



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510051289.0

[43] 公开日 2005年9月7日

[11] 公开号 CN 1663813A

[22] 申请日 2005.3.3

[21] 申请号 200510051289.0

[30] 优先权

[32] 2004.3.5 [33] JP [31] 2004-061614

[32] 2005.2.2 [33] JP [31] 2005-026539

[71] 申请人 王子制纸株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 西尾润 土田哲夫

[74] 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任
公司

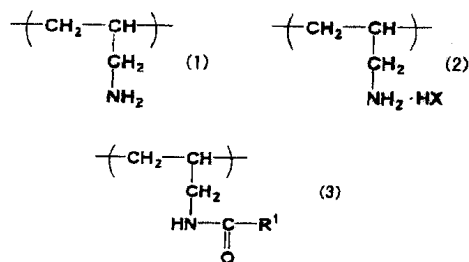
代理人 章社杲

权利要求书6页 说明书55页

[54] 发明名称 喷墨记录介质

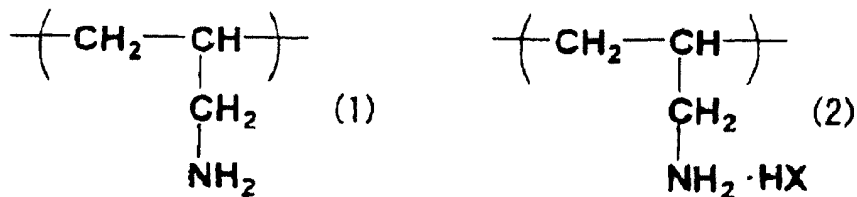
[57] 摘要

本发明提供一种能大幅度改善墨接受层的裂纹并且光泽性、墨吸收性能、图像质量、以及长期保存性能均优良的喷墨记录介质。其在支持体上设有包括无机微粒、阳离子聚合物及粘结剂的墨接受层，其中：所述无机微粒的平均一次颗粒直径小于等于30纳米，并且所述阳离子聚合物是包括至少一种用上述通式(1)或(2)表示的构成单位(a1)、与至少一种用上述通式(3)表示的构成单位(a2)的聚合物(A)。其中，X表示酸残基，R1表示碳原子数为1~18的烷基、碳原子数为1~18的烷氧基、碳原子数为6~12的芳基、或苯甲基中的任意一种。

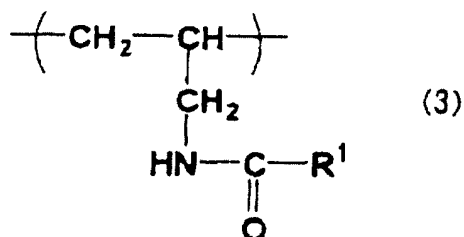


1. 一种喷墨记录介质，其在支持体上设有包括无机微粒、阳离子聚合物及粘结剂的墨接受层，其特征在于：

所述无机微粒的平均一次颗粒直径小于等于 30 纳米，并且所述阳离子聚合物是包括至少一种用下述通式 (1) 或 (2)



表示的构成单位 (a1)、及至少一种用下述通式 (3)

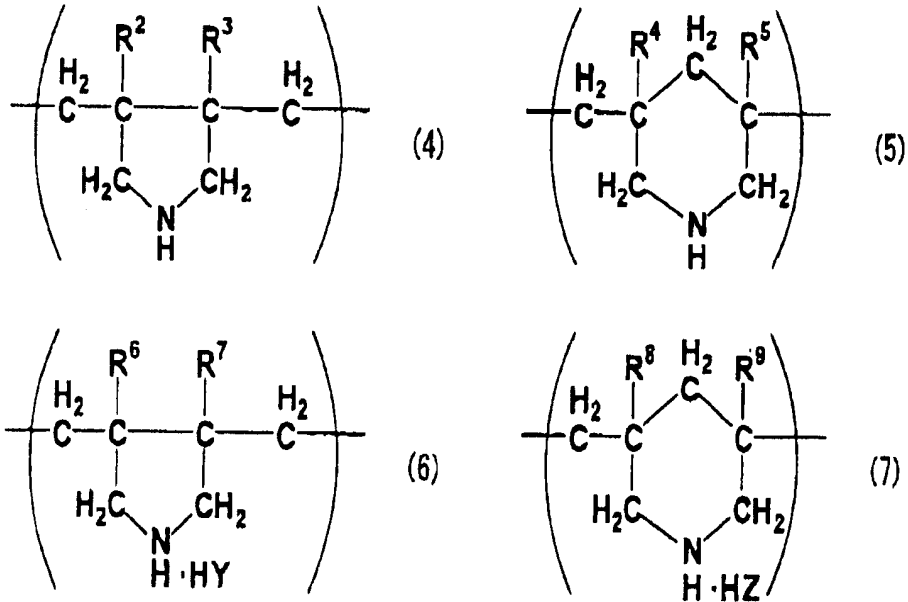


表示的构成单位 (a2) 的聚合物 (A)；

其中，X 表示酸残基，R1 表示碳原子数为 1~18 的烷基、碳原子数为 1~18 的烷氧基、碳原子数为 6~12 的芳基、或苯甲基中的任意一种。

2. 根据权利要求 1 所述的喷墨记录介质，其特征在于：所述聚合物 (A) 中的所述构成单位 (a1) 与所述构成单位 (a2) 的摩尔比为 0.5: 1~20: 1。

3. 根据权利要求1或2所述的喷墨记录介质,其特征在於:所述聚合物(A)还包括至少一种用下述通式(4)、(5)、(6)或(7)

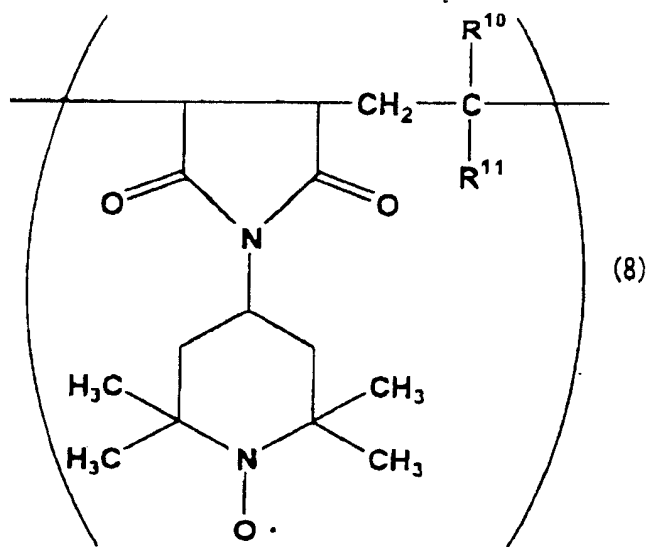


表示的构成单位(a3);

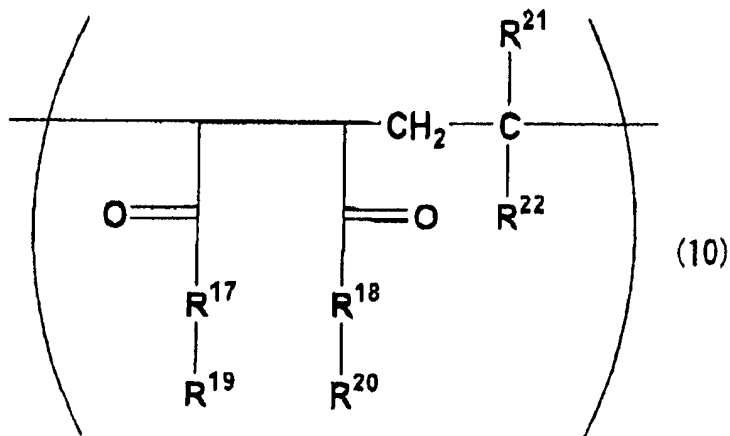
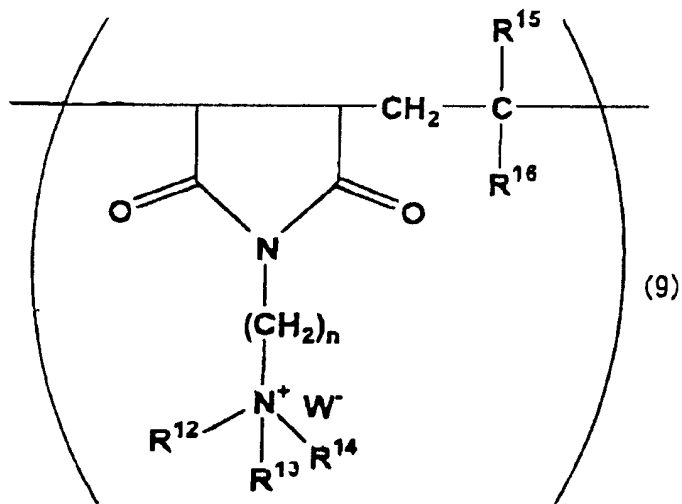
其中, $R^2 \sim R^9$ 分别表示独立的氢原子或碳原子数为 1~4 的烷基, Y、Z 分别表示独立的酸残基。

4. 根据权利要求3所述的喷墨记录介质,其特征在於:所述聚合物(A)中的构成单位(a1)及构成单位(a2)的总和与构成单位(a3)的摩尔比为 0.5: 1~5: 1。
5. 根据权利要求3或4所述的喷墨记录介质,其特征在於:在所述聚合物(A)的所述通式(4)、(5)、(6)或(7)中, $R^2 \sim R^9$ 全都是氢原子。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的喷墨记录介质,其特征在於:所述聚合物(A)的分子量是 1万~20万。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的喷墨记录介质,其特征在于:所述无机微粒是气相法二氧化硅。
8. 根据权利要求1至6中任一项所述的喷墨记录介质,其特征在于:所述无机微粒是通过活性硅酸聚合来制造的湿法微细二氧化硅。
9. 根据权利要求8所述的喷墨记录介质,其特征在于:所述湿法微细二氧化硅的依据BET法的比表面积为 $100 \sim 400\text{m}^2/\text{g}$,并且孔隙容积为 $0.5 \sim 2.0\text{ml/g}$ 。
10. 根据权利要求1至9中任一项所述的喷墨记录介质,其特征在于:所述墨接受层还包括交联剂。
11. 根据权利要求10所述的喷墨记录介质,其特征在于:所述交联剂为硼化合物。
12. 根据权利要求11所述的喷墨记录介质,其特征在于:所述墨接受层中的所述硼化合物与所述聚合物(A)的质量比为 $1:1 \sim 1:10$ 。
13. 根据权利要求1至12中任一项所述的喷墨记录介质,其特征在于:所述墨接受层还包括受阻胺系列光稳定剂,该受阻胺系列光稳定剂是包括至少一种用下述通式(8)



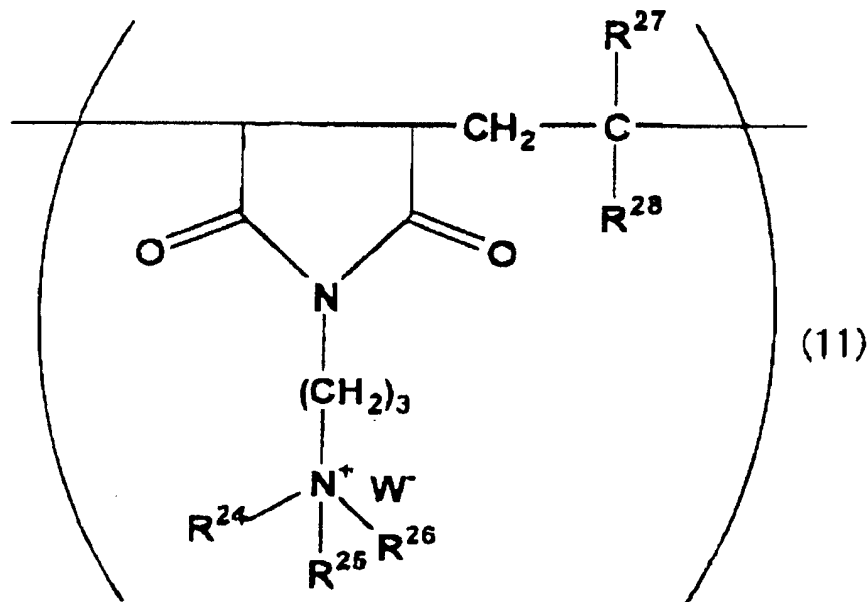
表示的构成单位 (b1)、及至少一种用下述通式 (9) 及/或下述通式 (10)



表示的构成单位 (b2) 的聚合物 (B);

其中, R^{10} 、 R^{11} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{21} 、 R^{22} 分别表示独立的氢原子或碳原子数为 1~8 的烷基, R^{12} ~ R^{14} 分别表示独立的碳原子数为 1~8 的烷基, W 表示酸残基, n 表示 1~6 的整数。另外, R^{17} 、 R^{18} 分别表示独立的氧原子或 $N-R^{23}$ 。此时, R^{23} 表示氢原子或碳原子数为 1~8 的烷基。另外, R^{19} 、 R^{20} 分别表示独立的氢原子或碳原子数为 1~8 的烷基。

14. 根据权利要求 13 所述的喷墨记录介质, 其特征在于: 所述构成单位 (b2) 是用下述通式 (11)



表示;

其中, R^{27} 、 R^{28} 分别表示独立的氢原子或甲基。另外, R^{24} ~ R^{26} 分别表示独立的碳原子数为 1~3 的烷基。并且, W 表示酸残基。

15. 根据权利要求 1 至 14 中任一项所述的喷墨记录介质, 其特征在于: 所述支持体为防水性支持体。

16. 根据权利要求15所述的喷墨记录介质，其特征在于：所述防水性支持体是用聚烯烃树脂涂覆了纸的双面的支持体。
17. 根据权利要求1至16中任一项所述的喷墨记录介质，其特征在于：所述墨接受层经过了压铸处理。
18. 根据权利要求1至17中任一项所述的喷墨记录介质，其特征在于：所述墨接受层还包括经过了压铸处理的光泽层。
19. 根据权利要求1至18中任一项所述的喷墨记录介质，其特征在于：所述墨接受层包括多层墨接受层，该多层墨接受层通过以下步骤形成：首先形成至少一层含有无机微粒及粘结剂的墨接受层，然后，在该墨接受层上涂布含有阳离子聚合物的水溶液，形成水涂层，再在该水涂层上形成至少一层另外的墨接受层。
20. 根据权利要求19所述的喷墨记录介质，其特征在于：所述含有阳离子聚合物的水溶液中还含有交联剂。
21. 根据权利要求19或20所述的喷墨记录介质，其特征在于：所述阳离子聚合物为所述聚合物(A)。

喷墨记录介质

技术领域

本发明涉及一种在支持体上设有包括无机微粒、阳离子聚合物及粘结剂的墨接受层的喷墨记录介质。

背景技术

喷墨记录方式是从微细的喷头向记录体表面喷出液体墨以形成图像，由于其记录时噪音低、容易形成全色图像、能高速记录、以及记录成本比其他的打印装置低等原因，所以在终端打印机、传真机、绘图仪、帐票打印等中得到广泛利用。

近年来，由于打印机的快速普及和高清晰率、高速化，以及数码相机普及，越来越要求记录体也要具有高度的特性。即，迫切期望记录体既能具备类似于墨吸收性能、记录浓度、防水性及保存性都良好的银盐方式相片的质量，同时又要具备保存性。

为了提高记录体的墨吸收性能、记录浓度及图像质量等，例如，对于墨接受层，有人提出了将非晶形二氧化硅等无机微粒与粘结剂一同设置在支持体上的方法。

另一方面，为了提高记录体的光泽、图像质量，在墨接受层上使用合成二氧化硅微粒的方法也已披露。

另外，为了改善图像的保存性，添加各种添加剂的方法也已披露，例如：添加钨磷酸、钼磷酸、氯化铬等金属氧化物、金属氯化

物或者丹宁酸的中的至少一种的方法；添加位阻酚化合物类等的抗氧化剂的方法；添加受阻胺类的方法；添加苯酮系、苯并三唑系和苯基水杨酸系等紫外线吸收剂的方法；添加硫脲系化合物的方法；添加2-硫醇苯并噻唑、2-硫醇苯并咪唑等特定的硫醇化合物的方法；添加二硫代氨基甲酸盐、秋兰姆盐、氰硫酸酯或氰硫酸盐的方法；添加碱性聚氢氧化铝的方法；添加二氯氧化锆系活性无机聚合物的方法等。

另外，为了改善记录浓度和图像的防水性，使墨接受层中含有阳离子聚合物或碱性胶乳的方法得到提案。

作为阳离子聚合物，例如，包括由一烯丙胺盐等一级胺衍生的构成单位的一级胺型聚合物、包括由二烯丙胺盐等二级胺衍生的构成单位的二级胺型聚合物、包括由二烯丙基二甲基氯化铵等四级铵化合物衍生的构成单位的四级铵型聚合物、包括由一烯丙胺盐和二烯丙胺盐衍生的构成单位的一级胺型/二级胺型共聚物等等都得到提案（例如，专利文献1~3）。

另外，作为光泽、墨吸收性能、耐光性及防水性良好的喷墨用纸，在专利文献4中公开的喷墨记录介质是在防水性支持体上设置包括气相法二氧化硅及构成单位中包括二烯丙基二甲基氯化铵等四级铵衍生物的阳离子聚合物的墨接受层。

（专利文献1）日本特开昭60-83882号公报

（专利文献2）日本特开昭61-61887号公报

（专利文献3）日本特开昭62-238783号公报

（专利文献4）日本特开2000-211235号公报

但是，例如，使用上面所述专利文献 1~3 中公开的喷墨记录介质形成的全色喷墨记录图像虽然印字浓度高、发色性良好，或者图像的长期保存性能、防水性、耐光性良好，但是喷墨记录介质的光泽、墨吸收性能、图像质量、长期保存性能—特别是高温高湿环境下的保存性能（耐热防湿性）还是不够充分的。

另外，使用专利文献 4 中公开的喷墨记录介质形成的全色喷墨记录画像与专利文献 1 同样，在耐热防湿性、耐光性、抗臭氧性等保存性上存在问题，而且墨吸收性能也是不够充分的。

另外，采用这些技术的喷墨记录介质无论哪一种都容易在墨接受层表面产生裂纹，因此，造成记录片的光泽性降低、或者形成的图像质量差等等问题。

另外，用于形成墨接受层的涂液（墨接受层涂液）可能会存在随着时间的延长而增粘、或产生凝结物等稳定性差的情况，此时，将在制造上发生麻烦，或者变成墨接受层产生裂纹或光泽性低下的原因之一。

发明内容

本发明目的在于提供一种用于形成墨接受层的涂液的稳定性良好、能大幅度改善墨接受层的裂纹、并且光泽性、墨吸收性能、图像质量、以及长期保存性能均优良的喷墨记录介质。

本案发明人发现：作为墨接受层中所含有的无机微粒，通过采用平均一次颗粒直径小于等于 30 纳米的无机微粒，可以提高光泽性、墨吸收性能、图像质量等。

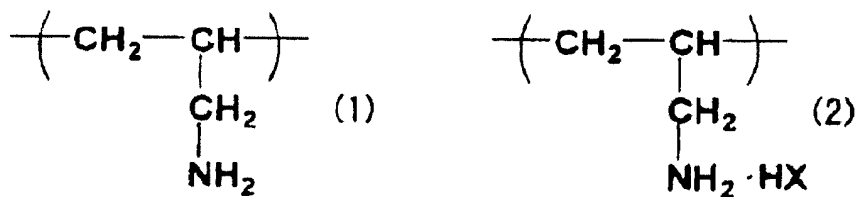
但是，同时使用这种无机微粒和阳离子聚合物时，会发生无机微粒凝结或增粘等。因此，印字浓度发生降低，并且比现有墨接受层的裂纹更加明显，其结果，带来光泽性和图像质量低下的问题。

另外，关于图像的长期保存性能，特别是耐热防湿性、耐光性，都不能得到足够的改善效果。

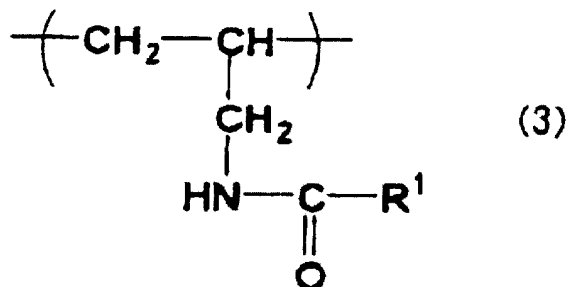
因此，本案发明人又进行了反复研究，结果发现：通过配合使用平均一次颗粒直径小于等于 30 纳米的无机微粒和具有特定构成单位的阳离子聚合物，就可以这些问题，由此完成了本发明。

本发明包括以下形态。

(1) 一种喷墨记录介质，其在支持体上设有包括无机微粒、阳离子聚合物及粘结剂的墨接受层，其中：所述无机微粒的平均一次颗粒直径小于等于 30 纳米，并且所述阳离子聚合物是包括至少一种用下述通式 (1) 或 (2)



表示的构成单位 (a1)、及至少一种用下述通式 (3)

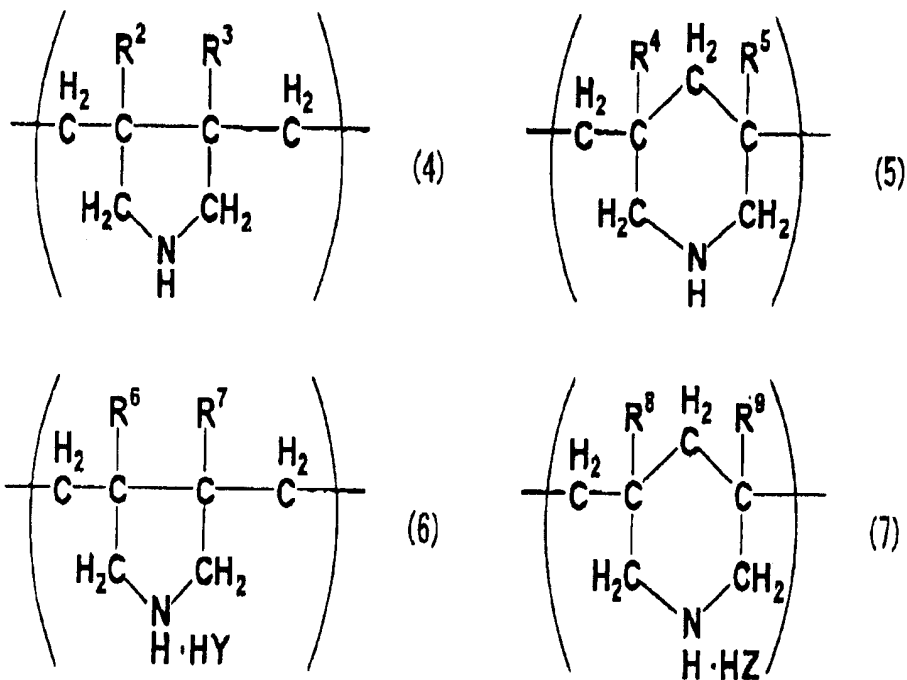


表示的构成单位 (a2) 的聚合物 (A)。

其中, X 表示酸残基, R1 表示碳原子数为 1~18 的烷基、碳原子数为 1~18 的烷氧基、碳原子数为 6~12 的芳基、或苯甲基中的任意一种。

(2) 在 (1) 中所述的喷墨记录介质中, 所述聚合物 (A) 中的所述构成单位 (a1) 与所述构成单位 (a2) 的摩尔比为 0.5: 1~20: 1。

(3) 在 (1) 或 (2) 中所述的喷墨记录介质中, 所述聚合物 (A) 还包括至少一种用下述通式 (4)、(5)、(6) 或 (7)



表示的构成单位 (a3)。

其中, R²~R⁹ 分别表示独立的氢原子或碳原子数为 1~4 的烷基, Y、Z 分别表示独立的酸残基。

(4) 在 (3) 中所述的喷墨记录介质中, 所述聚合物 (A) 中的构成单位 (a1) 及构成单位 (a2) 的总和与构成单位 (a3) 的摩尔比为 0.5: 1~5: 1。

(5) 在(3)或(4)中所述的喷墨记录介质中, 所述聚合物(A)的所述通式(4)、(5)、(6)或(7)中, $R^2 \sim R^9$ 全都是氢原子。

(6) 在(1)至(5)中任一项所述的喷墨记录介质中, 所述聚合物(A)的分子量是1万~20万。

(7) 在(1)至(6)中任一项所述的喷墨记录介质中, 所述无机微粒是气相法二氧化硅。

(8) 在(1)至(6)中任一项所述的喷墨记录介质中, 所述无机微粒是使活性硅酸聚合来制造的湿法微细二氧化硅。

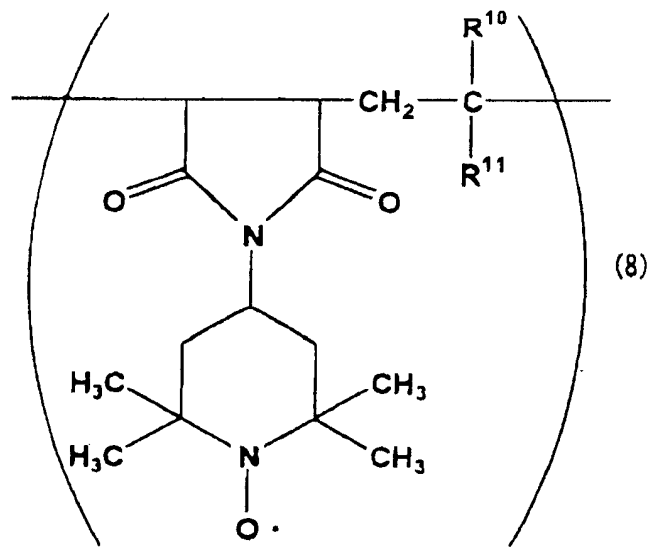
(9) 在(8)中所述的喷墨记录介质中, 所述湿法微细二氧化硅的依据 BET 法的比表面积为 $100 \sim 400 \text{m}^2/\text{g}$, 并且孔隙容积为 $0.5 \sim 2.0 \text{ml/g}$ 。

(10) 在(1)至(9)中任一项所述的喷墨记录介质中, 所述墨接受层还包括交联剂。

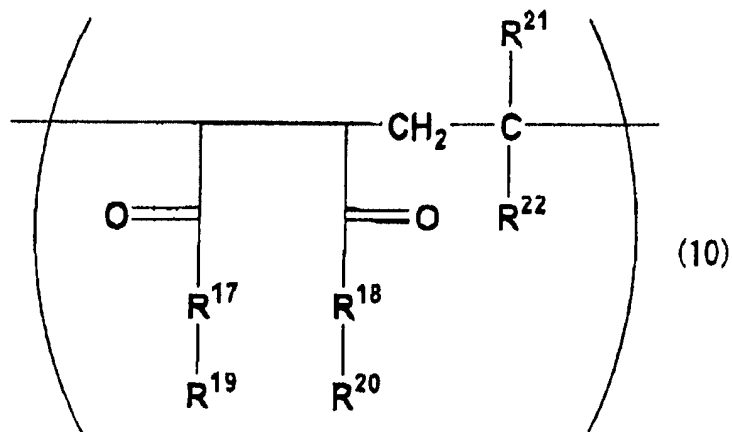
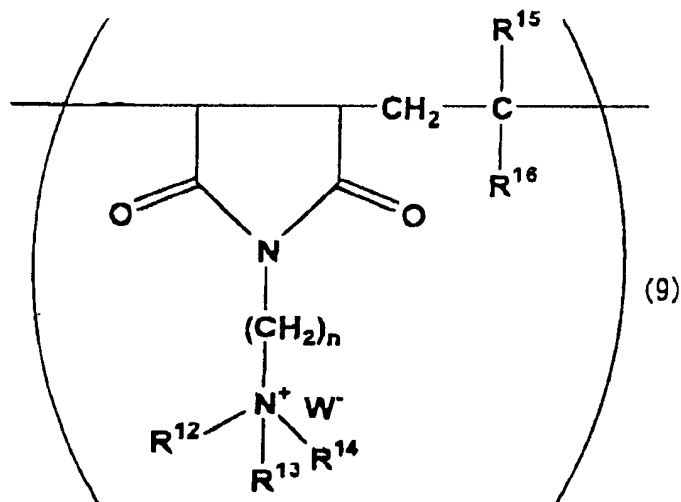
(11) 在(10)中所述的喷墨记录介质中, 所述交联剂为硼化合物。

(12) 在(11)中所述的喷墨记录介质中, 所述墨接受层中的所述硼化合物与所述聚合物(A)的质量比为 $1: 1 \sim 1: 10$ 。

(13) 在(1)至(12)中任一项所述的喷墨记录介质中, 所述墨接受层还包括受阻胺系列光稳定剂, 该受阻胺系列光稳定剂是包括至少一种用下述通式(8)



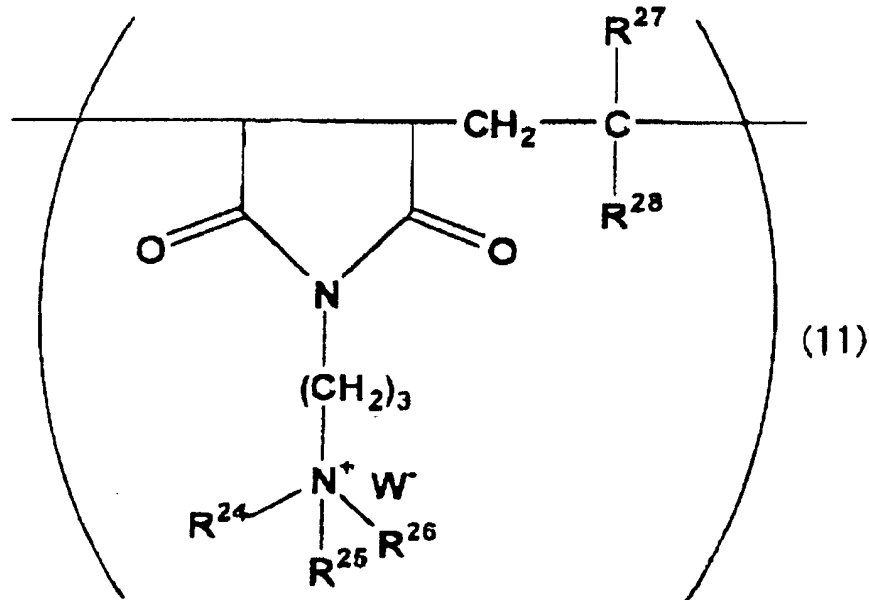
表示的构成单位 (b1)、及至少一种用下述通式 (9) 及/或下述通式 (10)



表示的构成单位 (b2) 的聚合物 (B)。

其中, R^{10} 、 R^{11} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{21} 、 R^{22} 分别表示独立的氢原子或碳原子数为 1~8 的烷基, R^{12} ~ R^{14} 分别表示独立的碳原子数为 1~8 的烷基, W 表示酸残基, n 表示 1~6 的整数。另外, R^{17} 、 R^{18} 分别表示独立的氧原子或 $N-R^{23}$ 。此时, R^{23} 表示氢原子或碳原子数为 1~8 的烷基。另外, R^{19} 、 R^{20} 分别表示独立的氢原子或碳原子数为 1~8 的烷基。

(14) 在 (13) 中所述的喷墨记录介质中, 所述构成单位 (b2) 是用下述通式 (11)



表示。

其中, R^{27} 、 R^{28} 分别表示独立的氢原子或甲基。另外, R^{24} ~ R^{26} 分别表示独立的碳原子数为 1~3 的烷基。并且, W 表示酸残基。

(15) 在 (1) 至 (14) 中任一项所述的喷墨记录介质中, 所述支持体为防水性支持体。

(16) 在(15)中所述的喷墨记录介质中, 所述防水性支持体是用聚烯烃树脂涂覆了纸的双面的支持体。

(17) 在(1)至(16)中任一项所述的喷墨记录介质中, 所述墨接受层经过了压铸处理。

(18) 在(1)至(17)中任一项所述的喷墨记录介质中, 所述墨接受层还包括经过了压铸处理的光泽层。

(19) 在(1)至(18)中任一项所述的喷墨记录介质中, 所述墨接受层包括多层墨接受层, 该多层墨接受层通过以下步骤形成: 首先形成至少一层含有无机微粒及粘结剂的墨接受层, 然后, 在该墨接受层上涂布含有阳离子聚合物的水溶液, 形成水涂层, 再在该水涂层上形成至少一层其他的墨接受层。

(20) 在(19)中所述的喷墨记录介质中, 所述含有阳离子聚合物的水溶液中还含有交联剂。

(21) 在(19)或(20)中所述的喷墨记录介质中, 所述阳离子聚合物为所述聚合物(A)。

根据本发明, 能提供一种墨接受层的裂纹得到大幅度地改善, 并且光泽性、墨吸收性能、墨干燥性、图像质量、以及长期保存性能均优良的喷墨记录介质。

具体实施方式

下面详细说明本发明。

本发明的喷墨记录介质在支持体(载体)上设有包括无机微粒、阳离子聚合物及粘结剂的墨接受层。

《支持体》

关于支持体，可以适当使用公知的现有喷墨记录用纸。

作为支持体，具体地说，可以列举如下：纸（酸性纸、中性纸等）、氧化钡纸、合成纸、塑料薄膜、用塑料涂覆了纸的单面或双面的支持体（RC纸）、通过粘结剂使非织布或塑料薄膜粘合到纸的单面或双面上的形成品等。

作为塑料薄膜，可以列举聚酯、聚丙烯等聚烯烃树脂、尼龙等薄膜、或者合成纸。

为得到高浓度、清晰的图像，在这些支持体中优选使用不渗透油墨液的防水性支持体。

作为防水性支持体，为了记录图像能接近于相片的图像质量，并且能以低成本得到高质量的图像，所以优选用聚烯烃树脂涂覆了纸的双面的支持体。

另外，如后面所述，对墨接受层进行压铸（キャスト）处理时，或者在墨接受层上设置经过了压铸处理的光泽层时，最好也可以使用纸（酸性纸、中性纸等）、涂层纸、氧化钡纸等吸收性支持体。若为吸收性支持体，在压铸处理时，因为墨接受层用涂液中的水分脱离支持体，所以容易进行压铸处理。另外，这样使墨吸收性能、墨干燥性良好，并可高速印字。

关于支持体的厚度并没有特别限制，例如可以为 100~400 微米。

《墨接受层》

<无机微粒>

在本发明中，墨接受层中含有平均一次颗粒直径小于等于 30 纳米的无机微粒。通过含有平均一次颗粒直径小于等于 30 纳米的无机微粒，可得到透明性高、印字浓度及光泽、墨吸收性能等均优良的墨接受层。无机微粒的平均一次颗粒直径优选 3~15 纳米。

并且，本发明中所说的一次颗粒直径是指用电子显微镜（SEM 及 TEM）观察到的颗粒直径（马丁直径）。

作为包含于墨接受层中的无机微粒的材料，可以列举如下：沸石、轻质碳酸钙、重质碳酸钙、碳酸镁、陶土、滑石、硫酸钙、硫酸钡、氧化钛、氧化亚铅、硫化亚铅、碳酸亚铅、缎光白、硅酸铝、硅藻土、硅酸钙、硅酸镁、二氧化硅、氢氧化铝、氧化铝、氧化铝水合物、硅酸铝、勃姆石、假勃姆石等，但是，从墨吸收性能考虑优选二氧化硅、氧化铝、氧化铝水合物及硅酸铝，其中，更优选二氧化硅。

另外，无机颗粒优选根据 BET 法的比表面积大于等于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的无机颗粒。

根据 BET 法的比表面积没有上限，但优选小于等于 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 。更优选 $200\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 。

本发明中所说的 BET 法是一种根据气相吸附法的粉末的表面测量法，是从吸附等温线开始求取 1g 试样所具有的总表面积即比表面积的方法。

无机微粒为一次颗粒凝结的凝结颗粒（二次颗粒）时，平均二次颗粒直径没有限定，但优选 0.05~1.0 微米，最优选 0.05~0.5 微米。

作为墨接受层中的无机微粒的使用量，相对于墨接受层的固体组分来说，优选 20~90 质量%，最优选 30~80 质量%。

并且，在这个范围内，墨接受层的涂膜强度不会降低，墨吸收性能及墨干燥性优良，还可以得到更高质量图像。

在本发明中，如上所述，无机微粒优选使用二氧化硅。

二氧化硅大致分为将石英等天然二氧化硅粉碎而得到的天然二氧化硅、和通过合成制得的合成二氧化硅，而合成二氧化硅大致分为气相法二氧化硅与湿法二氧化硅。

在本发明中，从高墨吸收性能、透明性、及可得到光泽方面考虑，在气相法二氧化硅与湿法二氧化硅中，优选使用后面所述的湿法微细二氧化硅。

气相法二氧化硅相对于湿法二氧化硅也称为干法，通过火焰水解法制得。

具体地说，是将四氯化硅与氢和氧一起燃烧来制得。代替四氯化硅，也可单独使用甲基三氯硅烷、三氯硅烷等硅烷类或与四氯化硅混合使用。

气相法二氧化硅作为嵩密度较低的粉末在市场上贩卖。

气相法二氧化硅的水分散物干燥后，变成多孔质的二氧化硅凝胶，其凝胶依据 BET 法的孔隙容积通常为 1.2~1.6ml/g。该孔隙容积适合吸收墨。但是，干燥时容易产生裂纹，难以制造没有裂纹的墨接受层。

作为湿法二氧化硅常见的有通过沉降法得到的二氧化硅与通过凝胶法得到的二氧化硅。

沉降法二氧化硅如日本特开昭 55—116613 号公报所示，向硅酸碱水溶液中分步骤地加入矿酸，将沉降后的二氧化硅过滤而制得。

凝胶法二氧化硅是在硅酸碱水溶液中混合矿酸，使之凝胶化后，洗净并粉碎后制得。

在沉降法二氧化硅与凝胶法二氧化硅中，二氧化硅的一次颗粒结合后形成二次颗粒，一次颗粒间与二次颗粒间有很多空隙，因此墨吸收量大，并且因为光散射性质小，所以能得到高印字浓度。

另外，作为比较特殊制造方法的湿法二氧化硅，包括美国专利第 2574902 号说明书、日本特开 2001—354408 号公报、日本特开 2002—145609 号公报所述的使活性硅酸缩合而制成的微细二氧化硅（下面称为湿法微细二氧化硅）。

在此，所谓活性硅酸是指将碱金属硅酸盐水溶液用氢型阳离子交换树脂进行离子交换处理得到的 PH 小于等于 4 的硅酸溶液。

美国专利第 2574902 号说明书记载的湿法微细二氧化硅通过以下步骤制得：通过将硅酸钠的稀释水溶液用阳离子交换树脂进行处理，去除钠离子，调制成活性硅酸溶液；向部分该活性硅酸水溶液中添加碱使其稳定，通过聚合制成二氧化硅的种子核分散的溶液（种子液）；保持碱性条件，同时将活性硅酸水溶液的剩余部分（送料液）徐徐加入其中，硅酸发生聚合，使胶态二氧化硅颗粒成长。

该微细二氧化硅直径为 3 纳米～数百纳米，具有不发生二次凝结、并且颗粒分布极其狭窄的优点。通常，称为胶体二氧化硅，7

纳米~100 纳米的产品作为水分散液在市场上贩卖，当使用于墨接受层时，能得到极高光泽、透明性高的接受层。

另一方面，日本特开 2001—354408 号公报记载的湿法微细二氧化硅是通过如下方法制得：“根据 BET 法的比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g} \sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 、平均二次颗粒直径为 20 纳米~300 纳米、孔隙容积为 $0.5\text{ml}/\text{g} \sim 2.0\text{ml}/\text{g}$ 的二氧化硅微粒分散成胶体状的二氧化硅微粒分散液的制造方法，其特征为：将依据 BET 法的比表面积为 $300\text{m}^2/\text{g} \sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 、孔隙容积为 $0.4\text{ml}/\text{g} \sim 2.0\text{ml}/\text{g}$ 的二氧化硅微粒分散为胶体状的液体作为种子液，向该种子液中添加碱，然后，向该种子液中逐渐少量地添加由选自活性硅酸水溶液及烷氧基硅烷中的至少一种构成的送料液，使二氧化硅微粒成长。”或者“依据 BET 法的比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g} \sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 、平均二次颗粒直径为 20 纳米~300 纳米、孔隙容积为 $0.5\text{ml}/\text{g} \sim 2.0\text{ml}/\text{g}$ 的二氧化硅微粒分散成胶体状的二氧化硅微粒分散液的制造方法，其特征为：将依据 BET 法的比表面积为 $300\text{m}^2/\text{g} \sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 、孔隙容积为 $0.4\text{ml}/\text{g} \sim 2.0\text{ml}/\text{g}$ 的二氧化硅微粒分散成胶体状的液体作为种子液，向该种子液中逐渐少量地添加由选自活性硅酸水溶液及烷氧基硅烷中的至少一种构成的送料液与碱的混合物，或同时逐渐少量地添加该送料液与碱，使二氧化硅微粒成长。”

另外，日本特开 2002—145609 号公报记载的湿法微细二氧化硅是通过下列方法制得：“一种二氧化硅微粒分散液的制造方法，其特征为：将包括选自活性硅酸及烷氧基硅烷中至少一种的水溶液加热，形成含有由二氧化硅微粒构成的凝结物的悬浊液；然后，在碱存在条件下向该悬浊液中逐渐少量地添加选自含有活性硅酸的水溶液及烷氧基硅烷中的至少一种，使悬浊液中的二氧化硅微粒成长；然后，将该悬浊液湿式粉碎”。

日本特开 2001 - 354408 号公报、日本特开 2002 - 145609 号公报公开的湿法微细二氧化硅同时具备沉降法二氧化硅或凝胶法二氧化硅的优点与胶态二氧化硅的优点。

该二氧化硅是通过二氧化硅的一次颗粒（例如：上面所述的胶态二氧化硅）结合得到的二次颗粒，并且可以简单地将二次颗粒直径调节到光的波长或以下，所以可以很容易制成墨吸收量与光泽度均良好的墨接受层，所以优选使用该二氧化硅。下面，将这些湿法微细二氧化硅称为二次微细二氧化硅。

在这些二次微细二氧化硅中，特别是日本特开 2001—354408 号公报公开的通过缩合方法制造的二次微细二氧化硅，由于不通过机械装置就可以直接制成包括所述的平均二次颗粒直径（20 纳米 ~ 300 纳米）及孔隙容积（0.5ml/g ~ 2.0ml/g）的二次微细二氧化硅，并且粒度分布狭窄，所以得到的墨接受层的透明度及光泽良好，在本发明中优选使用该二次微细二氧化硅。

在日本特开 2001—354408 号公报公开的缩合方法中，作为活性硅酸，优选例如将碱金属硅酸盐水溶液用氢型阳离子交换树脂进行离子交换处理所得到的 PH 小于等于 4 的硅酸水溶液（活性硅酸水溶液）。

关于活性硅酸水溶液，对于 SiO_2 浓度优选 1 ~ 6 质量%，更优选 2 ~ 5 质量%，并且 PH 值优选 2 ~ 4。

作为碱金属硅酸盐，可以为市场上通常贩卖的工业制品，优选 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ （但是，M 表示碱金属原子）的摩尔比为 2 ~ 4 左右的钠水玻璃。

作为活性硅酸的缩合方法，优选：向热水中滴加所述活性硅酸水溶液，或将活性硅酸水溶液加热，使生成种子核，在分散液产生

沉淀之前或在凝胶化之前添加碱，使种子核稳定，然后，保持该稳定状态，同时，优选以相对于种子核所含有的 1 摩尔 SiO_2 来换算成 SiO_2 为 0.001 ~ 0.2 摩尔/分的速度添加活性硅酸水溶液使种子核的一次颗粒成长。

另外，湿法微细二氧化硅依据 BET 法的比表面积优选 $100\text{m}^2/\text{g} \sim 400\text{m}^2/\text{g}$ ，并且孔隙容积为 $0.5\text{ml}/\text{g} \sim 2.0\text{ml}/\text{g}$ 。对于该范围内的微细二氧化硅，其墨接受层的裂纹、墨吸收性能及光泽的平衡均非常良好。

另外，在墨接受层中，优选使用将通过混合非晶形二氧化硅与阳离子化合物使凝结而得到的二氧化硅-阳离子化合物凝结体颗粒粉碎到平均颗粒直径小于等于 $0.7\mu\text{m}$ 得到的二氧化硅-阳离子化合物凝结体微粒。

通过使用该二氧化硅-阳离子化合物凝结体微粒，可以使墨接受层形成透明性、墨吸收性、墨发色性、耐候性等良好的多孔质层。

二氧化硅-阳离子化合物凝结体微粒实质上是由一次颗粒凝结得到的二次颗粒构成的二氧化硅胶体颗粒溶液。

当一次颗粒是单分散的二氧化硅凝胶（例如：市场通常贩卖的胶态二氧化硅）时，对基材进行涂布而得到的多孔质层变得比较细密，容易失去透明性，为了具有充分的墨吸收性能，不可避免地需要高涂布量。但是，当为高涂布量时，涂膜容易产生裂纹，而且涂布工序也比较复杂。当然，也可以在部分二氧化硅胶体颗粒溶液中含有一次颗粒。

本发明中，当在墨接受层中与粘结剂（优选使用聚乙烯醇）同时配合有二氧化硅-阳离子化合物凝结体微粒时，印字部可得到透明

感，并且可得到类似于相片的光泽。另外，因为墨接受层全部透明，所以也可以使用于 OHP 介质等。

二氧化硅-阳离子化合物凝结体微粒是将通过混合非晶形二氧化硅与阳离子化合物使凝结而得到的二氧化硅-阳离子化合物凝结体颗粒粉碎到平均颗粒直径小于等于 $0.7\mu\text{m}$ 而得到的。

二氧化硅-阳离子化合物凝结体微粒是平均颗粒直径小于等于 $0.7\mu\text{m}$ 、最大颗粒直径小于等于 1000 纳米的微粒均一分散的状态。

作为二氧化硅-阳离子化合物凝结体微粒，关于例如市场上通常贩卖的合成无定型二氧化硅（几微米）等非晶形二氧化硅与阳离子化合物的混合物是通过机械装置施加强力得到的。即，通过 breaking down 法（将块状原料精细粉碎的方法）得到。二氧化硅-阳离子化合物凝结体微粒也可以为泥浆。作为机械装置包括超音波、高速旋转粉碎机、磨粉机、容器驱动介质粉碎机、介质搅拌粉碎机、喷射粉碎机、磨碎机、砂磨机等机械装置。

本发明中所说的平均颗粒直径全部指用电子显微镜（SEM 及 TEM）观察到的颗粒直径（1 万 ~ 40 万倍的电子显微镜的拍摄相片，测定 5cm 方形中的颗粒的马丁直径得到的平均颗粒直径。记载于《微粒手册》，日本朝仓书店出版，p52，1991 年等）。

二氧化硅-阳离子化合物凝结体微粒（实质上为二次颗粒）的平均颗粒直径小于等于 0.7 微米，优选调整为 10 ~ 300 纳米，更优选调整为 20 ~ 200 纳米。当使用平均颗粒直径大于 0.7 微米的二氧化硅-阳离子化合物凝结体微粒时，会明显失去透明感，印字浓度显著下降，可能得不到印字后具有高光泽的喷墨记录介质。另一方面，当使用平均颗粒直径极小的二氧化硅胶体颗粒时，可能得不到充分的墨吸收速度。

构成二氧化硅-阳离子化合物凝结体微粒的非晶形二氧化硅的平均一次颗粒直径优选3~40纳米。一旦不足3纳米，一次颗粒之间的空隙就变得非常小，吸收油墨中的溶剂及油墨的能力就会显著下降。另一方面，一旦大于40纳米，凝结的二次颗粒就会变大，可能导致墨接受层的透明性降低。

用于二氧化硅-阳离子化合物凝结体微粒的阳离子化合物通常可以使用用于喷墨用纸的各种公知的阳离子化合物，例如包括：作为构成单位包括一烯丙胺盐、乙烯胺盐、N-乙烯基丙烯基胺盐、双氰胺-甲醛缩聚产物、双氰胺-聚乙烯胺缩聚产物等一级胺盐的一级胺型阳离子聚合物，作为构成单位包括二烯丙胺盐、乙撑亚胺盐等二级胺盐的二级胺型阳离子聚合物，作为构成单位包括二烯丙基甲基胺盐等三级胺盐的三级胺型阳离子聚合物，作为构成单位包括二烯丙基二甲基氯化铵、(甲基)丙烯酰基氧乙基三甲基氯化铵、(甲基)丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、二甲基胺-氯甲代氧丙环缩聚产物等四级胺盐的四级胺型阳离子聚合物，碱性聚氯化铝、碱性聚脂肪铝等铝化合物，氯化锆、碱性氯化锆、脂肪酸锆等锆化合物。

并且，作为阳离子化合物的添加量，相对于100质量份非晶形二氧化硅，优选调节为1~30质量份的范围，更优选调节为5~20质量份的范围。

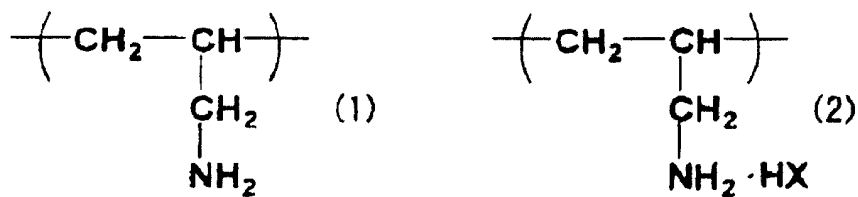
在本发明中，当无机微粒使用二氧化硅-阳离子化合物凝结体微粒时，作为粘结剂从分散适合性、涂料稳定性考虑，PVA最有效。

特别是为了获得分散性、墨吸收性能优选使用聚合度大于等于2000的聚乙烯醇(PVA)。PVA的聚合度优选2000~5000。另外，为了获得防水性，皂化度大于等于95%的PVA较有效。

二氧化硅-阳离子化合物凝结体微粒与粘结剂的固体质量比没有特殊限制，但可以在 10/1 ~ 10/10 范围内进行调节，并且优选 10/2 ~ 10/6 范围。一旦粘结剂添加量过多，颗粒间的孔隙就变小，可能得不到充分的墨吸收速度，另一方面，一旦粘结剂过少，涂层就会产生裂纹，从而可能导致不能使用。

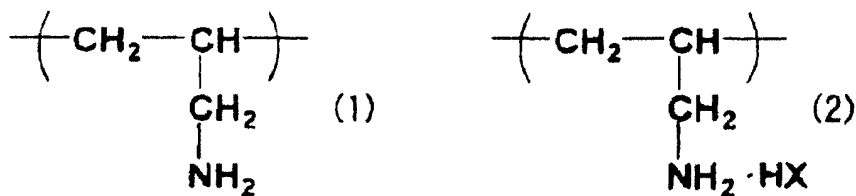
<阳离子聚合物>

本发明中使用的阳离子聚合物（下面称为聚合物（A））至少是用所述通式（1）或（2）

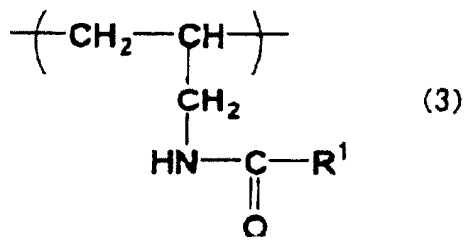


表示的聚合物。

另外，聚合物（A）包括至少一种用下述通式（1）或（2）



表示的构成单位（a1）、与至少一种用下述通式（3）



表示的构成单位 (a2)。

其中，X 表示酸残基，R¹ 表示碳原子数为 1~18 的烷基、碳原子数为 1~18 的烷氧基、碳原子数为 6~12 的芳基、或苯甲基中的任意一种。

在本发明中，由于墨接受层在包括所述平均一次颗粒直径小于等于 30 纳米的无机颗粒的同时还包括该聚合物 (A)，所以可得到涂料稳定性良好的墨接受层用涂液。

另外，通过涂布该涂液得到的墨接受层几乎没有裂纹，墨接受层的光泽性、墨吸收性能及墨干燥性均优良，通过喷墨打印机所打印的图像质量及其长期保存性能也优良。

在通式 (3) 中，R¹ 表示碳原子数为 1~18 的烷基、碳原子数在 1~18 的烷氧基、碳原子数为 6~12 的芳基、或苯甲基中的任意一种。

碳原子数为 1~18 的烷基具体包括：甲基、乙基、n-丙基、i-丙基、丁基、戊基、己基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、八癸基等。

碳原子数为 1~18 的烷氧基具体包括：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基、十二烷氧基、八癸氧基等。

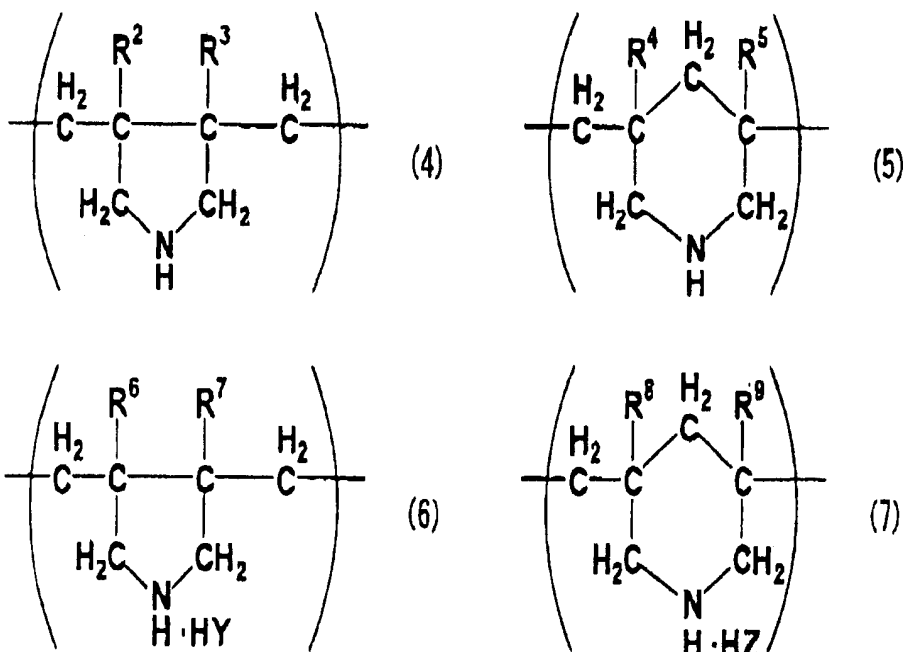
另外，碳原子数为 6~12 的芳基具体包括：苯基、甲苯基、甲氧苯基、萘基等。

在这些当中，甲氧基制造容易，并且耐热防湿性好，所以优选使用。

在通式 (2) 中，用 HX 表示的酸可以为无机酸或有机酸中任意一种，无机酸包括盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、焦磷酸、偏磷酸等，有机酸包括蚁酸、乙酸、丙酸、甲磺酸、p-甲苯磺酸等。这些可以分别单独地使用或者同时使用两种或更多种。在这些酸中，盐酸、硫酸较有利于图像保存性。

在聚合物 (A) 中，构成单位 (a1) 与构成单位 (a2) 的摩尔比优选 0.1: 1~50: 1，更优选 0.5: 1~20: 1。通过使摩尔比设在这个范围内，可得到良好的涂料稳定性，特别是可以得到高质量及长期保存性良好的图像。

所述聚合物 (A) 还包括用下述通式 (4)、(5)、(6) 或 (7)



表示的至少一种构成单位 (a3)。

其中, R2 ~ R9 分别表示独立的氢原子或碳原子数为 1 ~ 4 的烷基, Y、Z 分别表示独立的酸残基。

在通式 (6)、(7) 中, 用 HY、HZ 表示的酸可以为无机酸或有机酸中任一种, 无机酸包括盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、焦磷酸、偏磷酸等, 有机酸包括蚁酸、乙酸、丙酸、甲磺酸、p-甲苯磺酸等。这些酸可以分别单独地使用, 也可以同时使用两种或更多种。在这些酸中, 盐酸、硫酸更有利于图像保存性。

在聚合物 (A) 中, 作为构成单位 (a3) 的具体例子, 包括用通式 (4)、(5)、(6)、(7) 或 (8) 表示的二烯丙胺、二(2-甲基烯丙基)胺、二(2-乙基烯丙基)胺等的包括两个乙烯基烷基的二级胺或者将其酸盐作为单体的构成单位。特别是构成单位 (a3) 是二烯丙胺或将其酸盐作为单体的构成单位的阳离子聚合物可以得到高质量, 并且耐光性、抗臭氧性等保存性也良好, 所以优选使用。

在聚合物 (A) 中, 构成单位 (a1) 及构成单位 (a2) 的总和与构成单位 (a3) 的摩尔比优选 0.1: 1 ~ 10: 1, 更优选 0.5: 1 ~ 5: 1。通过将摩尔比设在这个范围内, 可得到良好的涂料稳定性, 特别是可以得到高质量及长期保存性良好的图像。

本发明中使用的聚合物 (A) 的分子量优选 1000 ~ 50 万, 更优选 1 万 ~ 20 万。在该范围内, 涂料稳定性好, 可得到高质量, 耐光性、耐热防湿性等保存性及墨吸收性能均良好, 还可以改善裂纹。

关于所述阳离子聚合物在墨接受层中的含量优选 0.01 ~ 10g/m², 更优选 0.05 ~ 5g/m²。在该范围内, 图像质量及图像的保存性、墨吸收性能均良好。

作为将本发明中使用的聚合物(A)施加在墨接受层中的方法并没有特别限制,可以包括:将其添加到墨接受层用涂液中后进行涂布的方法、在涂布墨接受层前涂布水溶液的方法、或在涂布墨接受层后涂布水溶液的方法等。

在将聚合物(A)添加到墨接受层用涂液中时,也可以与二氧化硅一同在形成了前面所述的二氧化硅-阳离子化合物凝结体微粒后再使用

另外,当墨接受层包括多层时,优选在形成至少一层墨接受层(内侧墨接受层)后,在该内侧墨接受层上涂布含有聚合物(A)的溶液,再在其上面涂布墨接受层用涂液,以便形成至少一层其他的其他墨接受层(外侧墨接受层)。

在含有聚合物(A)的水溶液中,优选同时交联剂,以便抑制裂纹产生。

交联剂具体包括:硼酸、硼砂、硼酸盐等硼化合物、乙二醛、三聚氰胺-甲醛、戊二醛、羟甲基脲、聚异氰酸酯化合物、环氧化合物、氮杂环丙烷化合物、碳化二亚胺化合物、二酰肼化合物、铝化合物、锆化合物等。其中,硼化合物优选,特别优选硼砂。

通过涂布硼砂与聚合物(A)的混合液,可提高图像的耐热防湿性,并可有效地抑制裂纹产生。

另外,优选将混合液的PH值在氢氧化钠等碱中调整为7.0~10.0,如果调整为7.5~9.0后使用,可有效地抑制裂纹产生,所以最优选。

此时,交联剂的涂布量优选 $0.01 \sim 1.0\text{g}/\text{m}^2$,更优选 $0.05 \sim 0.5\text{g}/\text{m}^2$ 。一旦不足0.01,防止裂纹产生的效果就不好,一旦超过

1.0g/m²，由于墨接受层干燥时的强制收缩，可能发生折断，或墨吸收性能降低。

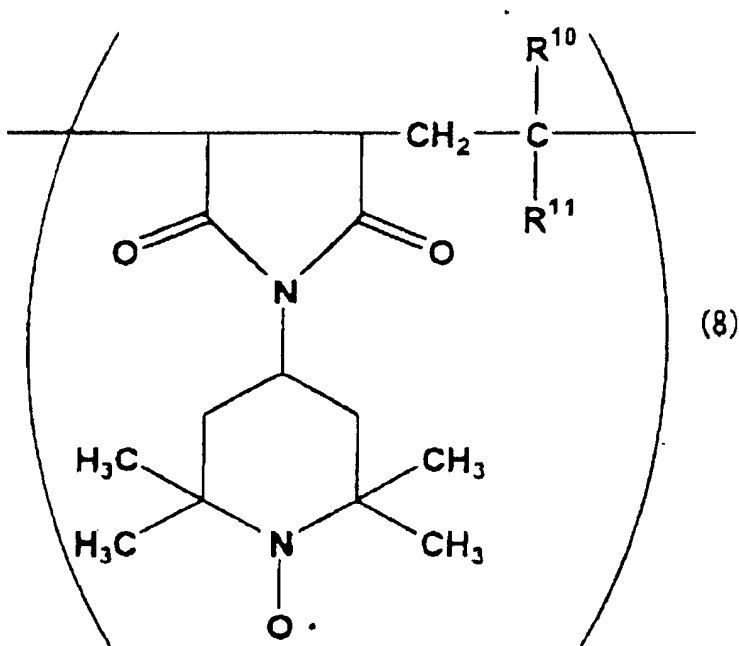
另外，交联剂与聚合物(A)的质量比优选 1: 1~1: 20，更优选 1: 1~1: 10。当质量比在这个范围内时，可得到裂纹、防止随时间推移而渗色及墨吸收性能良好的喷墨记录介质。

在本发明中，在不妨碍本发明的范围内，还可以添加聚合物(A)以外的其他各种公知的阳离子聚合物。

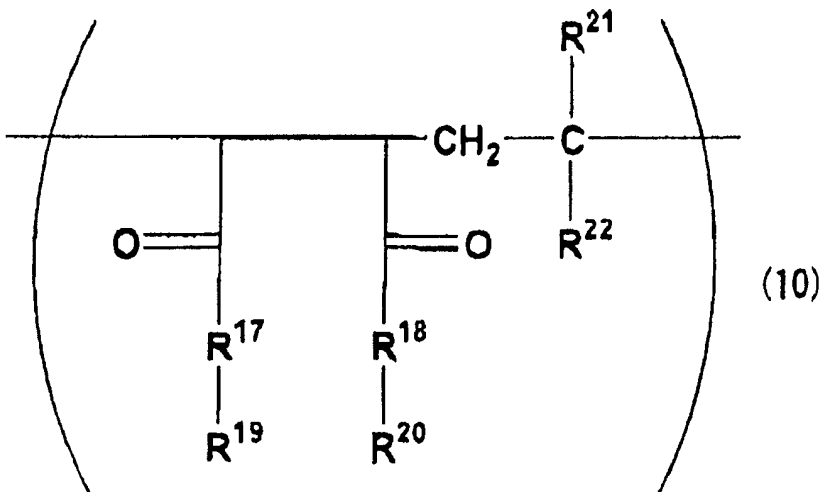
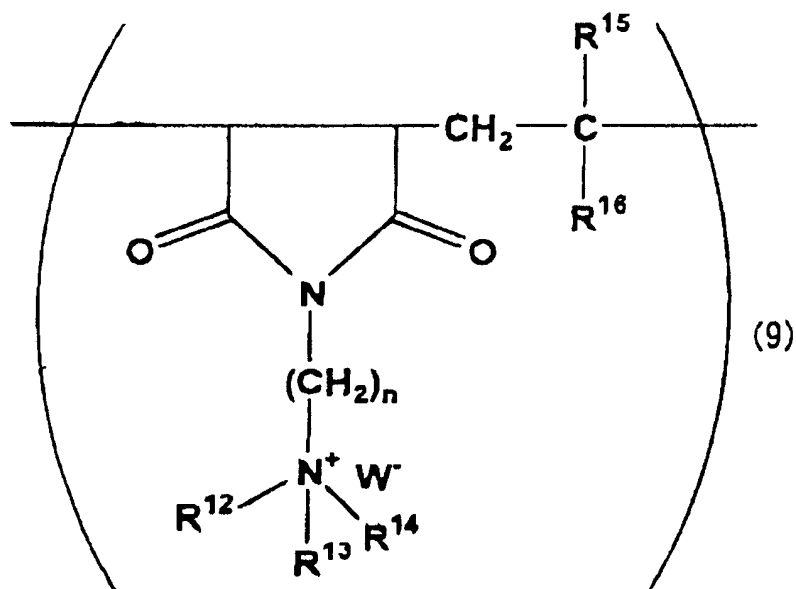
<受阻胺系列光稳定剂>

本发明中，通过在墨接受层中另外添加特定的受阻胺系列光稳定剂，可以提高耐光坚固性。

这里所说的特定的受阻胺系列光稳定剂是至少包括用下述通式(8)



表示的至少一种构成单位 (b1)、与用下述通式 (9) 及/或下述通式 (10)



表示的至少一种构成单位 (b2) 的聚合物 (B)。

其中, R^{10} 、 R^{11} 分别表示独立的氢原子或碳原子数为 1~8 的烷基。

其中, R^{15} 、 R^{16} 、 R^{21} 、 R^{22} 分别表示独立的氢原子或碳原子数为 1~8 的烷基, R^{12} ~ R^{14} 分别表示独立的碳原子数为 1~8 的烷基, W 表示酸残基, n 表示 1~6 的整数。另外, R^{17} 、 R^{18} 分别表示独立的氧原子或 N- R^{23} 。这里, R^{23} 表示氢原子或碳原子数为 1~8 的烷基。另外, R^{19} 、 R^{20} 分别表示独立的氢原子或碳原子数为 1~8 的烷基。

在通式(8)中, R^{10} 、 R^{11} 分别是独立的氢原子或碳原子数为 1~8 的烷基。

碳原子数为 1~8 的烷基具体包括: 甲基、乙基、n-丙基、i-丙基、丁基、戊基、己基、辛基等。

在通式(9)、(10)中, R^{15} 、 R^{16} 、 R^{21} 、 R^{22} 分别是独立的氢原子或碳原子数为 1~8 的烷基。

碳原子数为 1~8 的烷基具体包括: 甲基、乙基、n-丙基、i-丙基、丁基、戊基、己基、辛基等。

在通式(9)中, R^{12} ~ R^{14} 分别是独立的碳原子数为 1~8 的烷基。

碳原子数为 1~8 的烷基具体包括: 甲基、乙基、n-丙基、i-丙基、丁基、戊基、己基、辛基等。

在通式(9)中, W 是酸残基。

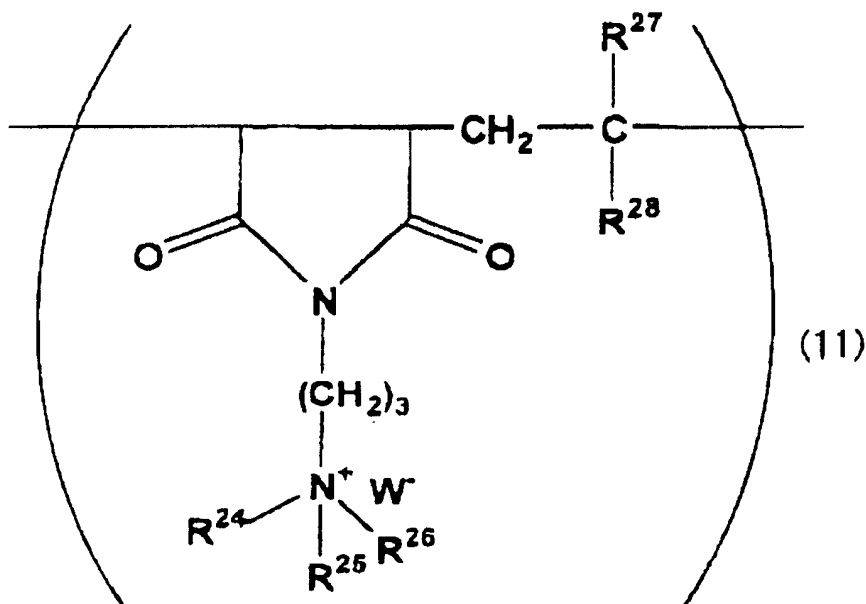
用 W 表示的酸残基可以是无机酸或有机酸中任一种, 无机酸包括盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、焦磷酸、偏磷酸等, 有机酸包括蚁酸、乙酸、丙酸、甲磺酸、p-甲苯磺酸等。这些酸可以分别单独

地使用，也可以同时使用两种或更多种。在这些酸残基中，盐酸、硫酸更加有利于图像保存性。

在通式(10)中， R^{17} 、 R^{18} 是独立的氧原子或 $N-R^{23}$ 。但 R^{23} 表示氢原子或碳原子数为1~8的烷基。另外， R^{19} 、 R^{20} 分别是独立的氢原子或碳原子数为1~8的烷基。

作为这些组合的具体例子包括 $CO-OH$ 、 $CO-ONa$ 、 $CO-NH$ 、 $NH-H$ 、 $NH-CH_3$ 等。

在所述受阻胺系列光稳定剂中，所述构成单位(b2)用下述通式(11)

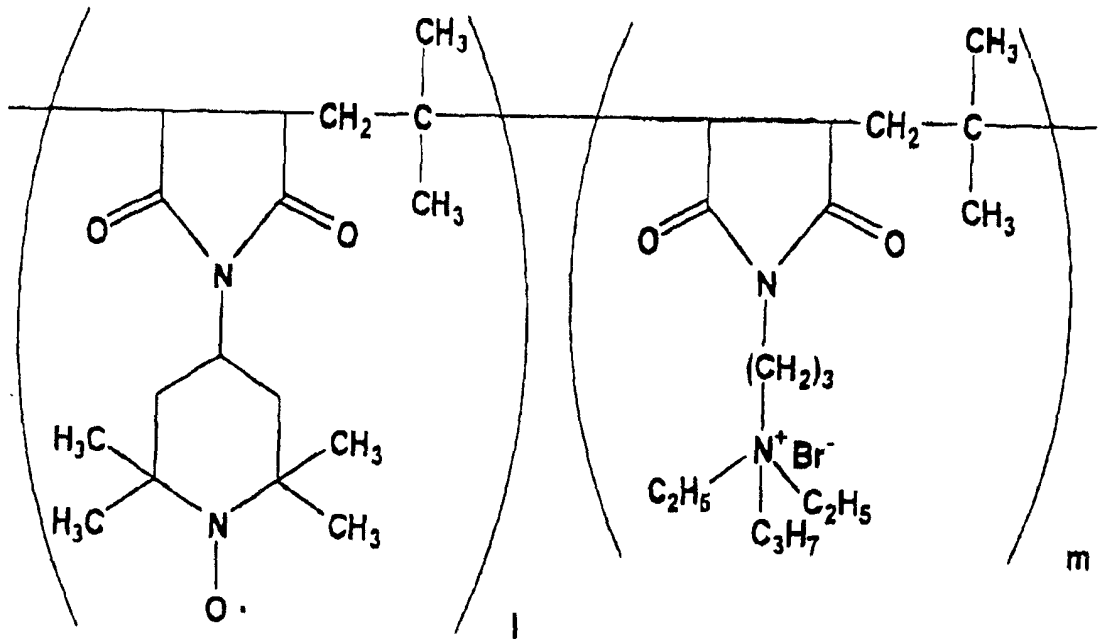


表示的聚合物(B)制造容易并且涂料稳定性良好，所以优选使用。

其中， R^{27} 、 R^{28} 分别表示独立的氢原子或甲基。另外， $R^{24} \sim R^{26}$ 分别表示独立的碳原子数为1~3的烷基。另外，W表示酸残基。

通式(11)中的W为卤素原子,从水溶性、涂料稳定性、图像质量、耐光坚固性考虑,最好选用Br、Cl。

作为所述受阻胺系列光稳定剂的最好选择,可以列举以下例子:



其中, l、m 分别表示整数。

在聚合物(B)中,构成单位(b1)与构成单位(b2)的摩尔比优选 10: 1~1: 2。通过将构成单位(b1)的含量控制在该范围内,可发挥作为光稳定剂的作用。另一方面,通过将构成单位(b2)的含量控制在该范围内,可以具有充分的亲水性,提高喷墨记录的图像质量。

作为本发明使用的聚合物(B)的分子量优选 1000~50 万,更优选 5000~10 万。在该范围内,涂料稳定性好,可得到高质量,耐光性、耐热防湿性等保存性及墨吸收性能均良好,还可以改善裂纹。

作为所述受阻胺系列光稳定剂在墨接受层中的含量优选0.01~10g/m²，更优选0.05~5g/m²。在该范围内，图像质量及图像的保存性、墨吸收性能均较好。

作为将本发明中使用的聚合物(B)施加于墨接受层中的方法没有特别限制，包括添加到墨接受层用涂液中再进行涂布的方法、在涂布墨接受层前涂布溶液的方法、或在涂布墨接受层后涂布溶液的方法等。

在将聚合物(B)添加到墨接受层用涂液时，也可以与二氧化硅一起在形成前面所述的二氧化硅-阳离子化合物凝结体微粒后再使用。

在含有聚合物(B)的水溶液中，从抑制裂纹的效果出发，优选同时使用交联剂。

在本发明中，在不妨碍本发明效果的范围内，还可添加聚合物(B)以外的其他各种公知的坚固性提高剂。

< 粘结剂 >

配合于墨接受层的粘结剂包括：氧化淀粉、脂化淀粉等的淀粉衍生物，羧甲基纤维素、羧乙基纤维素等纤维素衍生物，酪蛋白、明胶、大豆蛋白等蛋白质类，完全(部分)皂化聚乙烯醇、硅变性聚乙烯醇、丁间酮酰基变性聚乙烯醇、阳离子变性聚乙烯醇等聚乙烯醇类，苯乙烯-无水马来酸共聚物的盐、苯乙烯-丁二炔系列乳胶、丙烯基系列乳胶、聚脂聚氨酯系列乳胶、乙酸乙烯基系列乳胶等水性粘结剂，或聚甲基丙烯酸甲脂、聚氨酯树脂、不饱和聚酯树脂、氯化乙烯-乙酸乙烯共聚物、聚乙烯丁缩醛、醇酸树脂等有机溶剂可溶性树脂。这些粘结剂可单独使用或多个混合使用。

这些粘结剂中，聚乙烯醇类透明性高、防水性高、能以非离子性与各种材料混合，在室温左右下膨润性比较低，所以优选使用。并且，在墨初期浸透时发生膨润，所以具有不堵塞空隙的优点。

聚乙烯醇类中优选使用完全（部分）皂化聚乙烯醇、阳离子变性聚乙烯醇、或硅变性聚乙烯醇。

完全（部分）皂化聚乙烯醇优选皂化度在80%或以上、尤其是在90%或以上的部分皂化聚乙烯醇或完全皂化聚乙烯醇，另外，其平均聚合度优选200~5000，更优选500~5000。

优选皂化度为80%以上的部分或完全皂化聚乙烯醇是因为防水性良好。

另外，作为平均聚合度优选200~5000是因为使用聚合度在该范围内的聚乙烯醇时，防水性优良，并且具有容易处理的粘度。

另外，作为阳离子变性聚乙烯醇，优选在其主链或侧链中包括一级、二级或三级胺基、四级铵盐基的聚乙烯醇。

粘结剂相对于100质量份无机颗粒，优选在1~100质量份范围内使用，更优选5~50质量份。

<其他成分>

在本发明中，优选与所述粘结剂同时使用所述交联剂。由此，可降低裂纹的产生，还可以提高墨吸收性能、光泽性、图像质量等。

交联剂可以配合在墨接受层形成用的涂液中，也可以在墨接受层涂布前或墨接受层涂布后涂布交联剂溶液。

交联剂的涂布量优选 $0.01 \sim 1.0\text{g}/\text{m}^2$ ，更优选 $0.05 \sim 0.5\text{g}/\text{m}^2$ 。一旦不足 0.01 ，裂纹防止效果就较差，一旦超过 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ ，由于墨接受层干燥时的强制收缩，可能发生折断，或墨吸收性能下降。

在本发明中，为了更好地改善耐热防湿性，墨接受层中还可以包括碱性氯化铝、碱性硫酸铝、碱性脂肪酸铝等铝化合物，或锆酰氯、碱性锆酰氯、硝酸锆酰、脂肪酸锆酰等锆化合物。

另外，碱性脂肪酸铝、脂肪酸锆酰等中的脂肪酸具体包括：蚁酸、乙酸、丙酸、丁酸、乙醇酸、3-羟基丙酸、4-羟基丁酸、甘氨酸、 β -丙氨酸、4-氨基酸、重酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸等，其中优选乙酸。

在本发明中，用于改善耐光性、耐气性等保存性而使用的各种公知的化合物可以包括例如：酚醛系列氧化防止剂、受阻胺系列光稳定剂、苯并三唑系列紫外线吸收剂、硫化合物、水溶性金属盐等。

另外，在本发明中，涂料稳定化剂也可使用磷的含氧酸盐。

其具体包括：磷酸、亚磷酸、次亚磷酸、偏磷酸、偏亚磷酸、焦磷酸、焦亚磷酸、聚磷酸等碱金属盐、碱土类金属盐、铵盐、锌盐等。

其中，次亚磷酸盐最有利于涂料稳定性，所以而优选使用。

次亚磷酸盐具体包括例如：次亚磷酸钠、次亚磷酸钾、次亚磷酸钙、次亚磷酸镁、次亚磷酸钡、次亚磷酸铵、次亚磷酸锌等。其中次亚磷酸钠最有利于涂料稳定性，所以而优选使用。

墨接受层中还可以适当添加各种公知的颜料分散剂、增粘剂、流动性变性剂、消泡剂、抑泡剂、离型剂、发泡剂、浸润剂、着色染料、着色颜料、荧光增白剂、防腐剂、防霉剂等。

墨接受层是将包括所述各种成分的墨接受层用涂液涂布在支持体的至少一个面上再干燥而形成的。

关于墨接受层用涂液的涂布量，在不将墨接受层分为前面所述的内侧墨接受层与外侧墨接受层时，按照干燥质量来说优选 2~50g/m²，更优选 3~30g/m²。涂布量在该范围内时，记录图像质量及涂膜强度均良好。

墨接受层用涂液的涂布可以通过刮棒涂布机、刮刀涂布机、空气刀涂布机、轮转涂布机、模池刮刀涂布机、幕帘式涂布机等涂布方式来进行。

另外，如上所述，将墨接受层形成至少一层内侧墨接受层后，在该内侧墨接受层上面涂布含有聚合物(A)的水溶液，再在其上面涂布墨接受层用涂液，从而形成外侧墨接受层，在采用这种方法时，内侧墨接受层的涂布量按照干燥质量来说优选 2~50g/m²，更优选 5~30g/m²。

另外，外侧墨接受层的涂布量按照干燥质量来说优选 2~50g/m²，更优选 5~30g/m²。

在本发明中，当墨接受层包括所述的内侧墨接受层与外侧墨接受层的多层结构时，聚合物(A)只要包含在一层墨接受层中即可，但在该多层中，优选包含在较上层的墨接受层的外侧墨接受层中。由此，印字浓度更高，保存性也提高。

另外，墨接受层用涂液涂布之后，在涂布层处于湿润的状态下进行压铸处理，通过直接压铸处理墨接受层，还可以得到表面光泽度更高的喷墨记录介质。

压铸处理的方法包括湿法、凝胶化法及回湿法。

湿法是在涂布后的涂层处于湿润的状态下，将该涂层压接于加热的镜面鼓形面，附上强光泽。凝胶化法是在涂层处于湿润的状态下，将该涂层与凝胶化剂浴接触，将凝胶化状态的涂层压接于加热鼓形面，附上强光泽。

回湿法是将湿润状态的涂层干燥后，使其再度与湿润液接触后，压接于加热鼓形面，上强光泽。

在对墨接受层进行压铸处理时，墨接受层中最好配合有离型剂。

离型剂可以使用一般涂纸领域中公知公用的各种离型剂。

另外，墨接受层形成后，为赋予其高光泽，使用例如纸机压光机、强度压光机、软质压光机等进行加压，在这种状态下通过辊隙，由此可使表面获得光滑性。

《其他结构》

〈光泽层〉

在本发明中，可以在所述墨接受层上设置经过了压铸处理的光泽层。由此，可得到表面光泽度更高的喷墨记录介质。

光泽层包括颜料及/或树脂。

光泽层为迅速通过或吸收墨，在不妨碍光泽的范围内，优选多孔性或通液性。

用于光泽层的颜料可以与用于墨接受层的无机微粒相同，但从光泽、透明性、墨吸收性能上考虑，优选胶体二氧化硅、非晶形二氧化硅、氧化铝、氧化铝硅酸盐、沸石、合成绿土等。

用于本发明的氧化铝通常也称为具有结晶性氧化铝。常见的可以列举包括 α 、 κ 、 γ 、 δ 、 θ 、 η 、 ρ 、假 γ 、 α 结晶的氧化铝。

在本发明中，从光泽感、墨吸收性能及颜料墨适应性考虑，优选氧化铝，特别优选包括 γ 、 δ 、 θ 结晶的氧化铝。最优选使用粒度分布清晰、成膜性较好的气相法氧化铝（热解氧化铝）。

气相法氧化铝是通过气体三氯化铝高温水解形成的氧化铝，其结果可形成高纯度的氧化铝颗粒。

这些颗粒的一次颗粒尺寸为纳米级，表示非常狭窄的颗粒尺寸分布（粒度分布）。

这种气相法氧化铝包括阳离子表面加料。

在喷墨涂布中使用气相法氧化铝可参照美国专利第5,171,626号公报所示。

另外，本发明中使用的氧化铝水合物没有特殊限制，但是从墨吸收性能、成膜性考虑，优选勃姆石或假勃姆石。

氧化铝水合物的制造方法可以列举：用水将异丙醇铝水解的方法（B.E.Yoldas, Amer.Ceram.Soc.Bull., 54, 289 (1975)等），水解羟醇铝的方法（日本特开平06-064918号）等。

这些颜料优选在光泽层中占 10~90 质量%。

颜料的平均颗粒直径（凝结颗粒时为凝结颗粒的直径）优选 0.001~1 微米，更优选 0.005~0.5 微米。颗粒直径在该范围内时，可得到较好的墨吸收性能、光泽及印字浓度。

关于用于光泽层的树脂，可单用或同时使用水分散性树脂、水性丙烯树脂、水性聚氨脂树脂、水性聚酯树脂等、以及其他涂纸领域中公知公用的各种树脂（粘结剂）。其中，水分散性树脂包括：水溶性粘结剂（例如：聚乙烯醇、阳离子变性聚乙烯醇、甲硅烷基变性聚乙烯醇等聚乙烯醇类，酪蛋白、大豆蛋白及合成蛋白质类，淀粉，羧甲基纤维素或甲基纤维素等纤维素衍生物），苯乙烯-丁二烯共聚物，甲基偏丙烯酸酯-丁二烯共聚物等的共轭二烯烃系列共聚物乳胶，苯乙烯-乙酸乙烯共聚物等乙烯系列共聚物乳胶等。

另外，以树脂为主体形成光泽层时，树脂的主要成分最好是：通过具有乙烯性不饱和键的单体（下面称为乙烯性单体）聚合而形成的聚合物，或该共聚物（下面统称为聚合物）的树脂。另外，还可以是这些聚合物的取代衍生物。

另外，也可以使用复体，例如：在胶态二氧化硅的存在条件下使所述乙烯性单体聚合，通过 Si-O-R（R：聚合物成分）键形成复体；或者在所述聚合物中导入与 SiOH 基等胶态二氧化硅反应的官能团，与胶态二氧化硅反应形成复体。

使用该复体时，光泽、墨吸收性能均优良。

在光泽层还可配合有离型剂。

离型剂可使用通常涂纸领域公知公用的各种离型剂。

另外，为提高印字浓度及防水性，可在光泽层中配合阳离子化合物，另外，为进一步改善耐光性、耐气性，还可以在光泽层中添加各种助剂。

光泽层是通过将含有所述各种成分的光泽层用涂液涂布在墨接受层上，形成涂层，对该涂层施加压铸处理，使之干燥而形成的。

光泽层用涂液的涂布量按干燥质量来说优选 $0.1 \sim 30\text{g/m}^2$ ，更优选 $0.2 \sim 10\text{g/m}^2$ 。当涂布量在该范围内时，光泽、墨干燥性及记录浓度均优良。

光泽层用涂液的涂布及压铸处理可以使用在所述墨接受层中所述的相同方法进行。

另外，光泽层的干燥温度也很重要。如果干燥温度过高，成膜就过快，表面的多孔性就降低，结果导致墨吸收速度下降；相反如果干燥温度过低，就发生缺乏光泽的倾向，生产性也降低。

干燥温度优选 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ ，更优选 $70 \sim 120^\circ\text{C}$ 。

另外，在本发明中，可以在支持体与墨接受层之间设置中间层，或者在支持体的内面（不形成墨接受层的面）设置保护层，或者在该内面上进行粘附加工，施加各种喷墨记录介质制造领域中公知的技术。

本发明的用于在喷墨记录介质上形成记录图像的液体墨是由着色剂、液态介质、及其他任意的添加剂构成的记录液体，可以使用市场上贩卖的任意喷墨记录用液体墨。

着色剂可以包括：直接染料、酸性染料、反应性染料等各种水溶性染料，在 100 纳米左右微粒化、用树脂、界面活性剂等处理了表面的炭黑，有机颜料等。

另外，液体介质可以单独使用水，或同时使用水与水溶性有机溶剂。

水溶性有机溶剂可以列举：乙醇、异丙醇等一价醇，1, 2-己二醇、乙二醇、二甘醇、聚乙二醇、甘油等多价醇，三甘醇甲醚、三甘醇乙醚等多价醇的低级烷基醚等。

其中，作为颜料墨中的水溶性有机溶剂，含有 1, 2-己二醇及甘油、并且两者的总和占水溶性溶剂的 80 质量%或更多的颜料墨与本发明喷墨记录介质的组合，在颜料墨适应性、特别是耐磨性方面非常合适。

添加剂包括 PH 调节剂、螯合剂、防霉剂、粘度调节剂、表面张力调节剂、界面活性剂、及防锈剂等。

实施例

下面，列举实施例来详细地说明本发明，当然，本发明并不局限于这些。另外，例子中的“份”及“%”只要没有特殊说明，分别表示质量份及质量百分比。

实施例 1

(墨接受层用涂液 A 的调制)

添加气相法二氧化硅(商品名: アエロジル 300, 一次颗粒平均粒径: 7 纳米, 依据 BET 法的比表面积: $300\text{m}^2/\text{g}$, 日本アエロ

ジル（株）制）100份、50摩尔%甲酯基变性聚烯丙胺盐酸盐（分子量约为1.5万）的20质量%溶液40份及离子交换水691份，通过搅拌装置分散后，使用湿式超微粒化装置喷咀进行处理。然后添加聚乙烯醇（商品名：PVA-145，KURARAY株式会社制，皂化度99%，平均聚合度4500）的5质量%溶液367份、少量消泡剂、分散剂及水，得到固体成分浓度为8质量%的墨接受层用涂液A。

（墨接受层用涂液B的调制）

添加湿法合成非晶形二氧化硅的20质量%分散液（商品名：サイロジェット703A，（株）グレースデピソン制）500份、聚乙烯醇（商品名：PVA-145，KURARAY株式会社制）的5质量%溶液400份少量消泡剂、分散剂及水，得到固体成分浓度为15质量%的墨接受层用涂液B。

（喷墨记录介质的制造）

在用聚乙烯树脂涂覆了 $180\text{g}/\text{m}^2$ 的原料纸双面的纸支持体（厚度为240微米，聚乙烯树脂中含有15质量%のアナターゼ型二氧化钛）上，使用条锭涂布墨接受层用涂液B，形成固体成分为 $20\text{g}/\text{m}^2$ ，然后干燥，设置成墨接受层B，接着按 $20\text{g}/\text{m}^2$ 来涂布0.5质量%的硼砂水涂液，然后使用条锭按照固体成分为 $10\text{g}/\text{m}^2$ 来涂布墨接受层用涂液A并干燥，设成墨接受层，从而制成喷墨记录介质。

实施例2~10

除了代替实施例1中的50摩尔%甲酯基变性聚烯丙胺盐酸盐（分子量约为1.5万）使用以下的化合物外，与实施例1同样地来制造喷墨记录介质。

实施例 2: 50 摩尔%甲酯基变性聚烯丙胺盐酸盐 (分子量约为 6 万)

实施例 3: 30 摩尔%甲酯基变性聚烯丙胺盐酸盐 (分子量约为 1.5 万)

实施例 4: 20 摩尔%甲酯基变性聚烯丙胺盐酸盐 (分子量约为 1.5 万)

实施例 5: 50 摩尔%甲酯基变性聚烯丙胺的甲磺酸盐 (分子量约为 1.5 万)

实施例 6: 50 摩尔%乙酰基变性聚烯丙胺盐酸盐 (分子量约为 1.5 万)

实施例 7: 50 摩尔%乙氧基碳酰变性聚烯丙胺盐酸盐 (分子量约为 1.5 万)

实施例 8: 50 摩尔%异丙氧基碳酰变性聚烯丙胺盐酸盐 (分子量约为 1.5 万)

实施例 9: 50 摩尔%苯氧基碳酰变性聚烯丙胺盐酸盐 (分子量约为 1.5 万)

实施例 10: 烯丙胺盐酸盐、50 摩尔%甲酯基变性烯丙胺盐酸盐、二烯丙胺盐酸盐的共聚物 (摩尔比为 2: 2: 1, 分子量约为 2 万)

实施例 11 ~ 12

除了向实施例 1 中的墨接受层用涂液 A 中再添加下面的化合物以外, 与实施例 1 同样地来制造喷墨记录介质。

实施例 11: 碱性乙酸铝水溶液 (换算成 Al_2O_3 的浓度为 5 质量%) 100 份

实施例 12: 乙酸锆酰水溶液 (换算成 ZrO_2 的浓度为 30 质量%) 15 份

实施例 13

(二氧化硅微粒分散液的调制)

向 SiO_2 浓度为 30 质量%、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (摩尔比) 为 3: 1 的硅酸钠盐溶液 ((株)德山制、三号硅酸钠) 中加入蒸馏水, 调制成 SiO_2 浓度为 4.0 质量%的稀硅酸钠水溶液后, 使其通过填充有氢型阳离子交换树脂 (三菱化学 (株) 制, 酚醛型离子交换树脂 SK-1BH) 塔, 调制成活性硅酸水溶液。向包括回流器、搅拌机、温度计的 5 升玻璃反应容器中添加蒸馏水 500g, 加热到 100°C , 在保持 100°C 的条件下, 以 1.5g/分的速度添加前面调制的活性硅酸溶液 450g, 调制成种子液。该种子液中的种子核凝结体的平均二次颗粒直径为 184 纳米。

然后, 通过添加 0.9g 的 28 质量%的氨溶液使之稳定后, 接着, 在 100°C 条件下, 以 1.5g/分的速度添加活性硅酸水溶液 550g。添加结束后, 在 100°C 下加热回流 9 个小时后, 通过浓缩, 得到 10 质量%的二氧化硅微粒分散液。该二氧化硅微粒的平均一次颗粒直径为 11 纳米, 平均二次颗粒直径为 130 纳米, 比表面积为 $257\text{m}^2/\text{g}$, 孔隙容积为 $1.01\text{ml}/\text{g}$ 。

(墨接受层用涂液 C 的调制)

向前面得到的 10 质量%的二氧化硅微粒分散液 1000 份中添加 50 摩尔%甲酯基变性聚烯丙胺盐酸盐 (分子量约为 1.5 万) 的 20

质量%溶液 40 份，通过搅拌装置分散后，使用湿式超微粒化装置喷嘴进行处理。然后，添加聚乙烯醇（商品名：PVA-145，（株）KURARAY 制，皂化度 99%，平均聚合度 4500）的 5 质量%溶液 389 份及少量消泡剂、分散剂、水，得到固体成分浓度为 8 质量%的墨接受层用涂液 C。

（喷墨记录介质的制造）

在用聚乙烯树脂涂覆了 180g/m^2 的原料纸双面的纸支持体（厚度为 240 微米，聚乙烯树脂中含有 15 质量%的アタタ一ゼ型二氧化钛）上，使用条锭涂布墨接受层用涂液 B，形成固体成分为 20g/m^2 ，然后干燥，设成墨接受层 B，接着按照 20g/m^2 来涂布 0.5 质量%的硼砂水涂液后，再使用条锭按照固体成分为 7g/m^2 来涂布干燥墨接受层用涂液 C，设成墨接受层 C，从而制成喷墨记录介质。

实施例 14

（喷墨记录介质的制造）

在用聚乙烯树脂涂覆了 180g/m^2 的原料纸双面的纸支持体（厚度为 240 微米，聚乙烯树脂中含有 15 质量%的アタタ一ゼ型二氧化钛）上，按照 20g/m^2 涂布 1 质量%的硼砂水涂液后，使用条锭按照固体成分为 20g/m^2 来涂布干燥墨接受层用涂液 A，设成墨接受层 A，从而制成喷墨记录介质。

实施例 15

（墨接受层用涂液 D 的调制）

添加气相法二氧化硅（商品名：アエロジル 300，日本アエロジル（株）制）100 份，N-乙烯基丙烯脒盐酸盐-丙烯酰氨共聚物

(摩尔比为 2: 1, 分子量约为 2 万) 的 30 质量%溶液 50 份、及离子交换水 850 份, 通过搅拌装置分散后, 使用湿式超微粒化装置喷嘴进行处理。然后添加聚乙烯醇(商品名: PVA-145, (株) KURARAY 制, 皂化度 99%, 平均聚合度 4500) 的 5 质量%溶液 360 份及少量消泡剂、分散剂、水, 得到固体成分浓度为 8 质量%的墨接受层用涂液 D。

(喷墨记录介质的制造)

在用聚乙烯树脂涂覆了 $180\text{g}/\text{m}^2$ 的原料纸双面的纸支持体(厚度为 240 微米, 聚乙烯树脂中含有 15 质量%的アタタ一ゼ型二氧化钛)上, 使用条锭按照固体成分为 $20\text{g}/\text{m}^2$ 来涂布墨接受层用涂液 B 后使其干燥, 设成墨接受层 B; 然后以 $20\text{g}/\text{m}^2$ 涂布硼砂 50 摩尔%甲酯基变性聚烯丙胺盐酸盐(分子量约为 1.5 万)溶液(1: 5 的混合液, 浓度 3 质量%), 接着使用条锭按照固体成分为 $7\text{g}/\text{m}^2$ 来涂布墨接受层用涂液 D 后使其干燥, 设成墨接受层, 从而制成喷墨记录介质。

实施例 16

除代替实施例 15 中的 50 摩尔%甲酯基变性聚烯丙胺盐酸盐(分子量约为 1.5 万)而使用 50 摩尔%乙酰基变性聚烯丙胺盐酸盐(分子量约为 2 万)以外, 与实施例 15 同样地制造喷墨记录介质。

实施例 17~18

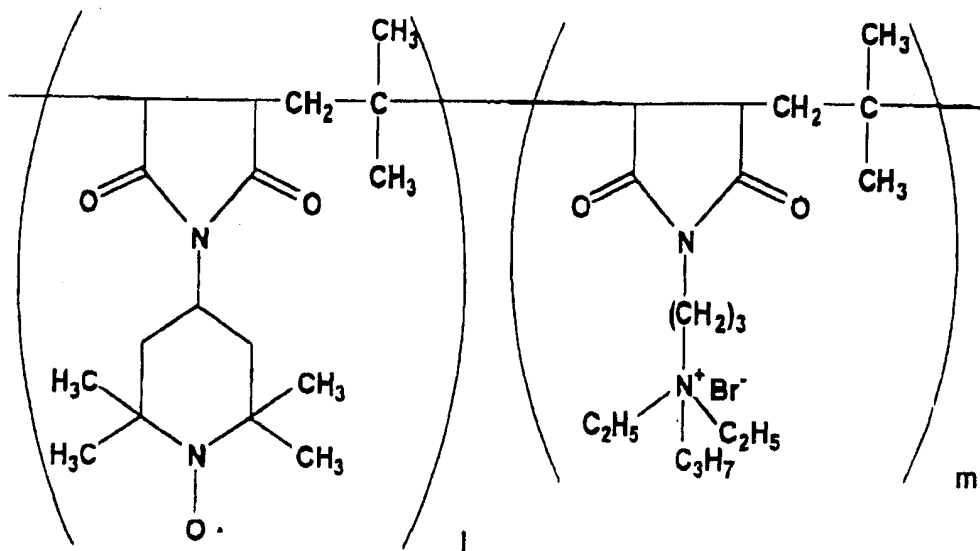
除代替实施例 1 中的 50 摩尔%甲酯基变性聚烯丙胺盐酸盐(分子量约为 1.5 万)而使用以下的化合物以外, 与实施例 1 同样地制造喷墨记录介质。

实施例 17: 70 摩尔%甲酯基变性聚烯丙胺盐酸盐 (分子量约为 1.5 万)

实施例 18: 20 摩尔%甲酯基变性 50 摩尔%盐酸盐化聚烯丙胺 (分子量约为 1.5 万)

实施例 19

除向实施例 1 中的墨接受层用涂液 A 中再添加下述化合物以外, 与实施例 1 同样地制成喷墨记录介质。



其中, 1、m 分别表示整数。

共聚物 1 (分子量约为 1.5 万, 1: m = 2: 1) 的 10 质量%水溶液: 20 份

另外, 在此, “1: m” 表示各构成单位之间的摩尔比。

实施例 20

除代替实施例 19 中的所述共聚物 1，而添加与所述共聚物 1 具有相同构成单位的下述共聚物 2 以外，与实施例 19 同样地制造喷墨记录介质。

共聚物 2 (分子量约为 1.5 万, l: m = 1: 1) 的 10 质量%溶液:
20 份

实施例 21 ~ 22

除向实施例 18 中的墨接受层用涂液 A 中再添加下述化合物以外，与实施例 18 同样的制造喷墨记录介质。

实施例 21: 共聚物 1 的 10 质量%溶液 **20 份**

实施例 22: 共聚物 2 的 10 质量%溶液 **20 份**

实施例 23

(光泽层用涂液 E 的调制)

在气相法氧化铝微粒 (商品名: PG003、CABOT 制) **100 份**中, 混合作为粘结剂的聚乙烯醇 (商品名: PVA-135, KURARAY 社制, 聚合度: 3500, 皂化度: 98.5%) 5 份、硬脂酸酰胺 3 份, 得到 5 质量%的光泽层用涂液 E。

(喷墨记录介质的制造)

在实施例 1 中形成的墨接受层上, 再使用条锭涂布光泽层用涂液 E 后, 立即压接到表面温度为 95°C 的镜面鼓上, 干燥后使之离型, 形成光泽层 E, 从而制成喷墨记录介质。此时的光泽层 E 的涂布量按照固体成分计算为 2g/m²。

实施例 24

(墨接受层用涂液 F 的调制)

制成由湿法合成非晶形二氧化硅(商品名: Finesil X-30, TOKUYAMA 社制) **10** 份、硅变性聚乙烯醇(商品名: R-1130, KURARAY 社制, 皂化度: 98.5%, 平均聚合度: 3000) 的 **10** 质量%溶液 **200** 份、少量消泡剂、分散剂及水构成的固体成分浓度为 **15** 质量%的墨接受层用涂液 F。

(墨接受层用涂液 G 的调制)

添加气相法二氧化硅(商品名: アエロジル **300**, 日本アエロジル(株)制) **100** 份、**50** 摩尔%甲酯基变性聚烯丙胺盐酸盐(分子量约为 1.5 万)的 **20** 质量%溶液 **100** 份、及离子交换水 **800** 份, 通过搅拌装置分散后, 使用湿式超微粒化装置喷嘴进行处理。然后添加聚乙烯醇(商品名: PVA-117, KURARAY 社制, 皂化度 98.5%, 平均聚合度 1700) 的 **10** 质量%溶液 **200** 份、少量消泡剂、分散剂及水, 制得固体成分浓度为 **10** 质量%的墨接受层用涂液 G。

(光泽层用涂液 H 的调制)

制得由玻璃化转变点为 75°C 的苯乙烯-2-乙基丙烯己酯共聚物与胶态二氧化硅的复体(共聚物与胶态二氧化硅质量比为 **20: 80**) **100** 份、烷基乙烯醚-马来酸衍生物共聚物 **5** 份、硬脂酰磷酸钾 **3** 份、聚乙烯蜡 **25** 份、酪蛋白 **5** 份构成的固体成分浓度为 **5** 质量%的光泽层用涂液 H。

(喷墨记录介质的制造)

在 200g/m^2 的高级纸上，使用条锭按照固体成分为 10g/m^2 来涂布墨接受层用涂液 F，然后干燥涂料，设成墨接受层 F；然后使用条锭按照固体成分为 5g/m^2 来涂布墨接受层用涂液 G，然后干燥涂料，设成墨接受层 G。另外，用条锭涂布光泽层用涂液 H 后，立即压接到表面温度为 95°C 的镜面鼓上，干燥后使之离型，形成光泽层 H，从而制成喷墨记录介质。

此时的光泽层 H 的涂布量按照固体成分计算为 2g/m^2 。

实施例 25 ~ 26

除代替实施例 24 中的 50 摩尔%甲酯基变性聚烯丙胺盐酸盐(分子量约为 1.5 万)而使用以下的化合物外，与实施例 24 同样地来制造喷墨记录介质。

实施例 25: 20 摩尔%甲酯基变性聚烯丙胺盐酸盐(分子量约为 1.5 万)

实施例 26: 50 摩尔%乙酰基变性 50 摩尔%盐酸盐化聚烯丙胺(分子量约为 1.5 万)

实施例 27

(墨接受层用涂液 I 的调制)

添加气相法二氧化硅(商品名: アエロジル 300, 日本アエロジル(株)制) 100 份、50 摩尔%乙酰基变性聚烯丙胺盐酸盐(分子量约为 1.5 万)的 20 质量%溶液 150 份、及离子交换水 750 份, 通过搅拌装置分散后, 使用湿式超微粒化装置喷嘴进行处理。然后添加阳离子性聚氨甲酸酯树脂的 25 质量%溶液(商品名: F-8564D, $T_g 73^\circ\text{C}$, 第一工业制药(株)制) 120 份、聚乙烯蜡 10 份及少量消

泡剂、分散剂及水，制得固体成分浓度为 10 质量%的墨接受层用涂液 I。

(喷墨记录介质的制造)

在 $200\text{g}/\text{m}^2$ 的高级纸上，使用条锭按照固体成分为 $10\text{g}/\text{m}^2$ 来涂布墨接受层用涂液 F，然后干燥，设成墨接受层 F；然后使用条锭按照固体成分为 $5\text{g}/\text{m}^2$ 涂布墨接受层用涂液 I 后，立即压接到表面温度为 90°C 的镜面鼓上，干燥后使之离型，形成墨接受层 I，从而制成喷墨记录介质。

比较例 1~3

除代替实施例 1 中的 50 摩尔%乙酰基变性聚烯丙胺盐酸盐(分子量约为 1.5 万)而使用以下的化合物以外，与实施例 1 同样地制造喷墨记录介质。

比较例 1: 聚烯丙胺盐酸盐 (分子量约为 10 万)

比较例 2: 聚二烯丙胺盐酸盐 (分子量约为 5 万)

比较例 3: 聚二甲基二烯丙基氯化铵 (分子量约为 20 万)

比较例 4

除代替实施例 15 中的硼砂 50 摩尔%乙酰基变性聚烯丙胺盐酸盐 (分子量约为 1.5 万) 溶液 (1: 5 混合液、浓度为 3 质量%) 而使用 0.5 质量%的硼砂溶液以外，与实施例 15 同样地来制造喷墨记录介质。

比较例 5~7

除代替实施例24中的50摩尔%乙酰基变性聚烯丙胺盐酸盐(分子量约为1.5万)而使用以下的化合物以外,与实施例24同样地来制造喷墨记录介质。

比较例5: 聚烯丙胺盐酸盐(分子量约为10万)

比较例6: 聚二烯丙胺盐酸盐(分子量约为5万)

比较例7: 聚二甲基二烯丙基氯化铵(分子量约为20万)

(评价方法1)

对在实施例1~23、比较例1~4中制造的喷墨记录介质,使用爱普生喷墨打印机PM-950C(染料墨系列),打印ISO-400图像(《高精细彩色数字标准图像数据ISO/JIS-SCID》,p13,图像名称:肖像,财团法人日本规格协会发行)及复合黑的光学浓度为1.0的 β (ベタ)印字。

对制得的喷墨记录介质及其图像,进行以下评价,结果如表1所示。

[光泽]

通过目视观察未印刷部分的喷墨记录介质的涂覆面的光泽感来进行评价。

(评价基准)

◎:光泽非常良好

○:光泽比较良好

△:光泽稍差

×:几乎没有光泽

[裂纹]

通过目视观察未印刷部分的喷墨记录介质涂覆面的裂纹状况来进行评价。

(评价基准)

◎:完全看不见裂纹

○:看见少许裂纹,但没有问题

△:有裂纹,使用存在问题

×:有很多裂纹

[墨吸收性能]

通过目视观察得到的 ISO - 400 图像来评价墨吸收性能。

(评价标准)

◎:完全看不出由于墨溢出导致的图像损坏

○:能看出少许由于墨溢出导致的图像损坏,但使用不存在问题

△:能看出由于墨溢出导致的图像损坏,使用上存在问题

×:墨溢出明显

[图像质量]

通过目视观察得到的 ISO - 400 图像的质量来进行评价。

(评价标准)

◎:图像质量非常优良

○:图像质量良好, 实际使用中完全没有问题

△:图像质量较差, 使用存在问题

×:图像质量非常差

[耐热防湿性]

将得到的 ISO - 400 图像及复合黑的 β 印字图像放置 24 小时后, 在 40℃、相对湿度 90% 的恒温恒湿器中保管 72 小时, 通过目视观察耐热防湿性水平来进行评价。

(评价标准)

◎:几乎看不到随时间推移渗色及变褪色, 良好

○:发现少许随时间推移渗色及变褪色, 但实际使用上不存在问题

△:发现随时间推移渗色及变褪色, 使用存在问题

×:随时间推移渗色及变褪色显著

[耐光性]

将得到的 ISO - 400 图像及复合黑的 β 印字图像放置 24 小时后，使用氙气温湿仪(スガ试验机株式会社制, 型号 WEL - 7X - LHP)，在 63℃、相对湿度 40% 的氛围中保管 48 小时。通过目视观察图像耐光性水平来进行评价。

(评价标准)

◎:几乎看不出变褪色, 非常良好

○:发现少许变褪色, 但颜色仍然可以维持平衡, 良好

△:发现变褪色, 使用上存在问题

×:变褪色显著

另一方面, 对复合黑的 β 印字图像, 使用 Macbeth (麦克佩斯) 反射浓度计 RD - 914 来测定试验前后的光学浓度, 求取残留率[(试验后的光学浓度/试验前的光学浓度) × 100 (%)]。

[关于颜料墨的适应性及颜料图像的耐磨性]

另外, 关于颜料墨的适应性及颜料图像的耐磨性的评价, 对本发明的喷墨记录介质, 使用颜料墨打印机 (PM - G900, EPSON 公司制, 含有 1, 2 - 己二醇与丙三醇的总和大于等于 80 质量%) 来记录 ISO-400 的图像 (《高精细彩色数字标准图像数据 ISO/JIS - SCID》, p13, 图像名称:水果篮), 对该图像进行下述评价。

(a) 对颜料墨的适应性

用图像的均一性对颜料的适应性进行评价。

◎:图像均一, 完全看不出斑点

○:能看出图像有斑点, 但实际使用完全没有问题

△: 能看出图像有斑点, 但可以实际使用

×:图像斑点较多, 不能使用

(b) 颜料图像的耐磨性

所述图像刚记录结束后, 马上用砂布用力擦图像部分, 对其耐磨性进行下述评价。

◎:图像部完全看不出变化

○:图像部的部分颜料被擦掉, 但使用上完全没有问题

×:图像部的颜料被擦掉很多, 使用上有问题

(评价方法2)

对于在实施例 24~27 及比较例 5~7 中制造的喷墨记录介质, 使用爱普生喷墨打印机 PM-950C, 打印 ISO-400 图像(《高精细彩色数码标准图像数据 ISO/JIS-SCID》, p13, 图像名称:肖像, 财团法人日本规格协会发行)及复合黑的光学浓度为 1.0 的 β 印字。

对得到的喷墨记录介质及其图像, 进行所述[光泽]、[图像质量]、[耐热防湿性]及[耐光性]的评价, 结果如表 2 所示。

表 1

	光泽	裂纹	油墨 吸收性能	图像质量	耐热防湿性	耐光性		颜料墨适应性	
						图像	残留率	墨适应性	耐磨性
实施例 1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	85	◎	◎
实施例 2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	83	◎	◎
实施例 3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	82	◎	◎
实施例 4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	80	◎	◎
实施例 5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	75	◎	◎
实施例 6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	82	◎	◎
实施例 7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	75	◎	◎
实施例 8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	73	◎	◎
实施例 9	◎	◎	◎	◎	◎	◎	76	◎	◎
实施例 10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	84	◎	◎
实施例 11	◎	◎	◎	◎	◎	◎	77	◎	◎
实施例 12	◎	◎	◎	◎	◎	◎	75	◎	◎
实施例 13	◎	◎	◎	◎	◎	◎	84	◎	◎
实施例 14	◎	◎	◎	◎	◎	◎	83	◎	◎
实施例 15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	74	◎	◎
实施例 16	◎	◎	◎	◎	◎	◎	72	◎	◎
实施例 17	◎	◎	◎	◎	◎	◎	84	◎	◎
实施例 18	◎	◎	◎	◎	◎	◎	86	◎	◎
实施例 19	◎	◎	◎	◎	◎	◎	93	◎	◎
实施例 20	◎	◎	◎	◎	◎	◎	91	◎	◎
实施例 21	◎	◎	◎	◎	◎	◎	94	◎	◎
实施例 22	◎	◎	◎	◎	◎	◎	92	◎	◎
实施例 23	◎	◎	◎	◎	◎	◎	85	◎	◎
比较例 1	△	△	△	△	△	x	42	◎	◎
比较例 2	△	△	△	△	x	△	65	◎	◎
比较例 3	△	△	△	△	x	x	50	◎	◎
比较例 4	△	△	△	△	x	x	56	◎	◎

表 2

	光泽	图像质量	耐热防湿性	耐光性	
				图像	残留率
实施例 24	○	○	◎	◎	87
实施例 25	○	○	◎	◎	85
实施例 26	○	○	◎	◎	81
实施例 27	○	○	◎	◎	84
比较例 5	△	△	△	×	52
比较例 6	△	△	×	△	66
比较例 7	△	○	△	×	50

由表 1 及表 2 可知，实施例 1~27（本发明）的喷墨记录介质可形成高质量的图像，并且即使在高温高湿下也几乎不会出现随时间推移渗色及变褪色，另外即使长时间暴晒时图像变褪色也非常少，长期保存性能也非常良好。

另外，关于作为支持体使用防水性支持体的实施例 1~23 的喷墨记录介质，由表 1 可知，在光泽、裂纹、墨吸收性能上都非常好。

其中，关于使用含有硼砂与阳离子聚合物的溶液进行涂布的实施例 15~16 的喷墨记录介质，由表 1 可知，在光泽、裂纹、墨吸收性能及图像质量上都非常优良。

关于作为光泽层形成热解氧化铝的实施例 23 的喷墨记录介质，不仅可以提高光泽性，而且在颜料墨的适应性上也非常优良。

另外，关于在墨接受层中添加受阻胺系列光稳定剂的实施例 19~22 的喷墨记录介质，在光泽、裂纹、图像质量及耐热防湿性上都非常优良，另外在耐光性（图像、残留率）上也非常优良。

本发明可以适用在支持体上设有包括无机颗粒、阳离子聚合物及粘结剂的墨接受层的喷墨记录介质。并且，还可以提供一种适用于类似相片质量的喷墨较快的染料系列、颜料系列喷墨打印机的喷墨记录介质。