、4 - イソプロピルチオキサンテノン、2 , 4 - ジメチルチオキサンテノン、2 , 4 - ジエチルチオキサンテノン、2 - ヒドロキシ - 3 - (3 , 4 - ジメチル - 9 - オキソ - 9H - チオキサントン - 2 - イルオキシ) - N , N , N - トリメチル - 1 - プロパンアミニウムクロリド (Kaya cure (商標) QTX : Nippon Kaya k u 製) ；ジオン、例えば、ベンジル、カンファーキノン、4 , 4 ' - ジメチルベンジル、フェナンスレンキノン、フェニルプロパンジオン；ジメチルアニリン、例えば、4 , 4 ' , 4 '' - メチリジントリス (N , N - ジメチルアニリン) (Omnirad (商標) LGV : IGM 製) ；イミダゾール誘導体、例えば、2 , 2 ' - ビス(2 - クロロフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラフェニル - 1 , 2 ' - ビスイミダゾール；チタノセン、例えば、ビス - (- 5 - 2 , 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル) - ビス - [2 , 6 - ジフルオロ - 3 - 1H - ピロール - 1 - イル] フェニル] チタン (Irgacure (商標) 784 : Ciba 製) ；ヨードニウム塩、例えば、ヨードニウム、(4 - メチルフェニル) - [4 - (2 - メチルプロピルフェニル) - ヘキサフルオロホスフェート (1 -)。所望により、光重合開始剤は、組み合わせて使用してもよい。

【0055】

アクリレート、ジアクリレート、トリアクリレートまたは多官能性アクリレートを用いる場合は I 型光重合開始剤が好ましい。特に、以下のものが好ましい： - ヒドロキシリカルキルフェノン、例えば、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパ - 1 - オン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - (4 - tert - ブチル) フェニルプロパ - 1 - オン、2 - ヒドロキシ - [4 ' - (2 - ヒドロキシプロポキシ) フェニル] - 2 - メチルプロパ - 1 - オン、2 - ヒドロキシ - 1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル] - 2 - メチルプロパ - 1 - オン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンおよびオリゴ [2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - {4 - (1 - メチルビニル) フェニル} プロパン] 、 - アミノアルキルフェノン、 - スルホニルアルキルフェノンおよびアシルホスフィンオキシド、例えば、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、エチル - 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネートおよびビス - (

10

20

30

40

50

2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド。好ましくは、光重合開始剤と硬化性化合物との比率は、重量ベースで0.001~0.1、より好ましくは、0.005~0.05である。光重合開始剤の使用量はできるだけ少ないこと、換言するならば、硬化工程(または複数の硬化工程)の後に全ての光重合開始剤が反応していることが好ましい。光重合開始剤が残存していると、膜を記録媒体として用いる場合に色素の黄変や劣化などの有害な作用を及ぼす可能性がある。分離膜として用いる場合には、残存する光重合開始剤を洗浄除去するために過剰な洗浄を行う必要が生じる可能性もある。

【0056】

複数の層が付与される場合、各層に含まれる光重合開始剤の種類および濃度は独立して選択できる。例えば、多層構造において、全層に同一の光重合開始剤を用いた場合よりも低い光重合開始剤濃度でより効果的に硬化を達成することができるよう、最上層に含まれる光重合開始剤がこれより下層に含まれる光重合開始剤と異なっていてもよい。光照射の際に、ある種類の光重合開始剤は表面の硬化により有効であり、他の種類の光重合開始剤は層のより深部を硬化させる。下層においては、硬化が良好に行き渡ることが重要であり、高効率に硬化を行うためには、最上層に用いられる光重合開始剤のスペクトルと完全にオーバーラップしない吸収スペクトルを有する光重合開始剤を選択することが好ましい。最上層の光重合開始剤と最下層の光重合開始剤との間の最大吸光の差は、20nm以上であることが好ましい。UV照射を用いる場合の光源は、複数の波長の放出光が得られるように選択することができる。十分な量の照射光が下層に浸透して光重合開始剤を活性化するように、UV光源と光開始剤の組合せを最適化することができる。典型的な例としては、Fusion UV Systems 製の600ワット/インチ(240W/cm)の出力を有するH-バルブが挙げられ、これは220nm、255nm、300nm、310nm、365nm、405nm、435nm、550nmおよび580nm前後に発光極大を有する。これに代わるものとしては、異なる発光スペクトルを有するV-バルブおよびD-バルブが挙げられる。UV光源のスペクトルと光重合開始剤のスペクトルとが、十分な重複範囲を有している必要がある。光源と光重合開始剤を選択することにより、最適な組み合わせが実現できる。この方法により、同じ照射強度でより厚い層を効果的に硬化させることができる。これに加え、異なる種類の光重合開始剤を適用することにより、光沢や空隙率といった特性を一種の光重合開始剤のみでは達成できないレベルに最適化することもできる。

【0057】

硬化性化合物にアミン系共力剤を添加することにより、硬化速度を増大させることができる。アミン系共力剤は、反応性を高めて、酸素阻害を遅らせることが知られている。好適なアミン系共力剤としては、例えば、遊離アルキルアミン、例えば、トリエチルアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン；芳香族アミン、例えば、2-エチルヘキシル-4-ジメチルアミノベンゾエート、エチル-4-ジメチルアミノベンゾエートならびにアミン系ポリマー、例えば、ポリアリルアミンおよびその誘導体が挙げられる。エチレン系不飽和アミン(例えば、(メタ)アクリル化アミン)等の硬化性アミン系共力剤は、硬化によりポリマーマトリックス内に取り込まれることができるので、臭いが少なく、揮発性が低く、黄変が起こりにくいために好ましい。

【0058】

アミン系共力剤の量は、硬化性組成物に含まれる硬化性化合物の量に対して好ましくは0.1~1.0重量%であり、より好ましくは硬化性化合物の量に対して0.3~3重量%である。

【0059】

好ましくは、硬化性化合物混合物に照射を行うことで多孔性膜が得られる。原理的には、光重合開始剤(それが含まれる場合には)の吸収スペクトルに合致する限り、または、光重合開始剤を必要とせずに硬化性化合物を直接硬化させるのに十分なエネルギーが提供される限り、例えば、紫外線、可視光または赤外線などのいずれの好適な波長の(電磁波)照射光を用いることも可能である。

10

20

30

40

50

【0060】

赤外線照射による硬化は、熱硬化としても知られている。従って、硬化による重合は、エチレン系不飽和モノマーをフリー・ラジカル重合開始剤と混合して、混合物を加熱することにより実現できる。フリー・ラジカル重合開始剤の例としては、以下が挙げられる：有機過酸化物、例えば、過酸化エチルおよび過酸化ベンゾイル；メチルヒドロペロキシド等のヒドロペロキシド、ベンゾイン等のアシロイン；特定のアゾ化合物、例えば、'，'-アゾビスイソブチロニトリルおよび'，'，'-アゾビス(''-シアノ吉草酸)；過硫酸塩；過酢酸塩、例えば、過酢酸メチルおよび過酢酸tert-ブチル；過シュウ酸、例えば、過シュウ酸ジメチルおよび過シュウ酸ジ(tert-ブチル)；二硫化物、例えば、二硫化ジメチルチラム、ならびに過酸化ケトン、例えば、過酸化メチルエチルケトン。通常は、約230～約1500の範囲の温度が適用される。約370～約1100の範囲の温度が中でもよく適用される。10

【0061】

紫外線の照射が好ましい。好適な波長としては、例えば、UV-A(400-320nm)、UV-B(320-280nm)、UV-C(280-200nm)が挙げられるが、この波長は、光重合開始剤が存在する場合には光重合開始剤の吸収波長と一致させる。。20

【0062】

好適な紫外線光源としては、水銀アーク灯、カーボンアーク灯、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、旋回流プラズマアーク灯、ハロゲン化金属ランプ、キセノンランプ、タンゲステンランプ、ハロゲンランプ、レーザーおよび紫外線発光ダイオード。特に好ましいものは、中圧または高圧の水銀蒸気型紫外線発光ランプである。水銀に加え、ハロゲン化金属等を添加してランプの放出スペクトルを変更させることも可能である。多くの場合、発光極大が200～450nmのランプが最も好適である。20

【0063】

露光装置のエネルギー出力は20～240W/cmであってもよく、好ましくは、40～150W/cmであってもよいが、所望の露光を実現できるのであればこれより高い出力であってもよい。露光強度は、膜の最終構造に影響を与える硬化の程度を調節するのに用いることのできる使用可能なパラメーターの一つである。好ましくは、露光量は、High Energy UV Radiometer(UV Power Puck(商標))：EIT-Instrument Markets)を用いて、この装置が示すUV-B範囲で測定した場合に、40mJ/cm²以上であり、より好ましくは、40～600mJ/cm²であり、最も好ましくは、70～220mJ/cm²である。露光時間は自由に選択できるが、長く設定する必要はなく、典型的には1秒未満である。30

【0064】

光重合開始剤が添加されない場合、当該技術分野で知られるように、硬化性化合物は電子ビームに暴露することにより好適に硬化させることができる。出力は、50～300kEVであることが好ましい。また、プラズマ暴露やコロナ暴露によっても硬化を達成できる。40

【0065】

硬化性組成物のpHは、好ましくは2～11の値、より好ましくは3～8の値の範囲で選択される。最適なpHは、使用するモノマーにもよるが、実験により決定することができる。硬化速度はpHに依存するものと考えられ、pHが高いと硬化速度は明らかに低下して細孔が少ない膜が生じる。pH値が低いと(2以下)時間の経過により膜が黄変し、これは良好な白さが所望される場合に好ましくない。

【0066】

所望により、表面張力を調節する目的や良好な光沢などその他の目的で、界面活性剤または界面活性剤の組合せを湿潤剤として水性組成物に添加してもよい。当業者であれば、所望の用途や組成物が付与される支持体に応じて適切な界面活性剤を通常の技術範囲で採用することができる。光硬化性界面活性剤などの市販の界面活性剤を用いてもよい。硬化50

性組成物への使用に適した界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤、イオン性界面活性剤、両性界面活性剤およびこれらの組合せが挙げられる。好ましい非イオン系界面活性剤としては、エトキシ化アルキルフェノール、エトキシ化脂肪アルコール、エチレンオキシド／プロピレンオキシドブロック共重合体、フルオロアルキルエーテル等が挙げられる。好ましいイオン性界面活性剤としては、以下が挙げられるが、これらに限定されるものではない：アルキル基が8～22個（好ましくは12～18個）の炭素原子を含むアルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキル基が8～22個（好ましくは12～18個）の炭素原子を含むアルキルベンジルジメチルアンモニウム塩、ならびに硫酸エチル；ならびに、アルキル基が8～22個（好ましくは12～18個）の炭素原子を含むアルキルピリジニウム塩。界面活性剤は、フッ素系でもケイ素系でもよい。好適なフッ素系界面活性剤の例としては、以下が挙げられる：炭素数2～20のフッ化アルキルカルボン酸およびその塩、グルタミン酸N-ペルフルオロオクタンスルホニルニアトリウム、スルホン酸3-(フルオロ-C₆-C₁₁-アルコキシ)-1-C₃-C₄アルキルナトリウム、スルホン酸3-(フルオロ-C₆-C₈-アルカノイル-N-エチルアミノ)-1-プロパンナトリウム、N-[3-(ペルフルオロオクタンスルホニアミド)プロピル]-N,N-ジメチル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、ペルフルオロアルキルカルボン酸（例えば、C₇-C₁₃-アルキルカルボン酸）およびその塩、ペルフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、スルホン酸ペルフルオロC₄-C₁₂アルキルのLi、KおよびNa塩、N-ペルフルオロC₄-C₁₃アルカンスルホニル-N-アルキルグリシンのLi、KおよびNa塩、Zonyl（登録商標）(E.I.DuPont製)として市販される、RfCH₂CH₂SC₂CH₂CO₂LiまたはRfCH₂CH₂O(C₂CH₂O)_xHの化学構造（式中、Rf=F(CF₂CF₂)₃₋₈、x=0～25）を有するフッ素系界面活性剤、N-プロピル-N-(2-ヒドロキシエチル)ペルフルオロオクタンスルホニアミド、2-スルホ-1,4-ビス(フルオロアルキル)ブタンジオエート、1,4-ビス(フルオロアルキル)-2-[2-N,N,N-トリアルキルアンモニウム]アルキルアミノ]ブタンジオエート、ペルフルオロC₆-C₁₀アルキルスルホニアミドプロピルスルホニルグリシネート、ビス-(N-ペルフルオロオクチルスルホニル-N-エタノールアミノエチル)ホスホネート、モノ-ペルフルオロC₆-C₁₆アルキル-エチルホスホネートおよびペルフルオロアルキルベタイン。また、例えば、U.S.-A-4781985およびU.S.-A-5084340に記載されるフッ化炭素系界面活性剤も有用である。

【0067】

シリコン系界面活性剤は、好ましくは、ポリシロキサン／ポリオキシアルキレン共重合体等のポリシロキサンである。このような共重合体は、例えば、ジメチルシロキサン-メチル(ポリオキシエチレン)共重合体、ジメチルシロキサン-メチル(ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン)シロキサン共重合体、トリシロキサンアルコキシレート、例えば、トリシロキサンとポリエーテルの共重合体、ならびに、シロキサンプロポキシレート、例えば、シロキサンとポリプロピレンオキシドの共重合体などであってもよい。シロキサン共重合体界面活性剤は、当業者に公知の方法によって、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体またはグラフト共重合体として調製できる。ポリエーテルシロキサン共重合体は、好ましくは、100～10,000の範囲の重量平均分子量を有する。市販されているポリエーテルシロキサン共重合体の例としては、以下を挙げることができる：CK WITCO製のSILWET DAシリーズ(例えば、SILWET 408、560、806)、SILWET Lシリーズ(例えば、SILWET-7602)またはCOATSILシリーズ(例えば、COATSIL 1211)；信越化学工業製のKF351A、KF353A、KF354A、KF618、KF945A、KF352A、KF615A、KF6008、KF6001、KF6013、KF6015、KF6016、KF6017；BYK-CHEMIE製のBYK-019、BYK-300、BYK-301、BYK-302、BYK-306、BYK-307、BYK-310、BYK-315、BYK-320、BYK-325、BYK-330、BYK-333、BYK-334。

Y K - 3 3 1、B Y K - 3 3 5、B Y K - 3 4 1、B Y K - 3 4 4、B Y K - 3 4 5、B Y K - 3 4 6、B Y K - 3 4 8；ならびにT E G O 製のG L I D E シリーズ（例えば、G L I D E 4 5 0）、F L O W シリーズ（例えば、F L O W 4 2 5）、W E T シリーズ（例えば、W E T 2 6 5）。

【0068】

プリンターの運搬性、耐ブロッキング性および耐水性を向上させるために、界面活性剤を硬化性組成物に添加および／または含浸により膜に導入してもよい。界面活性剤を使用する際は、膜の乾燥重量に対して好ましくは、0.01～2%の量で存在し、より好ましくは0.02～0.5%の量で存在する。好ましくは、界面活性剤は使用濃度で前記組成物に可溶性を示す。水性溶媒を用いる場合の25における水に対する界面活性剤の溶解度は、好ましくは0.5%以上である。10

【0069】

特に水性インクの迅速な吸収のためには、表面が親水性でなければならない。表面の親水性は、水滴の接触角を測定することにより適切に表すことができる。この値が80°未満であれば親水性の表面であることが示され、インク受容層としての用途に好ましい。

【0070】

本発明によれば、膜に相当量含まれる細孔の直径が好ましくは0.0001～2.0μmである場合に「多孔性、ナノ多孔性、ミクロ多孔性」であるとされる。より好ましくは、本発明の多孔性膜の細孔の大多数の孔径が0.001～1.0μm、更に好ましくは0.003～0.7μmである。ある態様では、平均孔径は、好ましくは0.01～1.0μm、より好ましくは0.03～0.4μmである。細孔の形状については、特に制限はなく、球状もしくは不規則な形状、またはこれらの組合せであってもよい。これらの細孔が互いに連結していることは、高い流動性と迅速な溶媒吸収に寄与するので好ましい。20

【0071】

膜の空隙率は、S E M 断面画像の解析によって測定したときに5～90%であることが好ましい。空隙率は、以下の式によって求められる：

【0072】

(乾燥時の厚さ / 1 m²当たりの付与された固体量 × 100%) - 100%

式中、付与された固体の密度は1kg/dm³であると仮定されている。より好ましくは、空隙率は10～70%であり、更に好ましくは20～50%である。膜が高光沢を有するためには表面層が滑らかであることが好ましく、そのためには膜表面の細孔のサイズと総面積が一定範囲内に調節されなければならない。30

【0073】

細孔が占める面積を好ましくは0.1～30%の範囲に調節することにより、インク吸収速度を低下させることなく良好な光沢が得られる。高いインク吸収速度を損なわずに良好な光沢を得るために、細孔面積は好ましくは0.2～25%であり、更に好ましくは0.3～18%である。細孔面積は、細孔の孔径と数量とから決定される。これは、特定の細孔面積において、細孔の数量は孔径に応じて変化することを意味している。一般に、大きな細孔の頻度が少ないとよりも、小さな細孔が高頻度に存在していることが好ましい。表面の細孔の絶対平均孔径は、好ましくは1.2μm未満であり、より好ましくは0.02～1μmであり、更に好ましくは0.05～0.7μmである。ある態様では、0.06～0.3μmの範囲が好ましい。良好な光沢は、上記に加えて、表面粗さ(Ra)値で表すこともできる。Ra値は、孔径/細孔面積により影響を受ける。良好な光沢を有する膜として好ましいRa値は0.8μm未満であり、より好ましくは0.5μm未満であり、更により好ましくは0.3μm未満であり、最も好ましくは0.2μm未満である。外観の光沢は、主に細孔間の表面の滑らかさによって決定されると考えられている。ISO 13565-1(1998)およびJIS B 0671-1(2002)には、計算に対する細孔の寄与分を除いて表面のRa値の測定を可能にする方法が記載されている。ある態様では、膜は、ポリマーの開放網目構造状の等方性バルクマトリックスと、完全に異なる構造の薄い表層という、互いに異なる構造からなる。この表層または表面薄層4050

は、連結されていない細孔を有する連続的な層であり、穴の開いた連続的な層として説明できる。加工および製造の条件を変化させることにより、所望の仕様に応じて表面の細孔の数やサイズを調節することが可能である。この表層は、膜の光沢に寄与すると考えられている。逆浸透等の用途には、表面に細孔が全くないか、または非常に小さな孔径の細孔のみが存在することが好ましい場合があり、この場合、表面薄層を閉じた連続層としてみなしてもよいことを意味している。インク受容層として用いる場合、表層は、インクに含まれる色素が膜の深部にまで吸収されることを防ぎ、これによって印刷される画像の光学濃度が小さくなると考えられる。従って、表層は、高い光学濃度に寄与する。一方で、表面薄層は膜を通過する流速を低下させ、これによって乾燥性を低下させる。従って、上記表面薄層は厚さが0.5 μm未満と薄いことが好ましく、より好ましくは、表面薄層の厚さは0.2 μm未満である。表面薄層を除けば、膜は対称構造を有することが好ましいが、一定の範囲内であれば非対称構造も許容される。

【0074】

膜の重要な特性のひとつに、多孔性層の膨潤性がある。膨潤性は、多孔性と共に、溶媒吸収の速度および容量に寄与する。所望の特性に合わせて多孔性と膨潤性との間の特定のバランスを選択することもできる。一定レベルの溶媒吸収を達成するために、高い空隙率を低い膨潤性と組み合わせてもよく、またはその逆を行ってもよい。これにより、良好な溶媒吸収速度を示す多種類の膜構造が可能となる。インク受容層として付与される膜の場合の膨潤は、好ましくは1~50 μmであり、より好ましくは2 μm~30 μmであり、最も好ましくは3~20 μmである。多孔性層の乾燥時の厚さは所望の用途に応じて変化する可能性があるため、膨潤率は乾燥時の厚さに対する比率として相対的に表現する方が適切である。膨潤率は、好ましくは多孔性膜の乾燥時の厚さの5%以上であり、より好ましくは6~100%であり、更に好ましくは10~80%である。本発明の膨張は、膨潤後の層の膨潤時の厚さから膨潤前の層の乾燥時の厚さを差し引くことで求められ、ここで膨潤時の厚さとは20の蒸留水に3分間浸漬した後の層の厚さを表し、乾燥時の厚さとは23にて60%RHで24時間を超えて放置した層の厚さを表す。層の厚さは、種々の方法により測定できる。例えば、サンプルを蒸留水に浸漬後、任意の温度で任意の時間層を膨潤させ、この間ニードル状のポジショニングセンサーを膨潤した膜に連続的に接触させることで膨潤過程を観察する方法がある。表面に接触することなく、光学センサーで膨潤した膜の高さを測定し、これから乾燥時の膜の高さを差し引くことで層の膨張量を求める方法も存在する。膨張の度合いは、モノマーの種類や比率、硬化/架橋形成の程度(露光量、光重合開始剤の種類と量)そして他の成分(例えば、連鎖移動剤、共力剤)により調節することができる。

【0075】

驚くべきことに、膜はその膨潤性によりインク受容層として用いた場合に高い画像濃度を示し、耐オゾン性が向上していた。理論に束縛されることを望むわけではないが、本研究者らは、色材が膨張によりポリマーの網目構造内に取り込まれ、乾燥後にオゾンおよび他のガスの影響から保護されるためと考えている。膨潤能を有しない多孔性網目構造では、色材は層の深部まで浸透することができるが、膨潤した場合には色材の大部分が層の表層領域で捕捉されると考えられ、これにより、観察された濃度の増大が説明される。

【0076】

膨潤度の高い多孔性膜の不利な点として、耐引撃性が比較的弱いことがある。膨潤度は架橋度を低くすることにより高まるが、これにより膜の構造が物理的な乱れに対して弱くなる。驚くべきことに、乾燥が完了した後の乾燥膜に対して第2の硬化処理を施すことにより、湿ったコーティング層の硬化を増強するよりも効果的に堅牢性が向上することが判明した。ここでも理論に束縛されることを望むわけではないが、本発明者らは、未反応の硬化性二重結合が乾燥されることによって相互に近寄り、これによって硬化時の架橋形成の可能性が高まると考えている。この第2の硬化工程はUV硬化により行ってもよいが、EB硬化や上記した他の光源などの別の方法も好適である。UV硬化を第2の硬化に適用する場合、第1の硬化後にも光重合開始剤の少なくとも一部が反応可能な状態で残ってい

10

20

30

40

50

る必要がある。一方で、光重合開始剤が残存すると経時により膜の黄変が生じる場合があり、これは特定の用途には望ましくないことであるので、最終的には実質的に全ての光重合開始剤が反応していることが重要となる。これは、処方時に光重合開始剤の初期濃度を調節することにより、容易に達成できる。あるいは、第2の硬化用の光重合開始剤を、例えば、含浸などにより別に添加することが考えられる。

【0077】

乾燥状態の膜に第2の硬化を施す代わりに、別の様では、膜が濡れた状態のまま硬化される。これを達成するためには、第1の硬化の後に中間乾燥工程を挟むことなく直ぐに第2の硬化を行ってもよい。その他の方法として、乾燥した膜を、界面活性剤などの1種以上の成分を含んでいてもよい液体で予め湿らせることがある。この方法の利点は、膜が液体中に膨潤可能なときに、濡れた状態の膜構造が硬化によって変化することである。従って、多孔性等の特性は、膜が膨潤した状態で第2の硬化工程を行うことにより変化させることができる。この方法では、最初の硬化工程の後にも構造を調整することが可能であるので、より広い範囲の材料と製造条件を適切に用いることができる。両方の硬化工程の間に含浸を行ってもよい。含浸を行うことにより、第1の硬化工程を行った硬化性組成物とあまり相溶性の高くなかった化合物も膜内に導入することができる。第1の硬化を行った後の膜の構造がすでに良好である場合、第2の硬化は不要であり、通常は含浸後に乾燥を行うだけで十分である。製法の計画が整っていれば、3回以上の硬化工程を行っても一般に特性の向上にはつながらないが、例えば、UV照射強度が制限される等の一定の状況のもとでは、硬化を複数回行うことが有益となる場合もある。

10

20

【0078】

好ましくは、第2の硬化工程における露光量は、High Energy UV Radiometer (UV Power Puck (商標) : EIT-Instrument Markets 製) を用いてこの装置が示すUV-B範囲で測定した場合に80~300mJ/cm²であり、より好ましくは100~200mJ/cm²である。

【0079】

多孔性膜は、1種以上の非硬化性水溶性ポリマーおよび/または照射光への露光によって架橋を形成しない1種以上の親水性ポリマーを含んでいてもよい。この非硬化性水溶性ポリマーは、硬化を行う前に硬化性化合物の混合物に添加してもよく、硬化を行った後に硬化した膜に付与してもよい。

30

【0080】

本発明の多孔性膜は、乾燥した層100グラムに対し、非硬化性の水溶性ポリマーを40グラムまで含んでも良い。より好ましくは、非硬化性の水溶性ポリマーの量は、乾燥した層100グラムに対し0.5~10グラムである。

【0081】

好適な水溶性ポリマーとしては、例えばEP-A-1 437 229に記載のものが挙げられる。よって、水溶性ポリマーは以下に挙げるものの1種以上であってよい：水酸基を親水性構造ユニットとして有す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、キトサン、スターチ、エーテル結合含有樹脂（ポリオキシエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPD）、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリビニルエーテル（PVE）等）、カルバモイル基含有樹脂（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ン等）；その他、カルボキシル基を遊離基として含むポリアクリレート、マレイン酸樹脂、アルギネート、ゼラチン等。好ましい非硬化性水溶性ポリマーは、ポリビニルアルコールまたは（部分的に）けん化したポリビニルアルコールである

40

50

。好適な P V A の共重合体は W O - A - 0 3 / 0 5 4 0 2 9 に開示されており、 P V A - N V F 共重合体が例示される。

【 0 0 8 2 】

その他の好ましい非硬化性水溶性ポリマーとして、ゼラチンまたは変性ゼラチンが挙げられる。高光沢の膜を得るために、硬化性組成物中にゼラチン、好ましくは変性ゼラチンを含むことが有利であることが判明した。 W O - A - 2 0 0 5 / 0 3 2 8 3 7 に記載のように高い等電位点を有するゼラチンを用いることができる。石灰処理したものと酸処理したものとの両方を用いることができるが、 W O - A - 2 0 0 5 / 0 3 2 8 2 6 に記載のように酸処理したゼラチンを有利に用いることができる。驚くべきことに、特に変性ゼラチン、とりわけ表面活性特性を有するように変性されたもの、が光沢度の上昇に寄与することが判明した。ここで「変性ゼラチン」とは、 N H₂ 基の少なくとも一部が化学的に変性されたゼラチン化合物を意味する。フタル酸化ゼラチン、アセチル化ゼラチン等の様々な変性ゼラチンを用いることができる。 D E - A - 1 9 7 2 1 2 3 8 に記載の中に含まれる、 N H₂ 基の 3 0 % 以上が 1 以上のカルボキシル基を有する化合物との縮合反応によって変性されたゼラチンを用いたときに良好な結果が得られることが判明した。 1 以上のカルボキシル基を有する化合物は、第 2 のカルボキシル基と、基本的に変性されていない長鎖の脂肪族末端などのその他の官能基を有していてもよい。ここで「長鎖の末端」とは炭素数が 5 ~ 2 0 であることを意味する。この脂肪族鎖は、水溶性やインク受容性等の特性を調整するために変性されてもよい。特に、コハク酸で変性されたゼラチンであってコハク酸部分が炭素数 5 ~ 2 0 の脂肪族鎖であり、この鎖はさらに水溶性やインク受容性を調整するために変性可能な状態のゼラチンが好ましい。ドデセニルコハク酸で N H₂ 基の 3 0 % 以上が変性されたゼラチンが最も好ましい。

10

20

30

40

【 0 0 8 3 】

その他の好適な変性ゼラチンを得る方法としては、 E P - A - 0 5 7 6 9 1 1 、 V . N . I z m a i l o v a ら (C o l l o i d J o u r n a l 、 V o l . 6 4 、 N o . 5 、 2 0 0 2 、 6 4 0 - 6 4 2 頁) 、 O . T o l e d a n o ら (J o u r n a l o f C o l l o i d a n d I n t e r f a c e S c i e n c e 、 V o l . 2 0 0 、 1 9 9 8 、 2 3 5 - 2 4 0 頁) に記載のものが挙げられる。

【 0 0 8 4 】

その他の良好な結果の得られる好適な変性ゼラチンとしては、四級アンモニウム基を有するように変性されたゼラチンが挙げられ、 C r o d a C o l l o i d s L t d . より市販されている C r o q u a t (商標) が例示される。

【 0 0 8 5 】

変性ゼラチンの出発物質となるゼラチンは石灰処理あるいは酸処理されたいかなる公知のゼラチンであってもよく、例えば豚、牛、魚の骨や皮を石灰処理して得られるゼラチン、組み換えゼラチン、またはこれらの組み合わせなどが挙げられる。

【 0 0 8 6 】

ある好ましい態様では、ゼラチンはそのままでは硬化性組成物に添加されず、ゼラチンを好適な硬化性化合物によって変性し、硬化性化合物へと転換する。例えば、ゼラチンをグリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレート (G M A) で変性することによって硬化性ゼラチンが得られる。好ましくは G M A が用いられる。 p H = 9 でグリシジル基中のエポキシ基はゼラチン中のリシンの N H₂ 基と反応する。 G M A とゼラチンの比率は好ましくは 3 ~ 3 0 、より好ましくは 5 ~ 2 0 である。この化合物を硬化性組成物に添加することにより、多孔性膜の光沢が驚くほど向上した。膜が多層構造である場合は、最上層にのみこの化合物を添加すればよい。好ましくは、組成物中の硬化性化合物の量に対して G M A 変性ゼラチンが 2 0 重量 % まで、より好ましくは 0 . 5 ~ 1 2 重量 % 、さらに好ましくは 1 ~ 5 重量 % 含まれる。

【 0 0 8 7 】

またある態様では、メタクリレートなどの - 置換アクリレートとイタコン酸とが硬化性組成物に添加される。このとき、硬化後の多孔性膜の光沢が驚くほど向上した。 - 置

50

換アクリレートが平滑な表面の形成を促し、これによって膜の光沢が向上したものと考えられる。理論に拘束されるものではないが、本発明者らは表面における架橋反応性の低下が光沢度の上昇を説明していると考えている。光沢を向上させるためのいくつかの手法が明らかとなった。反応性の低い - 置換アクリレートなどのモノマーを少量用いた場合のみならず、連鎖移動剤および / または反応性の低い光重合開始剤を最上層に用いることによっても光沢度が上昇する硬化性組成物に添加される - 置換アクリレートの量は、硬化性モノマー全量に対して硬化性モノマー 1 グラム当たり好ましくは 0.20 mmol、より好ましくは 0.001 ~ 0.18 mmol、更に好ましくは 0.005 ~ 0.13 mmol である。多孔性膜が多層構造である場合は、この化合物が最上層を形成する組成物に含まれると最も効果的であるが、その他の層中に含まれてもよい。 - 置換アクリレートの例としては、グリシジルメタクリレート (GMA) およびその誘導体、ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)、ポリエチレングリコール - 1100 メタクリレート (PEG - 1100 - MA)、メタクリル酸、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、エタクリレート、ビス-(3-スルホプロピル)イタコン酸エステルのジカリウム塩などのイタコン酸などが挙げられる。

10

【0088】

これらの - 置換アクリレートとゼラチンとの組み合わせにより、光沢度がさらに驚くべき水準に達する。所望の結果を得るためにには、比較的小量のゼラチンで足ることが判明した。作業温度は通常は室温 (20 ~ 25) であることから、この温度でゲル化しない程度の MW の小さいゼラチンが好ましい。使用されるゼラチンの平均分子量 (MW) は好ましくは 100 kDa 未満、より好ましくは 70 kDa 未満、更に好ましくは 2 ~ 50 kDa である。ゼラチンと - 置換アクリレートの比率は、好ましくは - 置換アクリレート 1 mmol 当たりゼラチンが 0.30 g 未満、より好ましくは 0.001 ~ 0.15 g、さらに好ましくは 0.005 ~ 0.13 g である。

20

【0089】

非硬化性水溶性ポリマーに加えて、層中に含まれる非硬化性水溶性ポリマーの量に対して好ましくは 20 重量 % 以下、より好ましくは 0.5 ~ 5 重量 % の量で架橋剤を添加してもよい。好適な架橋剤としては、EP-A-1 437 229 に記載されるものがある。従って、架橋剤は、以下の 1 種以上であってもよい：ホルムアルデヒド、グリオキサー、グルタルアルデヒドなど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-クロロエチルウレア)-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-プロパンオール、N,N'-エチレンビス(ビニルスルホニルアセトアミド)、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；ジメチロールウレア、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；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化合物；U.S.-A-3 017 280 および U.S.-A-2 983 611 に記載のアジリジン化合物；U.S.-A-3 100 7 04 に記載のカルボキシイミド化合物；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'-ビスエチレンウレア等のエチレンイミノ系化合物；ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸等のハロゲン化カルボキシアルデヒド系化合物；2,3-ジヒドロキシジオキサン等のジオキサン系化合物；ホウ酸、ホウ砂およびボレート等のホウ素化合物；乳酸チタン、硫酸アルミニウム、クロムミヨウバン、カリウムミヨウバン、酢酸ジルコニル、酢酸クロムなどの金属含有化合物；テトラエチレンペニタミン等のポリアミン化合物；アジピン酸ジヒドラジドなどのヒドラジド化合物；複数のオキサゾリン基を有する低分子量化合物またはポリマーなど。これらの架橋剤は、單一でまたは組み合わせて用いてもよい。

30

【0090】

ある態様では、2種以上の混合物が支持体上にコーティングされ、このうち 1 種以上が

40

50

硬化性化合物の混合物であって、硬化・乾燥後に、1以上の上層と、この上層よりも支持体に近くに位置する1以上の下層と、を含む媒体が得られる。少なくとも上層に（好ましくは下層にも）本発明の多孔性膜が含まれる。2層膜構造の場合、下層の乾燥時の厚さは好ましくは3～50μm、好ましくは7～40μm、最も好ましくは10～30μmであり、上層の乾燥時の厚さは、好ましくは1～30μm、好ましくは2～20μm、最も好ましくは4～15μmである。

【0091】

別の態様では、支持体は3以上の層でコーティングされ、そのうち少なくとも1層が、好ましくは上層（外層）が硬化性化合物の混合物を含む。硬化性組成物を支持体に塗布し、硬化・乾燥させた後、3以上の層を含む媒体が形成され、これら3層には、乾燥時の厚さが3～50μm、好ましくは5～40μm、最も好ましくは7～30μmである1以上の下層と、乾燥時の厚さが1～30μm、好ましくは2～20μm、最も好ましくは3～15μmである1以上の中間層と、この中間層の上に1以上の上層とを含む。上層の乾燥時の厚さは、好ましくは10μm未満であり、好ましくは0.1～8μmであり、最も好ましくは0.4～4μmである。

10

【0092】

ある好ましい態様では、支持体は、2種または3種以上の硬化性化合物の混合物でコーティングされ、硬化・乾燥後に記録媒体が作製される。前記混合物の組成は、達成したい結果に応じて同一であっても異なっていてもよい。更に、硬化性化合物の混合物は、同時に塗装してその後に硬化を行ってもよく、または順次コーティングして硬化を行ってもよい。ここで「順次」とは、第1の混合物をコーティングして硬化を行い、次に第2の混合物をコーティングして硬化を行う、という意味である。後者の場合には、第2の混合物の少なくとも一部が第1の層に浸透する恐れがあるため、得られる膜の細孔がふさがれないように注意が必要である。

20

【0093】

粒子を含む層は、層の構造的一体性を低下させるという不利な点を有する。さらに、粒子はcolor photographyとして従来よく知られる、入射光を分散させて記録媒体の色濃度、特に青色のそれを低下する現象を生じうる。また、多孔性を有する層では良好な光沢を得ることが困難となる。好ましくは、本発明の多孔性膜を含む上層と中間層、より好ましくは本発明の多孔性膜を含むすべての層が、溶媒を吸收可能な有機粒子または無機粒子を実質的に含まない。ここで「実質的に含まない」とは、粒子の量や位置が、光沢や色濃度を有意に減少させない程度であるという意味である。0.1g/m²未満の量は、実質的に含まれていないとみなされる。全ての多孔性層が、実質的に粒子を含んでいないことが好ましい。例外として艶消し剤があり、これは、表面が滑らか過ぎることが原因で生じるブロッキング等の取り扱い上の問題を回避するために添加されるものであり、好ましくは、媒体の上層に少量添加される。通常は、艶消し剤は、多孔性層の全固体成分の0.5%未満の量で含まれる。

30

【0094】

場合により、上層に艶消し剤（耐ブロッキング剤としても知られる）を添加することで摩擦を低下させ、印刷された複数のインクジェット媒体が重なり合った際の画像転写を防ぐことが望ましい。非常に好適な艶消し剤は1～20μm、好ましくは2～10μmの粒径を有する。艶消し剤の量は0.005～1g/m²であり、好ましくは0.01～0.4g/m²である。多くの場合0.1g/m²未満の量で充分である。艶消し剤は、水性組成物中に分散可能な無機物質または有機物質からなる粒子として定義できる。無機艶消し剤としては、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化マグネシウムおよび酸化アルミニウムなどの酸化物、硫酸バリウム、炭酸カルシウムおよび硫酸マグネシウム等のアルカリ土類金属塩、ならびにガラス粒子等が挙げられる。これら以外に、D E - A - 2 5 2 9 3 2 1、G B - A - 7 6 0 7 7 5、G B - A - 1 2 6 0 7 7 2、米国特許第1 2 0 1 9 0 5号、同第2 1 9 2 2 4 1号、同第3 0 5 3 6 6 2号、同第3 0 6 2 6 4 9号、同第3 2 5 7 2 9 6号、同第3 3 2 2 5 5 5号、同第3 3 5 3 9 5 8

40

50

号、同第3 370 951号、同第3 411 907号、同第3 437 484号、同第3 523 022号、同第3 615 554号、同第3 635 714号、同第3 769 020号、同第4 021 245号および同第4029 504に記載の無機艶消し剤を使用することもできる。好適な有機艶消し剤としては、スターチ、セルロースアセテートプロピオネット等のセルロースエステル、エチルセルロース等のセルロースエーテル、および合成樹脂が挙げられる。合成樹脂は水に不溶性または難溶性のポリマーであり、以下のものが挙げられる：アルキル（メタ）アクリレート、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、酢酸ビニル等のビニルエステル、アクリロニトリル、エチレンなどのオレフィンまたはスチレンのポリマー、ならびに、上記のモノマーと他のモノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、-、-不飽和ジカルボン酸、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、スルホアルキル（メタ）アクリレートおよびスチレンスルホン酸などとの共重合体。更に、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート、フェノール樹脂、ポリビニルカルバゾールまたはポリビニリデンクロリドも使用できる。また、例えば、GB-A-1 055 713、米国特許第1 939 213号、同第2 221 873号、同第2 268 662号、同第2 322 0 37号、同第2 376 005号、同第2 391 181号、同第2 701 24 5号、同第2 992 101号、同第3 079 257号、同第3 262 782号、同第3 443 946号、同第3 516 832号、同第3 539 344号、同第3 591 379号、同第3 754 924および同第3 767 448号、JP-A-49106821(US-A-4 056 396に相当)およびJP-A-57014835(US-A-4 396 706に相当)に開示される化合物等の有機艶消し剤も使用できる。艶消し剤は、単一でも組み合わせて使用してもよい。

【0095】

通常、多孔性膜はマトリックスの多孔性構造による不透明な外観を有する。調査により、外層がある程度の透明である場合に高い画像濃度が得られることが判明した。これは、外層の多孔性を低下させるようにその構造を変化させることにより達成できる。上端層の多孔性が低いことの別の利点として、より良好な光沢が挙げられる。溶媒の吸収速度はとりわけ多孔性に依存するので、上記の透明度のより高い上層は、薄い方が好ましい。透明度のより高い層の厚さはコーティングされた上層の厚さに対応するものではないので、この層は、正しくは上端領域と称するべきであろう。色材が膜の上層に固定され、下層への浸透が防止されているとき、上端領域の透明性は画像濃度に対して最も大きな効果を奏する。固定は、膜中に媒染剤の機能を組み込むことにより達成できる。例えば、硬化性の媒染剤が硬化性組成物に添加されてもよく、非硬化性の媒染剤が添加されてもよい。媒染剤は、好ましくは外層あるいは例え上層および/または上層直下の層に添加される。好ましくは、媒染剤はアニオン性着色剤との錯体を形成するに適したカチオン性であり、有機物であっても無機物であってもよい。有機媒染剤と無機媒染剤は、それぞれ独立に、あるいは互いに組み合わせて用いてもよい。外層に媒染剤を固定するのに非常に好適な方法としては、例えば、硬化性組成物にアニオン性硬化性化合物を添加するなどにより、外層に負電荷を導入することが挙げられる。

【0096】

上記のカチオン性媒染剤は、好ましくは、カチオン性基として第1～3級アミノ基または第4級アンモニウム塩を有するポリマー状媒染剤であり、非ポリマー状のカチオン性媒染剤を用いてもよい。このようなポリマー媒染剤の好ましい例としては、第1～3級アミノ基もしくはその塩または第4級アンモニウム塩を有するモノマー（媒染剤モノマー）からなるホモポリマー、ならびにこのような媒染剤モノマーと他のモノマー（以下において「非媒染剤モノマー」と称する）との共重合体もしくは縮合重合体が挙げられる。このようなポリマー媒染剤は、水溶性のポリマーまたは水分散性のラテックス粒子のいずれかの形態、例えば、ポリウレタン分散液などの状態であってもよい。好適な媒染剤モノマーの例としては、以下の、ビニル、（ジ）アリル、（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル

10

20

30

40

50

アミド、(メタ)アクリロイル基などの硬化性基を1つ以上含むアルキル-またはベンジル-アンモニウム塩が挙げられる:トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムクロリド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムクロリド、トリエチル-m-ビニルベンジルアンモニウムクロリド、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リド、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リド、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リド、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リド、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リド、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リド、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リド、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リド;トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムプロミド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムプロミド、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、トリメチル-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リド、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リド、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リド、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リド、N,N-ジエチルアミノエチル(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-ジエ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-ジエ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)アクリルアミドメチルクロリド、エチルクロリド、メチルプロミド、エチルプロミド、ヨウ化メチルもしくはヨウ化エチルもしくはヨウ化エチル由来の被分析(*atomized*)物質、またはアニオンの置換により生じるこれらのスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、酢酸塩もしくはアルキルカルボン酸塩。

好みしい媒染剤モノマーとして、モノメチルジアリルアンモニウムクロリド、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リド、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リド、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リド、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リド、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リド、トリエチル-3-(メタクリロイルオキシ)プロピルアンモニウムクロリド、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リド、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リド、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リド、トリエチル-2-(アクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロリド、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リド、トリエチル-3-(メタクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロリド、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リド、トリエチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロリド、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リド、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リド、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リド、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ミド、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ミド、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など。N-ビニルイミダゾールやN-ビニル-2-メチルイミダゾール等の共重合可能なモノマーを用いてもよい。

10

20

30

40

50

【0097】

他の好適な媒染剤としては、アリルアミン、ジアリルアミンおよびこれらの誘導体または塩が挙げられる。好適な塩としては例えば、塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩などが挙げられる。これらの化合物の例としては、ジアリルメチルアミンおよびその塩、ジアリルエチルアミンおよびその塩、ジアリルジメチルアンモニウム塩（対アニオンは例えば、クロリド、アセテートイオンおよびスルフェートイオンであってもよい）などが挙げられる。これらのアリルアミン誘導体およびジアリルアミン誘導体のいずれも、アミンの状態では通常重合性が低過ぎるので、塩の状態で重合され、そして、必要に応じて重合後に脱塩される。また、N-ビニルアセトアミドまたはN-ビニルホルムアミドのユニットを用い、次いでこれを加水分解することで、重合後にビニルアミンユニットを得ることも可能であり、これらのユニットの塩を用いてもよい。

10

【0098】

上記の非媒染剤モノマーは、第1～3級アミノ基もしくはその塩または第4級アンモニウム塩等の塩基性またはカチオン性部位を含まず、インクジェット印刷用インクに含まれる色素と相互作用を全く示さないかまたは極僅かにしか示さないモノマーである。このような非媒染剤モノマーは、例えば、以下のようなものであってもよい：アルキル（メタ）アクリレート；シクロヘキシリ（メタ）アクリレート等のシクロアルキル（メタ）アクリレート；フェニル（メタ）アクリレート等のアリール（メタ）アクリレート；ベンジル（メタ）アクリレート等のアルキルエステル；スチレン、ビニルトルエンおよび-メチルスチレン等の芳香族ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルおよびビニルバーサテート（vinyl versatate）等のビニルエステル；酢酸アリル等のアリルエステル；塩化ビニリデンおよび塩化ビニル等のハロゲン含有モノマー；エチレンおよびプロピレン等のオレフィン等。このようなアルキル（メタ）アクリレートは、好ましくは炭素数1～18のアルキル部分を有するアルキル（メタ）アクリレートであり、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシリ（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシリ（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等である。上記に列挙した中でも、とりわけ、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートおよびヒドロキシエチルメタクリレートが好ましい。上記に列挙する非媒染剤モノマーのいずれも、単独でまたは相互に組み合わせて用いることができる。

20

【0099】

好ましいポリマー媒染剤は、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド、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リド、ポリエチレンイミド、ポリアリルアミンおよびその誘導体、ポリアミド-ポリアミン樹脂、カチオン化スター-チ、ジシアンジアミドホルマリン縮合体、ジメチル-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム塩重合体、ポリアミジン、ポリビニルアミン、ジシアンジアミド-ホルマリンポリマー縮合体および他のジシアン系カチオン性樹脂、ジシアンアミド-ジエチレントリアミンポリマー縮合体および他のポリアミン系カチオン性樹脂、エピクロロヒドリン-ジメチルアミン付加重合体、ジメチルジアミンアンモニウムクロリド-SO₂共重合体、ジアリルアミン塩-SO₂共重合体、エステル部分に4級アンモニウム塩基で置換されたアルキル基を有する（メタ）アクリレート含有ポリマー、4級アンモニウム塩基で置換されたアルキル基を有するスチリルポリマー等であってもよい。これらのポリマー媒染剤として典型的なものは、米国特許第2484430号、第3148061号、第3309690号、第4415124号、第4124386号、第4193800号、第4273853号、第4282305号、第4450224号等に記載のものが挙げられる。

30

【0100】

好ましい有機媒染剤は、ポリアミンまたはポリアリルアミンおよびその誘導体であり、好ましくは、その重量平均分子量が100,000以下である。ポリアリルアミンまたは

40

50

その誘導体は、いずれの公知のアリルアミンポリマーおよびその誘導体であってもよい。このような誘導体は、例えば、ポリアリルアミンと酸との塩（酸は、例えば、塩酸、硫酸、リン酸および硝酸等の無機酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、酢酸、プロピオン酸、桂皮酸、（メタ）アクリル酸などの有機酸、これらの組合せ、またはこれらのアリルアミンの一部が塩に変換されたものであってもよい）、重合反応により得られるポリアリルアミン、ポリアリルアミンと他の共重合性モノマーとの共重合体（このようなモノマーの例としては、（メタ）アクリレート、スチレン、（メタ）アクリルアミド、アクリロニトリル、ビニルエステル等が挙げられる）であってもよい。典型的なポリ（アリル）アミンおよびその誘導体は、例えば、WO 99/21901、WO 99/19372に記載の化合物であってもよい。

10

【0101】

また、多価の水溶性金属塩化合物または疎水性金属塩化合物などの無機媒染剤を媒染剤として用いることも可能である。典型的には、以下からなる群から選択される金属の塩または錯体が挙げられる：マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、モリブデン、インジウム、バリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、エルビウム、イッテルビウム、ハフニウム、タングステンおよびビスマス。典型的な例としては、以下が挙げられる：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、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム、ギ酸マグネシウム二水和物、硫酸マグネシウムアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化銅（II）アンモニウム二水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアノ酸コバルト、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、アルミニウムミヨウバン、塩基性ポリアルミニウム塩酸塩、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリアルミニウムクロリド、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アンモニウム六水和物、臭化鉄（II）、塩化鉄（II）、塩化鉄（III）、硫酸鉄（II）、硫酸鉄（III）、フェノール硫酸亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、四塩化チタン、チタン酸テトライソプロピル、チタンアセチルアセトネート、乳酸チタン、ジルコニウムアセチルアセトネート、酢酸ジルコニル、硫酸ジルコニウム、炭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、ジルコニウムオキシクロリド、ジルコニウムヒドロキシクロリド、酢酸クロム、硫酸クロム、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、リンタングステン酸ナトリウム、クエン酸タングステンナトリウム（tungsten sodium citrate）、12タングストリン酸n水和物、12タングストケイ酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドリン酸n水和物、硝酸ガリウム、硝酸ゲルマニウム、硝酸ストロンチウム、酢酸イットリウム、塩化イットリウム、硝酸イットリウム、硝酸インジウム、安息香酸ラントニウム、塩酸セリウム、硫酸セリウム、オクチル酸セリウム、硝酸プラセオジム、硝酸ネオジム、硝酸サマリウム、硝酸ユウロピウム、硝酸ガドリニウム、硝酸ジスプロシウム、硝酸エルビウム、硝酸イッテルビウム、硝酸ハフニウム、硝酸ビスマスなど。本発明の無機媒染剤は、好ましくは、アルミニウム含有化合物、チタニウム含有化合物、ジルコニウム含有化合物、周期表のIIB族に含まれる金属を含む化合物（塩または錯体）である。特定の多価金属イオンは、凝集剤として知られている；よく知られる例としては、ポリ（塩化アルミニウム）等のアルミニウム塩および鉄（III）塩、および両イオンの硫酸塩がある。これらの化合物は媒染剤としても適用できる。これらの化合物は、高濃度では水溶液中の他の化合物の存在下で凝集できるが、低濃度では透明溶液としての適用が可能である。

20

【0102】

媒染剤の量は、好ましくは0.01~5g/m²であり、より好ましくは0.1~3g/m²である。

30

30

40

50

【0103】

媒染剤が比較的低分子であると、この媒染剤または媒染剤／色材の錯体は、その層内ではまたは他の層へと分散して鮮明度が低下する可能性がある。この問題は、長期ブリーディングとも呼ばれる。媒染剤分子の分散を防ぐ非常に良い方法として、多孔性膜のポリマー・マトリックスに負電荷を取り込む方法がある。好ましくは、負に帯電した硬化性化合物が硬化性組成物に添加される。これらの負に帯電した硬化性化合物の例としては、スルホン酸基、カルボン酸基またはリン酸基を有するエチレン系不飽和化合物またはその金属（またはアンモニウム）塩が挙げられる。スルホン酸誘導体は、媒染剤との結合力が比較的強いため、より好ましい。例えば、スルホプロピルアクリル酸およびスルホプロピルメタクリル酸などの（メタ）アクリル酸 - (スルホアルキル)エステル、2 - アクリロイルアミド - 2 - メチルプロパン - 1 - スルホン酸、スチレンスルホン酸、イタコン酸 - (アルキルスルホン酸)エステル、イタコン酸 - ビス - (アルキルスルホン酸)エステル、マレイイン酸 - (アルキルスルホン酸)エステル、マレイイン酸 - ビス - (アルキルスルホン酸)エステル、アルキルスルホン酸アリルエーテル等の（メタ）アクリル - (スルホアルキル)アミド、メルカプトアルキルスルホン酸等のメルカプト化合物、ならびにこれらの金属 / アンモニウム塩などが挙げられる。

10

【0104】

これらの負に帯電した硬化性化合物を用いる際は、硬化性組成物に含まれる硬化性化合物の重量に対して好ましくは30重量%以下、より好ましくは0.5 ~ 10重量%、最も好ましくは1 ~ 5重量%の量で添加される。モノマー分子は1つの分子内に複数の負電荷基を含む場合があり、モノマーの分子量は大きく変化するため、導入された負電荷は重量%よりも当量で表す方がよい。好ましくは、本発明の多孔性膜は、1 m²当たり最大で10ミリグラム当量 (m eq) かつ最小で0.1 m eq / m²を含み、より好ましくは0.3 ~ 5 m eq / m²、最も好ましくは0.5 ~ 3 m eq / m²を含む。負に帯電した化合物は、1種の組成物に添加してもよく、または複数の層に用いる複数の組成物に添加してもよい。

20

【0105】

特に好ましいものとして、1つ以上の官能性チオール基を含むアニオン性硬化性化合物が挙げられる。これらの化合物は、連鎖移動剤として機能し、酸素阻害に対する感受性が低いことが知られており、膜の構造に対して大きな影響（多孔性が低く表面が滑らかである）を及ぼす。驚くべきことに、連鎖移動剤を適用すると、それが少量であっても画像濃度が上昇する。連鎖移動剤を使用することの他の利点として、硬化後に膜の表面の粘着性が低下し、構造がより剛直になることが挙げられる。例として、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、メルカプトプロピオン酸アルキル、メルカプト - プロピルスルホネート、エチルジチオカルボネート - S - スルホプロピルエステル、スルホン酸ジメルカプトプロパンおよびスルホン酸メルカプトベンズイミダゾール等が挙げられる。

30

【0106】

あるいは、負に帯電した硬化性化合物に加えて、またはその代わりに、非イオン性連鎖移動剤を添加することで、構造と表面の特性に同様の効果を及ぼすことができる。

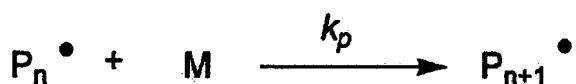
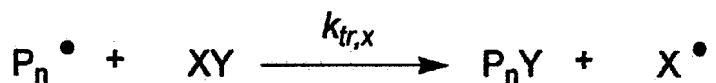
40

【0107】

連鎖移動は、伸長中のポリマー鎖のラジカル中心が別の分子（この場合は、連鎖移動剤）に移動するラジカル重合反応である。連鎖移動剤は、いわゆる連鎖移動定数により特徴付けることができ、この連鎖移動定数とは、連鎖移動速度定数と伝播速度定数の比率として定義される。従って、連鎖移動定数は $C = k_{tr,x} / k_p$ (ここで、 $k_{tr,x}$ と k_p は以下の反応の速度定数である) として定義される。

【0108】

【数1】



ここで、 $P_n \cdot$ と $P_{n+1} \cdot$ は伝播するポリマーラジカルであり、XYは連鎖移動剤（XおよびYはどのような原子または有機基であってもよい）であり、Mはモノマーである。

10

【0109】

連鎖移動剤はいわゆる連鎖移動定数によって特徴付けることが可能であり、連鎖移動定数は、スチレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルおよびアクリロニトリルなどのスチレン、メタクリレートまたはアクリレートを用いる際には0.1よりも大きいことが好ましく、1.0よりも大きいことがより好ましい。移動定数が0.1未満の場合、効果が得られないか、非常に限られたものとなる。その最適な量は、硬化性組成物の組成、連鎖移動剤の種類（反応性）および照射量に大きく依存するため、ケースバイケースで決定される必要がある。連鎖移動剤が高濃度で支持体に隣接する層に含まれる場合には、粘着性の問題が生じる可能性があることが判明した。多層膜を作成する際には、連鎖移動剤は、好ましくは、画像濃度に対する効果が最大になると考えられる上層に含まれる。連鎖移動剤を非常に高濃度で用いた場合には、架橋形成が妨げられ過ぎて密な非多孔性層が生じるか、または層が未硬化のままとなる恐れがある。連鎖移動剤は、硬化性化合物1g当たり0.001~1.0mmolの量で存在することが好ましい。多くの化合物において、硬化性化合物1g当たり0.005~0.1mmolの範囲が好ましいであろう。膜が複数の層からなる場合、上記範囲は連鎖移動剤を含む層（複数の層でもよい）に該当する。

20

【0110】

本発明によれば、参照化合物との反応での連鎖移動定数が0.1以上、好ましくは1.0を超える連鎖移動剤を用いることができる。これらの参照化合物は、好ましくは、スチレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルおよびアクリロニトリルからなる群から選択される。連鎖移動剤の連鎖移動定数は、少なくとも1種の参照化合物について0.1以上であることが好ましい。より好ましくは複数の参照化合物について0.1以上であり、更に好ましくは全ての参照化合物について0.1以上である。

30

【0111】

連鎖移動剤または連鎖移動剤の分類については、例えば、以下の文献に記載されている：J. Brandrup, E. H. Immergut and E. A. Grulke, "Polymer Handbook" Fourth edition, 1999 (ISBN 0-471-48171-8), page 11-97 - 11-168; P. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press (ISBN 0-8014-0134-8); およびGeorge Odian, "Principles of Polymerization", Fourth edition (2004), John Wiley & Sons (ISBN 0-471-27400-3)。

40

【0112】

好適な物質を含む化合物のクラスとしては、メルカプタン、ポリメタクリレート、ポリハロアルカン、ベンゾキノン、オキシム、アントラセン、ジスルフィド、塩化スルホニル、スルホキシド、ホスフィン、アルキルアニリン、アルキルアミンおよび金属化合物（例えば、アルミニウム、鉄、コバルト、銅の塩または錯体）が挙げられる。好ましい化合物

50

は、メルカプトエタノール、メルカプトエチルエーテル、メルカプトベンズイミダゾール、エチルジチオアセテート、ブタンチオール、ジメチルジスルフィド、テトラブロモメタン、ジメチルアニリン、エチレンジオキシジエタンチオールおよびトリエチルアミンである。

【0113】

ある特定のクラスの連鎖移動剤として、いわゆるRAFT剤(RAFT = 可逆的付加-開裂連鎖移動(Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer)がある。これらも本発明において好適に用いることができる。このRAFT反応は、制御されたラジカル重合であり、一般に分子量の分布は非常に狭い範囲に抑えられる。好適なRAFT剤としては、式R₁-C(=S)-S-R₂で表されるジチオエステル基と、式R₁-O-C(=S)-S-R₂で表されるキサンテート基または式R₁-S-C(=S)-S-R₂で表されるチオキサンテート(トリチオカーボネート)基、式R₁-NR-C(=S)-S-R₂で表されるジチオカルバメート基(R、R₁およびR₂はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基またはアレニル基である)がある。

10

【0114】

例としては、エチルジチオアセテート、ベンジルジチオベンゾエート、クミルジチオベンゾエート、ベンジル1-ピロルカルボジチオエート、クミル1-ピロールカルボジチオエート、o-エチルジチオカルボナート-S-(3-スルホプロピル)エステル、N,N-ジメチル-S-チオベンゾイルチオプロピオンアミド、N,N-ジメチル-S-チオベンゾイルチオアセトアミド、トリチオカルボネートおよびジチオカルバメートが挙げられる。

20

【0115】

適度の色材定着性を得るためにには、負に帯電した色材分子に結合可能な過剰量の正電荷を有していることが重要になる。好ましくは、アニオン性硬化性化合物に含まれる負電荷とカチオン性化合物(例えば、媒染剤)に含まれる正電荷の比率が1:1以上であり、より好ましくは1:2~1:10である。

20

【0116】

カチオン性媒染剤は、硬化性組成物に添加されると、負に帯電した硬化性化合物とともに凝集する恐れがある。従って、一般に媒染剤は硬化性組成物に添加するのではなく、硬化後の多孔性膜に添加する方が良い。これは、部分的に乾燥させた後または完全に乾燥させた後に含浸により行うことができる。含浸は、溶液を膜上にコーティングもしくはスプレーするか、または膜を溶液に浸漬することによって行うことができる。スライドコーティングやスロットコーティング等の計量コーティング(measuring coating)が好ましい。乾燥後、マトリックス中に負電荷が取り込まれた部位において媒染剤分子が捕捉された状態の多孔性膜が得られる。

30

【0117】

ある好ましい態様では、カチオン性媒染剤(の一部)は、硬化後に導入されるのではなくアニオン性硬化性化合物と共に硬化性組成物中に混合される。これらのアニオン性化合物とカチオン性化合物は溶液中で錯体を形成するが、驚くべきことに、この錯体は沈澱せずに溶液中に留まる。これらの錯体は、水への溶解性が限られているモノマー混合物中で比較的良好な溶解度を示すようである。これらのモノマー混合物は、水との相溶性が限られていることから、相分離を開始させるのに非常に適している。単一種類のイオン性化合物は、電荷を有するので、電荷が遮蔽された複合体と比べて親水性が高いと考えられる。または、これら両方の方法(硬化性組成物への導入と含浸)を組み合わせて用いることができる。膜が作製された後に正電荷の余剰が存在していないか、またはその量が高印刷濃度で色材を定着させるには不十分である場合、膜を形成した後に続く工程で含浸等によりカチオン性化合物を追加してもよい。従って、当初の硬化性組成物中におけるアニオン性硬化性化合物中の負電荷とカチオン性化合物中の正電荷の比率は、1より大きくてよい(例えば2:1)。この比率は、上記のように後続の工程でカチオン電荷を追加すること

40

50

により減少させることが好ましい。

【0118】

一般に、媒染剤はインクからの色材（色素）を定着させるために添加される。カラープリンターでは3種以上の色が用いられ、インクには数多くのブランドが存在することから、通常は、全ての色材を定着させるために媒染剤を組合せて用いる必要がある。この媒染剤の組合せは、全ての既存の色材を定着できるものであることが理想的である。あるいは、特定の種類のインクに専用の媒体を開発することで、全てのインクに適した媒体よりも良好な品質を実現できる。

【0119】

含浸を行うことにより、異なる種類の添加剤を多孔性膜に取り込むことができる。これらの添加剤は水溶性であるか、または水に分散可能であるかもしくはエマルジョンとして添加できるものであることが好ましい。多孔性を維持するためには、一般に添加する添加剤の総量が膜の細孔の総容積よりも少なくなければならず、言い換えるならば、これらの細孔が添加剤で完全に満たされなければならない。含浸溶液のpHは、多孔性膜のpHと同程度であることが好ましいが、必要に応じて、透明な溶液を得られるように調節してもよい。含浸溶液は、添加剤の種類に応じて広範な濃度で適用できる。好適な濃度は1～20重量%であるが、5～15重量%がより好ましい。含浸コーティングは、単層を構成する場合もあり、多層を構成する場合もある。1種以上の化合物を膜の所望の部位に導入ためには、多層が非常に好適である。媒染剤や蛍光増白剤などの化合物は、膜の上部領域に含まれることが好ましい。これらの化合物が上層に含まれる多層膜を含浸することにより、これらの化合物は膜の表面近傍に存在することになる。含浸溶液の上層は、好ましくは水溶液であり、媒染剤、蛍光増白剤、界面活性剤、硬化性モノマー、アミン系共力剤、水溶性ポリマー、運搬性向上剤／減摩剤、UV吸収剤、退色防止剤（ラジカルスカベンジャー、光安定剤、抗酸化剤）、架橋剤、ならびにpH調節剤、粘性調節剤、殺生物剤、有機溶媒等の通常の添加剤を含んでいてもよい。これに続く第2の硬化により膜構造が固定され、それによって最終的な状態が得られる。

【0120】

上述した非硬化性の水溶性ポリマーも、含浸によって多孔性膜に取り込ませることが可能である。

【0121】

1種または2種以上の硬化性組成物に添加可能、または含浸によって取込可能な他の添加剤としては、UV吸収剤、蛍光増白剤、抗酸化剤、光安定剤、ラジカルスカベンジャー、ばけ防止剤、帯電防止剤、ならびに／または、アニオン性、カチオン性、非イオン性および／もしくは両性イオン性界面活性剤が挙げられる。

【0122】

好適な蛍光増白剤は、例えば、研究公開RD11125、RD9310、RD8727、RD8407、RD36544および「Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry」(Vol. A18 p153-167)に開示されており、チオフェン、スチルベン、トリアジン、イミダゾロン、ピラゾリン、トリアゾール、ビス(ベンゾキサゾール)、クマリンおよびアセチレンが含まれる。本発明での使用に好ましい蛍光増白剤は水溶性であり、以下のクラスから選択される化合物を含む：ジスチリルベンセン、ジスチリルビフェニル、ジビニルスチルベン、ジアミノスチルベン、スチルベニル-2H-トリアゾール、ジフェニルピラゾリン、ベンゾイミダゾールおよびベンゾフラン。

好ましい態様では、蛍光増白剤はカチオン性であり、マトリックス中の負に帯電した部位に捕捉される。これらを効果的に塗布する方法としては、上で述べた含浸がある。正に帯電した蛍光増白剤は、それが最も効力を発揮できる多孔性膜の上部領域に優先的に捕捉される。よって、膜の層全体（または多層膜の場合は全ての層）に分散する傾向のあるアニオン性薬剤と比べて少量でも十分である。好適なカチオン性蛍光増白剤の市販品の例としては、Blankophor(商標)ACR(Bayer)およびLeucophor

10

20

30

40

50

(商標) F T S (C l a r i a n t) が挙げられる。

【 0 1 2 3 】

白色度は、CIE LAB カラーモデルの b 値により好適に表される。CIE L^{*}a^{*}b (CIE LAB) は、ヒトの目で視認できる全ての色を表現するために従来用いられているカラー モデルである。このモデルは、上記目的のために特別に International Commission on Illumination (Commission Internationale d'Éclairage、従って名称に CIE の頭文字が含まれる) により開発された。このモデルの 3 つのパラメーターは、色の輝度 (L、L の最小値は黒色を表す)、赤色と緑色の間の位置 (a、a の最小値は緑色を表す) および黄色と青色の間の位置 (b、b の最小値は青色を表す) を表している。白色度の高い膜を得るためにには、b 値が低いことが好ましく、-5 ~ -8 の値は非常に明るい白色の外観を表す。比較的高い値 (-4 以上) はより黄色味がかった色を示しており、あまり好ましくない。比較的低い値 (-8 以下) を有する膜は青味がかった色になる傾向があり、通常はあまり好ましくない。蛍光増白剤の量は、好ましくは 1 g / m² 以下であり、より好ましくは 0.004 ~ 0.2 g / m² であり、最も好ましくは 0.01 ~ 0.1 g / m² である。

10

【 0 1 2 4 】

更に、多孔性膜は 1 種以上の光安定剤、例えば、立体障害性フェノール、立体障害性アミン、ならびに GB 2088777、研究公開 RD 30805、RD 30362 および RD 31980 に開示される化合物を含んでいてもよい。特に適切なものとしては、国際公開公報 WO - A - 02 / 55618 に開示される水溶性置換ピペリジニウム化合物、ならびに CGP - 520 (Ciba Specialty Chemicals、イス) および Chisorb 582 - L (Double Bond Chemical、台湾) 等の化合物が挙げられる。その他の添加剤は、達成すべき目的に応じて、1 種または 2 種以上の可塑剤、例えば、(ポリ)アルキレングリコール、グリセロールエーテルおよび Tg 値の低いポリマー格子、例えば、ポリエチルアクリレート、ポリメチルアクリレート等、ならびに 1 種または 2 種以上の通常の添加物、例えば、EP - A - 1 437 229 および EP - A - 1 419 984 および WO - A - 2005 / 032832、WO - A - 2005 / 032834、WO - A - 2006 / 011800 に記載される酸、殺生物剤、pH 調節剤、保存剤、粘性調節剤、民間品質の安定剤、分散剤、阻害剤、ぼやけ防止剤、消泡剤、カール抑制剤、耐水性付与剤などでもよい。

20

【 0 1 2 5 】

上述の添加剤 (UV 吸収剤、抗酸化剤、ぼやけ防止剤、可塑剤、通常の添加物) は当該技術分野で知られるものから選択してもよく、好ましくは 0.01 ~ 10 g / m² の量で添加される。これらは水に溶解、分散、ポリマー分散、乳化、油滴への変換などの後に添加してもよく、マイクロカプセル内に封入してもよい。

30

【 0 1 2 6 】

硬化性組成物の架橋のために高強度の UV 光を照射した場合、UV ランプから熱が生じる。多くのシステムでは、空気により冷却することでランプの過熱を防いでいる。また、UV ビームと共に、相当量の IR 光が照射される。ある態様では、UV ランプとその下に配置されたコーティング層との間に IR 反射性の石英プレートを置くことにより、コーティングされた支持体の温度上昇が軽減される。

40

【 0 1 2 7 】

この技術を用いることで、コーティング速度は最大で 200 m / 分 (3.33 m / 秒) またはこれを超える速度に達しうる。所望の照射量に達するためには、コーティング層が連続的に複数のランプに暴露されるように、複数の UV ランプを一列に並べて用いることが必要となる場合もある。複数のランプを用いる場合、全てのランプが同一の照射量を付与するものであってもよく、または各ランプが個別に設定されてもよい。例えば、第 1 のランプの照射量が第 2 のランプもしくはそれに続くランプより大きくてよく、または第 1 のランプの露光強度がこれらと比べて小さくてもよい。驚くべきことに、照射量が一定

50

であると、相対的強度は、空隙率と構造に影響する光重合反応に対して殆ど影響を与えないようである。露光条件を変更することにより、当業者は、製造方法について実現したい特性に応じた最適の設定条件を決定できる。

【0128】

本発明は、静止した支持体表面に対するバッチ法でもその利点を十分に生かしつつ実施できる。しかしながら、本発明は、ローラーで動く連続したウェブやベルトといった動的な支持体表面を用いた連続的な基礎上で実施するほうがずっと好ましい。これらの装置を用いた場合、硬化性組成物は連続的な基礎上に作製しても、または大量のバッチ基礎上に作製してもよく、移動する連続的なベルト状支持体表面の上流端に連続的に注がれるかまたは塗布され、照射光源は、組成物を付与する場所よりも下流のベルト上に位置し、膜を除去する場所は、ベルトの更に下流に位置し、膜は、その連続したシートの状態で剥離される。膜からの溶媒の除去は、膜がベルトから離れる前または離れる後のいずれの時点で完了してもよい。この態様と支持体表面から多孔性膜を分離することが所望される他の全ての態様においては、無論のこと、膜との分離が容易である支持体表面であることが好ましい。このような態様の実施に有用な支持体表面の典型例としては滑らかなステンレススチールシート、またはこれより良いものとしてはテフロン（登録商標）もしくはテフロン（登録商標）コーティングされた金属のシートが挙げられる。連続するベルトを用いる代わりに、溶液塗布の場所の上流から連続して巻き出され、照射場所の下流において多孔性膜が上に塗布された状態で再び巻き直すことができるロール状のリリースペーパーなど（ただし溶媒に不溶）の消耗性材料を支持体表面として用いてもよい。

10

20

30

40

【0129】

また、得られた膜が結合している多孔性シートもしくは纖維質のウェブ上にコーティングされるか、混合して支持される薄層を溶液から形成して、この薄層を膜の補強材または裏張材として機能させることもまた、本発明の範囲に含まれる。こうして多孔性膜が形成された多孔性支持体表面は、無論のこと、使用される溶媒に不溶な材料からなる。このような態様の実施に使用できる多孔性支持体表面の典型例としては、紙、織物、不織布等が挙げられる。

【0130】

また、目的とする最終製品において多孔性材料が固体支持体から分離されず、両者が互いに結合している態様も考えられる。このような態様の例としては、電気泳動分離に利用されるポリエスチルフィルムで支持された多孔性膜であって、画像記録媒体などとして用いられる膜が透明または不透明なシートに結合しているものが挙げられる。

【0131】

支持体としては、プラスチック等の透明材料で構成される透明な支持体、紙等の不透明材料で構成される不透明な支持体のいずれも使用できる。殆どの膜用途において、支持体（存在する場合）は、流体や気体を透過させるように多孔性でなければならない。これらの多孔性支持体は、紙、織物および不織布であってもよい。不織布の例としては、セルロース、ポリアミド、ポリエステル、ポリプロピレンなどをベースとする材料が挙げられる。

【0132】

記録媒体用の透明支持体に使用可能な材料としては、透明であってOHPやバックライトディスプレイとして使用した際に放射熱に耐えうる特性を有する材料が好ましい。こうした材料の例としては、ポリエステル、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、三酢酸セルロース（TAC）、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルクロリド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミドなどが挙げられる。支持体として使用可能な他の材料としては、ガラス、ポリアクリレート等が挙げられる。とりわけ、ポリエステルが好ましく、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。

【0133】

透明支持体の厚さは特に限定されないが、最終製品の取り扱い性の観点から、50～2

50

0.0 μm の範囲が好ましい。

【0134】

光沢性の高い不透明支持体としては、色材受容層を表面に有し、光沢度が 5 % 以上、好ましくは 15 % 以上である支持体が好ましい。光沢度は、例えば、支持体の 75 ° の反射光沢度を測定することにより得られる値である (TAPPI T 480)。

【0135】

その態様には、樹脂コーティング (RC) 紙、アート紙に用いられるバライタ紙、コート紙、キャストコート紙、銀塩写真紙などに用いられる支持体等の紙製支持体；ポリエステル、例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET)、セルロースエステル、例えば、ニトロセルロース、酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等（表面がカレンダー処理されてもよい）の不透明プラスチックフィルムに白色色素等を含ませることによって得られた高光沢度を有するフィルム；または、前記の各種紙製支持体、透明支持体または白色色素含有フィルム等の表面に、白色色素を含むか含まないポリオレフィンからなるカバー層を有する支持体が含まれる。好適な態様の例としては、白色色素含有ポリエステル伸張フィルム（例えば、ポリオレフィン微粒子を含み、伸長により形成された空孔を含む伸張 PET 等）が挙げられる。

10

【0136】

不透明支持体の厚さは特に制限されないが、最終製品の取り扱い性の観点から 50 ~ 300 μm の範囲が好ましい。

20

【0137】

既に述べたように、記録媒体の重要な特徴のひとつに光沢度がある。光沢度は、Dr. Lange Refo 3-D 反射率計で測定した場合に、20 ° で 20 % を超えることが好ましく、30 % を超えることがより好ましい。媒体の光沢度は、使用する支持体の表面粗さを適切に選択することにより向上できることが判明している。また、表面粗さとして Ra 値が 1.0 μm 未満、好ましくは 0.8 μm 未満の支持体を用いると、非常に光沢度の高い媒体が得られることが判明している。Ra 値が小さいと、表面が滑らかであることを意味する。Ra は、以下の条件に設定したソフトウェアパッケージバージョン 1.6.2 の UBM 装置を用いて、DIN 4776 に従って測定できる：(1) Point density 500 P/mm、(2) Area 5.6 × 4.0 mm²、(3) Cut-off wavelength 0.80 mm、(4) Speed 0.5 mm/秒。

30

【0138】

本発明において支持体として紙を用いる場合、この紙は高品質印刷用紙に従来より用いられてきた材料から選択される。一般に、天然の木材パルプがベースとなるが、所望によりタルク、炭酸カルシウム、TiO₂、BaSO₄ 等のフィラーを添加してもよい。一般に、前記紙は、アルキルケテン二量体、高級脂肪酸、パラフィンワックス、アルケニルコハク酸（例えば Kyrene）、エピクロルヒドリン脂肪酸アミド等のサイズ剤も含む。更に、前記紙は、湿潤強度剤および乾燥強度剤、例えば、ポリアミン、ポリアミド、ポリアクリルアミド、ポリエピクロロヒドリンまたはスターチ等を含んでいてもよい。更に、前記紙には、定着剤、例えば、硫酸アルミニウム、スターチ、カチオン性ポリマー等が含まれていてもよい。通常のグレードの原紙の Ra 値は、通常は 2.0 μm 未満であり、通常は 1.0 ~ 1.5 μm の値を有するであろう。本発明の多孔性層、または本発明の多孔性層を少なくとも 1 層含む複数の層は、上記の原紙に直接付与することが可能である。

40

【0139】

Ra 値が 1.0 μm 未満の原紙を得るために、通常グレードの原紙を顔料でコーティングしてもよい。あらゆる顔料を用いることができるが、その例として炭酸カルシウム、TiO₂、BaSO₄、クレー、例えばカオリン、スチレン・アクリル共重合体、Mg-Al-シリケート等、またはこれらの組合せが挙げられる。顔料の量は 0.5 ~ 35.0 g/m²、より好ましくは 2.0 ~ 25.0 g/m² である。原紙の片面または両面がコーティ

50

ングされていてもよい。上記の量は片面のコーティング量である。両面をコーティングする場合には、全量が $4.0 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ となることが好ましい。この顔料含有コーティングは、水性顔料スラリーとして、スチレン-ブタジエンラテックス、スチレン-アクリレートラテックス、メチルメタクリレート-ブタジエンラテックス、ポリビニルアルコール、変性デンプン、ポリアクリレートラテックスまたはこれらの組合せ等の好適な結合剤と共に、ディップコーティング、ロールコーティング、ブレードコーティング、バーコーティング、サイズプレスまたはフィルムプレスなどの当該技術分野で公知の技術により付与することができる。顔料でコーティングされた原紙は、所望により、カレンダー処理を施してもよい。表面粗さは、使用する顔料の種類、顔料とカレンダー加工との組合せによって影響を受ける可能性がある。顔料でコーティングされた原紙からなる支持体の表面粗さは、好ましくは $0.4 \sim 0.8 \mu\text{m}$ である。スーパーカレンダー加工によって表面粗さを更に $0.4 \mu\text{m}$ 未満の値にまで低下させると、一般に厚さと剛性の値は大きく低下するであろう。

10

【0140】

多孔性層、または少なくとも1層が本発明の多孔性層である複数の層は、顔料でコーティングされた原紙に直接付与することができる。

【0141】

別の態様では、上面と下面とが顔料でコーティングされた原紙の少なくとも上面に、高温共押出によってポリマー樹脂が付与されてなる、ラミネート顔料コーティング紙が得られる。通常は、この(共)押出での温度は 280 を超え、 350 未満である。使用するポリマーとして好ましいものにはポリオレフィンがあり、特にポリエチレンが好ましい。好ましい態様では、上面側のポリマー樹脂は、ラミネート顔料コーティング紙の白色度を向上させるために、 TiO_2 (アナターゼまたはルチル)、 ZnO もしくは ZnS 等の不透明白色顔料、色素、着色顔料、例えば、ウルトラマリンブルーまたはコバルトブルー等の青味剤、粘着促進剤、蛍光増白剤、抗酸化剤等の化合物を含む。白色顔料以外の顔料を用いることにより、様々な色のラミネート顔料コーティング紙を得ることができる。ラミネート顔料コーティング紙の総重量は、好ましくは $80 \sim 350 \text{ g/m}^2$ である。ラミネート顔料コーティング紙は非常に良好な滑らかさを示すので、これに多孔性層または本発明の多孔性層を含む複数の層を付与して得られた記録媒体は良質な光沢を有する。

20

【0142】

一方で、目的とする製品によっては、ポリエチレンコーティングされた紙を当該技術分野で良く知られる艶消し表面または絹目表面と共に用いてもよい。このような表面は、紙製支持体上にポリエチレンを押出してエンボス処理を施すことにより得られる。

30

【0143】

上の記載より明らかなように、本発明の多孔性層を含む記録媒体は、支持体上に単層または複数の層が付与されてなるものであってもよい。また、記録媒体は、多孔性層の下に位置する非多孔性層を含んでいてもよい。

【0144】

本発明の多孔性層またはそれを含む複数の層を有する媒体は、所望の孔径および空隙率が得られるのであれば、单一工程または複数の連続工程のいずれによってコーティングされてもよい。

40

【0145】

コーティング法としては、いずれの方法を用いてもよい。例としては、カーテンコーティング法、押出コーティング法、エアナイフコーティング法、スライドコーティング法、リバースロールコーティング法、ディップコーティング法、ロッドバーコーティング法がある。このコーティング法は、用いる態様に応じて同時にあってもよく、または連続的に行ってもよい。高速コーティングマシンで用いるために十分な流動性を有する組成物を製造するためには、粘性は、 2.5 で $4,000 \text{ mPa.s}$ を超えないことが好ましく、 2.5 で $1,000 \text{ mPa.s}$ を超えないことが好ましい。

【0146】

50

湿潤性や接着性を改善する目的で、上記支持体材料表面のコーティングを行う前に、この支持体をコロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、UV光照射処理等に付してもよい。

【0147】

所望により、例えば、カーリングやプロッキング等の挙動や印刷装置における輸送性の改善のため、支持体の裏面すなわち多孔性膜が付着している面と反対の面に1層以上のコーティング層を付与してもよい。これらの裏面コーティング層は、ポリマー結合剤と粒子もしくはビーズとを含んでいてもよく、所望のレベルの平滑度と光沢度とが得られるよう構成されていてもよい。記録媒体として用いる場合、本発明の膜は、多様な記録用途に用いることが可能であり、ジクレー印刷、カラーコピー、スクリーン印刷、グラビア、色素昇華、フレキソ印刷インクジェット等の技術により高品質な画像の形成に適した記録媒体を提供することも本発明の範囲内に含まれる。

10

【0148】

(インクジェット用)記録媒体としての用途以外にも、本発明の多孔性膜は、化学工業および石油工業分野での水処理、塗料の電着塗装の限外ろ過工程、チーズの製造、果汁の清澄化、ビール醸造などの食品産業、耐有機溶媒性に優れる膜を必要とする製薬業、そして特にタンパク質による汚染による流動性の低下を回避する必要がある分野のバイオテクノロジー産業など、種々の用途に利用できる。適切な成分と製造条件を選択することにより、ナノろ過や逆浸透に適した膜とすることもできる。本発明の多孔性膜は親水性であるため、膜の汚染度を著しく低下させることができ、従来の精密ろ過や限外ろ過が適用されている他のあらゆる分野の用途に対して好適に用いることができる。

20

【0149】

以下の非限定的な実施例により、本発明をより詳細に説明する。特に断りのない限り、全ての比率と量は重量基準である。

【0150】

実施例

【表1】

表1：2層構造を有する膜の組成

成分	下層(g)	上層(g)
Craynor-132	22.07	20.65
Craynor-435	14.48	14.48
イソプロパノール(IPA)	9.00	9.85
KIP100F(IPAの20%溶液)	0.96	
Irgacure(商標)2959		0.29
Orgasol(商標)10溶液		1.56
Zonyl(商標)FSN(3重量%)		7.31
水	53.50	46.89

30

40

【0151】

Craynor-132はCray Valleyより市販のアクリレートモノマーである。

Craynor-435はCray Valleyより市販のアクリレートモノマーである。

イソプロパノール(IPA)はShellより市販のものである。

Esacure(商標)KIP100FはLamberti Spaより市販の光重合開始剤である。

Irgacure(商標)2959はCiba Specialty Chemicals

50

1 s より市販の光重合開始剤である。

Orgasol (商標) 10 の溶液は、Orgasol (商標) 10 (10 グラム)、Craynor-132 (608.55 グラム)、IPA (227.62 グラム) の混合物である。Orgasol (商標) 10 は Arkema より市販されている。

Zonyl (商標) FSN は DuPont より市販されているフッ素系界面活性剤である。

【0152】

上層に、下記の化合物を等モルベースで添加した (8.5 mmol / 100 グラムの化合物)。

【0153】

【表2】

表2：アニオン性化合物の光学黒色濃度に対する影響

	添加物	販売元	グラム	光学黒色濃度
A (参照)	なし	-	-	1. 58
B (参照)	ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)	Sigma-Aldrich	1. 09	1. 67
C	3-メルカプトプロパンスルホン酸、ナトリウム塩 (MPS)	Raschig	1. 51	1. 85

10

20

30

【0154】

両層を以下の条件でスライドビードコーティング用いて同時にコーティングし、続いて UV 照射による硬化を行った。

下層の流速 = 37.5 cc / m²; (cc は 10⁶ m³)

上層の流速 = 22.5 cc / m²

コーティング速度 30 m / 分 (0.5 m / 秒)

UV ランプ (モデル Light Hammer (商標)、H-バルブ、Fusion UV Systems)、パワーレベル 80 %。

コーティング / 硬化条件 ; 25 、相対湿度 5 %

乾燥 ; 40 、相対湿度 8 %、2 分間

【0155】

評価

HP 325 プリンター (用紙 : HP 写真用紙、印刷品質 : 最良) を用いてサンプルを印刷し、印刷を行ってから 3 - 4 時間後に分光光度計 (X-Rite (商標) DTP41) を用いて黒色の濃度を測定した。

【0156】

結果

アニオン性硬化性化合物を主成分の硬化性化合物に加えて用いることにより、明らかに高い画像濃度が得られた。

40

【0157】

さらに、カチオン性化合物 (媒染剤) を下記の分量で硬化性組成物に添加した : 0.75 重量 %、1.5 重量 % および 3 重量 %。この実験では、2 種の媒染剤の混合物を用いた : Alfine 83 (塩基性塩化アルミニウム、Taimei Chemical 製) および Superflex (商標) 650-5 (カチオン性ポリウレタン樹脂、Daicichi Kogyo Seiyaku 製)。下記に示す分量でそれぞれの媒染剤を組成物に添加した。

【0158】

【表3】

表3：アニオン性化合物およびカチオン性化合物の光学黒色濃度に対する影響

上層	添加物	光学黒色濃度
A (参照)	なし	1. 58
	+0.75%媒染剤	1. 33
	+1.5%媒染剤	1. 38
	+3.0%媒染剤	1. 42
B (参照)	HEMA	1. 67
	+0.75%媒染剤	1. 32
	+1.5%媒染剤	1. 32
	+3.0%媒染剤	1. 31
C	MPS	1. 85
	+0.75%媒染剤	1. 75
	+1.5%媒染剤	1. 76
	+3.0%媒染剤	1. 95

10

20

30

【0159】

結果

負の電荷が存在しない場合、媒染剤の硬化性組成物への添加はマイナスの効果を生じるようである（参照例AおよびB）。これは、媒染剤が上層に固定されずに一部が下層へ移動するためと考えられる。その結果、印刷後のインクからの色材の一部は下層に存在する媒染剤によって下層に固定される。多孔性マトリックスが不透明であるため、下層にある色材の光学濃度への寄与は小さい。メタクリレートの存在により、媒染剤が存在しない場合は濃度が向上するが、媒染剤が導入された場合のHEMAの存在はマイナスの効果を生じるようである。負の電荷が上層に導入されると媒染剤の下層への移動が抑制され、これは実施例Cに見られるように明らかに濃度の向上に反映されている。媒染剤は色材を固定し、色材の水分の影響による移動（長期ブリーディングと呼ばれる現象）を防ぐために特に重要である。

【手続補正書】

【提出日】平成21年4月7日(2009.4.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

1種以上の非帶電硬化性モノマーと、1種以上のアニオン性硬化性モノマーと、分子量が150Da以上である1種以上のカチオン性化合物と、水性溶媒と、を含む硬化性組成物。

【請求項2】

前記カチオン性化合物が2以上の電荷中心を有するか、3以上の正の電荷を有する多価カチオンを有する、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項3】

前記非帶電硬化性モノマーがアクリレート基またはメタクリレート基を含む、請求項1または2に記載の硬化性組成物。

【請求項4】

前記アニオン性硬化性モノマーがスルホネート基またはカルボキシレート基を有する、請求項1～3のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項5】

前記アニオン性硬化性モノマーが1以上の官能性チオール基または1以上のメタクリレート基を有する、請求項1～4のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項6】

前記カチオン性化合物が、3以上の正の電荷を有する多価金属塩、カチオン性ポリウレタンおよびカチオン性ポリアミン樹脂からなる群より選択される、請求項1～5のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項7】

前記アニオン性硬化性モノマー中に存在する負の電荷と、前記カチオン性化合物中に存在する正の電荷との比が2：1～1：10である、請求項1～6のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項8】

さらに、界面活性剤と、光重合開始剤とを含む、請求項1～7のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項9】

前記水性溶媒の30～100重量%が水である、請求項1～8のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項10】

多孔性膜を作製するための、請求項1～9のいずれかに記載の硬化性組成物の使用。

【請求項11】

多孔性支持体上を請求項1～9のいずれかに記載の硬化性組成物でコーティングすることを含む、記録媒体の作製方法。

【請求項12】

請求項11に記載の方法により作製される記録媒体であって、前記アニオン性硬化性モノマーが、前記硬化性組成物中に負の電荷密度が0.5mEq/m²以上となる量で存在する、記録媒体。

【請求項13】

水性溶媒を吸収できる無機または有機粒子を実質的に含まない、請求項12に記載の記録媒体。

【請求項14】

前記支持体が、パックリット用途に適した透明支持体であってポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリスルホン、ポリフェニレオキシド、ポリイミド、ポリカーボネートおよびポリアミドからなる群より選択されるか、または、反射性支持体であって紙製支持体、プラスチックフィルム、白色顔料を含んでもよいポリオレフィンの被覆層を有する支持体からなる群より選択される、請求項12または13に記載の記録媒体。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/NL2007/050389

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C09D4/00 B41M5/50 B41M5/52		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D B41M G02B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 182 046 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED) 7 May 1987 (1987-05-07) cited in the application page 1, line 5 - line 7 page 2, line 13 - line 29 page 2, line 41 - line 63 page 5, line 49 - line 60 page 6, line 20 - line 65 claims 1-15; examples 1-11	1-25
X	EP 0 888 903 A (FELIX SCHOELLER JR. FOTO-UND SPEZIALPAPIERE GMBH & CO. KG) 7 January 1999 (1999-01-07) cited in the application page 2, line 3 - line 4 page 2, line 52 - page 3, line 34 claims 1-13; examples 1-4	1-25
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents:		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
E earlier document but published on or after the International filing date		
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
P document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed		
T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.		
& document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
9 October 2007	16/10/2007	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Bacon, Alan	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/NL2007/050389

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 210 808 B1 (A.J.NAISBY) 3 April 2001 (2001-04-03) cited in the application column 1, line 11 – line 16 column 2, line 37 – line 62 column 3, line 11 – column 4, line 44 claims 1-15; figure 1 _____	1-25
X	US 2004/214914 A1 (J.C.MARMO) 28 October 2004 (2004-10-28) paragraphs [0002], [0046] – [0048]; claims 1-4,14,16,17; example 1 _____	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/NL2007/050389

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
GB 2182046	A	07-05-1987	DE	3635745 A1		23-04-1987
			JP	62094379 A		30-04-1987
			US	4741969 A		03-05-1988
EP 0888903	A	07-01-1999	DE	19728093 A1		07-01-1999
			JP	3895871 B2		22-03-2007
			JP	11070744 A		16-03-1999
			US	6156420 A		05-12-2000
US 6210808	B1	03-04-2001	TW	445274 B		11-07-2001
US 2004214914	A1	28-10-2004	US	2007119720 A1		31-05-2007
			US	2007119721 A1		31-05-2007

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 179/00 (2006.01)	C 0 9 D 179/00	
C 0 9 D 5/02 (2006.01)	C 0 9 D 5/02	
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 0 1 Y
B 4 1 M 5/52 (2006.01)	C 0 8 F 20/32	
B 4 1 J 2/01 (2006.01)		
C 0 8 F 20/32 (2006.01)		

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ファン バーク、ウィレム ヨハネス
オランダ国 エヌエル- 5 1 0 3 ビーケー ドンゲン エムジーアール . ノレンスラーン 3 3

(72)発明者 加瀬 晃
オランダ国 エヌエル- 5 0 4 5 エムディー ティルブルフ ニステルロードストラート 4 3

F ターム(参考) 2C056 EA04 EA13 FB02 FC06
2H186 AA15 BA12 BB24X BB32X BC02X BC02Z BC06X BC06Z BC17X BC36X
BC40X BC51X BC51Z BC54X CA07 CA16 DA08 DA09 DA12 DA13
4J011 PA45 PB30 PC02 PC08
4J038 DG002 DJ012 FA011 FA111 GA06 GA08 GA13 JC02 KA03 KA04
KA06 KA09 MA10
4J100 AL03P AL08P AL10P AL66P BA08P FA03 FA17 FA19 JA01 JA13