(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2002 年1 月3 日 (03.01.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/00550 A1

(51) 国際特許分類[7]: C01B 33/14, 13/14, B41J 2/01

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/05465

(22) 国際出願日: 2001 年6 月26 日 (26.06.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-190805 2000 年6 月26 日 (26.06.2000) JP
特願2001-127699 2001 年4 月25 日 (25.04.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤静司 (SATOU, Seiji) [JP/JP]; 〒416-0933 静岡県富士市中丸140-1 旭化成大志寮532 Shizuoka (JP). 磯部安秀 (ISOBE, Yasuhide) [JP/JP]; 〒417-0044 静岡県富士市高嶺町10-17-C-03 Shizuoka (JP). 鬼塚賢三 (ONIZUKA, Kenzou) [JP/JP]; 〒416-0933 静岡県富士市中丸140-1 旭化成大志寮225 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 弁理士 小栗昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POROUS, FINE INORGANIC PARTICLES

(54) 発明の名称: 多孔性の無機微粒子



(57) Abstract: A porous material comprising amorphous inorganic particles which have pores of uniform pore diameter and an average particle diameter (D_L) of 10 to 400 nm as measured by the dynamic light scattering method and exhibit a difference (S_B - S_L) of 250 m^2/g or more wherein S_L represents a reduced specific surface area calculated from D_L and S_B represents a nitrogen adsorption specific surface area by the BET method; a method for preparing the porous material; and a use of the porous material.

[続葉有]

WO 02/00550 A1

(57) 要約:

本発明は、粒子径が小さく、無機質で、非晶質の均一な細孔を持つ多孔性物質とその合成方法および用途を提供する。

即ち、本発明は、動的光散乱法によって測定される平均粒子径D_Lが１０～４００ｎｍで、D_Lから求めた換算比表面積S_LとＢＥＴ法による窒素吸着比表面積S_Bとの差$S_B - S_L$が２５０m^2／ｇ以上の無機質で、非晶質の均一な細孔径を持つ多孔性物質およびその合成方法並びにその用途である。

明　細　書

多孔性の無機微粒子

＜技術分野＞

本発明は、微粒、無機質で、非晶質の多孔性物質とゾル、その合成法、用途および、それを用いたインクジェット方式の印刷、記録に使用されるインクジェット記録用の紙、シート、フィルム、布等のインクジェット記録媒体、その製造に使用されるインクジェット記録媒体塗工液に関する。

＜背景技術＞

無機微粒子を応用した技術は、電子材料などの機能向上のみならず、省エネ、環境保護などの点からも注目をあびている技術である。

無機微粒子は、主に気相法や液相法で作られ、アエロジルやコロイダルシリカ、などの酸化物や金コロイドなどの金属微粒子が知られている。その多くは、粒子内部に細孔を持たない緻密な粒子である。一方、無機の非晶質多孔性物質としては、粒子間のすき間に細孔を持つシリカゲルやアルミナゲルなどのゲル状物、非晶質活性炭などがあるが、概して粒子径が大きい。

無機の非晶質の多孔性微粒子としては、特公平 4-70255 などの多孔質球状シリカ微粒子があるが、細孔径が小さく不規則な細孔形状のものしか得られない。一方、テンプレートを使用して合成した物には、Chem.Lett.,(2000)1044 や Stu.Sur.Sci.Catal.,129(2000)37、特開平１１－１００２０８、などに示される無機の多孔性微粒子があるが、いずれも結晶性の物である。結晶性を示す規則的な構造を有する物質は、形状選択性を有することになり、吸着剤や触媒担体などとして用いるには必ずしも好ましくない。また、いずれも沈殿が得られており、微粒子が分散したゾルは得られていない。テンプレートを使用した無機の非晶質多孔性物質としては、特開２０００－１０９３１２に示される物があるが、金属珪酸塩と無機酸を組み合わせ沈殿法で合成するため粒子径が大きく、ゾルも得ら

れていない。

インクジェット記録方式は、記録時の騒音が少なく、カラー化が容易であること、高速記録が可能であることから広い分野で利用が進められている。しかし、一般の印刷に使用される上質紙等はインク吸収性、乾燥性が劣り、解像度などの画質も劣るためにこれらを改善した専用紙の提案がなされており、インクの発色性や再現性を高めるために無定形シリカを始めとする種々の無機顔料類を塗布した記録用紙が開示されている。(特開昭５５－５１５８３、特開昭５６－１４８５８５等) しかし、近年のインクジェットプリンター性能の進歩に伴い記録媒体側にも更なる性能の向上が要求され前記の技術のみでは必ずしも満足のゆく性能が得られなくなっている。特に、銀塩写真並の高画質を得るために記録媒体の単位面積当たりのインク吐出量が増加することによるインク吸収性の不足、滲みの発生が上げられる。さらには、銀塩写真に匹敵する高画質、色濃度発現のためにインク吸収層の透明性も要求されている。

本発明は、粒子径が小さく、無機質で非晶質の細孔形状の均一な多孔性物質とそのゾルおよびその合成方法を提供するものである。

また、それを用いた用途、特に、インク吸収性、透明性に優れたインクジェット記録媒体、及び、インクジェット記録媒体塗工液を提供するものである。

＜発明の開示＞

本発明は以下の通りである。

１．　非晶質でかつ径の直径が均一な細孔を持つ無機質粒子からなり、動的光散乱法によって測定される粒子の平均粒子径D_Lが１０～４００ｎｍであり、D_Lから求めた換算比表面積S_LとＢＥＴ法による粒子の窒素吸着比表面積S_Bとの差$S_B - S_L$が２５０m^2／ｇ以上である多孔性物質。

２．　該細孔の平均直径が６ｎｍ以上である第１項に記載の多孔性物質。

３．　該無機質が酸化ケイ素である第１項または第２項に記載の多孔性物質。

４．　該無機質がケイ素とアルミニウムを含む第１項または第２項に記載の多孔性物質。

５．　第１項～第４項のいずれかに記載の多孔性物質が溶媒中に０．５～３０重量％含有されているゾル。

６．　金属酸化物および／またはその前駆体からなる金属源とテンプレートと水を混合し金属酸化物／テンプレート複合体のゾルを製造する工程と、　該複合体からテンプレートを除去する工程とからなる製造方法により作製された非晶質でかつ均一な細孔を持つ無機質粒子からなる多孔性物質のゾル。

７．　アルミン酸アルカリを添加する工程をさらに含む製造方法により作製された第６項に記載の多孔性物質のゾル。

８．　該テンプレートが下記構造式（１）で示される非イオン性界面活性剤であり、テンプレートの重量に対する水の重量比（水／テンプレート）が１０～１０００の範囲で金属源とテンプレートと水を混合させる第６項および第７項のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

$HO(C_2H_4O)_a-(C_3H_6O)_b-(C_2H_4O)_cH$・・・（１）

（但し、ａ、ｃは１０～１１０を、ｂは３０～７０をしめす）

９．　ｐＨが３～１２の範囲で金属源とテンプレートを混合させる第６項～第８項の何れかに記載の多孔性物質のゾル。

１０．　該金属源が活性シリカである第６項～第９項のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

１１．　該金属源としての活性シリカのSiO_2換算重量に対するテンプレートの重量比（テンプレート／SiO_2）が０．０１～３０の範囲で金属源とテンプレートと水を混合させる第１０項に記載の多孔性物質のゾル。

１２．　第６項～第１１項のいずれかに記載の多孔性物質のゾルから得られる多孔性物質。

１３．　支持体と、支持体上に設けられた１層以上のインク吸収層とからなり、該インク吸収層の少なくとも１層が、第１項～第４項および第１２項の何れかに記載の多孔性物質を含むインクジェット記録媒体。

１４．　第１項～第１２項のいずれかに記載の多孔性物質および／または多孔性物質のゾルを含むインクジェット記録媒体用塗工液。

＜図面の簡単な説明＞

図１は、実施例１で合成した多孔性物質の細孔分布図である。

図２は、実施例１で合成した多孔性物質の粉末Ｘ線回折図である。

図３は、実施例２で合成した多孔性物質のＴＥＭ写真である。

図４は、実施例４で合成した多孔性物質の細孔分布図である。

図５は、実施例４で合成した多孔性物質の粉末Ｘ線回折図である。

＜発明を実施するための最良の形態＞

以下に、本発明について詳細に説明する。

本発明は、動的光散乱法によって測定される平均粒子径D_Lが１０～４００ｎｍで、D_Lから求めた換算比表面積S_LとＢＥＴ法による窒素吸着比表面積S_Bとの差$S_B - S_L$が２５０m^2／ｇ以上の無機質で、非晶質の均一な細孔を持つ多孔性物質を提供している。

本発明における非晶質とは、該多孔性物質の原子構造や細孔構造などが長い範囲に及ぶ規則性を持たず（すなわち、長距離秩序を持たず）、粉末Ｘ線回折で明確なピークを持たないことを意味する。たとえば、原子の配列の場合では数ｎｍの範囲の規則性しか持たない。細孔の配列の場合では多くても１０個以下の範囲での規則性しか持たない。

本発明における多孔性とは、窒素吸着法により細孔が測定されることを意味し、その細孔容積が、好ましくは０．１ｍｌ／ｇ以上、より好ましくは０．５ｍｌ／ｇ以上であることを意味する。多孔性物質の平均細孔径としては、特に限定されないが、６ｎｍ以上が好ましく、６～３０ｎｍがより好ましい。用いる用途にもよるが、細孔径が大きいとサイズが大きい物質も容易に細孔内にはいることができ、拡散も速いため好ましい。細孔が小さいと空気中の水分等が細孔を閉塞し細孔内への物質の流入が遮られる場合があり好ましくない。均一な細孔径を持つとは、窒素吸着等温線より求めた細孔径および全細孔容積（窒素吸着法で測定可能な細孔径が５０ｎｍ以下の細孔量）において平均細孔径の±５０％の範囲に全細

孔容量の５０％以上が含まれる多孔性物質を指す。また、ＴＥＭ観察によっても細孔が均一であることを確認できる。

本発明の多孔性物質の動的光散乱法によって測定される平均粒子径は、好ましくは１～４００ｎｍで、より好ましくは１～３００ｎｍで、さらに好ましくは１０～２００ｎｍである。多孔性物質を、溶剤やバインダーに分散した場合、粒子径が２００ｎｍ以下であるとより透明な物が得られる。特に、インクジェット記録媒体のインク吸収層として用いた場合、透明性が高いことから発色性が良く色濃度の高い印刷物が得られる。２００ｎｍより大きいと透明性が低下し、４００ｎｍより大きいとゾルの濃度が高くなったとき沈降しやすくなり、用途によっては好ましくない。

動的光散乱法によって測定される平均粒子径D_L（nm）から計算される換算比表面積S_L（m^2／ｇ）は、多孔性物質の粒子が球状であると仮定し、$S_L = 6 \times 10^3$／（密度（ｇ／cm^3）$\times D_L$）により求められる。この値と、ＢＥＴ法による窒素吸着比表面積S_Bとの差$S_B - S_L$が２５０m^2／ｇ以上であるということは、多孔性物質の粒子がきわめて多孔性であることを示している。この値が小さいと物質を内部に吸収する能力が小さくなり、たとえばインク吸収層として用いた場合、インク吸収量が少なくなる。$S_B - S_L$は、１５００m^2／ｇ以下であることが好ましい。この値が大きいと、ハンドリング性が悪くなることがある。

本発明におけるゾルとは、液体を分散媒とし、本発明の多孔性物質が分散体であるコロイド溶液である。分散媒としては、沈殿を生じないものであれば何でもよい。好ましくは、水あるいはアルコール類、水とアルコール類の混合溶媒のいずれかを用いる。アルコール類としては、エタノールやメタノール等の低級アルコールが好ましい。また、粒子の凝集を防ぐため分散媒はＮａＯＨ等のアルカリや低分子ポリビニルアルコール（以下低分子ＰＶＡと称す）、界面活性剤等の安定化剤を含んでもよい。ゾルの濃度は、用途によって異なるが、好ましくは０．５～３０重量%、より好ましくは５～３０重量%である。濃度が低すぎると、経済的に不利となり、コーティング用などに用いる場合、乾燥しづらい等の欠点を持ち、輸送などの点からも好ましくない。濃度があまり高すぎると、粘度が高くな

り、安定性が低下する可能性があり好ましくない。

本発明で用いられる金属源は金属酸化物および／またはその前駆体であり、金属種としては、ケイ素、2族のマグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属、亜鉛、3 族のアルミニウム、ガリウム、希土類等、4 族のチタン、ジルコニウム等、5 族のリン、バナジウム、7 族のマンガン、テルル等、8 族の鉄、コバルト等が挙げられる。前駆体としては、これら金属の硝酸塩、塩酸塩等の無機塩、酢酸塩、ナフテン酸塩等の有機酸塩、アルキルアルミニウム等の有機金属塩、アルコキシド、水酸化物が挙げられるが、後述する合成方法によって合成できるものであればこれに限定されるものではない。もちろん、これらを単独あるいは併用して用いても良い。

金属としてケイ素を選んだ場合、前駆体としては縮合や重合を繰り返して最終的にシリカになるものを用いることができ、好ましくはテトラエトキシシランやメチルトリエトキシシラン、ジメチルトリエトキシシラン、１，２－ビス（トリエトキシシリル）エタン等のアルコキシドや活性シリカを単独または併用して用いることができる。活性シリカは安価で安全性が高いため、特に好ましい。本発明で用いる活性シリカは、水ガラスから有機溶剤で抽出したり、水ガラスをイオン交換したりするなどして調製することができる。たとえば水ガラスをH^+ 型カチオン交換体と接触させて調製する場合、Ｎａが少なく安価であるため３号水ガラスを用いるのが工業的に好ましい。カチオン交換体としては、たとえばスルホン化ポリスチレンジビニルベンゼン系の強酸性交換樹脂（例えばローム＆ハース社製、アンバーライトＩＲ－１２０Ｂ）等が好ましいが、特にこれに限定されるものではない。

本発明で用いるテンプレートとしては、四級アンモニウム系などのカチオン性、アニオン性、非イオン性、両性界面活性剤やドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン等のアミンやアミンオキサイドなどの中性テンプレート等何でもよいが、好ましくは旭電化製のアデカプルロニックＬ・Ｐ・Ｆ・Ｒシリーズのようなトリブロック系や旭電化製のアデカＰＥＧシリーズのようなポリエチレングリコール、アデカプロニックＴＲシリーズのよう

なエチレンジアミンベース型などのような非イオン性界面活性剤を用いることができる。

非イオン性界面活性剤としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドからなるトリブロック系の非イオン性界面活性剤を使用可能である。特に、構造式$HO(C_2H_4O)_a-(C_3H_6O)_b-(C_2H_4O)_cH$（但し、ａ、ｃは１０～１１０を、ｂは３０～７０をしめす）で示されるもの、あるいは構造式$R(OCH_2CH_2)_nOH$（但し、Ｒは炭素数１２～２０のアルキル基を、ｎは２～３０を示す）で示されるものが好ましい。具体的には、旭電化製プルロニックＰ１０３（$HO(C_2H_4O)_{17}-(C_3H_6O)_{60}-(C_2H_4O)_{17}H$）、Ｐ１２３（$HO(C_2H_4O)_{20}-(C_3H_6O)_{70}-(C_2H_4O)_{20}H$）、Ｐ８５等やポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等を挙げることができる。

細孔径を変化させるために、有機助剤として、炭素数６～２０の芳香族炭化水素、炭素数５～２０の脂環式炭化水素、炭素数３～１６の脂肪族炭化水素およびこれらのアミンならびにハロゲン置換体、たとえば、トルエン、トリメチルベンゼン、トリイソプロピルベンゼン等を加えることができる。

以下に、本発明の製造方法を説明する。

金属源とテンプレートの反応は、たとえば、金属源を溶媒に溶解あるいは分散したものと、テンプレートを溶媒に溶解あるいは分散したものを撹拌混合したのち行なわせることができるが、これに限定されるものではない。溶媒としては、水あるいは水と有機溶剤の混合溶媒のいずれを用いてもよいが、有機溶剤としては、アルコール類が好ましい。アルコール類としては、エタノールやメタノール等の低級アルコールが好ましい。

これらの反応に用いられる組成は、テンプレートと金属源、溶媒により異なるが、凝集や沈殿等が生じ、粒子径が大きくならない範囲を選ぶことが必要である。また、粒子の凝集や沈殿を防ぐために$NaOH$等のアルカリや低分子ＰＶＡ等の安定化剤を加えてもよい。

例えば、金属源として活性シリカを、テンプレートとしてプルロニックＰ１０

３（旭電化製）を、溶媒として水を用いる場合は、次のような組成を用いることができる。Ｐ１０３／SiO_2の重量比として、好ましくは０．０１～３０、より好ましくは０．１～５の範囲が用いられる。有機助剤／Ｐ１０３の重量比は、好ましくは０．０２～１００、より好ましくは０．０５～３５である。反応時の水／Ｐ１０３の重量比としては、好ましくは１０～１０００、より好ましくは２０～５００の範囲が用いられる。安定化剤として、ＮａＯＨをＮａＯＨ／SiO_2の重量比として1×10^{-4}～０．１５の範囲で加えてもよい。プルロニックＰ１２３を用いる場合も、同様の組成を用いることができる。

金属源やテンプレート、溶媒の混合は、好ましくは０～８０℃、より好ましくは０～４０℃で撹拌しながらおこなう。

反応は常温でも容易に進行するが、必要に応じて１００℃までの加温下で行なうこともできる。しかし、１００℃以上の水熱反応のような条件は不要である。反応時間としては０．５～１００時間、好ましくは３～５０時間の範囲が用いられる。反応時のｐＨは好ましくは３～１２で、より好ましくは４～１２で、さらに好ましくは４～１０の範囲でｐＨの制御のためにＮａＯＨ、アンモニアなどのアルカリや塩酸、酢酸、硫酸などの酸を加えてもよい。

多孔性物質のゾルを製造する際、アルミン酸アルカリを添加することもできるが、その時期は、複合体の形成前後、テンプレートを除去した後のいずれでも構わない。

複合体がケイ素を含む場合、アルミン酸アルカリを添加することで、酸性にしたりカチオン性物質を添加したりしても安定で、長期間の保存にも耐えるゾルを製造することができる。

用いるアルミン酸アルカリとしては、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、アルミン酸リチウム、アルミン酸第一アンモニウム、アルミン酸グアニジンなどを用いることができるが、アルミン酸ナトリウムが好ましい。アルミン酸ナトリウム中のＮａ／Ａｌ元素比は１．０～３．０が好ましい。

以下に、テンプレート除去後にアルミン酸アルカリ溶液を添加する場合を例に説明する。アルミン酸アルカリ溶液の添加は、０～８０℃、好ましくは５～４０℃

で撹拌しながらおこなう。添加するアルミン酸アルカリの濃度は特に限定されないが、０．５～４０重量％で用いるのが好ましく、１～２０重量％で用いるのがより好ましい。添加する量は、たとえば、多孔性物質のゾルがケイ素を含む場合、Ａｌ／（Ｓｉ＋Ａｌ）の元素比として好ましくは０．００３～０．１であり、より好ましくは０．００５～０．０５である。添加後、４０～９５℃で加熱するのが好ましく、６０～８０℃で加熱するのがより好ましい。

次に、テンプレートの除去方法について説明する。たとえば、得られた反応溶液にアルコール等の溶剤を加え複合体からテンプレートを除去する事により多孔性物質が得られる。この際、限外濾過装置を用いると、多孔性物質をゾルのまま取り扱うことができ好ましい。限外濾過用の膜の材質としては、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、セルロースなどを用いることができ、その形状は、中空糸型や平膜型、スパイラル型等のいずれでもかまわない。この際、粒子の凝集を防ぐためにＮａＯＨ等のアルカリや低分子ＰＶＡ等の安定化剤を加えてもよい。除去に用いる溶剤は、テンプレートを溶解するものであればよく、取り扱いが簡単な水や溶解力の高いアルコール類が好ましい。アルコール類としては、メタノール、エタノール等の低級アルコールが好ましい。除去温度は、用いる溶剤やテンプレートにより異なるが、好ましくは０～８０℃で、より好ましくは２０～８０℃である。除去されたテンプレートは溶剤を除くことで再利用することができる。また、得られた複合体を、濾過等により濾別し、水洗、乾燥し、ついで含有しているテンプレートを超臨界流体やアルコール等の溶剤との接触、あるいは焼成等の方法で除去することにより、多孔性物質を得てもよい。焼成温度は、テンプレートが消失する温度以上、概ね５００℃以上で行なう。焼成時間は、温度との関係で適宜設定されるが、３０分～６時間程度である。他の除去方法としては、溶剤と複合体を撹拌混合する方法や、複合体をカラム等に詰め溶剤を流通させる等の方法を取ることもできる。

ゾルから溶媒を除去し多孔性物質を得る方法としては、加熱乾燥や真空乾燥、スプレードライ、超臨界乾燥などの方法を用いることができる。

本発明の多孔性物質および／または多孔性物質のゾルは、用途に応じて様々な

改質をしても良い。たとえば、シランカップリング剤等による表面改質をおこなったり、白金やパラジウム等の金属を担持させたりしても良い。

本発明の多孔性物質は細孔を有することから、内部に物質を吸収したり、包み込み保護したり、徐放したりする効果が期待できる。たとえば吸着ヒートポンプ用の吸着剤、調湿剤、触媒、触媒担体、インク吸収剤、ドラッグデリバリーシステムなどに用いる医薬品担体、化粧品、食品、染料の担持剤などとして用いることができる。また微粒であることから透明性や平滑性等が必要な分野への応用も可能となる。例えばゴムや樹脂、紙用の充填剤、塗料の増粘剤、チキソトロピー剤、沈降防止剤、フィルムのアンチブロッキング剤などに用いることができる。さらに、透明で細孔を持ち密度が低いことから、低屈折率膜、反射防止膜、低誘電率膜、ハードコート膜、断熱材、遮音材などとして用いることもできる。特に、透明で平滑な膜を形成でき、細孔による物質の吸収効果を活かし、写真調インクジェット用記録媒体に好適に用いることができる。

以下に、インクジェット記録媒体として用いる場合について説明する。インクジェットに用いられるインクとしては、色素が染料や顔料のいずれでも良く、また、溶媒が水系や非水系のいずれであってもかまわない。

本発明においてインクジェット記録媒体は支持体と支持体上に設けられた少なくとも１層以上のインク吸収層により構成される。必要に応じてインク吸収層を２層以上設けることができる。このように、インク吸収層を多層化することにより表面に光沢性を付与する等の機能を各層に分担することができる。本発明の多孔性物質は少なくとも１層に含有される必要がある。

本発明の多孔性物質の含有量は特に限定されないが、該多孔性物質が含有される各々のインク吸収層に対して１０～９９重量%含有する事が好ましい。また、インク吸収層全体に対しては１～９９重量%含有する事が好ましい。含有率が低いとインク吸収性が低下するため好ましくない。

本発明のインク吸収層には、上記多孔性物質のインク吸収性を損なわないバインダーとして有機バインダーを使用することができる。例えば、ポリビニルアルコール（以下ＰＶＡと称す）およびその誘導体、ポリ酢酸ビニル類、ポリビニル

ピロリドン類、ポリアセタール類、ポリウレタン類、ポリビニルブチラール類、ポリ（メタ）アクリル酸（エステル）類、ポリアミド類、ポリアクリルアミド類、ポリエステル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、天然高分子由来であるデンプン及びデンプン誘導体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチル等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、ラテックス、エマルジョン等が上げられる。ラテックスとしては、たとえば、酢酸ビニル重合体ラテックス、スチレン－イソプレン共重合体ラテックス、スチレン－ブタジエン共重合体ラテックス、メチルメタクリレート－ブタジエン共重合体ラテックス、アクリル酸エステル共重合体ラテックス、これら共重合体をカルボキシル基等の官能基含有モノマーで変性した官能基変性重合体ラテックスなどが例示される。ＰＶＡ誘導体としてはカチオン変成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等が例示される。もちろん、これらのバインダーを併用することもできる。

本発明に用いられる有機バインダーの含有量は特に限定されないが、たとえば、ポリビニルアルコールを用いる場合、多孔性物質１００重量部に対して５～４００重量部含有することが好ましく、５～１００重量部含有することが特に好ましい。含有量が少ないと成膜性が低下し、多いとインク吸収性が低下するため好ましくない。

本発明においてはインク吸収層構成成分及び溶剤よりなるインクジェット記録媒体塗工液をも提供する。使用する溶剤は特に限定されないがアルコール、ケトン、エステル等の水溶性溶剤、及び／又は水が好ましく使用される。更に、該塗工液中には必要に応じて顔料分散剤、増粘剤、流動調整剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、着色剤等を配合することができる。

本発明においてはインク吸収層の少なくとも１層がカチオン性ポリマーを含有することが好ましい。カチオン性ポリマーを含有することにより印字部の耐水性が向上する。該カチオン性ポリマーとしてはカチオン性を示すものであれば特に限定されないが、第一アミン、第２アミン、第３アミン置換基及びこれらの塩、第４級アンモニウム塩置換基の少なくとも１種を含むものが好ましく用いられる。例えばジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、ジメチルジアリルアン

モウウムクロライドーアクリルアミド共重合物、アルキルアミン重合物、ポリアミンジシアン重合物、ポリアリルアミン塩酸塩などが上げられる。該カチオン性ポリマーの分子量は特に限定されないが重量平均分子量１，０００～２００，０００の物が好ましく用いられる。

本発明においてインク吸収層の少なくとも１層が紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、一重項酸素クエンチャー、酸化防止剤を含有することが好ましい。該物質を含有することにより印字部の耐光性が向上する。紫外線吸収剤とては特に限定されないがベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、酸化チタン、酸化セリウム、酸化亜鉛等が好ましく用いられる。ヒンダードアミン系光安定剤としては特に限定されないがピペリジン環のＮ原子がＮ－Ｒ（Ｒは水素原子、アルキル基、ベンジル基、アリル基、アセチル基、アルコキシル基、シクロヘキシル基、ベンジルオキシ基）であるものが好ましく用いられる。一重項酸素クエンチャーとしては特に限定されないがアニリン誘導体、有機ニッケル系、スピロクロマン系、スピロインダン系が好ましく用いられる。酸化防止剤としては特に限定されないがフェノール系、ハイドロキノン系、有機イオウ系、リン系、アミン系が好ましく用いられる。

本発明においてインク吸収層の少なくとも１層がアルカリ土類金属化合物を含有することが好ましい。アルカリ土類金属化合物を含有することにより耐光性が向上する。アルカリ土類金属化合物としてはマグネシウム、カルシウム、バリウムの酸化物、ハロゲン化物、水酸化物が好ましく用いられる。アルカリ土類金属化合物をインク吸収層に含有させる方法は特に限定されない。塗工液スラリーに添加しても良いし、無機多孔性物質の合成時、または合成後に添加、付着含有させて使用しても良い。アルカリ土類金属化合物の使用量は無機多孔性物質１００重量部に対して酸化物換算で０．５～２０重量部が好ましい。

本発明においてインク吸収層の少なくとも１層が非イオン性系界面活性剤を含有することが好ましい。非イオン性系界面活性剤を含有することにより画質、耐光性が向上する。非イオン性系界面活性剤としては特に限定されないが高級アルコール、カルボン酸のエチレンオキサイド付加物、エチレンオキサイドープロピ

レンオキサド共重合物が好ましく用いられ、エチレンオキサイドープロピレンオキサド共重合物がより好ましく用いられる。非イオン性系界面活性剤をインク吸収層に含有させる方法は特に限定されない。塗工液スラリーに添加しても良いし、無機多孔性物質の合成時、または合成後に添加、付着含有させて使用しても良い。

本発明においてインク吸収層の少なくとも１層がアルコール化合物を含有することが好ましい。アルコール化合物を含有することにより画質、耐光性が向上する。アルコール化合物としては特に限定されないが脂肪族アルコール、芳香族アルコール、多価アルコール、水酸基含有オリゴマーが好ましく用いられ、多価アルコールがより好ましく用いられる。アルコール化合物をインク吸収層に含有させる方法は特に限定されない。塗工液スラリーに添加しても良いし、無機多孔性物質の合成時、または合成後に添加、付着含有させて使用しても良い。

本発明においてインク吸収層の少なくとも１層がアルミナ水和物を含有することが好ましい。アルミナ水和物を含有することにより画質、耐水性が向上する。アルミナ水和物としては特に限定されず、ベーマイト構造、擬ベーマイト構造、非晶質構造のアルミナ水和物が用いられるが、擬ベーマイト構造のアルミナ水和物が好ましく用いられる。

本発明においてインク吸収層の少なくとも１層がコロイダルシリカ及び／又は乾式シリカを含有することが好ましい。コロイダルシリカ及び／又は乾式シリカを含有することにより画質が向上し、光沢を付与することができる。コロイダルシリカとしては特に限定されず、通常のアニオン性のコロイダルシリカ、アルミニウムイオン等の多価金属化合物を反応するなどの方法で得られるカチオン性コロイダルシリカが用いられる。乾式シリカとしては特に限定されないが、四塩化ケイ素を水素及び酸素で燃焼して合成される気相法シリカが好ましく用いられる。

乾式法シリカはそのまま用いても良いし、表面をシランカップリング剤他で修飾した物でも良い。

本発明において最表層に光沢層を設けることができる。光沢層を設ける手段としては特に限定されないがコロイダルシリカ及び／又は乾式シリカ等の超微粒径顔料を含有させる方法、スーパーカレンダー法、グロスカレンダー法、キャスト

法などが用いられる。

本発明において使用される支持体は特に限定されないが紙、ポリマーシート、ポリマーフィルム、布が好ましく用いられる。これらの支持体は必要に応じてコロナ放電等の表面処理をすることもできる。インク吸収層の厚みは特に限定されないが１～１００μｍ、塗工量は１～１００ｇ／m^2が好ましい。塗工液の塗工方法としては特に限定されないがブレードコーター、エアーナイフコーター、ロールコーター、ブラシュコーター、カーテンコーター、バーコーター、グラビアコーター、スプレー等が使用できる。

＜実施例＞

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

粉末Ｘ線回折図は理学製ＲＩＮＴ２５００を用いて測定を行なった。

細孔分布、及び比表面積は、カンタクロム社製オートソーブ－１を用い、窒素により測定した。細孔分布は、ＢＪＨ法により算出した。平均細孔直径はＢＪＨ法より求めた微分細孔分布曲線のメソポア領域のピークの値より算出した。比表面積はＢＥＴ法により算出した。

動的光散乱法による平均粒子径は、大塚電子製レーザーゼータ電位計ＥＬＳ－８００により測定した。

ＴＥＭ写真は、日立製Ｈ－７１００を用い撮影した。

酸性領域下での安定性試験は、以下のようにおこなった。

得られた多孔性物質のゾルに、H^+型にしておいたカチオン交換樹脂（アンバーライト、ＩＲ－１２０Ｂ）を分散させ、十分撹拌して酸性にした後、カチオン交換樹脂を濾別した。これをガラス製スクリュー管に入れ、蒸発しないように密封して２５℃で放置し、酸性化処理直後、３時間後、１ヶ月経過後のゲル化の有無、観測を行った。ゲル化したものは×、変化ないものは○で示す。

塗工したコーティング膜の透明性は、多孔性物質：ＰＶＡ２０３（クラレ製）：ＰＶＡ２３５（クラレ製）＝１００：１：３０（固形分比）で作製した塗工液を、透明ＰＥＴフィルム（東レ製、ルミラーＱ８０Ｄ）に２０μｍの乾燥厚みでコー

ティングしたものを日本電光製Ｄ－３００で測定し、透明ＰＥＴフィルムの値を基準としてヘイズ値で評価した。

印字特性の評価は上記コーティング膜に市販インクジェットプリンター（セイコー・エプソン製ＰＭ－８００Ｃ）を用いてイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのベタ印字を行ったものを用いた。インク吸収性は、印字後の滲み、及び印字直後に印字部を白紙で押さえインク転写の程度により判定した。

○：良好、△：やや良好、×：劣る

［実施例１］

あらかじめH^+型にしておいたカチオン交換樹脂（アンバーライト、ＩＲ－１２０Ｂ）１００ｇを水１００ｇに分散したなかに、３号水ガラス（SiO_2＝２９重量％、Na_2O＝９．５重量％）３３．３ｇを水６６．７ｇで希釈した溶液を加える。これを、十分撹拌した後、カチオン交換樹脂を濾別し活性シリカ水溶液２００ｇを得た。この活性シリカ水溶液のSiO_2濃度は５．０重量％であった。５ｇの旭電化社製プルロニックＰ１０３を水１３６０ｇに溶解させ、３５℃湯浴中で撹拌しながら、上記の活性シリカ水溶液６０ｇを添加した。さらに、０．０１５ｍｏｌ／ｌのＮａＯＨ水溶液を２０ｍｌ加える。この混合物のｐＨは７．５であった。このときの、水／Ｐ１０３ の重量比は２８９．１で、Ｐ１０３／SiO_2の重量比は１．６７である。この混合物を３５℃で１５分撹拌後、８０℃で静置し２４時間反応させた。この溶液から限外ろ過装置を用いて非イオン界面活性剤を除去し、SiO_2濃度約４重量％の透明な多孔性物質のゾルを得た。この溶液中の試料の動的光散乱法によって測定される平均粒子径は６０ｎｍで換算比表面積は４５m^2／ｇであった。得られた多孔性物質のゾルを用いて作製したコーティング膜の評価結果を表１に示した。

ゾルを、１０５℃で乾燥し多孔性物質を得た。この試料のＸ線回折図には、明確なピークは見られなかった。この試料の平均細孔直径は８ｎｍ、細孔容積は１．２１ｍｌ／ｇであった。ＢＥＴ法による窒素吸着比表面積は７２０m^2／ｇであり、換算比表面積との差は６７５m^2／ｇであった。

［実施例２］

実施例１においてP103のかわりにP123を用い、反応温度を８０℃から９０℃に変えた以外は同様にして合成をおこない、SiO_2濃度約６．９重量％の透明な多孔性物質のゾルを得た。この溶液中の試料の動的光散乱法によって測定される平均粒子径は１３０ｎｍで換算比表面積は２１m^2／ｇであった。この溶液からネブライザーを用いてＴＥＭ用試料を作製し、ＴＥＭ観察をおこなった（図３）。均一な径の細孔が観察され、長距離秩序を持たないことがわかる。ゾルを、１０５℃で乾燥し多孔性物質を得た。この試料のＸ線回折図には、明確なピークは見られなかった。この試料の平均細孔直径は９ｎｍ、細孔容積は１．８１ｍｌ／ｇであった。ＢＥＴ法による窒素吸着比表面積は６９０m^2／ｇであり、換算比表面積との差は６７０m^2／ｇであった。

得られた多孔性物質のゾルを用いて作製したコーティング膜の評価結果を表１に示した。

［実施例３］

あらかじめH+ 型にしておいたカチオン交換樹脂（アンバーライト、ＩＲ－１２０Ｂ）６００ｇを水６００ｇ に分散したなかに、３号水ガラス（SiO_2＝３０重量％、Na_2O＝９．５重量％）２００ｇを水４００ｇで希釈した溶液を加える。これを、十分撹拌した後、カチオン交換樹脂を濾別し活性シリカ水溶液１２００ｇを得た。この活性シリカ水溶液のSiO_2濃度は５．０重量％であった。これを精製水３８００ｇで希釈した。

１００ｇの旭電化社製プルロニックＰ１２３を水９００ｇに溶解させ、室温で撹拌しながら、上記の希釈した活性シリカ水溶液６０００ｇを添加した。この混合物のｐＨは３．７であった。このときの、水／Ｐ１２３ の重量比は５８．４で、Ｐ１２３／SiO_2の重量比は１．６７である。この混合物を９５℃で静置し２４時間反応させた。この溶液から限外ろ過装置を用いて非イオン界面活性剤を除去し、SiO_2濃度約５．２重量％の透明な多孔性物質のゾルを得た。この溶液中の

試料の動的光散乱法によって測定される平均粒子径は３５０ｎｍで換算比表面積は８m^2／ｇであった。得られた多孔性物質のゾルを用いて作製したコーティング膜の評価結果を表１に示した。

ゾルを、１０５℃で乾燥し多孔性物質を得た。この試料のＸ線回折図には、ピークが見られなかった。この試料の平均細孔直径は９ｎｍ、細孔容積は２．３７ｍｌ／ｇであった。ＢＥＴ法による窒素吸着比表面積は５９０m^2／ｇであり、換算比表面積との差は５８２m^2／ｇであった。

［実施例４］

あらかじめH^+型にしておいたカチオン交換樹脂（アンバーライト、ＩＲ－１２０Ｂ）３００ｇを水３００ｇに分散したなかに、３号水ガラス（SiO_2＝３０重量%、Na_2O＝９．５重量%）１００ｇを水２００ｇで希釈した溶液を加える。これを、十分撹拌した後、カチオン交換樹脂を濾別し活性シリカ水溶液６００ｇを得た。この溶液中のSiO_2濃度は５重量%であった。これを精製水１６７５ｇで希釈した。これとは別に、５０ｇのプルロニックＰ１２３を溶解させた水溶液５００ｇ、０．０１５ｍｏｌ／ｌの水酸化ナトリウム水溶液２００ｇ、トリメチルベンゼン２５ｇを混合後、６０℃で１時間加熱撹拌し、白色透明液を得た。これを希釈した活性シリカ水溶液に滴下混合した後、８０℃２４時間加熱した。この溶液から限外ろ過装置を使用してＰ１２３を取り除き、SiO_2濃度約７．５重量%の多孔性物質のゾル（Ａ液と呼ぶ）を得た。これにアルミン酸ナトリウム１重量%水溶液をＡｌ／（Ｓｉ＋Ａｌ）を元素比として０．０１になるように加え、８０℃で２４時間加熱し、多孔性物質のゾルを得た（これをＢ液と呼ぶ）。

この溶液中の試料の平均粒子径を動的光散乱法によりもとめたところ、１９５ｎｍで換算比表面積は１５m^2／ｇであった。この溶液を１０５℃で乾燥して多孔性物質を得た。この試料のＸ線回折図には明確なピークは見られなかった。平均細孔直径は１８ｎｍ、細孔容積は１．６７ｍｌ／ｇであった。ＢＥＴ法による窒素吸着比表面積は４１３m^2／ｇであり、換算比表面積との差は３９８m^2／ｇであった。

A液およびB液について安定性試験をおこなった結果を表２に示す。

［実施例５］

実施例４で得られたA液に、アルミン酸ナトリウム１０重量%水溶液をＡｌ／（Ｓｉ＋Ａｌ）を元素比として０．１になるように加え、８０℃で２４時間加熱し、多孔性物質のゾルを得た。安定性試験の結果を表２に示す。

［実施例６］

実施例４で得られたA液１８．４ｇに、Ａｌ／（Ｓｉ＋Ａｌ）が元素比として０．０１になるように、アルミン酸ナトリウム１重量%水溶液を１．９ｇ加え、室温に２４時間静置し、多孔性物質のゾルを得た。安定性試験の結果を表２に示す。

［比較例１］

実施例１で、０．０１５ｍｏｌ／ｌのＮａＯH水溶液を加えるかわりに、０．１ｍｏｌ／ｌのＨＣｌ水溶液を１４０ｍｌ加えた。白色沈殿が生成した。この混合物のｐＨは０．９６であった。この混合物を８０℃で静置し２４時間反応させた。得られた複合体を濾過し、水洗後１０５℃で乾燥した。これを空気中５５０℃で６時間仮焼した。この試料は粒子径が大きく、動的光散乱法による測定はできなかった。得られた物質を用いて作製したコーティング膜は、白く不透明でヘイズ値は測定範囲外だった。

［比較例２］

実施例１で活性シリカ水溶液を加えるかわりに、３号水ガラス（SiO_2＝３０重量%、Na_2O＝９．５重量%）１０ｇを水５０ｇで希釈した溶液を加えた。また、０．０１５ｍｏｌ／ｌのＮａＯH水溶液を加えるかわりに、０．１ｍｏｌ／ｌのＨＣｌ水溶液を３１ｍｌ加え、混合物のｐＨを６．１にした。ゲル状の沈殿が生成した。この混合物を８０℃で静置し２４時間反応させた。得られた複合体を濾過し、水洗後１０５℃で乾燥した。これを空気中５５０℃で６時間仮焼し

た。この試料は粒子径が大きく、動的光散乱法による測定はできなかった。得られた物質を用いて作製したコーティング膜は、白く不透明でヘイズ値は測定範囲外だった。

［比較例３］

１０ｇの旭電化社製プルロニックＰ１０３を水３０ｇに溶解させ、３５℃湯浴中で撹拌しながら、実施例１と同様に作製したSiO_2濃度５重量％の活性シリカ水溶液５０ｇを添加した。さらに、０．１ｍｏｌ／ｌのＮａＯＨ水溶液を２．５ｍｌ加えた。白色沈殿が生成した。この混合物のｐＨは７．０であった。このときの、水／Ｐ１０３の重量比は８で、Ｐ１０３／SiO_2の重量比は４である。この混合物を８０℃で静置し２４時間反応させた。得られた複合体を濾過し、水洗後１０５℃で乾燥した。これを空気中５５０℃で６時間仮焼した。この試料は粒子径が大きく、動的光散乱法による測定はできなかった。得られた物質を用いて作製したコーティング膜は、白く不透明でヘイズ値は測定範囲外だった。

［比較例４］

市販のコロイダルシリカ溶液（日産化学社製、スノーテックスＰＳ－Ｍ）の動的光散乱法によって測定される平均粒子径は１５０ｎｍで、換算比表面積は１８m^2／ｇであった。この溶液を用いて作製したコーティング膜の評価結果を表１に示した。

この溶液を、１０５℃で乾燥した。この試料のＸ線回折図には、ピークが見られなかった。ＢＥＴ法による窒素吸着比表面積は１００m^2／ｇであり、換算比表面積との差は８２m^2／ｇであった。

表１

	透明性	インク吸収性
実施例１	3	△
実施例２	5	○
実施例３	20	○
実施例４	1	○
比較例4	4	×

表２

	pH	酸性処理直後	3時間後	1ヶ月後
実施例４(A液)	3.2	×ゲル化	—	—
実施例４(B液)	3.24	○安定	○安定	○安定
実施例５	3.18	○安定	○安定	○安定
実施例６	3.14	○安定	×ゲル化	—

＜産業上の利用可能性＞

本発明の多孔性物質は、細孔を有し微粒であることから、内部に物質を吸収したり、包み込み保護したり、徐放したりする効果が期待でき、さらに透明性や平滑性等が必要な分野への応用も可能となる。さらに非晶質であることから、規則的な構造を有する物質のような形状選択性を持たない。

本発明の多孔性物質がケイ素を含む場合、製造する際にアルミン酸アルカリを添加することで、酸性状態にしたりカチオン性物質を添加しても安定で、長期間の保存にも耐えるゾルを製造することができる。

本発明のインクジェット記録媒体はインク吸収性、透明性に優れた効果を有する。

請 求 の 範 囲

1． 非晶質でかつ径の直径が均一な細孔を持つ無機質粒子からなり、

動的光散乱法によって測定される粒子の平均粒子径D_Lが１０～４００ｎｍであり、

D_Lから求めた換算比表面積S_LとＢＥＴ法による粒子の窒素吸着比表面積S_Bとの差$S_B - S_L$が２５０m^2／ｇ以上である多孔性物質。

2． 該細孔の平均直径が６ｎｍ以上である請求の範囲第１項に記載の多孔性物質。

3． 該無機質が酸化ケイ素である請求の範囲第１項または第２項に記載の多孔性物質。

4． 該無機質がケイ素とアルミニウムを含む請求の範囲第１項または第２項に記載の多孔性物質。

5． 請求の範囲第１項～第４項のいずれかに記載の多孔性物質が溶媒中に０．５～３０重量％含有されているゾル。

6． 金属酸化物および／またはその前駆体からなる金属源とテンプレートと水を混合し金属酸化物／テンプレート複合体のゾルを製造する工程と、

該複合体からテンプレートを除去する工程と

からなる製造方法により作製された非晶質でかつ均一な細孔を持つ無機質粒子からなる多孔性物質のゾル。

7． アルミン酸アルカリを添加する工程をさらに含む製造方法により作製された第６項に記載の多孔性物質のゾル。

８．　該テンプレートが下記構造式（１）で示される非イオン性界面活性剤であり、

テンプレートの重量に対する水の重量比（水／テンプレート）が１０～１０００の範囲で金属源とテンプレートと水を混合させる請求の範囲第６項および第７項のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

$HO(C_2H_4O)_a-(C_3H_6O)_b-(C_2H_4O)_cH$・・・（１）

（但し、ａ、ｃは１０～１１０を、ｂは３０～７０をしめす）

９．　ｐＨが３～１２の範囲で金属源とテンプレートを混合させる第６項～第８項の何れかに記載の多孔性物質のゾル。

１０．　該金属源が活性シリカである請求の範囲第６項～第９項のいずれかに記載の多孔性物質のゾル。

１１．　該金属源としての活性シリカのSiO_2換算重量に対するテンプレートの重量比（テンプレート／SiO_2）が０．０１～３０の範囲で金属源とテンプレートと水を混合させる請求の範囲第１０項に記載の多孔性物質のゾル。

１２．　請求の範囲第６項～第１１項のいずれかに記載の多孔性物質のゾルから得られる多孔性物質。

１３．　支持体と、

支持体上に設けられた１層以上のインク吸収層とからなり、

該インク吸収層の少なくとも１層が、請求の範囲第１項～第４項および第１２項の何れかに記載の多孔性物質を含むインクジェット記録媒体。

１４．　請求の範囲第１項～第１２項のいずれかに記載の多孔性物質および

／または多孔性物質のゾルを含むインクジェット記録媒体用塗工液。

図 1

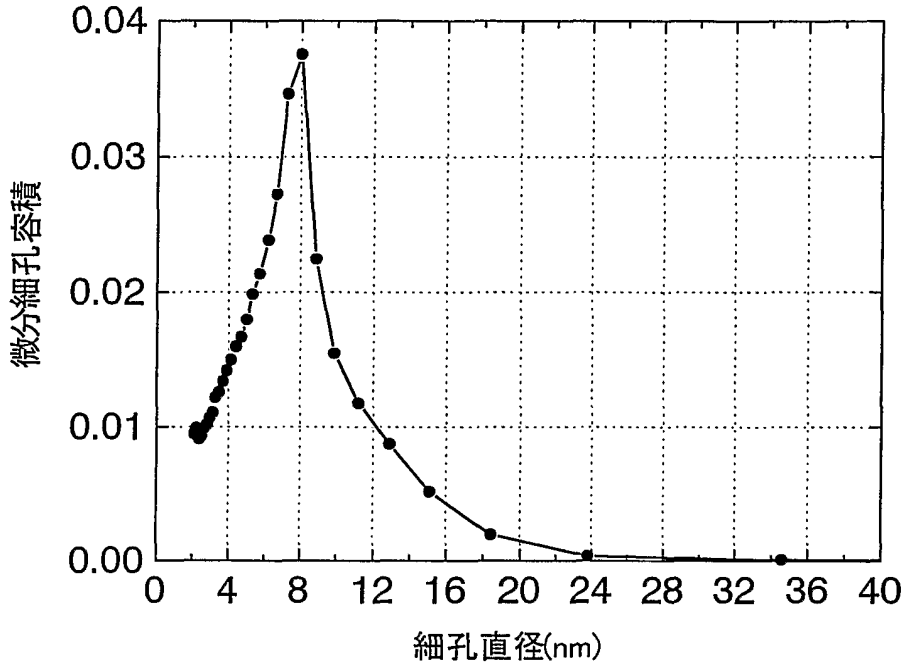

0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
微分細孔容積
0
4
8
12
16
20
24
28
32
36
40
細孔直径(nm)

図 2

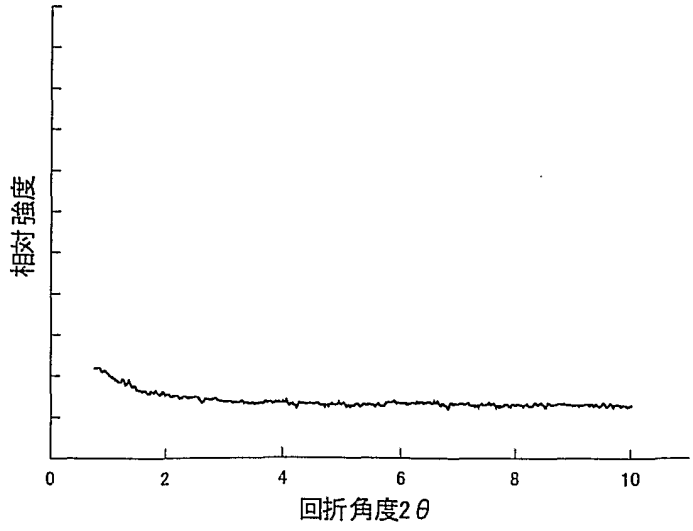

相対強度
0
2
4
6
8
10
回折角度2θ

図3



図4

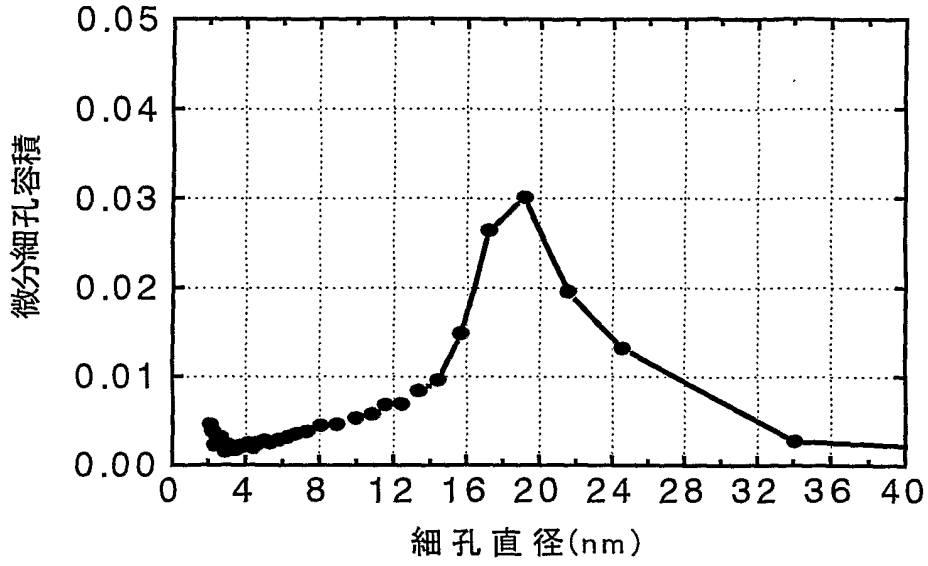
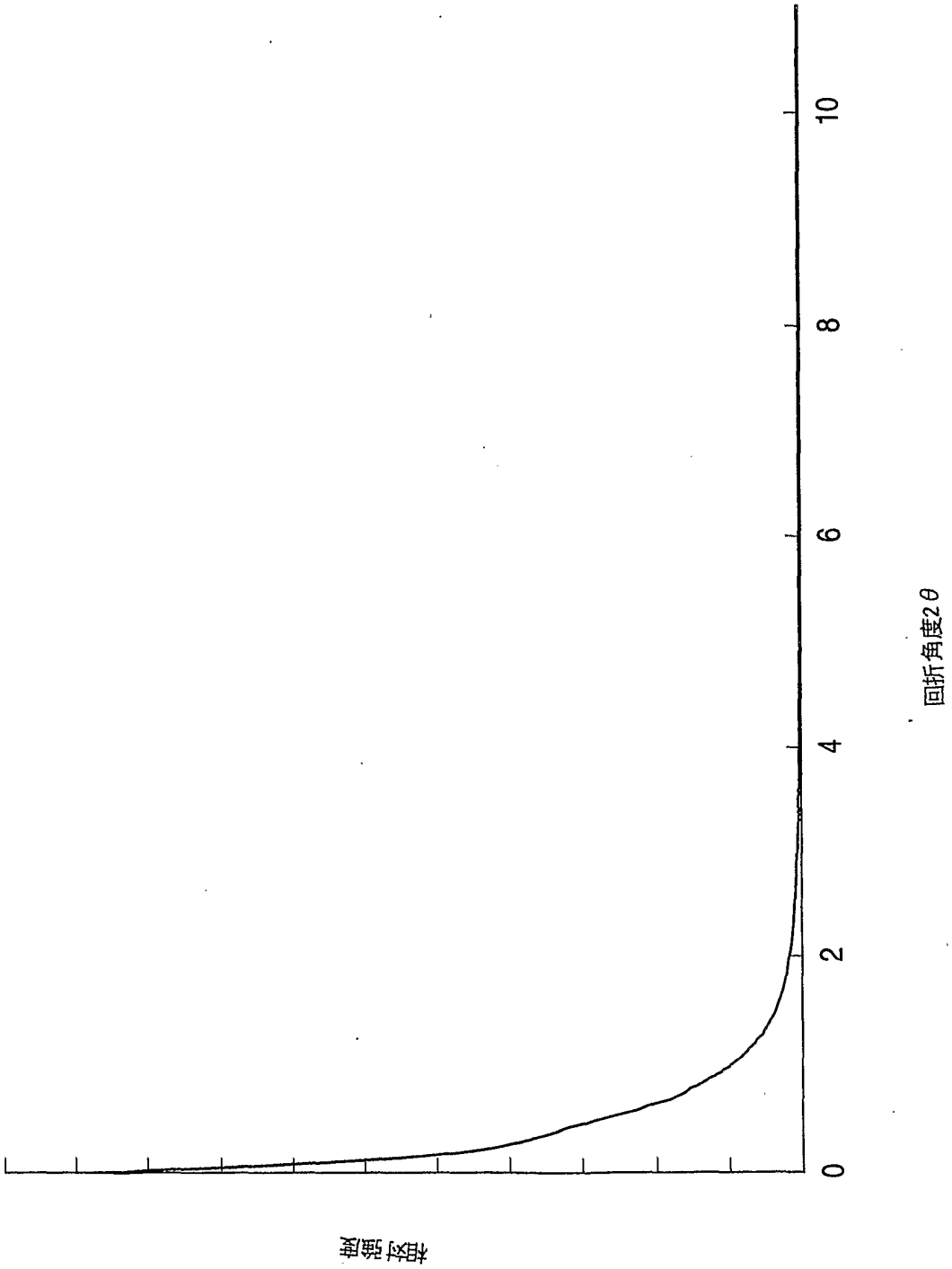


図5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP01/05465

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C01B 33/14, C01B13/14, B41J2/01

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)
Int.Cl[7] C01B 33/00-33/193, C01B13/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 1-230421 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 13 September, 1989 (13.09.89), Claim 1; working examples 2, 5 (Family: none)	1,3,13,14 2,4-12
X A	JP 5-294612 A (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 09 November, 1993 (09.11.93), Claim 3; Par. Nos. [0024], [0030]; working example (Family: none)	6,7,9-14 1-5,8
A	EP 335195 A2 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 04 October, 1989 (04.10.89), Claims & JP 1-317115 A Claims	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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
11 September, 2001 (11.09.01)	25 September, 2001 (25.09.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０１／０５４６５

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.[7]　C01B 33/14 , C01B13/14 , B41J2/01

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.[7]　C01B 33/00-33/193 , C01B13/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2001年
日本国登録実用新案公報	1994-2001年
日本国実用新案登録公報	1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X A	JP 1-230421 A （日本触媒化学工業株式会社）13.9月.1989(13.09.89) 請求項１,実施例２,５（ファミリーなし）	1,3,13,14 2,4-12
X A	JP 5-294612 A （日本化学工業株式会社）9.11月.1993(09.11.93) 請求項３,【0024】,【0030】,実施例（ファミリーなし）	6,7,9-14 1-5,8
A	EP 335195 A2 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES LTD.)4.10月.1989(04.10.89) Claims & JP 1-317115 A 特許請求の範囲	1-14

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１１．０９．０１	25.09.01

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）		
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	高崎　久子	４Ｇ	９８３０
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６		