

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公布说明书

B41M 5/50 (2006.01)

B41M 5/52 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)

[21] 申请号 200580037068.6

[43] 公开日 2007年10月24日

[11] 公开号 CN 101060993A

[22] 申请日 2005.10.4

[21] 申请号 200580037068.6

[30] 优先权

[32] 2004.10.6 [33] JP [31] 294296/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/018368 2005.10.4

[87] 国际公布 WO2006/038626 日 2006.4.13

[85] 进入国家阶段日期 2007.4.27

[71] 申请人 王子制纸株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 铃木茂 小林满

[74] 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司

代理人 徐江华 王珍仙

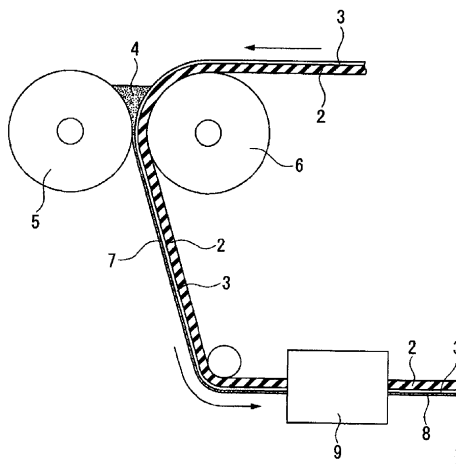
权利要求书2页 说明书41页 附图2页

[54] 发明名称

喷墨记录体的制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种喷墨记录体的制造方法，其在低透气性或非透气性的支承体上，或者在形成于该支承体上的溶剂吸收层上依次形成油墨接受层、光泽层，其特征在于，对于光泽层，涂布含有阳离子性微细颜料及阳离子性乳液型粘结剂的光泽层用涂布液，以其涂布液层表面接触光泽辊的方式通过光泽辊和压辊进行挤压。



1、一种喷墨记录体的制造方法，其在低透气性或非透气性的支承体上，或者在形成于该支承体上的溶剂吸收层上依次形成油墨接受层、光泽层，其特征在于，对于光泽层，涂布含有阳离子性微细颜料及阳离子性乳液型粘结剂的光泽层用涂布液，以其涂布液层表面接触光泽辊的方式通过光泽辊和压辊进行挤压。

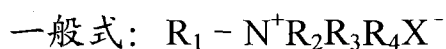
2、根据权利要求1所述的喷墨记录体的制造方法，其中，阳离子性微细颜料为选自平均一次粒径3~100nm的阳离子化硅胶、平均一次粒径3~100nm且平均二次粒径1 μ m以下的阳离子化气相法二氧化硅以及平均一次粒径3~100nm且平均二次粒径1 μ m以下的气相法氧化铝中的至少一种。

3、根据权利要求1或2所述的喷墨记录体的制造方法，其中，阳离子性乳液型粘结剂的最低成膜温度为20~110 $^{\circ}$ C。

4、根据权利要求1~3中的任意一项所述的喷墨记录体的制造方法，其中，阳离子性乳液型粘结剂的粒径为5nm~1000nm。

5、根据权利要求1~4中的任意一项所述的喷墨记录体的制造方法，其中，阳离子性乳液型粘结剂为选自（甲基）丙烯酸酯的（共）聚合物、苯乙烯树脂、苯乙烯-（甲基）丙烯酸酯（共）聚合物、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、聚醚类聚氨酯树脂、聚酯类聚氨酯树脂、聚碳酸酯类聚氨酯树脂、环氧类树脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-（甲基）丙烯酸（共）聚合物、三聚氰胺类树脂、脲类树脂或烯炔类树脂中的1种或2种以上的共聚物。

6、根据权利要求1~5中的任意一项所述的喷墨记录体的制造方法，其特征在于，在所述光泽层中，该脱模剂含有下述一般式所表示的脱模剂的至少一种，



式中， R_1 表示碳原子数10~18的烷基或烯炔基， R_2 、 R_3 、 R_4 分别表示

H或碳原子数 1~4 的烷基，X⁻表示 F⁻、Cl⁻、Br⁻或 I⁻。

7、根据权利要求 1~6 中的任意一项所述的喷墨记录体的制造方法，其中，所述光泽层的涂布量为 0.01~3g/m²。

8、根据权利要求 1~7 中的任意一项所述的喷墨记录体的制造方法，其中，支承体为树脂被覆纸或塑料薄膜。

9、根据权利要求 1~8 中的任意一项所述的喷墨记录体的制造方法，其中，所述支承体为具有纸基材和形成于纸基材的两面的树脂层的树脂被覆纸，所述纸基材及树脂层的宽度方向的边缘在同一面上对齐。

喷墨记录体的制造方法

技术领域

本发明涉及喷墨记录体的制造方法，特别是将树脂被覆纸、树脂薄膜作为支承体使用的喷墨记录体的制造方法。

本申请根据2004年10月6日申请的专利申请2004-294296号主张优先权，在此引用其内容。

背景技术

从微细的喷嘴喷出水性油墨而在记录体上形成图像的喷墨记录方式，由于记录时噪音小、容易彩色化、可进行高速记录以及比其他的印刷装置廉价等原因，被广泛应用于终端用打印机、传真机、绘图仪或帐票印刷等。

近年来由于打印机的快速普及、高精细/高速化，还有数码相机的登场，要求用于喷墨记录方式中的记录体也具有高度的特性。即，强烈要求实现兼有快速油墨吸收性、高记录浓度、优良的耐水性和保存性等记录特性，特别是与银盐照片匹敌的画质、表面光泽及保存性的喷墨记录体。

另一方面，为了实现记录图像的保存性，从打印机装置侧使用颜料油墨取代染料油墨的喷墨打印机被商品化。在使用颜料油墨时，无法得到染料油墨不能产生的耐摩擦性、颜料油墨的定影性等充分的记录体，要求开发适用于颜料油墨类型的喷墨打印机的记录体。

通常，作为对喷墨记录体赋予光泽的方法已知有使用超级研光机等装置，在施加了压力和温度的辊间通纸，从而平滑涂层表面的方法(研光处理)。但是，通过研光处理得到的记录体，光泽度不充分，而且涂层的空隙会减少，因此油墨吸收性降低，结果会具有容易产生印字渗色这样的问题。

除了这样的研光处理外，为提高光泽度，也提出了很多的方法，例如，

在具有光泽的平滑的塑料薄膜或树脂被覆纸（如聚乙烯层压纸）的表面上，通过淀粉、明胶、水溶性纤维素树脂、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、改性聚氨酯等油墨吸收性树脂设置油墨接受层的方法。但是，通过这样的方法得到的记录体虽然能够得到一定程度的光泽度，但油墨吸收性不充分，油墨的干燥也慢，因此存在处理性差、容易产生墨的吸收不均、耐水性也较差的问题。

例如，在专利文献 1~5 中，提出了设置以平均粒径小的硅胶等超微粒颜料为主成分的涂层的方法。但是，通过这样的方法得到的记录体，虽然具有一定程度的光泽，但由于使用了超微粒颜料，涂层上无法形成充分的空隙，仍然无法得到满意的油墨吸收性。

在专利文献 4 中提出了一种喷墨记录用片材，其在接近支承体的位置至少具有含有一次粒子的平均粒径在 50nm 以下、通过气相法得到的合成二氧化硅的层以及含有硅胶的层。但是，虽然光泽性得到提高，但硅胶这样的一次粒子体的空隙率降低，从而油墨吸收性容易降低。如果为了保持油墨吸收性而降低涂布量，则会产生干涉条纹，光泽面的质量降低，无法得到充分的光泽性。

在专利文献 5 中提出了另一种喷墨记录用片材，其在支承体上从接近该支承体的一侧至少具有含有一次粒子的平均粒径在 30nm 以下、通过气相法得到的合成二氧化硅的层和含有阳离子性胶体粒子的层。虽然通过使用阳离子性胶体粒子，改善了打印图像后图像随时间的渗色及耐水性，但与专利文献 4 一样，具有油墨吸收性下降的问题。也就是说，在专利文献 1~5 等中对于尽量不降低油墨吸收速度而提高光泽性的方法没有任何记载。

作为其他的赋予光泽的方法已知有使具有镜面的加热过的光泽辊压接湿润涂层，并进行干燥，从而通过仿形得到其镜面的所谓铸塑涂布法（参考例如专利文献 6 及 7）。

作为铸塑涂布法，通常已知有：

（1）湿式铸塑法，将以颜料及粘结剂为主成分的颜料组合物涂布在原纸上后，在涂层为湿润状态期间，使用镜面处理过的加热光泽辊进行压接并

干燥，从而进行光泽处理的方法；

(2) 凝胶化铸塑法，将湿润状态的涂层通过酸、盐、热形成凝胶状态，使用加热光泽辊对其进行压接并干燥，从而进行光泽处理的方法；

(3) 再湿式铸塑法，一旦干燥湿润状态的涂层后，用再湿润液将其湿润可塑化，使用加热光泽辊对其进行压接并干燥，从而进行光泽处理的方法等。

这些铸塑涂布法分别作为不同的技术为本领域技术人员所知道，但均是使用加热过的光泽辊（例如铸塑滚筒）压接并干燥处于湿润可塑化状态的涂层表面，从光泽辊脱模而仿形镜面，在这一点上是共通的。

通过这样的铸塑涂布法得到的铸塑涂布纸与研光处理过的一般的记录体相比较，具有高的表面光泽和优良的表面平滑性，得到优良的印刷效果，因此专门利用于高级印刷物等。但是，这些铸塑涂布纸在利用于喷墨记录体时，具有各种难点。

例如，如上所述的铸塑涂布纸是构成其涂层的颜料组合物中的粘结剂等成膜性物质通过仿形铸塑涂布机的光泽辊表面而得到高光泽的涂布纸，例如专利文献6所揭示。由于该成膜性物质的存在，涂层丧失了多孔性，喷墨记录时油墨吸收性会极低。

因此，为了改善铸塑涂布纸的油墨吸收性，使涂层为多孔体很重要。

但是，另一方面，为了得到与银盐照片相当的高画质，需要涂层形成均匀的膜，以使从喷墨打印机的微细喷嘴喷射出的油墨能够不产生龟裂地再现，但如果涂层为多孔体，则涂层形成均匀的膜是困难的。

也就是说，对于现有的铸塑涂布法，同时得到无龟裂的均匀膜和多孔体是极其困难的。

并且，对于铸塑涂布纸，由于将湿润的涂料接触光泽辊并干燥，需要涂料中的水分变成蒸汽从背面脱去。因此，如果使用树脂被覆纸和薄膜这样的透气性显著低的支承体，蒸汽会在涂层内部滞留。蒸汽的体积与蒸发前的水的体积相比非常大，因此无法逸出的蒸汽会撑起支承体。此时，涂层中最弱

的部分会被破坏。例如，涂料对加热过的镜面处理的光泽辊的粘结弱时，在涂层和光泽辊的界面上会剥离，不能充分仿形光泽辊的镜面，引起所谓的密合不良现象。另一方面，未干燥的涂层比光泽辊和涂料间的粘结力弱时，在涂层内部会产生断裂，因此涂层的一部分残留在光泽辊的表面，弄脏光泽辊。不管是哪种情况都不可能形成完美的铸塑面，成为质量上、操作上的麻烦。因而，使用像树脂被覆纸和薄膜这样的低透气性或非透气性支承体得到铸塑涂布纸伴随着非常大的困难。

进而还知道，如果在将纸用作支承体的铸塑涂布纸上进行喷墨记录，则在印字时，由于包含在油墨中的水分等溶剂的影响，记录体会伸展起伏，观察到所谓的褶皱现象。褶皱不仅损坏印字物的外观，还会由于褶皱的记录体与记录头的接触而弄脏记录体，甚至会弄破记录体，或者引起记录头的故障。为了抑制褶皱，有效的是使用不会因为油墨中的溶剂而伸展的支承体，或者在油墨接受层和支承体之间设置不通过油墨中的溶剂的层。例如，如果支承体使用树脂被覆纸、薄膜等低透气性或非透气性的支承体，能够有效地抑制褶皱。但是，如上所述，使用低透气性或非透气性的支承体得到铸塑涂布纸伴随着非常大的困难。

作为解决上述问题的方法，如本发明人在专利文献8中所提出的形成光泽层的方法，可以赋予光泽。对于在低透气性或非透气性的支承体上形成具有颜料和粘结剂的油墨接受层，接着，在形成具有微细颜料和脱模剂的光泽层的喷墨记录体，采用包括如下工序的光泽化手段形成光泽层：设置具有微细颜料的光泽层用涂布液层的工序；用压辊进行挤压的工序，使得该光泽层用涂布液层接触到光泽辊上；干燥该光泽层用涂布液层的工序。

但是，用颜料油墨型喷墨打印机进行记录时，存在颜料油墨的定影性和耐摩擦性较差的问题。

专利文献1：特开平2-274587号公报（第1，5及6页）

专利文献2：特开平8-67064号公报（第2，7及8页）

专利文献3：特开平8-118790号公报（第2，5及6页）

专利文献 4: 特开 2000-37944 号公报 (第 2, 5 及 6 页)

专利文献 5: 特开 2001-353957 号公报 (第 2, 13 及 14 页)

专利文献 6: 美国专利第 5275846 号说明书 (栏 9, 18~20)

专利文献 7: 特开平 7-89220 号公报 (第 2, 7~10 页)

专利文献 8: 国际公开号 WO03/039881

发明内容

本发明的目的在于提供一种使用低透气性或非透气性的支承体, 白纸光泽和画质与银盐照片一样良好, 且白纸部的耐摩擦性优良, 颜料油墨的定影性也优良的喷墨记录体。

(1) 一种喷墨记录体的制造方法, 其在低透气性或非透气性的支承体上, 或者在形成于该支承体上的溶剂吸收层上依次形成油墨接受层、光泽层, 其特征在于, 对于光泽层, 涂布含有阳离子性微细颜料及阳离子性乳液型粘结剂的光泽层用涂布液, 以其涂布液层表面接触光泽辊的方式通过光泽辊和压辊进行挤压。

优选挤压后在涂布液层表面不接触光泽辊的状态下进行干燥。

(2) (1) 中记载的喷墨记录体的制造方法, 其中, 阳离子性微细颜料为选自平均一次粒径 3~100nm 的阳离子化硅胶、平均一次粒径 3~100nm 且平均二次粒径 1 μ m 以下的阳离子化气相法二氧化硅以及平均一次粒径 3~100nm 且平均二次粒径 1 μ m 以下的气相法氧化铝中的至少一种。

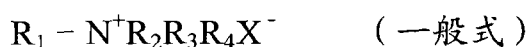
(3) (1) 或 (2) 中记载的喷墨记录体的制造方法, 其中, 阳离子性乳液型粘结剂的最低成膜温度为 20~110 $^{\circ}$ C。

(4) (1)~(3) 中的任意一项记载的喷墨记录体的制造方法, 其中, 阳离子性乳液型粘结剂的粒径为 5nm~1000nm。

(5) (1)~(4) 中的任意一项记载的喷墨记录体的制造方法, 其中, 阳离子性乳液型粘结剂为选自 (甲基)丙烯酸酯的 (共) 聚合物、苯乙烯树脂、苯乙烯 - (甲基)丙烯酸酯 (共) 聚合物、甲基丙烯酸甲酯 - 丁二烯共

聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、聚醚类聚氨酯树脂、聚酯类聚氨酯树脂、聚碳酸酯类聚氨酯树脂、环氧类树脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸(共)聚合物、三聚氰胺类树脂、脲类树脂或烯炔类树脂中的1种或2种以上的共聚物。

(6) (1)~(5)中的任意一项记载的喷墨记录体的制造方法,其特征在于,在所述光泽层中,该脱模剂含有下述一般式所表示的脱模剂的至少一种。



[式中, R_1 表示碳原子数10~18的烷基或烯炔基, R_2 、 R_3 、 R_4 分别表示H、碳原子数1~4的烷基, X^- 表示 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 或 I^- 。]

(7) (1)~(6)中的任意一项记载的喷墨记录体的制造方法,其中,所述光泽层的涂布量为 $0.01\sim 3\text{g}/\text{m}^2$ 。

(8) 上述(1)~(7)中的任意一项记载的喷墨记录体的制造方法,其中,支承体为树脂被覆纸或塑料薄膜。

(9) 上述(1)~(8)中的任意一项记载的喷墨记录体的制造方法,其中,所述支承体为具有纸基材和形成于纸基材的两面的树脂层的树脂被覆纸,所述纸基材及树脂层的宽度方向的边缘在同一面上对齐。

(10) 一种喷墨记录体,采用上述(1)~(9)中的任意一项记载的制造方法制造。

对于本发明的喷墨记录体,白纸光泽和画质与银盐照片一样良好,印字浓度优良,且白纸部的耐摩擦性优良,颜料油墨的定影性也优良。

附图说明

图1是表示用于本发明的喷墨记录体的制造方法的一个实施方式中的树脂被覆纸的截面图;

图2是表示在制造图1的树脂被覆纸时所使用的树脂被覆纸用层压体的截面图;

图 3 是表示用于本发明的喷墨记录体的制造方法的一个实施方式中的制造装置的示意图。

符号说明

- 1 喷墨记录体
- 2 支承体
- 3 油墨接受层
- 4 光泽层用涂布液
- 5 光泽辊
- 6 压辊
- 7 光泽层用涂布液层
- 8 光泽层
- 9 干燥器
- 10 树脂被覆纸
- 10a 树脂被覆纸用层压体
- 11 纸基材
- 11a (纸基材的)边缘
- 12 树脂层
- 12a (树脂层的)边缘

具体实施方式

(关于支承体)

本发明中，低透气性或非透气性的支承体是指透气度优选为 500 秒以上、更优选为 1000 秒以上的支承体。透气性一般通过透气度来表示，该透气度作为评价纸和无纺布等多孔性的项目被人们所知。透气度用 100ml 空气通过 645mm^2 面积的试验片所需的时间来表示，被规定在 JIS P 8117 (纸及板纸的透气度试验方法) 中。

如上所述，对于现有的铸塑涂布，铸塑涂层干燥时，涂料的水分变成蒸

汽，通过支承体从背面脱出，因此优选用于铸塑涂布的支承体透气度高的情况。但本发明中，不需要局限于透气度。相反，为了抑制褶皱，支承体优选不通过水分、水蒸气。从而，本发明中所用的支承体只要是具有平滑表面的低透气性或非透气性的支承体，无需特别考虑材质。

优选的支承体可以列举塑料薄膜和树脂被覆纸，该塑料薄膜为例如赛璐玢、聚乙烯、聚丙烯、软质聚氯乙烯、硬质聚氯乙烯、聚酯（例如 PET）、将聚丙烯拉伸并实施特殊加工的以ユポ（ユポ・コーポレーション社制造）为代表的合成纸等；该树脂被覆纸为例如用聚乙烯树脂、聚丙烯树脂等树脂被覆纸等基材表面的树脂被覆纸。其中优选合成纸、聚乙烯树脂被覆纸，特别是用混合了氧化钛的聚乙烯树脂被覆纸表面的树脂被覆纸，处理后的外观与照片印相纸相同，因此特别优选使用。

合成纸一般通过挤出并双轴拉伸含有碳酸钙等无机颜料的聚丙烯树脂，在内部等中形成空隙而得到。其中优选为多层的层压片，特别优选使用在形成油墨接受层的面上具有无凹凸表层的合成纸。例如，由ユポ・コーポレーション社以商品名 GWG 系列、GFG 系列在市场上销售的合成纸。

支承体为树脂被覆纸时，对于树脂层的厚度没有特别限制，例如被覆了聚乙烯树脂的树脂被覆纸的情况，聚乙烯树脂层的厚度优选是 3~50 μm ，更优选是 5~40 μm 。聚乙烯树脂层的厚度不到 3 μm 的情况，在被覆树脂时在聚乙烯树脂层上容易产生孔等缺陷，不容易控制厚度的情况增多，也不容易实现平滑性。相反，如果超过 50 μm ，与成本增加相比，得到的效果小，因此是不经济的。

为了改善涂布适宜性或是改善静电性，支承体的表面上也可以形成固定层、底涂层、防静电层等各种层。

另外，将纸作为树脂被覆纸的基材使用时，纸基材优选使用以木材纸浆为主材料所制造的基材。木材纸浆可以适宜使用各种化学纸浆、机械纸浆、再生纸浆等，为了调整纸力、平滑性、抄纸适宜性等，这些纸浆可以通过打浆机调整打浆度。打浆度不作特别限定，一般地 250~550ml(CSF:JIS P 8121)

程度为优选范围。也可以优选使用所谓的 ECF、TCF 纸浆等无氯纸浆。另外，可以根据需要在木材纸浆中添加颜料。颜料优选使用滑石粉、碳酸钙、粘土、高岭土、煅烧高岭土、二氧化硅、沸石等。通过添加颜料，可以提高不透明性、平滑度，但是添加过剩有时会造成纸力降低，颜料的添加量优选相对木材纸浆为 1~20 质量%程度。

本发明中，上述树脂被覆纸可以使用如图 1 所示的切边 (cut edge) 型树脂被覆纸 10，其在纸基材 11 的两面形成树脂层 12、12，纸基材 11 及树脂层 12、12 的宽度方向的边缘 11a、12a 在同一面上对齐。

如树脂被覆纸 10 所示，为了使纸基材 11 及树脂层 12 的宽度方向的边缘 11a、12a 在同一面上对齐，例如可以采用如下方法：如图 2 所示，通过挤出涂布法在纸基材 11 的两面上形成比其宽度更宽的树脂层 12、12 而制造树脂被覆纸用层压体 10a 后，将树脂被覆纸用层压体 10a 的宽度方向的两侧边缘部 13、13 的纸基材 11 及树脂层 12 在厚度方向上平行且沿着长度方向切断的方法等。具体来说，首先，在移动的纸基材 11 上流延加热熔融（例如在 330℃左右加热）的树脂，在纸基材 11 的两面或每一面上形成树脂层 12，从而制造树脂被覆纸用层压体 10a。此时，也可以根据需要将在树脂层 12 的表面根据用途通过冷却辊形成光泽面、栅网面、丝网面等。接着，使用切纸机等将树脂被覆纸用层压体 10a 的宽度方向的两侧边缘部 13、13 在厚度方向上平行且沿着长度方向切断，使纸基材 11 及树脂层 12 的宽度方向的边缘对齐。

（关于溶剂吸收层）

本发明可以在支承体上形成油墨接受层，为了提高支承体与油墨接受层之间的油墨吸收性，也可以形成溶剂吸收层，并且优选形成溶剂吸收层。支承体上形成的溶剂吸收层具有尽快吸收并保持油墨中的溶剂的作用，并且含有颜料和粘合剂。

颜料可以使用公知的各种颜料。可以使用例如二氧化硅、硅胶、粘土、煅烧粘土、氧化锌、氧化铝、氢氧化铝、碳酸钙、缎光白、硅酸铝、氧化铝、

沸石、合成沸石、海泡石、蒙脱石、合成蒙脱石、硅酸镁、碳酸镁、氧化镁、硅藻土、苯乙烯类塑料颜料、铝碳酸镁、脲树脂类塑料颜料、苯并三聚氰胺类塑料颜料等在一般涂布纸领域等中公知公用的各种颜料的 1 种或 2 种以上。其中，优选油墨吸收性高的湿式法二氧化硅、气相法二氧化硅、氧化铝、沸石，特别是优选使用湿式法二氧化硅。

湿式法二氧化硅是以二氧化硅、主要是以硅砂为原料而制造，凝胶法、沉降法是其代表性的制造方法。

对于凝胶法的非晶二氧化硅，例如，混合以高纯度硅砂作为原料的硅酸钠与硫酸，生成硅酸溶胶。硅酸溶胶逐渐聚合，形成一次粒子，进一步三维地形成凝集体，进行凝胶化。将该二氧化硅微粉化，形成微米尺寸。即，凝胶法是在酸性条件下反应聚合，静置直至成为凝胶状（冰冻果子露状），经过水洗并干燥而获得非晶二氧化硅。对于沉降法的非晶二氧化硅，在碱性条件下反应聚合，直接沉降并干燥而获得。对于凝胶法二氧化硅，一次粒子间的细孔径小，沉降法二氧化硅则大。

在本发明中，在油墨吸收性及印字后的耐热湿性方面，特别优选凝胶法二氧化硅。其理由未必明确，可能是因为将油墨中的溶剂与染料快速分离，细孔的溶剂保持能力高。二氧化硅粒子的平均细孔径没有特别限定，平均细孔径为例如 20nm 以下，优选 15nm 以下。从光泽性和印字浓度来考虑，凝胶法二氧化硅的平均粒径优选 1 μ m 以下，更优选 800nm 以下，进一步优选 500nm 以下。

粘合剂不作特别限定，可以列举在一般涂布纸领域中公知公用的各种粘剂，例如聚乙烯醇、阳离子改性聚乙烯醇、甲硅烷基改性聚乙烯醇等聚乙烯醇类，酪蛋白、大豆蛋白、合成蛋白质类、淀粉、羧甲基纤维素、甲基纤维素等纤维素衍生物等水溶性粘合剂，或者是苯乙烯-丁二烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物的共轭二烯类聚合物胶乳、丙烯酸类聚合物胶乳、苯乙烯-醋酸乙烯酯共聚物等乙烯类共聚物胶乳等水分散性树脂。其中，为了赋予油墨溶剂的吸收性、涂膜耐水性，优选使用聚乙烯醇。而且，从成

膜性和油墨吸收性的平衡考虑, 优选聚合度 2000 以上, 皂化度 95% 以上, 进一步优选聚合度 4000 以上, 皂化度 98% 以上。另外, 根据需要可以合并使用其他粘合剂。

相对无机颜料 100 质量份, 溶剂吸收层的粘合剂的配合量为 25 质量份以下, 优选 7 质量份以上、22 质量份以下, 更优选 8 质量份以上 20 质量份以下。如果粘合剂量过多, 形成在颜料间的细孔变小, 不容易获得高的油墨吸收速度; 并且如果过少, 溶剂吸收层有时会产生龟裂。

溶剂吸收层的涂布量为 $3 \sim 100\text{g}/\text{m}^2$ 程度, 更优选 $3 \sim 50\text{g}/\text{m}^2$ 程度。涂布方法可以采用公知的涂布手段, 涂布装置可以列举例如刮刀涂布机、气刀涂布机、辊式涂布机、刮棒涂布机、凹版涂布机、棒式刮刀涂布机、唇板涂布机、模具涂布机 (die coater)、帘式涂布机、滑动液滴涂布机等公知的各种涂布装置。另外, 溶剂吸收层可以层压多层。

(关于油墨接受层)

油墨接受层形成在支承体上或溶剂吸收层上。油墨吸收层包含颜料和粘结剂, 进一步根据需要为含有阳离子性化合物的层, 为主要具有固定油墨中的染料、颜料的色料的作用的层。

油墨接受层可以是一层, 也可以是多层。当油墨接受层为多层时, 使用的颜料、粘结剂可以在各个油墨接受层中变化。此时, 例如油墨接受层为二层结构时, 如果在与光泽层相接的油墨接受层 (第 1 层) 中为了提高光泽度而使用非常微细的颜料, 与支承体或溶剂吸收层相接的油墨接受层 (第 2 层) 中使用比油墨接受层 (第 1 层) 更大粒径的颜料, 则即使第 1 层的油墨吸收性低, 但是第 2 层的油墨吸收性高, 从而能够共同维持或提高光泽度和油墨吸收性。

用于油墨接受层的颜料是平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下, 优选 $0.8\mu\text{m}$ 以下, 更优选 $0.5\mu\text{m}$ 以下的无机颜料, 优选与在溶剂吸收层中使用的颜料的粒径相等或更细的粒径。如果平均粒径在 $1\mu\text{m}$ 以下, 则细孔直径分布曲线中的极大值可以在 100nm 以下, 因此容易得到没有龟裂的涂层, 点再现性、油墨吸收

性良好，且油墨接受层的透明性提高，因此记录浓度也高。

本发明所说的平均粒径（平均二次粒径）是将5%二氧化硅分散液用高速搅拌机以5000rpm搅拌30分钟分散后，立刻涂布分散液作为样品，用电子显微镜（SEM和TEM）观察，拍摄1万~40万倍的电子显微镜照片，测定5cm四方中的二次粒子的马丁（martin）径并进行平均的值。（参考《微粒子手册》，朝仓书店，p52，1991年）。

另外，颜料的比表面积不作特别限定，但优选 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上。这里颜料的比表面积是指在 105°C 干燥微细颜料，使用Coulter社制造的SA3100型在 200°C 下真空脱气2小时后，测定所获得的粉体试样的氮气吸附-解吸等温线，通过t法算出的比表面积值。比表面积是单位质量微细颜料的表面积，其值越大，一次粒子越小，可以认为二次粒子的形状容易变得复杂，细孔内的容量变大，油墨吸收性提高。

无机颜料可以例示例如硅胶、无定形二氧化硅、氧化铝、氢氧化铝、碳酸钙、高岭土、煅烧高岭土等透明或白色颜料，可以单独或2种以上混合而使用。

其中，优选使用选自气相法二氧化硅、介孔二氧化硅、缩合活性硅酸制造的湿式法二氧化硅的胶状物、氧化铝氧化物、氧化铝水合物中的至少一种。其中，更优选使用选自气相法二氧化硅、介孔二氧化硅、缩合活性硅酸制造的湿式法二氧化硅的胶状物中的至少一种。在氧化铝氧化物中优选气相法氧化铝氧化物。特别优选的是气相法二氧化硅。

通常，对于合成二氧化硅，原料中存在金属离子等杂质，并且在制造工艺中也会混入杂质。含有杂质多的合成二氧化硅，折射率变大，透明性较差。

气相法二氧化硅由于能够通过蒸馏相对提高作为原料的四氯化硅的纯度，进一步通过封闭系统可在气相中燃烧水解四氯化硅而制造，所以在制造工艺中也可以防止混入杂质。含有这样高纯度的气相法二氧化硅时，能够获得高印字浓度、高光泽。另外，气相法二氧化硅具有高分散性，通过使用公知的分散方法能够获得平均粒径100~800nm程度的二氧化硅。

介孔二氧化硅是指具有 1.5~100nm 范围内的平均细孔径的二氧化硅多孔体。另外，也可以使用引入铝、钛、钒、硼、锰原子等的介孔二氧化硅。多孔体的物性不作特别限定，但优选 BET 比表面积（氮气吸附比表面积）为 200~1500m²/g，细孔容积为 0.5~4cc/g。

介孔二氧化硅的合成方法不作特别限定，可以列举：美国专利第 3556725 号说明书中记载的将二氧化硅的醇盐作为二氧化硅源，将包含长链烷基的季铵盐作为模板的合成方法；特表平 5-503499 号公报等中记载的将无定形二氧化硅粉末和碱性硅酸盐水溶液作为二氧化硅源，将包含长链烷基的季铵盐或磷盐作为模板的水热合成法；特开平 4-238810 号公报等中记载的将卡奈玛特（カネマイト）等层状硅酸盐作为二氧化硅源，将长链的烷基铵阳离子等作为模板，并通过离子交换法合成的方法；进而将十二烷基胺、十六烷基胺等胺、非离子型表面活性剂等作为模板，使用将水玻璃等进行过离子交换的活性二氧化硅作为二氧化硅源的合成方法等。从纳米多孔性二氧化硅前驱体除去模板的方法可以列举高温煅烧的方法、有机溶剂萃取的方法。

缩合活性硅酸制造的湿式法二氧化硅的胶状物是指向分散成胶体状的二氧化硅种子液中添加碱后，对该种子液一点一点地添加从活性硅酸水溶液及烷氧基硅烷中选择的至少一种所构成的料液，使二氧化硅微粒成长而得到的 2 次二氧化硅分散体，例如用特开平 2001-354408 号公报等中记载的方法可以获得。

氧化铝氧化物通常也称为具有结晶性的氧化铝。具体来说，可以列举具有 χ 、 κ 、 γ 、 δ 、 θ 、 η 、 ρ 、伪 γ 、 α 结晶的氧化铝。从光泽感、油墨吸收性考虑，本发明优选气相法氧化铝氧化物、具有 γ 、 δ 、 θ 结晶的氧化铝氧化物。最优选的是粒度分布窄、成膜性特别优越的气相法氧化铝氧化物（fumed alumina）。

气相法氧化铝氧化物是指通过气体三氯化铝的高温水解形成的氧化铝，最后形成高纯度的氧化铝粒子，这些粒子的 1 次粒子尺寸为纳米级，具有非常窄的粒子尺寸分布（粒度分布）。相关的气相法氧化铝氧化物具有阳离子

表面电荷。喷墨涂布中的气相法氧化铝氧化物的使用在例如美国专利第 5, 171, 626 号公报中被揭示。

氧化铝水合物不作特别限定,但从油墨吸收速度、成膜性方面考虑,优选水软铝石或伪水软铝石。氧化铝水合物的制造方法可以列举例如将异丙醇铝用水进行水解的方法(B.E. Yoldas, Amer. Ceram. Soc. Bull., 54, 289(1975)等)、将烷氧基铝进行水解的方法(特开平 06-064918 号公报等)等。

为了获得更高的印字浓度、高光泽,二氧化硅、氧化铝调节到平均粒径在 1 μ m 以下,优选在 800nm 以下,更优选在 500nm 以下。另外,平均 1 次粒径在 3~50nm 程度,更优选在 5~40nm。

平均粒径 500nm 以下的超微粒子能够通过机械手段粉碎、分散市场上销售的颜料而获得。机械手段可以列举超声波均化器、压力式均化器、液流冲撞式均化器、高速旋转粉碎机、辊碎机、容器驱动媒体粉碎机、介质搅拌粉碎机、喷射式粉碎机、乳钵、搥解机(用杵状搅拌棒磨碎混炼钵状容器中的被粉碎物的装置)、砂磨机等。另外,二氧化硅也可以是用阳离子性化合物处理过的阳离子性化合物-二氧化硅的复合粒子,而且,优选该复合粒子。

用于油墨接受层的粘结剂不作特别限定,但可以从例如聚乙烯醇、聚乙烯醇缩醛、聚吡嗪、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酰胺等水溶性树脂,丙烯酸类聚合物胶乳、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等乙烯类聚合物胶乳等水分散性树脂中适当选择使用。其中,从优于涂膜强度方面考虑,优选聚乙烯醇。

使用聚乙烯醇时,优选聚合度为 1500~8000 的聚乙烯醇,更优选 2000~5000 的聚乙烯醇。通过使用聚合度在上述范围内的聚乙烯醇,能够减少油墨接受层的龟裂,而且也会减少油墨的溶剂引起的膨胀,因此油墨吸收速度的降低少。并且,聚乙烯醇的皂化度的优选范围是 80~100%,更优选的是 85~100%。皂化度低于 80%时,可能会由于油墨的溶剂所引起的聚乙烯醇的膨胀,降低油墨吸收速度。

相对颜料 100 质量份,粘结剂的含量优选为 3~100 质量份,更优选为 5~30 质量份程度。粘结剂少于 3 质量份时,则在油墨接受层容易产生龟裂;

大于 100 质量份时, 则粘结剂堵塞由颜料形成的细孔, 可能导致油墨吸收容量降低。

为了固定油墨中的染料、赋予耐水性、提高记录浓度, 与后述的光泽层一样, 根据需要可以在油墨接受层中添加阳离子性化合物。可以例示例如:

- 1) 聚乙烯多胺、聚丙烯多胺等聚烯烃多胺类或者其衍生物;
- 2) 具有仲氨基、叔氨基、季铵基的丙烯酸类聚合物;
- 3) 聚乙烯胺及聚乙烯脒类;
- 4) 双氰胺·甲醛共聚物为代表的氰系阳离子性化合物;
- 5) 双氰胺·聚乙烯胺共聚物为代表的多胺系阳离子性化合物;
- 6) 环氧氯丙烷/二甲胺共聚物;
- 7) 二甲基二烯丙基胺 - SO_2 缩聚体;
- 8) 二烯丙基胺盐 - SO_2 缩聚体;
- 9) 二甲基二烯丙基氯化铵聚合物;
- 10) 二甲基二烯丙基氯化铵 - 丙烯酰胺共聚物;
- 11) 烯丙胺盐的共聚物;
- 12) 烷氧基改性聚烯丙基胺和聚烯丙基胺或其盐的共聚物;
- 13) 二烷基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯季盐共聚物;
- 14) 丙烯酰胺·二烯丙基胺共聚物;
- 15) 具有 5 元环脒结构的阳离子性树脂等阳离子性化合物等。

阳离子性化合物不仅在油墨接受层中, 也能够包含在前述的溶剂吸收层中, 但优选的形式是在溶剂吸收层中实质上不含有阳离子性化合物, 在油墨吸收层中含有阳离子性化合物的结构。

油墨的色料成分通常是阴离子性, 因此容易定影在具有阳离子性化合物的层上。如前所述, 设想接近支承体的溶剂吸收层发挥吸收并保持油墨中的溶剂成分的作用, 并且, 印刷面侧的油墨接受层发挥保持油墨中的色料的作用, 使油墨接受层有效地保持色料有利于获得高印字浓度。另外, “溶剂吸收层中实质上不含有阳离子性化合物”不包括以助剂形式微量添加阳离子性表面活性剂等, 还有以辅助形式分布在溶剂吸收层和油墨接受层的界面的情况。

配合阳离子性化合物和颜料时, 可以向上述颜料中混合, 但特别是颜料为微细二氧化硅时, 微细二氧化硅一般为阴离子性, 混合时会出现微细二氧化硅粒子凝集的情况。这种情况下, 将通常在市场上销售的非晶二氧化硅(具有数微米的二次粒径)通过机械手段施加强力而粉碎为微细粒子时, 采取将

阳离子性物质一起混合分散到粉碎处理前的非晶二氧化硅中后,通过机械手段分散/粉碎的方法,或者采取向微细化的二氧化硅二次粒子分散体中混合阳离子性物质,一旦增粘/凝集后,再次机械分散/粉碎的方法,能够调整上述特定的粒径。如此处理的颜料,可能由于获得了阳离子性物质部分结合的结构,变成稳定分散的浆料,从而具有即使进一步另外追加配合阳离子性化合物也难以凝集的特征。本发明中,将这种用阳离子性化合物处理过的微细颜料称为阳离子性微细颜料。

分散或粉碎上述颜料和上述阳离子性物质的混合物或凝集物时,可以使用上述的机械手段。平均2次粒径超过1000nm时,用高速搅拌机等的弱机械力处理就可以充分分散,但若粉碎为平均2次粒径1000nm以下时,施加更强的机械力更有效果,优选使用压力式分散方法。

在本发明中,压力式分散方法是将原料粒子的浆料状混合物在节流孔中、高压下连续通过而高压粉碎的方法,处理压力为 $19.6 \times 10^6 \sim 343.2 \times 10^6 \text{Pa}$ ($200 \sim 3500 \text{kgf/cm}^2$),更优选为 $49.0 \times 10^6 \sim 245.3 \times 10^6 \text{Pa}$ ($500 \sim 2500 \text{kgf/cm}^2$),进一步优选为 $98.1 \times 10^6 \sim 196.2 \times 10^6 \text{Pa}$ ($1000 \sim 2000 \text{kgf/cm}^2$)。通过由上述高压粉碎进行处理,可以达到良好的分散或者粉碎。进一步地,更优选使用使在高压下通过节流孔的浆料状混合物对向冲撞,从而分散或者粉碎的方式。对向冲撞的方法是通过加压将分散液引导至入口侧,通过将分散液分叉到两条通路中,由节流孔进一步缩小流道来加速流速并使其对向冲撞,使得粒子冲撞而粉碎。作为构成加速分散液、使分散液冲撞的部分的材料,从抑制材料的磨耗等原因,优选使用金刚石。

高压粉碎机可以使用压力式均化器、超声波均化器、微射流均质机、纳米超高压均质机,作为高速流冲撞型均化器特别优选微射流均质机、纳米超高压均质机。如此处理的阳离子处理微细颜料一般作为固体成分浓度为5~20质量%程度的水分散体(浆料或者胶体粒子)而获得。

阳离子处理微细颜料中使用的阳离子性物质不作特别限定,可以适当使用前面所述的物质。其中,作为优选的阳离子性物质,使用选自自由二甲基二

烯丙基氯化铵聚合物、二甲基二烯丙基氯化铵-丙烯酰胺共聚物、烷氧基改性聚烯丙基胺和聚烯丙基胺或者其盐的共聚物、丙烯酰胺/二烯丙基胺共聚物的盐酸盐、双氰胺-聚乙烯胺共聚物及具有5元环脒结构的阳离子性树脂组成的组中选择的至少1种。由于显色性优越，渗色少，容易获得优良的图像，因此是优选的。

对于上述颜料与阳离子性化合物的配合比，按质量比计，相对颜料100质量份，阳离子性化合物优选为1~30质量份，进一步优选为3~20质量份。阳离子性化合物少于1质量份时，不容易得到提高印字浓度的效果；大于30质量份时，多余的阳离子性化合物堵塞空隙，有可能阻碍油墨吸收性，产生图像的渗色、不均。

为了保持吸收性，油墨接受层优选极力抑制了粘合剂的情况，这样的涂膜在涂布时容易产生龟裂。此时，可以通过例如在干燥初期使涂料增粘或者凝胶化，可以防止干燥时的热风引起的涂层的龟裂。

使涂布的涂布液增粘或者凝胶化的方法不作特别限定，可以列举例如：使用可与配合在涂布液中的亲水性粘合剂产生交联反应的交联剂进行增粘或者凝胶化的方法；通过供给电子射线等能量而增粘或者凝胶化的方法；作为亲水性粘合剂使用根据温度条件显示亲水性和疏水性的温敏性高分子化合物，通过温度变化而增粘或者凝胶化的方法等。

例如，作为使用可与配合在油墨接受层中的亲水性粘合剂产生交联反应的交联剂进行增粘或者凝胶化的方法，可以组合使用前面例示的亲水性粘合剂和可与该亲水性粘合剂进行交联反应的交联剂。可以通过将交联剂涂布/浸渍于溶剂吸收层后涂布油墨接受层涂布液的方法、将交联剂配合油墨接受层涂布液中进行涂布的方法、将油墨接受层涂布液涂布后涂布交联剂的方法等制作，由于预先涂布交联剂的方法容易获得增粘或者凝胶化均匀的油墨接受层，所以优选使用该方法。

作为交联剂，可以例示硼化合物、环氧化合物、缩水甘油化合物、锆化合物、铝化合物、铬化合物等。其中，由于硼化合物与聚乙烯醇组合时，快

速产生增粘或者凝胶化，所以特别优选。硼化合物是以硼原子作为中心原子的含氧酸及其盐。可举出例如原硼酸、偏硼酸、次硼酸、四硼酸、五硼酸以及它们的钠盐、钾盐、铵盐。其中，由于原硼酸与四硼酸二钠具有可以使涂料适度增粘的效果，所以优选使用。硼化合物的含有量根据硼化合物及亲水性粘合剂的种类决定，但优选在基材的一个面上含有 $0.01 \sim 1.5\text{g/m}^2$ 的量。若大于 1.5g/m^2 ，则与亲水性粘合剂的交联密度变大，涂膜变硬而容易折断破裂；若小于 0.01g/m^2 ，则与亲水性粘合剂的交联强度弱，涂料的凝胶化变弱，涂膜容易产生龟裂。

作为通过供给电子射线等能量而增粘或者凝胶化的方法，油墨接受层的粘合剂使用不具有自由基聚合性不饱和键、且通过电子射线照射于水溶液会形成水凝胶的亲水性粘合剂，相对上述无机颜料 100 质量份，涂布含有比例为 1~100 质量份的亲水性粘合剂的涂布液，接着照射电子射线，使涂布的涂布液水凝胶化之后，进行干燥，可以形成油墨接受层。

作为不具有自由基聚合性不饱和键、且通过电子射线照射于水溶液会形成水凝胶的亲水性粘合剂，可以例示例如聚乙烯醇、聚环氧乙烷、聚环氧烷、聚乙烯基吡咯烷酮、水溶性聚乙烯醇缩醛、聚 N-乙基乙酰胺、聚丙烯酰胺、聚丙烯酰吗啉、多羟基烷基丙烯酸酯、聚丙烯酸、羟基乙基纤维素、甲基纤维素、羟基丙基甲基纤维素、羟基丙基纤维素、凝胶体、酪蛋白以及它们的水溶性衍生物、它们的共聚物等，可以将这些单独使用或者并用。作为电子射线的照射方式可以采用例如扫描方式、帘式束方式、宽束方式等，照射电子束时的加速电压适当为 50~300kV 程度。电子射线的照射量优选在 1~200kGy 程度的范围调节。若小于 1kGy，则涂层的凝胶化不充分；超过 200kGy 的照射有可能导致基材、涂层的劣化、变色。

作为亲水性粘合剂使用根据温度条件而显示亲水性和疏水性的温敏性高分子化合物，通过温度变化而增粘或者凝胶化的方法，可以使用在感温点以下的温度区域显示亲水性、在高于感温点的温度区域显示疏水性的温敏性高分子化合物作为粘合剂。使用该温敏性高分子化合物时，通过在感温点以

上的温度进行涂布，冷却至感温点以下，使涂布的层增粘或者凝胶化，随后通过干燥可以形成记录层。作为这种温敏性高分子化合物，可以例示特开2003-40916号公报公开的、在聚乙烯醇和/或聚乙烯醇衍生物的共存下聚合而获得的温敏性高分子化合物。

油墨接受层通过在溶剂吸收层上涂布在溶剂中分散了如上所述的颜料等成分的涂布液后干燥而形成。涂布液的溶剂不作特别限定，但由于涂布适宜性等原因，优选水。

涂布手段可以列举刮刀涂布机、气刀涂布机、辊式涂布机、刮棒涂布机、凹版涂布机、棒式刮刀涂布机、唇板涂布机、模具涂布机、帘式涂布机、滑动液滴涂布机等公知的各种涂布装置。特别是，气刀涂布机能够对应广泛的涂料物性、涂布量，因此适合使用。另外，模具涂布机和帘式涂布机具有优良的涂布量均匀性，特别适用于高精细记录为目的的光泽型喷墨记录体，是优选的涂布方法。

干燥手段不作特别限定，但可适宜采用迄今公知公用的热风干燥、气体加热干燥、高频干燥、电加热干燥、红外线加热干燥、激光干燥、电子射线干燥等各种加热干燥方式。

油墨接受层也可以多层层压。此时，可以是同样配合的涂布液，也可以是不同配合的涂布液。涂布量的合计优选为 $3\sim 100\text{g/m}^2$ ，更优选为 $3\sim 80\text{g/m}^2$ ，进一步优选为 $3\sim 50\text{g/m}^2$ 。涂布量不到 3g/m^2 时，不仅有光泽层无法充分形成的可能性，还会有油墨吸收性降低、记录适宜性差的情况；涂布量超过 100g/m^2 时，可能会涂层的强度降低，记录用纸的裁断加工时、在打印机中传送记录体时容易引起故障。

油墨接受层用的涂布液中，与光泽层一样，根据需要可以添加脱模剂，以使记录体表面从光泽辊顺利地稳定剥离。关于脱模剂会在后面叙述，但例示的是能够添加在光泽层中的脱模剂。并且，在光泽层和油墨接受层中，能够适宜选择不同种类的脱模剂，进而，也可以并用多种脱模剂。

另外，除上述之外，油墨接受层用的涂布液中还可以适宜添加通常在涂

布纸的制造中所使用的各种颜料、分散剂、增粘剂、消泡剂、着色剂、防静电剂、防腐剂等各种助剂。

(关于光泽层)

涂布含有阳离子性微细颜料及阳离子性乳液型粘结剂的光泽层用涂布液层,以该涂布液层表面接触光泽辊的方式用光泽辊和压辊进行挤压,从而形成光泽层。涂布液层表面可以通过挤压后的干燥工艺干燥而形成层。通过挤压微细颜料,使油墨接受层表面的微细凹凸变得平滑,成为高光泽的记录体。另外,通过同时存在具有微细粒子结构的粘结剂,表面强度提高,成为耐摩擦性优异的记录体。进一步地,接触于光泽辊而挤压,因此表面变得平滑,成为高光泽的记录体。

阳离子性微细颜料可以例示阳离子化硅胶、阳离子化气相法二氧化硅、气相法氧化铝等透明或白色颜料。另外,阳离子化气相法二氧化硅是指在油墨接受层中例示的阳离子处理微细颜料中,将气相法二氧化硅作为颜料使用的阳离子化气相法二氧化硅。

若使用阳离子化硅胶,光泽性提高。阳离子化硅胶优选平均一次粒径为3~100nm,更优选为10~80nm,进一步优选为20~70nm。平均粒径不到3nm时,会有油墨吸收性降低的情况;平均粒径超过100nm时,则透明性降低,因此会有印字浓度降低的倾向。

使用阳离子化气相法二氧化硅或气相法氧化铝时,优选使用平均一次粒径为3~100nm,更优选为3~40nm。另外,阳离子化气相法二氧化硅或气相法氧化铝优选使用平均二次粒径为1 μ m以下,更优选为10~700nm。

其中,从平均一次粒径3~100nm且平均二次粒径1 μ m以下的阳离子化气相法二氧化硅、平均一次粒径3~100nm且平均二次粒径1 μ m以下的气相法氧化铝中选择的至少一种添加在光泽层中时,颜料油墨的定影性会提高,因此是特别优选。

(关于阳离子性粘结剂)

阳离子性乳液型粘结剂是例如具有像氨基那样的阳离子性官能团的非

水溶性的热塑性树脂的粒子，可以例示（甲基）丙烯酸酯的（共）聚合物、苯乙烯树脂、苯乙烯-（甲基）丙烯酸酯（共）聚合物、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、聚醚类聚氨酯树脂、聚酯类聚氨酯树脂、聚碳酸酯类聚氨酯树脂、环氧类树脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-（甲基）丙烯酸（共）聚合物、三聚氰胺类树脂、脲类树脂或烯烃类树脂等，可以单独或并用这些物质。

其中，优选从（甲基）丙烯酸酯的（共）聚合物、苯乙烯-（甲基）丙烯酸酯（共）聚合物、聚醚类聚氨酯树脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-（甲基）丙烯酸（共）聚合物中选择的1种或2种以上的共聚物材料。

阳离子性乳液型粘结剂的粒径不作特别限定，可以是5~1000nm程度，优选为12~500nm程度，更优选为20~300nm程度。粒径大时，则透明度降低，因此会有印字浓度降低的情况；粒径小时，则会有油墨吸收性降低的情况。

阳离子性乳液型粘结剂的最低成膜温度不作特别限定，但可以是20~110℃程度，优选为30~100℃程度。这是因为，最低成膜温度高于110℃时，则成膜程度弱，因此会有喷墨记录体的表面强度降低的情况。低于20℃时，则粘结剂的成膜过快，因此会有油墨吸收性降低的情况。

对于阳离子性乳液型粘结剂的配合量，相对微细颜料100质量份，粘结剂优选为1~50质量份，更优选为5~30质量份的范围内。

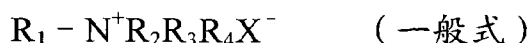
在不损坏上述阳离子性乳液型粘结剂的效果的范围内，光泽层中可以并用聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮及其共聚物、羟基乙基纤维素等纤维素衍生物、改性瓜尔胶（Guar Gum）类、改性淀粉类等多糖类。

在油墨接受层上涂布含有阳离子性微细颜料及阳离子性粘结剂的光泽层用涂布液，以该光泽层用涂布液层接触加热过的光泽辊的方式用压辊进行挤压，从而形成本发明的光泽层。此时，为了调节从光泽辊的剥离性，优选使用脱模剂。

使用脱模剂时，除含有在光泽层用涂布液中的方法以外，还存在含有在

油墨接受层用涂布液中的方法、涂布在光泽辊上的方法等，这些方法都有优越的从金属面上的脱模性，因此能够优选适用，也可以适宜组合这些方法，但其中在光泽层用涂布液中含有脱模剂的方法，由于以少的脱模剂使用量就容易呈现效果，因此是特别优选的。

脱模剂可以使用在铸塑涂布纸领域中所熟知的各种脱模剂，但优选使用以下式表示的脱模剂。



(式中， R_1 表示碳原子数 10~18 的烷基或烯烃基， R_2 、 R_3 、 R_4 分别表示 H、碳原子数 1~4 的烷基， X^- 表示 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 或 I^- 。)

作为具体例可以列举硬脂酰基氯化铵、硬脂酰基三甲基氯化铵、硬脂酰基三乙基氯化铵、硬脂酰基三丁基氯化铵、硬脂酰基三甲基溴、硬脂酰基三甲基氟、硬脂酰基三甲基碘、硬脂酰基单甲基氯化铵、硬脂酰基二甲基氯化铵、油基氯化铵、油基三甲基氯化铵、油基三乙基氯化铵、油基三丁基氯化铵、油基三甲基溴、油基三甲基氟、油基三甲基碘、油基单甲基氯化铵、油基二甲基氯化铵、十二烷基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵、十二烷基三乙基氯化铵、十二烷基三丁基氯化铵、十二烷基三甲基溴、十二烷基三甲基氟、十二烷基三甲基碘、十二烷基单甲基氯化铵、十二烷基二甲基氯化铵、棕榈酰基氯化铵、棕榈酰基三甲基氯化铵、棕榈酰基三乙基氯化铵、棕榈酰基三丁基氯化铵、棕榈酰基三甲基溴、棕榈酰基三甲基氟、棕榈酰基三甲基碘、棕榈酰基单甲基氯化铵、棕榈酰基二甲基氯化铵、肉豆蔻基氯化铵、肉豆蔻基三甲基氯化铵、肉豆蔻基三乙基氯化铵、肉豆蔻基三丁基氯化铵、肉豆蔻基三甲基溴、肉豆蔻基三甲基氟、肉豆蔻基三甲基碘、肉豆蔻基单甲基氯化铵、肉豆蔻基二甲基氯化铵等。

为了固定油墨中的染料、赋予耐水性、提高记录浓度，根据需要，与油墨接受层一样，光泽层中可以添加阳离子性化合物。

作为阳离子性化合物，可以列举聚乙烯多胺、聚丙烯多胺等聚烯烃多胺类或者其衍生物、具有仲、叔氨基和季铵基的丙烯酸类树脂、聚乙烯胺类、

聚乙烯脘类、以双氰胺-甲醛缩聚物为代表的氰类阳离子性树脂、以双氰胺-二烯丙基胺缩聚物为代表的多胺类阳离子性树脂、环氧氯丙烷-二甲胺加成聚合物、二甲基二烯丙基氯化铵-二氧化硫共聚物、二烯丙基胺盐-二氧化硫共聚物、烷氧基改性聚烯丙基胺和聚烯丙基胺或其盐的共聚物、二甲基二烯丙基氯化铵聚合物、烯丙基胺盐的聚合物、二烷基胺(甲基)丙烯酸酯季盐聚合物、丙烯酰胺-二烯丙基胺盐共聚物、丙烯酰胺和N-乙烯基丙烯脘盐酸聚合物及其水解物、聚脘类树脂、聚氧氯化铝、乙酸铝、氯化锆等,可以单独或组合多种而使用。

光泽层中根据需要也可以添加作为保存性改良剂的含硫化合物。含硫化合物中,特别是优选1,2-二(2-羟基乙基硫)乙烷、1,2-二(2-羟基乙基硫)丁烷、2,2'-二硫乙醇及3,3'-硫二丙酸,更优选1,2-二(2-羟基乙基硫)乙烷。这些含硫化合物可以单独混合,也可以混合2种以上而使用。

形成光泽层的涂布液通过将 these 成分分散在适当的分散介质中而调制。另外,除上述之外,光泽层用涂布液中还可以适宜添加通常在涂布纸的制造中所使用的各种颜料、分散剂、增粘剂、消泡剂、着色剂、防静电剂、防腐剂等各种助剂。

为了不损坏油墨吸收性,光泽层需要极薄地设置在油墨接受层上。光泽层的固体成分涂布量优选为 $0.01\sim 10\text{g/m}^2$ 的范围,更优选为 $0.1\sim 5\text{g/m}^2$,进一步优选为 $0.2\sim 2\text{g/m}^2$ 。若涂布量少,则难以得到期望的光泽度,另一方面,如果涂布量多,则有可能会显著降低油墨吸收速度。

得到光泽层用的涂布装置可举出刮刀涂布机、气刀涂布机、辊式涂布机、刮棒涂布机、凹版涂布机、棒式刮刀涂布机、唇板涂布机、模具涂布机、帘式涂布机、滑动液滴涂布机等公知的各种涂布装置。另外,也可以用光泽辊和压辊的夹持部涂布涂布液。

涂布涂布液,在其液体在湿润状态期间,从背面侧用压辊挤压,使其接触光泽辊,然后从光泽辊剥离涂布液层,干燥而形成光泽层。光泽辊的材料

种类不作特别限定，但可以使用镀铬的镜面辊（例如铸塑滚筒）。

从干燥条件等操作性、向油墨接受层的密合性、光泽层表面的光泽性考虑，光泽辊的表面温度优选为 40~110℃范围，更优选为 60~100℃范围。光泽辊的表面温度低于 40℃时，喷墨记录体的表面强度可能会降低，油墨接受层的粘结剂不容易软化，向油墨接受层的粘合性会恶化。超过 110℃时，油墨接受层的粘结剂的成膜过快，因此油墨吸收性会降低，光泽层用涂布液沸腾，可能会恶化光泽面。

通常，使用光泽辊的光泽纸的制造方法有铸塑涂布纸。铸塑涂布纸的制造方法已知有：（1）湿式铸塑法，将以颜料及粘结剂为主成分的颜料组合物涂布在原纸上后，在涂层为湿润状态期间，压接到镜面处理过的加热光泽辊（镜面滚筒）上并干燥，从而进行光泽处理的方法；（2）凝胶化铸塑法，将湿润状态的涂层通过酸、盐、热使成为凝胶状态，将其压接到镜面处理过的加热光泽辊（镜面滚筒）上并干燥，从而进行光泽处理的方法；（3）再湿式铸塑法，一旦干燥湿润状态的涂层后，用再湿润液将其湿润可塑化，将其压接到镜面处理过的加热光泽辊（镜面滚筒）上并干燥，从而进行光泽处理的方法等。

这些铸塑涂布纸的制造方法中，由于将湿润的涂料接触在光泽辊上，并在接触状态下干燥，涂料中的水分会变成蒸汽从背面脱去。但是，在本发明中，由于使用低透气性或非透气性的支承体，所以产生的蒸汽无法逸出，会存在于支承体与光泽辊之间。此时，与光泽辊的接触中无法逸出的蒸汽撑起支承体，会破坏涂层（记录层、光泽呈现层、溶剂吸收层）的最弱部分。或者，涂料对镜面处理过的加热光泽辊的粘结弱时，在涂层和光泽辊的界面上剥离，不能充分仿形光泽辊的镜面，引起所谓的密合不良现象。或者，未干燥的涂层比光泽辊和涂料之间的粘结力弱时，在涂层内部产生断裂，因此涂层的一部分残留在光泽辊的表面上，会弄脏光泽辊。

不管是哪种情况都不可能形成完美的铸塑面，成为质量上、操作上的麻烦。因而，如本发明所示，使用像树脂被覆纸和塑料薄膜等低透气性或非透

气性支承体来得到铸塑光泽纸时，伴随着非常大的困难。

在一般的铸塑涂布纸的制造方法中，如前所述，将处于湿润可塑化状态的涂层表面压接到加热过的光泽辊上并干燥后，从光泽辊脱模，仿形镜面，但本发明中支承体为低透气性或非透气性支承体，从而可以将涂布液涂布后立刻用后续工艺的干燥装置进行干燥，或者边涂布边按压（例如夹持）到镜面滚筒上，用后续工艺的干燥装置进行干燥。

即，通过用压辊挤压，将处于湿润可塑化状态的光泽层用涂布液的涂层表面接触加热过的光泽辊，进行压接、干燥，再从光泽辊脱模，从而仿形镜面。不一定需要使涂布在油墨接受层上的光泽层用涂布液完全干燥。也可以在光泽层用涂布液中的水分移动到油墨接受层中，光泽层用涂布液中的阳离子化微细颜料的浓度提高，在油墨接受层的表层不动后，用干燥源另外进行干燥。

另外，从耐热性好、得到优越的镜面性考虑，光泽辊优选金属辊。另外，制造表面上具有微细凹凸并降低光泽性的所谓半光泽纸时，也可以在金属辊上具有微细凹凸。光泽辊的平均线中心粗度 Ra 根据目标光泽变化，但例如 10 μ m 以下。

压辊的材质没有特别限定，但为了使如上所述的与光泽辊之间的加压更加均匀，优选耐热树脂制造的辊。

对于利用压辊的加压，理想的是以光泽辊和压辊之间的线压力优选为 50~3500N/cm、更优选 200~3000N/cm 而进行。光泽辊和压辊之间的线压力不到 50N/cm 时，线压力很难均匀，光泽性降低，或光泽层用涂布液层 7 对油墨接受层 3 的密合性降低，表面可能产生龟裂；超过 3500N/cm 时，由于过度加压喷墨记录体，破坏了油墨接受层及光泽层的空隙，因此可能会降低油墨吸收性。

下面，对使用图 3 所示的制造装置的本发明的优选光泽层形成方法的一例进行说明。

首先，在支承体 2 上直接或者在设置了溶剂吸收层（未图示）的上面，

单层或多层地设置油墨接受层 3 后,在光泽辊 5 和压辊 6 之间配置支承体 2,使得油墨接受层 3 接触光泽辊 5。接着,在油墨接受层 3 上供给形成光泽层用的光泽层用涂布液 4,在光泽辊 5 和压辊 6 的接线上部形成光泽层用涂布液积存部(光泽层用涂布液供给工序)。

随后,在所供给的光泽层用涂布液 4 处于湿润状态或半干燥状态期间,以供给了光泽层用涂布液 4 的面接触光泽辊 5 的方式,边挤压光泽辊 5 和压辊 6 之间边使支承体 2 通过,形成光泽层用涂布液层 7 后,迅速从光泽辊 5 剥离光泽层用涂布液层 7(挤压工序)。

然后,使用干燥器 9 进行干燥(调湿),得到由支承体 2、油墨接受层 3、光泽层 8 构成的喷墨记录用纸 1(干燥(调湿)工序)。

下面,对光泽层用涂布液供给工序、挤压工序、干燥(调湿)工序进行更详细的说明。

(光泽层用涂布液供给工序)

光泽层通过将溶剂中分散了如上所述的微细颜料等成分的涂布液涂布在支承体上,进行干燥而形成。涂布液的溶剂不作特别限定,但从涂布适宜性等原因考虑,优选水。

(挤压工序)

进行如下挤压工序:在所供给的光泽层用涂布液 4 处于湿润状态或半干燥状态期间,以供给了光泽层用涂布液 4 的面接触光泽辊 5 的方式边挤压光泽辊 5 和压辊 6 之间边使支承体 2 通过,形成光泽层用涂布液层 7 后,立即从光泽辊 5 剥离光泽层用涂布液层 7。

以供给了涂布液 4 的面接触光泽辊 5 的方式用压辊 6 挤压光泽辊 5 和压辊 6 之间,将处于湿润或半干燥状态的光泽层用涂布液 4 在油墨接受层上形成光泽层用涂布液层 7。此时,光泽层用涂布液层 7 通过挤压压力和温度密合在油墨接受层 3 上,形成没有龟裂的均匀膜。

挤压工序之后,也可以进行用干燥器 9 等干燥源另外干燥光泽层用涂布液层 7 的干燥(调湿)工序。

从干燥条件等操作性、向油墨接受层的密合性、光泽层表面的光泽性考虑，光泽辊的表面温度优选为 40~110℃范围，更优选为 60~100℃范围。光泽辊的表面温度低于 40℃时，喷墨记录体的表面强度可能会降低，油墨接受层的粘结剂不容易软化，向油墨接受层的粘合性会恶化。超过 110℃时，油墨接受层的粘结剂的成膜过快，因此油墨吸收性会降低，光泽层用涂布液沸腾，可能会恶化光泽面。

另外，从耐热性好、得到优越的镜面性考虑，光泽辊优选金属辊。另外，制造表面上具有微细凹凸并降低光泽性的所谓半光泽纸时，也可以在金属辊上具有微细凹凸。光泽辊的平均线中心粗度 Ra 根据目标光泽变化，但例如 10μm 以下。

为了使如上所述的与光泽辊之间的加压更加均匀，压辊的材质优选耐热树脂制造。

对于利用压辊的加压，理想的是以光泽辊和压辊之间的线压力优选为 50~3500N/cm、更优选 200~3000N/cm 而进行。光泽辊和压辊之间的线压力不到 50N/cm 时，线压力很难均匀，光泽性降低，或光泽层用涂布液层 7 对油墨接受层 3 的密合性降低，表面可能产生龟裂；超过 3500N/cm 时，由于过度加压喷墨记录体，破坏了油墨接受层及光泽层的空隙，因此可能会降低油墨吸收性。

（干燥（调湿）工序）

本发明中，刚从光泽辊 5 剥离后的喷墨记录体 1（支承体 2、油墨接受层 3 及光泽层用涂布液层 7）中的水分是湿润状态或半干燥状态。油墨接受层、光泽层的涂布量对涂层的水分率影响大，例如为 7~100%。

从光泽辊 5 剥离后直至用卷绕机卷绕期间达到平衡水分的情况，调湿/干燥装置是不需要的，但涂布速度快、纸等支承体 2 中含有的水分高的情况，从光泽辊 5 剥离直至用卷绕机卷绕期间，需要具有调湿装置的调湿工序或具有干燥装置的干燥工序。调湿或干燥装置的能力和规格根据喷墨记录体从光泽辊 5 剥离时所持有的水分和平衡水分之差以及涂布速度适当设定。

另外，在图3中将光泽辊5和压辊6左右并排配置，光泽辊5和压辊6的接线上部形成光泽层用涂布液积存部，在纵向上使支承体通过，但也可以例如将光泽辊5和压辊6上下并排配置，在油墨接受层3上供给涂布液4，在横向上使支承体通过。

如上所述，现有的铸塑涂布纸的制造方法中，将处于湿润可塑化状态的涂层表面压接于加热的光泽辊上并干燥而形成光泽层后，从光泽辊脱模，仿形镜面，与此相对，本实施方式中，在油墨接受层上供给形成光泽层用的含有微细颜料和特定脱模剂的涂布液，在该涂布液处于湿润状态或半干燥状态期间，以供给了该涂布液的面接触光泽辊的方式边挤压光泽辊和压辊之间边使支承体通过，形成光泽层用涂布液层后，立即从上述光泽辊剥离光泽层用涂布液层，从而设置光泽层。

另外，为了得到与银盐照片相当的质量，光泽层的表面理想的是75度表面光泽度（JIS P 8142）优选为70%以上，更优选为75%以上，进一步优选为80%以上，并且使用宽度2.0mm的光栅时的映射性（JIS H 8686-2）优选为55%以上，更优选为57%以上，进一步优选为60%以上，最优选为65%以上。

这样得到的本实施方式的喷墨记录体，白纸光泽和画质与银盐照片一样良好，并且具有白纸部的耐摩擦性优良、颜料油墨的定影性优良的喷墨记录性。

另外，支承体2使用纸基材11及树脂层12，12的宽度方向的边缘11a、12a在同一面上对齐的切边型树脂被覆纸10时，树脂被覆纸10由于树脂层12没有从纸基材11超出，因此树脂层12的宽度方向的端部很难附着在光泽辊5上，能够防止在光泽辊5表面上产生残渣，能够均匀地进行端部的干燥，连续操作性优异。

实施例

通过下述实施例对本发明进行进一步详细的说明，但本发明并不限于此。另外，只要没有特别说明，“份”及“%”分别表示“质量份”及“质量%”。

· 二氧化硅分散液的调制

(阳离子化二氧化硅分散液 A)

将沉降法二氧化硅(商品名: ファインシール X-45, 平均一次粒径 10nm, 平均二次粒径 4.5 μ m, トクヤマ社制造) 100 份通过搅拌装置分散在离子交换水 1249 份中后, 使用湿式超微粒化装置纳米超高压均质机(商品名: 纳米超高压均质机, 纳米超高压均质机社制造)重复粉碎分散, 调制平均二次粒径 80nm 的分散液。进一步地, 在分散液中加入二甲基二烯丙基氯化铵的 39%水溶液(商品名: ユニセンス CP-103, センカ社制造) 26 份, 引起颜料的凝集和分散液的增粘后, 再次使用湿式超微粒化装置纳米超高压均质机重复粉碎分散, 调制浓度 8%、平均二次粒径 250nm 的阳离子化二氧化硅分散液 A。

(阳离子化二氧化硅分散液 B)

将气相法二氧化硅(商品名: アエロジル 380, 平均一次粒径 7nm, 根据 BET 法的比表面积 380m²/g, 日本アエロジル公司制造) 100 份通过搅拌装置分散在包括离子交换水 849 份、聚(二甲基二烯丙基氯化铵/丙烯酰胺)的 25%水溶液(商品名: PAS-J-81, 日东纺绩社制造) 51 份的组合物中后, 使用湿式超微粒化装置纳米超高压均质机(商品名: 纳米超高压均质机, 纳米超高压均质机社制造)重复粉碎分散, 调制浓度 12%、平均二次粒径 400nm 的阳离子化二氧化硅分散液 B。

· 粘结剂分散液的调制

(阳离子性粘结剂分散液 A)

将离子交换水 187.7 份、硬脂酰基三甲基氯化铵的 10%水溶液 10 份装入反应容器中, 在氮气流下升温至 70 $^{\circ}$ C 后, 添加 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐的 1%水溶液 60 份。另外, 将甲基丙烯酸甲酯 75 份、丙烯酸正丁酯 25 份在包括离子交换水 37.3 份、硬脂酰基三甲基氯化铵的 10%水溶液 3 份的组合物中乳化, 制备乳化混合物, 将该乳化混合物经 4 小时滴加到反应容器中后, 在 70 $^{\circ}$ C 下保持 4 小时。进而, 添加 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二

盐酸盐的 1%水溶液 10 份后,在 70℃下保持 3 小时完成聚合,调制浓度 25%、pH5、粒径 54nm、最低成膜温度 45℃的阳离子性粘结剂分散液 A。

(阳离子性粘结剂分散液 B)

将离子交换水 187.7 份、硬脂酰基三甲基氯化铵的 10%水溶液 10 份装入反应容器中,在氮气流下升温至 70℃后,添加 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐的 1%水溶液 60 份。另外,将甲基丙烯酸甲酯 90 份、丙烯酸正丁酯 10 份在包括离子交换水 37.3 份、硬脂酰基三甲基氯化铵的 10%水溶液 3 份的组合物中乳化,制备乳化混合物,将该乳化混合物经 4 小时滴加到反应容器中后,在 70℃下保持 4 小时。进而,添加 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐的 1%水溶液 10 份后,在 70℃下保持 3 小时完成聚合,调制浓度 25%、pH5、粒径 50nm、最低成膜温度 85℃的阳离子性粘结剂分散液 B。

(阳离子性粘结剂分散液 C)

将离子交换水 187.7 份、硬脂酰基三甲基氯化铵的 10%水溶液 10 份装入反应容器中,在氮气流下升温至 70℃后,添加 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐的 1%水溶液 60 份。另外,将甲基丙烯酸甲酯 99 份、丙烯酸正丁酯 1 份在包括离子交换水 37.3 份、硬脂酰基三甲基氯化铵的 10%水溶液 3 份的组合物中乳化,制备乳化混合物,将该乳化混合物经 4 小时滴加到反应容器中后,在 70℃下保持 4 小时。进而,添加 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐的 1%水溶液 10 份后,在 70℃下保持 3 小时完成聚合,调制浓度 25%、pH5、粒径 50nm、最低成膜温度 107℃的阳离子性粘结剂分散液 C。

(阳离子性粘结剂分散液 D)

将离子交换水 187.7 份、硬脂酰基三甲基氯化铵的 10%水溶液 10 份装入反应容器中,在氮气流下升温至 70℃后,添加 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐的 1%水溶液 60 份。另外,将甲基丙烯酸甲酯 60 份、丙烯酸正丁酯 40 份在包括离子交换水 37.3 份、硬脂酰基三甲基氯化铵的 10%水溶液 3 份的组合物中乳化,制备乳化混合物,将该乳化混合物经 4 小时滴加到反应容器中后,在 70℃下保持 4 小时。进而,添加 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二

盐酸盐的 1%水溶液 10 份后,在 70℃下保持 3 小时完成聚合,调制浓度 25%、pH5、粒径 48nm、最低成膜温度 10℃的阳离子性粘结剂分散液 D。

(阴离子性粘结剂分散液 A)

将离子交换水 197.3 份、十二烷基苯磺酸钠的 10%水溶液 10 份装入反应容器中,在氮气流下升温至 70℃后,添加过硫酸钾的 1%水溶液 60 份。另外,将甲基丙烯酸甲酯 90 份、丙烯酸正丁酯 10 份在包括离子交换水 37.3 份、十二烷基苯磺酸钠的 10%水溶液 3 份的组合物中乳化,制备乳化混合物,将该乳化混合物经 4 小时滴加到反应容器中后,在 70℃下保持 4 小时完成聚合,调制浓度 25%、pH2、粒径 48nm、最低成膜温度 85℃的阴离子性粘结剂分散液 A。

· 各层涂布液的调制

(溶剂吸收层用涂布液的调制)

混合搅拌包括凝胶法二氧化硅(商品名:サイロジェット P612,平均一次粒径 10nm,平均二次粒径 7.5 μ m,グレースデビソン社制造)109 份、甲硅烷基改性聚乙烯醇(商品名:クラレポパール PVA R-1130,クラレ社制造)的 5%水溶液 523 份、水 269 份的组合物,从而调制油墨接受层用涂布液 A。

(油墨接受层用涂布液的调制)

混合搅拌包括阳离子化二氧化硅分散液 A 105 份、聚乙烯醇(商品名:クラレポパール PVA-135H,クラレ社制造)的 5%水溶液 503 份、水 1017 份的组合物,从而调制油墨接受层用涂布液 B。

· 支承体的制作

(支承体 A)

CSF(JIS P 8121)打浆至 250ml 的针叶树晒牛皮纸浆(NBKP)和 CSF 打浆至 250ml 的阔叶树晒牛皮纸浆(LBKP)以质量比 2:8 的比例混合,调制浓度 0.5%的纸浆浆料。在该纸浆浆料中,相对于纸浆干透质量,添加阳离子化淀粉 2.0%、烷基乙烯酮二聚体 0.4%、阴离子化聚丙烯酰胺树脂 0.1

%、聚酰胺多胺环氧氯丙烷树脂 0.7%，并充分搅拌使得分散。

对上述组成的纸浆浆料用长网机器抄纸，通过干燥器、施胶压榨机(size press)、研光机，制造坪量 180g/m²、密度 1.0g/cm³的原纸。上述施胶压榨工艺中使用的施胶压榨液是将羧基改性聚乙烯醇与氯化钠以 2:1 的质量比混合，再将其加到水中过热溶解，调制成为浓度 5% 的液体。在纸的两面合计涂布 25mL/m² 的该施胶压榨液，获得支承体 A。

(支承体 B)

在上述支承体 A 的两面进行电晕放电处理后，用具有 T 型模具的熔融挤出机(熔融温度 320℃)进行涂布，使得用班伯里混合机混合分散的下述聚烯烃树脂组合物 A 在支承体 A 的毡面(felt)侧的涂布量为 25g/m²，并且使聚烯烃树脂组合物 B 在支承体 A 的网面(wire)侧的涂布量为 20g/m²，对毡面侧用镜面冷却辊、对网面侧用粗面冷却辊进行冷却固化，得到平滑度(王研式，J.TAPPI No.5)为 6000 秒、不透明度(JIS P 8138)为 93% 的用树脂被覆的支承体 B。

[聚烯烃树脂组合物 A]

将长链低密度聚乙烯树脂(密度 0.926g/cm³、熔融指数 20g/10 分钟)35 份、低密度聚乙烯树脂(密度 0.919g/cm³、熔融指数 2g/10 分钟)50 份、锐钛矿型二氧化钛(商品名: A-220, 石原产业社制造)15 份、硬脂酸锌 0.1 份、抗氧化剂(商品名: Irganox 1010, チバガイギー社制造)0.03 份、群青(商品名: 青口群青 No.2000, 第一化成社制造)0.09 份、荧光增白剂(商品名: UVITEX OB, チバガイギー社制造)0.3 份混合，形成聚烯烃树脂组合物 A。

[聚烯烃树脂组合物 B]

将高密度聚乙烯树脂(密度 0.954g/cm³、熔融指数 20g/10 分钟)65 份、低密度聚乙烯树脂(密度 0.919g/cm³、熔融指数 2g/10 分钟)35 份熔融混合，形成聚烯烃树脂组合物 B。

(支承体 C)

使用聚丙烯合成纸（商品名：ユポ GWG-140，ユポ・コーポレーション社制造）。

（支承体 D）

对上述支承体 B 用切纸机在从树脂层的边缘向内侧 30mm 的位置沿着长度方向切断去除，获得纸基材及树脂层的宽度方向的边缘在同一面上对齐的树脂被覆纸的支承体 D。

实施例 1

在支承体 B 上用模具涂布机涂布油墨接受层用涂布液，使得干燥涂布量为 27g/m^2 。油墨接受层的厚度为 $44\mu\text{m}$ 。

接着，涂布下述光泽层用涂布液 A，在光泽层用涂布液处于湿润状态期间，立即用线压力 2000N/cm 压接到表面温度为 90°C 的进行过镀铬处理的镜面滚筒上，形成光泽层后，用干燥器干燥，从而获得喷墨记录体。这里，光泽层的涂布量为 0.5g/m^2 。

（光泽层用涂布液 A 的调制）

混合搅拌包括阳离子化硅胶（商品名：スノーテックス AK-L，日产化学社制造）21.7 份和阳离子化二氧化硅分散液 B 36.2 份、阳离子性粘结剂分散液 A（粒径 54nm 、最低成膜温度 45°C ）3.5 份、硬脂酰基三甲基氯化铵 4.4 份、乙炔二醇的环氧乙烷加成物（商品名：オルフィン E1004，日信化学社制造）4.4 份、水 29.9 份的组合物，调制光泽层用涂布液 A。

实施例 2

除使用光泽层用涂布液 B 代替实施例 1 中的光泽层用涂布液 A 之外，与实施例 1 同样地获得喷墨记录体。

（光泽层用涂布液 B 的调制）

混合搅拌包括气相法氧化铝（商品名：PG003，キャボット社制造）21.7 份和阳离子性粘结剂分散液 A（粒径 54nm 、最低成膜温度 45°C ）3.5 份、硬脂酰基三甲基氯化铵 4.4 份、乙炔二醇的环氧乙烷加成物（商品名：オルフィン E1004，日信化学社制造）4.4 份、水 66.1 份的组合物，调制光泽层

用涂布液 B。

实施例 3

将溶剂吸收层用涂布液利用模具涂布机涂布在支承体 B 上，使得干燥涂布量为 20g/m^2 。在溶剂吸收层用涂布液干燥之前，用模具涂布机涂布油墨接受层用涂布液，并进行干燥，使得干燥涂布量为 7g/m^2 。溶剂吸收层和油墨接受层的厚度合计为 $41\mu\text{m}$ 。

接着，涂布光泽层用涂布液 A（与实施例 1 相同），在光泽层用涂布液处于湿润状态期间，立即用线压力 2000N/cm 压接到表面温度为 90°C 的进行过镀铬处理的镜面滚筒上，形成光泽层后，用干燥器干燥，从而获得喷墨记录体。光泽层的涂布量为 0.5g/m^2 。

实施例 4

除使用光泽层用涂布液 B（与实施例 2 相同）代替实施例 3 中的光泽层用涂布液 A 之外，与实施例 3 同样地获得喷墨记录体。

实施例 5

除使用光泽层用涂布液 C 代替实施例 3 中的光泽层用涂布液 A 之外，与实施例 3 同样地获得喷墨记录体。

（光泽层用涂布液 C 的调制）

混合搅拌包括气相法氧化铝（商品名：PG003，キャボット社制造）21.7 份和阳离子性粘结剂分散液 B（粒径 50nm 、最低成膜温度 85°C ）3.5 份、硬脂酰基三甲基氯化铵 4.4 份、乙炔二醇的环氧乙烷加成物（商品名：オルフィン E1004，日信化学社制造）4.4 份、水 66.1 份的组合物，调制光泽层用涂布液 C。

实施例 6

除使用光泽层用涂布液 D 代替实施例 3 中的光泽层用涂布液 A 之外，与实施例 3 同样地获得喷墨记录体。

（光泽层用涂布液 D 的调制）

混合搅拌包括气相法氧化铝（商品名：PG003，キャボット社制造）21.7

份和阳离子性粘结剂分散液 C (粒径 48nm、最低成膜温度 107°C) 3.5 份、硬脂酰基三甲基氯化铵 4.4 份、乙炔二醇的环氧乙烷加成物 (商品名: オルフィン E1004, 日信化学社制造) 4.4 份、水 66.1 份的组合物, 调制光泽层用涂布液 D。

实施例 7

除使用光泽层用涂布液 E 代替实施例 3 中的光泽层用涂布液 A 之外, 与实施例 3 同样地获得喷墨记录体。

(光泽层用涂布液 E 的调制)

混合搅拌包括气相法氧化铝 (商品名: PG003, キャボット社制造) 21.7 份和聚醚类阳离子性聚氨酯树脂 (商品名: スーパーフレックス 600、粒径 10nm、最低成膜温度约 84°C, 第一工业制药社制造) 3.5 份、硬脂酰基三甲基氯化铵 4.4 份、乙炔二醇的环氧乙烷加成物 (商品名: オルフィン E1004, 日信化学公司制造) 4.4 份、水 66.1 份的组合物, 调制光泽层用涂布液 E。

实施例 8

除使用光泽层用涂布液 F 代替实施例 3 中的光泽层用涂布液 A 之外, 与实施例 3 同样地获得喷墨记录体。

(光泽层用涂布液 F 的调制)

混合搅拌包括气相法氧化铝 (商品名: PG003, キャボット社制造) 21.7 份和聚酯类阳离子性聚氨酯树脂 (商品名: スーパーフレックス 600、粒径 30nm、最低成膜温度 30°C, 第一工业制药社制造) 2.9 份、硬脂酰基三甲基氯化铵 4.4 份、乙炔二醇的环氧乙烷加成物 (商品名: オルフィン E1004, 日信化学社制造) 4.4 份、水 66.7 份的组合物, 调制光泽层用涂布液 F。

实施例 9

除使用光泽层用涂布液 G 代替实施例 3 中的光泽层用涂布液 A 之外, 与实施例 3 同样地获得喷墨记录体。

(光泽层用涂布液 G 的调制)

混合搅拌包括气相法氧化铝 (商品名: PG003, キャボット社制造) 21.7

份和阳离子性乙烯-甲基丙烯酸共聚物(商品名: アクアテックス AC-3100、粒径 700nm、最低成膜温度 90°C, 中央理化学工业社制造) 1.9 份、硬脂酰基三甲基氯化铵 4.4 份、乙炔二醇的环氧乙烷加成物(商品名: オルフィン E1004, 日信化学社制造) 4.4 份、水 67.7 份的组合物, 调制光泽层用涂布液 G。

实施例 10

除使用光泽层用涂布液 H 代替实施例 3 中的光泽层用涂布液 A 之外, 与实施例 3 同样地获得喷墨记录体。

(光泽层用涂布液 H 的调制)

混合搅拌包括气相法氧化铝(商品名: PG003, キャボット社制造) 21.7 份和阳离子性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(商品名: アクアテックス MC-3800、粒径 900nm、最低成膜温度 80°C, 中央理化学工业社制造) 2.2 份、硬脂酰基三甲基氯化铵 4.4 份、乙炔二醇的环氧乙烷加成物(商品名: オルフィン E1004, 日信化学社制造) 4.4 份、水 67.4 份的组合物, 调制光泽层用涂布液 H。

实施例 11

除使用支承体 C 代替实施例 2 中的支承体 B 之外, 与实施例 2 同样地获得喷墨记录体。

实施例 12

除使用支承体 C 代替实施例 4 中的支承体 B 之外, 与实施例 4 同样地获得喷墨记录体。

实施例 13

除使用光泽层用涂布液 I 代替实施例 3 中的光泽层用涂布液 A 之外, 与实施例 3 同样地获得喷墨记录体。

(光泽层用涂布液 I 的调制)

混合搅拌包括气相法氧化铝(商品名: PG003, キャボット社制造) 21.7 份和阳离子性粘结剂分散液 D(粒径 56nm、最低成膜温度 10°C) 3.5 份、

硬脂酰基三甲基氯化铵 4.4 份、乙炔二醇的环氧乙烷加成物（商品名：オルフィン E1004，日信化学社制造）4.4 份、水 66.1 份的组合物，调制光泽层用涂布液 I。

实施例 14

除使用支承体 D 代替实施例 1 中的支承体 B 之外，与实施例 1 同样地获得喷墨记录体。

比较例 1

除使用支承体 A 代替实施例 2 中的支承体 B 之外，与实施例 2 同样地获得喷墨记录体。

比较例 2

除使用支承体 A 代替实施例 4 中的支承体 B 之外，与实施例 4 同样地获得喷墨记录体。

比较例 3

使用下述光泽层用涂布液 K 代替实施例 3 中的光泽层用涂布液 A，从而要制作喷墨记录体，但由于涂布液中产生凝集物，所以无法形成光泽层。

（光泽层用涂布液 K 的调制）

混合搅拌包括气相法氧化铝（商品名：PG003，キャボット社制造）21.7 份和阴离子性粘结剂分散液 A（粒径 48nm、最低成膜温度 85℃）3.5 份、硬脂酰基三甲基氯化铵 4.4 份、乙炔二醇的环氧乙烷加成物（商品名：オルフィン E1004，日信化学公司制造）4.4 份、水 66.1 份的组合物，调制光泽层用涂布液 K，但产生了凝集物。

比较例 4

除使用光泽层用涂布液 L 代替实施例 3 中的光泽层用涂布液 A 之外，与实施例 3 同样地获得喷墨记录体。

（光泽层用涂布液 L 的调制）

混合搅拌包括阴离子性硅胶（商品名：スノーテックス OL，日产化学社制造）43.5 份和阴离子性粘结剂分散液 A（粒径 48nm、最低成膜温度 85℃）

3.5 份、脂肪酸衍生物（商品名：DEF-002，日新化学研究所社制造）2.2 份、乙炔二醇的环氧乙烷加成物（商品名：オルフィン E1004，日信化学社制造）4.4 份、水 46.5 份的组合物，调制光泽层用涂布液 L。

比较例 5

除使用光泽层用涂布液 M 代替实施例 3 中的光泽层用涂布液 A 之外，与实施例 3 同样地获得喷墨记录体。

（光泽层用涂布液 M 的调制）

混合搅拌包括阴离子性硅胶（商品名：スノーテックス OL，日产化学社制造）43.5 份和聚醚类阴离子性聚氨酯树脂（商品名：スーパーフレックス 130、粒径 20nm、最低成膜温度约 55℃，第一工业制药社制造）2.5 份、脂肪酸衍生物（商品名：DEF-002，日新化学研究所社制造）2.2 份、乙炔二醇的环氧乙烷加成物（商品名：オルフィン E1004，日信化学社制造）4.4 份、水 47.5 份的组合物，调制光泽层用涂布液 M。

比较例 6

除使用光泽层用涂布液 N 代替实施例 3 中的光泽层用涂布液 A 之外，与实施例 3 同样地获得喷墨记录体。

（光泽层用涂布液 N 的调制）

混合搅拌包括阴离子性硅胶（商品名：スノーテックス OL，日产化学社制造）43.5 份和阴离子性乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（商品名：アクアテックス EA-2800、粒径 1200nm、最低成膜温度 65℃，中央理化工业社制造）1.8 份、脂肪酸衍生物（商品名：DEF-002，日新化学研究所社制造）2.2 份、乙炔二醇的环氧乙烷加成物（商品名：オルフィン E1004，日信化学社制造）4.4 份、水 48.2 份的组合物，调制光泽层用涂布液 N。

（评价方法）

针对实施例 1~13 及比较例 1~6 中进行的喷墨记录体的制作，将涂料稳定性的评价结果表示在表 1 中。另外，根据实施例 1~13 及比较例 1~6 获得的喷墨记录体的 75 度表面光泽度、映射性、褶皱、油墨吸收性、印字浓度、

颜料油墨适宜性的评价结果表示在表 1 中。各评价通过下述方法进行。

(涂料稳定性)

光泽层用涂布液的稳定性利用感官评价进行。

○：没有问题。

×：涂料凝集，所以无法涂布。

(75 度表面光泽度)

按照 JIS P 8142 中记载的方法测定了喷墨记录体的 75 度表面光泽度。

另外，没有获得喷墨记录体而无法进行评价的在表中用“-”表示。

(映射性)

按照 JIS H 8686 - 2 中记载的方法，用映射性测定机 (ICM - IDP, スガ试验机社制造)，以涂布方向与狭缝成直角的方式测定反射 45 度、在 2.0mm 光栅处的白纸部的映射性。表中所表示的数字是测定 5 次的平均值。另外，没有获得喷墨记录体而无法进行评价的在表中用“-”表示。

(褶皱)

褶皱用喷墨打印机 BJ - F870 (佳能公司制造) 而进行。墨盒使用佳能公司制造的 BCI - 6C、BCI - 6M、BCI - 6Y、BCI - BK、BCI - 6PCphoto 和 BCI - 6PCphoto。评价是用目视评价在青蓝墨和品红墨的 2 种颜色混合的 Beta 印字部产生的褶皱。

○：完全没有褶皱，成为良好的状态。

△：有褶皱，根据使用状况会成为问题的程度。

×：褶皱显著，不能实用的程度。

—：没有获得喷墨记录体，无法评价。

(油墨吸收性)

使用喷墨打印机 PIXUS 850i (佳能公司制造) 进行。墨盒使用佳能公司制造的 BCI - 3eY、BCI - 3eM、BCI - 3eC、BCI - 3Ebk 进行绿 Beta 印字，用目视评价 Beta 印字部。

◎：Beta 部中没有发现斑点，成为良好的状态。

○：Beta 部中发现了若干斑点，但实际应用上没有问题的程度。

△：Beta 部中发现了一些斑点，根据使用状况会成为问题的程度。

—：没有获得喷墨记录体，无法评价。

（印字浓度）

印字浓度使用喷墨打印机 PM-970C（爱普生公司制造）进行。墨盒使用了爱普生公司制造的 ICY21、ICM21、ICC21、ICLM21、ICLC21、ICDY21、ICBK21。评价是通过使用グレタグマクベス反射浓度计（グレタグマクベス社制造，RD-19I）测定黑 Beta 印字部。表中表示的数字是测定 5 次的平均值。另外，没有获得喷墨记录体而无法进行评价的在表中用“-”表示。

（颜料油墨定影性）

印字浓度使用喷墨打印机 PX-G900（爱普生公司制造）进行。墨盒使用了爱普生公司制造的 ICC33、ICM33、ICY33、ICBL33、ICR13、ICGL33、ICBK33、ICMB33。评价是对黑 Beta 印字部印字后立即用手指擦 1 次，并且用手指擦 5 次来进行颜料油墨定影性的感官评价。

◎：用手指不管是擦 1 次还是擦 5 次，黑 Beta 印字部都保持着印字后的状态。

○：用手指擦 1 次，黑 Beta 印字部也能保持印字后的状态。用手指擦 5 次，黑 beta 的部分会稍微脱落下来，但实际应用上不成问题的程度。

△：用手指擦 1 次，黑 Beta 印字部会脱落下来而显现白纸部。

—：没有获得喷墨记录体，无法评价。

[表 1]

	支 承 体	光泽层粘剂			涂料稳 定性	75 度 光泽度	映 射 性	褶 皱	油 墨 吸 收 性	印 字 浓 度	颜 料 油 墨 适 宜 性
		粒 径 (nm)	最 低 成 膜 温 度 (℃)	种 类							
实施例 1	B	54	45	阳离子性	○	76	79	○	○	2.45	○
实施例 2	B	54	45	阳离子性	○	77	79	○	○	2.46	○
实施例 3	B	54	45	阳离子性	○	78	79	○	◎	2.49	◎
实施例 4	B	54	45	阳离子性	○	79	80	○	◎	2.50	◎
实施例 5	B	50	85	阳离子性	○	81	82	○	◎	2.52	◎
实施例 6	B	48	107	阳离子性	○	74	77	○	◎	2.47	○
实施例 7	B	10	84	阳离子性	○	79	81	○	○	2.52	○
实施例 8	B	30	30	阳离子性	○	77	78	○	◎	2.50	◎
实施例 9	B	700	90	阳离子性	○	73	76	○	◎	2.43	◎
实施例 10	B	900	80	阳离子性	○	72	76	○	◎	2.40	◎
实施例 11	C	54	45	阳离子性	○	77	79	○	○	2.45	○
实施例 12	C	54	45	阳离子性	○	78	80	○	◎	2.51	◎
实施例 13	B	56	10	阳离子性	○	79	81	○	△	2.50	○
比较例 1	A	54	45	阳离子性	○	72	74	△	◎	2.36	◎
比较例 2	A	54	45	阳离子性	○	71	74	△	◎	2.34	◎
比较例 3	B	48	85	阴离子性	×	—	—	—	—	—	—
比较例 4	B	48	85	阴离子性	○	84	86	○	○	2.50	×
比较例 5	B	20	55	阴离子性	○	85	86	○	○	2.51	×
比较例 6	B	1200	65	阴离子性	○	68	70	○	○	2.33	×

实施例 14 中获得的喷墨记录体的涂料稳定性、75 度表面光泽度、映射性、褶皱、油墨吸收性、印字浓度及颜料油墨适宜性与实施例 1 中获得的喷墨记录体相当，但实施例 1 中制作喷墨记录体时，光泽辊表面上树脂层的两个端部附着而产生的残渣在实施例 14 中制作喷墨记录体时并没有产生。

通过本发明的方法获得的喷墨记录体具有高光泽、高印字浓度、高保存性，其是适用于数码相机等的照片图像等的输出的记录体。

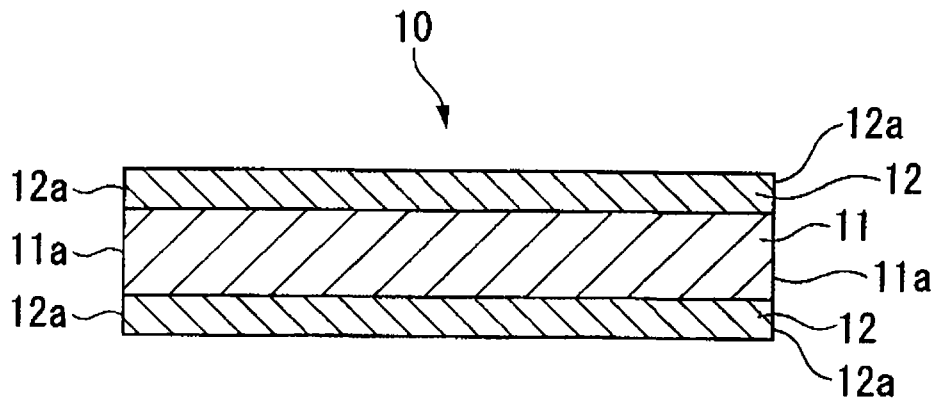


图 1

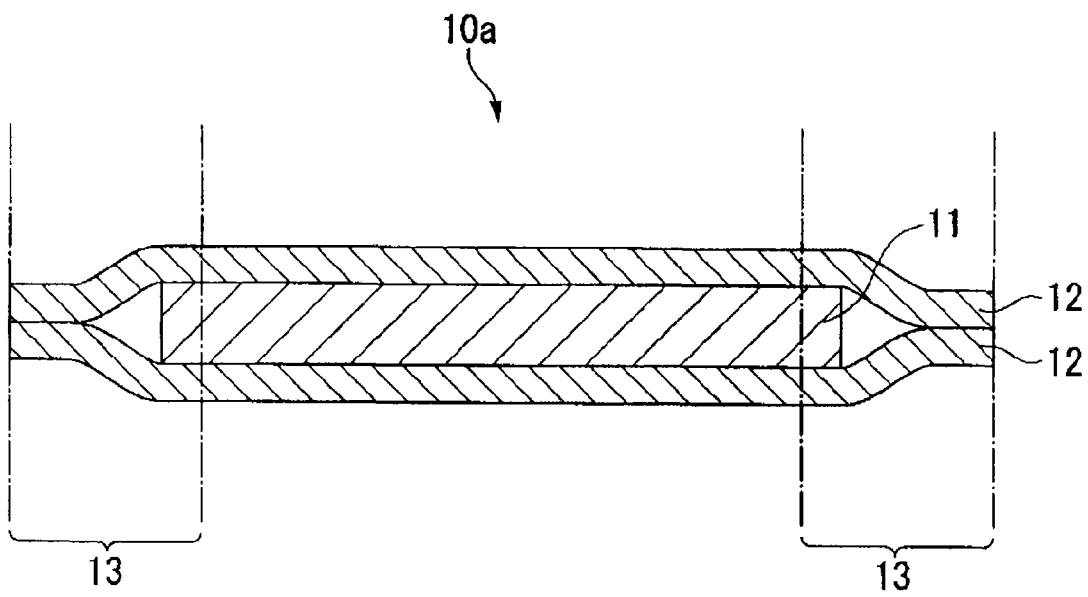


图 2

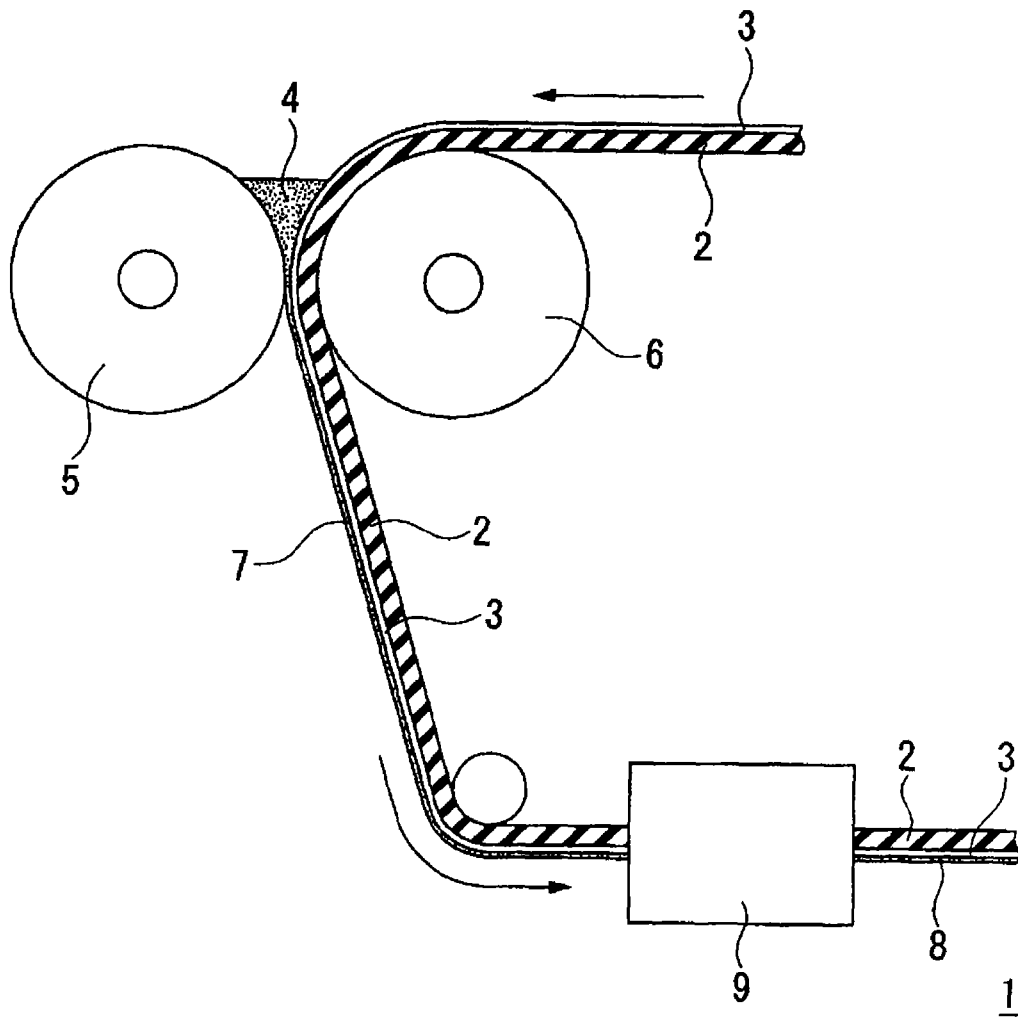


图 3