

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6986080号  
(P6986080)

(45) 発行日 令和3年12月22日 (2021. 12. 22)

(24) 登録日 令和3年11月30日 (2021. 11. 30)

(51) Int. Cl.	F I	
<b>B 3 2 B</b> 27/30 (2006. 01)	B 3 2 B 27/30	
<b>C 0 8 J</b> 7/04 (2020. 01)	C 0 8 J 7/04	C E Y H
<b>G 0 3 G</b> 7/00 (2006. 01)	C 0 8 J 7/04	C F D H
	C 0 8 J 7/04	C E S H
	G 0 3 G 7/00	A
請求項の数 14 (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2019-529050 (P2019-529050)  
 (86) (22) 出願日 平成30年6月28日 (2018. 6. 28)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2018/024579  
 (87) 国際公開番号 W02019/013005  
 (87) 国際公開日 平成31年1月17日 (2019. 1. 17)  
 審査請求日 令和1年12月11日 (2019. 12. 11)  
 (31) 優先権主張番号 特願2017-136039 (P2017-136039)  
 (32) 優先日 平成29年7月12日 (2017. 7. 12)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 日本国 (JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2017-221688 (P2017-221688)  
 (32) 優先日 平成29年11月17日 (2017. 11. 17)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000122313  
 株式会社ユボ・コーポレーション  
 東京都千代田区神田駿河台4丁目3番地  
 (74) 代理人 100114775  
 弁理士 高岡 亮一  
 (74) 代理人 100121511  
 弁理士 小田 直  
 (74) 代理人 100202751  
 弁理士 岩堀 明代  
 (74) 代理人 100154759  
 弁理士 高木 貴子  
 (74) 代理人 100207240  
 弁理士 樋口 喜弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 記録用紙及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性樹脂フィルムからなる支持体と、  
 前記支持体の少なくとも一方の面に位置する樹脂被膜と、を備え、  
 前記樹脂被膜が、

カチオン性水溶性ポリマーとシランカップリング剤の反応物である樹脂からなるか、又は、前記反応物である樹脂と、帯電防止剤、架橋促進剤、pH調整剤及び消泡剤からなる群より選択される少なくとも1種の助剤成分とからなり、

前記樹脂被膜中のシランカップリング剤成分の含有量が、カチオン性水溶性ポリマー成分に対して15～35質量%であり、

かつ熱可塑性樹脂粒子を含有せず、

前記カチオン性水溶性ポリマーが、第1級～第2級のアミノ基又はアンモニウム塩構造を有する(メタ)アクリル系ポリマー又はエチレンイミン系重合体を含むことを特徴とする記録用紙。

【請求項 2】

前記カチオン性水溶性ポリマーが、第3級のアミノ基又はアンモニウム塩構造を有する(メタ)アクリル系ポリマー又はエチレンイミン系重合体を含むことを特徴とする請求項1に記載の記録用紙。

【請求項 3】

前記シランカップリング剤が、エポキシ系シランカップリング剤であることを特徴とす

る請求項 1 又は 2 に記載の記録用紙。

【請求項 4】

前記熱可塑性樹脂フィルムが、ポリオレフィン系樹脂フィルムであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の記録用紙。

【請求項 5】

前記樹脂被膜が、前記帯電防止剤を含有し、前記帯電防止剤が、前記シランカップリング剤と反応性を有しない、4級アンモニウム塩構造を有するアクリル系樹脂を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の記録用紙。

【請求項 6】

前記樹脂被膜が、前記架橋促進剤を含有し、前記架橋促進剤が、リン酸、硫酸、クエン酸又はコハク酸を含む請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の記録用紙。

【請求項 7】

前記樹脂被膜の厚さが、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の記録用紙。

【請求項 8】

熱可塑性樹脂フィルムからなる支持体の少なくとも一方の面に、水性溶媒中に、カチオン性水溶性ポリマーとシランカップリング剤のみを含有するか、又は、前記カチオン性水溶性ポリマー、前記シランカップリング剤、並びに帯電防止剤、架橋促進剤、pH調整剤及び消泡剤からなる群より選択される少なくとも1種の助剤成分のみを含有し、かつ熱可塑性樹脂粒子を含有しない水溶液を塗布した後、乾燥し、前記支持体上に樹脂被膜を形成し、

前記カチオン性水溶性ポリマーが、前記シランカップリング剤と反応可能な極性基を有し、第1級～第2級のアミノ基又はアンモニウム塩構造を有する(メタ)アクリル系ポリマー又はエチレンイミン系重合体を含むことを特徴とする記録用紙の製造方法。

【請求項 9】

前記樹脂被膜中のシランカップリング剤成分の含有量が、カチオン性水溶性ポリマー成分に対して  $15 \sim 35$  質量%であることを特徴とする請求項 8 に記載の記録用紙の製造方法。

【請求項 10】

前記カチオン性水溶性ポリマーが、第3級のアミノ基又はアンモニウム塩構造を有する(メタ)アクリル系ポリマー又はエチレンイミン系重合体を含むことを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載の記録用紙の製造方法。

【請求項 11】

前記シランカップリング剤が、エポキシ系シランカップリング剤であることを特徴とする請求項 8 ~ 10 のいずれか一項に記載の記録用紙の製造方法。

【請求項 12】

前記熱可塑性樹脂フィルムが、ポリオレフィン系樹脂フィルムであることを特徴とする請求項 8 ~ 11 のいずれか一項に記載の記録用紙の製造方法。

【請求項 13】

前記樹脂被膜が、前記帯電防止剤を含有し、前記帯電防止剤が、前記シランカップリング剤と反応性を有しない、4級アンモニウム塩構造を有するアクリル系樹脂を含むことを特徴とする請求項 8 ~ 12 のいずれか一項に記載の記録用紙の製造方法。

【請求項 14】

前記樹脂被膜の厚さが、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 8 ~ 13 のいずれか一項に記載の記録用紙の製造方法。

10

20

30

40

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、記録用紙及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、印刷用紙、ポスター用紙、ラベル用紙、インクジェット記録紙、感熱記録紙、熱転写受容紙、感圧転写記録紙、電子写真記録紙等の各種記録用紙として、耐水性、耐候性及び耐久性に優れた記録用紙が提案されている。例えば、熱転写印刷方式に適した記録用紙として、高温高湿下におけるインクの転写性、密着性及び耐水密着性に優れ、鮮明な画像が得られる熱可塑性樹脂フィルムが提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

10

## 【0003】

近年、普及が進んでいる、液体トナーを用いた湿式電子写真印刷方式に好適な記録用紙としては、支持体上に、オレフィン系共重合体エマルジョンを含む塗布液を塗布して、乾燥することにより形成された表面処理層を有する記録用紙が提案されている（例えば、特許文献2参照。）。この記録用紙は、表面処理層中のエマルジョン由来のオレフィン系共重合体粒子が加熱により軟化して、液体トナーと融着することにより、液体トナーや支持体との密着性が高まる。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

20

## 【0004】

【特許文献1】特開2002-113959号公報

【特許文献2】国際公開2014/092142号

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかしながら、本発明者らがエマルジョンを含む塗布液により形成する樹脂被膜について検討したところ、エマルジョン由来のオレフィン系共重合体粒子に起因する塗布ムラや、表面の光沢、透明性等の外観について改善の余地があることが判明した。また、記録用紙の支持体として使用する熱可塑性樹脂の種類によらず、支持体と樹脂被膜との密着性をより向上できる余地があることも判明した。

30

## 【0006】

本発明は、外観に優れ、支持体と樹脂被膜との密着性だけでなく、各種印刷方式のインク又はトナーとの密着性、特に耐水密着性が高い記録用紙及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明者らが上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、オレフィン系共重合体粒子を含まずとも、カチオン性水溶性ポリマーとシランカップリング剤との反応物である樹脂によって樹脂被膜を形成でき、この樹脂被膜であれば、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

40

## 【0008】

すなわち、本発明の1つの側面によれば、

(1) 熱可塑性樹脂フィルムからなる支持体と、

前記支持体の少なくとも一方の面に位置する樹脂被膜と、を備え、

前記樹脂被膜が、

カチオン性水溶性ポリマーとシランカップリング剤の反応物である樹脂を含有し、

前記樹脂被膜中のシランカップリング剤成分の含有量が、カチオン性水溶性ポリマー成分に対して15～35質量%であり、

かつ熱可塑性樹脂粒子を含有しないことを特徴とする記録用紙が提供される。

50

## 【 0 0 0 9 】

( 2 ) 前記カチオン性水溶性ポリマーが、アミノ基又はアンモニウム塩構造を有する(メタ)アクリル系ポリマー又はエチレンイミン系重合体であることが好ましい。

## 【 0 0 1 0 】

( 3 ) 前記アミノ基又はアンモニウム塩構造を有する(メタ)アクリル系ポリマー又はエチレンイミン系重合体が、第 1 級 ~ 第 3 級のアミノ基又はアンモニウム塩構造を有することが好ましい。

## 【 0 0 1 1 】

( 4 ) 前記シランカップリング剤が、エポキシ系シランカップリング剤であることが好ましい。

10

## 【 0 0 1 2 】

( 5 ) 前記熱可塑性樹脂フィルムが、ポリオレフィン系樹脂フィルム又はポリエステル系樹脂フィルムであることが好ましい。

## 【 0 0 1 3 】

また、本発明の他の側面によれば、

( 6 ) 熱可塑性樹脂フィルムからなる支持体の少なくとも一方の面に、カチオン性水溶性ポリマーとシランカップリング剤を含有し、かつ熱可塑性樹脂粒子を含有しない水溶液を塗布した後、乾燥し、前記支持体上に樹脂被膜を形成することを特徴とする記録用紙の製造方法が提供される。

## 【 0 0 1 4 】

( 7 ) 前記樹脂被膜中のシランカップリング剤成分の含有量が、カチオン性水溶性ポリマー成分に対して 1 5 ~ 3 5 質量%であることが好ましい。

20

## 【 0 0 1 5 】

( 8 ) 前記カチオン性水溶性ポリマーが、アミノ基又はアンモニウム塩構造を有する(メタ)アクリル系ポリマー又はエチレンイミン系重合体であることが好ましい。

## 【 0 0 1 6 】

( 9 ) 前記アミノ基又はアンモニウム塩構造を有する(メタ)アクリル系ポリマー又はエチレンイミン系重合体が、第 1 級 ~ 第 3 級のアミノ基又はアンモニウム塩構造を有することが好ましい。

## 【 0 0 1 7 】

( 1 0 ) 前記シランカップリング剤が、エポキシ系シランカップリング剤であることが好ましい。

30

## 【 0 0 1 8 】

( 1 1 ) 前記熱可塑性樹脂フィルムが、ポリオレフィン系樹脂フィルム又はポリエステル系樹脂フィルムであることが好ましい。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 9 】

本発明によれば、外観に優れ、支持体と樹脂被膜との密着性だけでなく、各種印刷方式のインク又はトナーとの密着性、特に耐水密着性が高い記録用紙及びその製造方法を提供することができる。

40

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 2 0 】

【 図 1 】 本発明の一実施の形態の記録用紙の構造を示す断面図である。

【 図 2 】 比較例 1 の記録用紙の樹脂被膜の表面を撮影した写真である。

【 図 3 】 実施例 1 の記録用紙の樹脂被膜の表面を撮影した写真である。

【 図 4 】 比較例 1 と実施例 1 の記録用紙に使用した支持体の表面を撮影した写真である。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 2 1 】

以下、本発明の記録用紙及びその製造方法について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の一実施態様としての一例(代表例)であり、これらの内容に

50

特定されるものではない。

以下の説明において、「(メタ)アクリル」の記載は、アクリルとメタアクリルの両方を示す。

【0022】

(記録用紙)

本発明の記録用紙は、熱可塑性樹脂フィルムからなる支持体と、当該支持体の少なくとも一方の面に位置する樹脂被膜(以下、「本発明に係る樹脂被膜」と言う場合がある。)と、を備えている。樹脂被膜は、支持体の少なくとも一方の面に位置するのであれば、一方の面のみでもよいし、両面に位置していてもよい。

【0023】

図1は、本発明の一実施の形態としての記録用紙の構成例を示す。

図1に示すように、記録用紙1は、支持体11と、支持体11の一方の面に位置する樹脂被膜12とを備えている。

【0024】

(支持体)

本発明において、支持体は熱可塑性樹脂フィルムからなる。支持体として熱可塑性樹脂フィルムを用いることにより、記録用紙又は記録用紙を用いた印刷物に、コシ等の機械強度、耐水性、耐薬品性、必要に応じて不透明性等を付与することができる。

【0025】

(熱可塑性樹脂)

熱可塑性樹脂フィルムに用いられる熱可塑性樹脂としては特に限定されず、例えばポリプロピレン系樹脂、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、直鎖線状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体の金属塩(アイオノマー)、エチレン-アクリル酸アルキルエステル共重合体、エチレン-メタクリル酸アルキルエステル共重合体(アルキル基の炭素数は1~8であることが好ましい)、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、エチレン-環状オレフィン共重合体等のポリオレフィン系樹脂; ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンサクシネート、ポリ乳酸等のポリエステル系樹脂; ナイロン-6、ナイロン-6,6、ナイロン-6,10、ナイロン-6,12等のポリアミド系樹脂; シンジオタクティックポリスチレン、アタクティックポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体等のポリスチレン系樹脂; ポリ塩化ビニル樹脂及びポリカーボネート等が挙げられる。これらの樹脂は2種以上混合して用いることもできる。

【0026】

なかでも、耐水性、透明性が高く、後述する樹脂被膜を形成しやすいことから、ポリオレフィン系樹脂又はポリエステル系樹脂が好ましい。フィルムの成形性の観点からは、ポリオレフィン系樹脂のなかでもポリプロピレン系樹脂がさらに好ましく、ポリエステル系樹脂のなかでもポリエチレンテレフタレートがさらに好ましい。本発明の効果は、ポリオレフィン系樹脂を使用した場合に顕著である。

【0027】

ポリプロピレン系樹脂としては、例えばプロピレンを単独重合させたアイソタクティックホモポリプロピレン、シンジオタクティックホモポリプロピレンの他、プロピレンを主体とし、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン等の $\alpha$ -オレフィン等を共重合させた様々な立体規則性を有するポリプロピレン系共重合体等が挙げられる。ポリプロピレン系共重合体は、2元系でも3元系以上の多元系でもよく、またランダム共重合体でもブロック共重合体でもよい。

【0028】

(フィラー)

熱可塑性樹脂フィルムは、支持体の剛度、白色度及び不透明度の調整のため、フィラー

10

20

30

40

50

を含むことができる。フィラーとしては、無機フィラー及び有機フィラーが挙げられ、これらを単独で又は組み合わせて使用することができる。フィラーを含む熱可塑性樹脂フィルムを延伸した場合、フィラーを核とした微細な空孔を熱可塑性樹脂フィルム内部に多数形成することができ、白色化、不透明化及び軽量化を図ることができる。

#### 【0029】

無機フィラーとしては、例えば重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、焼成クレイ、タルク、珪藻土、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、これらを脂肪酸、高分子界面活性剤、帯電防止剤等で表面処理した無機粒子等が挙げられる。なかでも、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、焼成クレイ又はタルクが、空孔の成形性が良く、安価なために好ましい。白色度、不透明度を向上させる観点からは、酸化チタン、酸化亜鉛又は硫酸バリウムが好ましい。

10

#### 【0030】

有機フィラーとしては特に限定されないが、熱可塑性樹脂とは非相溶であり、融点又はガラス転移温度が熱可塑性樹脂よりも高く、熱可塑性樹脂の熔融混練条件下で微分散する有機粒子が好ましい。例えば、熱可塑性樹脂がポリオレフィン系樹脂である場合、有機フィラーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエチレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリメチルメタクリレート、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、環状オレフィンの単独重合体、環状オレフィンとエチレンとの共重合体等の有機粒子が挙げられる。また、メラミン樹脂のような熱硬化性樹脂の微粉末を用いてもよく、熱可塑性樹脂を架橋して不溶化することも好ましい。

20

なお、樹脂の融点( )及びガラス転移温度( )は、示差走査熱量測定(DSC: Differential Scanning Calorimetry)により測定できる。

#### 【0031】

無機フィラー及び有機フィラーは、上記のなかから1種を選択して単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。2種以上を組合せる場合は無機フィラーと有機フィラーの組合せであってもよい。

#### 【0032】

無機フィラーの平均粒子径及び有機フィラーの平均分散粒子径は、熱可塑性樹脂との混合の容易さの観点からは、大きいことが好ましい。また、無機フィラーの平均粒子径及び有機フィラーの平均分散粒子径は、延伸により内部に空孔を発生させて不透明性や印刷性を向上させる場合に、延伸時のシート切れや表面層の強度低下等のトラブルを発生させにくくする観点からは、小さいことが好ましい。具体的には、無機フィラーの平均粒子径及び有機フィラーの平均分散粒子径は、好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上である。また、無機フィラーの平均粒子径及び有機フィラーの平均分散粒子径は、好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下である。

30

#### 【0033】

無機フィラーの平均粒子径は、粒子計測装置、例えばレーザー回折式粒子計測装置(マイクロトラック、株式会社日機装製)により測定した累積で50%にあたる粒子径(累積50%粒径)により測定することができる。また、有機フィラーの平均分散粒子径は、熱可塑性樹脂フィルムの切断面を電子顕微鏡で観察し、粒子の少なくとも10個の最大径を測定したときの平均値を、熔融混練と分散により熱可塑性樹脂中に分散したときの平均分散粒子径として求めることができる。

40

#### 【0034】

熱可塑性樹脂フィルム中のフィラーの含有量は、熱可塑性樹脂フィルムの不透明度等を付与しやすいことから、1質量%以上が好ましく、より好ましくは3質量%以上であり、さらに好ましくは5質量%以上である。

熱可塑性樹脂フィルムに剛度を与えて記録用紙の取扱い性を向上させる観点からは、熱

50

可塑性樹脂フィルム中のフィラーの含有量は、45質量%以下が好ましく、より好ましくは40質量%以下であり、さらに好ましくは35質量%以下である。

【0035】

(その他の成分)

本発明において、熱可塑性樹脂フィルムには、必要に応じて公知の添加剤を任意に含むことができる。添加剤としては、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、結晶核剤、可塑剤、フィラーの分散剤、脂肪酸アミド等のスリップ剤、アンチブロッキング剤、染料、顔料、離型剤、難燃剤等の公知の助剤が挙げられる。特に、記録用紙を屋外で用いるポスター用紙のように耐久性が求められる場合には酸化防止剤、光安定剤等を含むことが好ましい。

10

【0036】

酸化防止剤としては、立体障害フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤等が挙げられる。

光安定剤としては、立体障害アミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系光安定剤、ベンゾフェノン系光安定剤等が挙げられる。

酸化防止剤及び光安定剤の含有量は、支持体の質量に対して、0.001~1質量%の範囲内で使用することが好ましい。また、含有量は、支持体と後述する樹脂被膜との密着性を阻害しない範囲で調整すればよい。

【0037】

熱可塑性樹脂としてポリオレフィン系樹脂を使用する場合は、結晶核剤を含有することによって支持体の透明性を高くすることができる。

20

結晶核剤としては、ソルビトール系核剤、リン酸エステル金属塩系核剤、アミド系核剤、芳香族金属塩核剤、タルク等が挙げられる。

結晶核剤の含有量は、支持体の質量に対して0.01~1質量%が好ましく、0.05~0.5質量%がより好ましく、0.1~0.3質量%がさらに好ましい。

【0038】

熱可塑性樹脂としてポリエステル系樹脂を使用する場合は、可塑剤を用いて可塑化させることもできる。可塑剤としては、フタル酸エステル、アジピン酸エステル等のカルボン酸エステル；トリアセチン等が挙げられる。

【0039】

30

支持体は、単層構造であってもよいが、多層構造であることが好ましく、各層に特有の性質を付与した多層構造がさらに好ましい。例えば、熱可塑性樹脂フィルムを表層/基層/表層の3層構造とし、基層にて記録用紙に好適な剛度、不透明性、軽量性等を付与することができる。このとき、2つの表層は同質であっても異質であってもよい。例えば、一方の表層を本発明における樹脂被膜に適した層とし、他方の表層は粘着剤層の形成に適した層とすることで、ラベル用紙として好適な記録用紙を得ることができる。また、一方の表層と他方の表層の組成や厚さ等を適宜設計することで、支持体のカールを防いだり、記録用紙としたときのカールをも特定範囲内に制御することが可能となる。また、表層より内側にベタ印刷層又は顔料含有層を隠蔽層として備えることにより、一方の面から見たときに他方の面の印刷が透けることがなく、両面印刷時の視認性も向上させることもでき、

40

【0040】

支持体の厚さは、屋外掲示する大型のポスター用紙等としての使用に十分な機械的強度が得られやすいことから、30 $\mu$ m以上であることが好ましく、50 $\mu$ m以上であることがより好ましい。また、記録用紙の重量が減り、取扱い性が向上しやすいことから、支持体の厚さは、500 $\mu$ m以下であることが好ましく、300 $\mu$ m以下であることがより好ましい。

【0041】

(空孔率)

熱可塑性樹脂フィルムが内部に空孔を有する場合、フィルム中の空孔の割合を表す空孔

50

率は、不透明性を得る観点から、10%以上であることが好ましく、12%以上であることがより好ましく、15%以上であることがさらに好ましく、20%以上であることが特に好ましい。機械的強度を維持する観点からは、空孔率は、45%以下であることが好ましく、44%以下であることがより好ましく、42%以下であることがさらに好ましく、40%以下であることが特に好ましい。

#### 【0042】

空孔率の測定方法は、電子顕微鏡で観察した支持体の断面の一定領域において、空孔が占める面積率より求めることができる。具体的には、支持体の任意の一部を切り取り、エポキシ樹脂で包埋して固化させた後、ミクロトームを用いて支持体の面方向に垂直に切断し、その切断面が観察面となるように観察試料台に貼り付ける。観察面に金又は金 - パラジウム等を蒸着し、電子顕微鏡にて観察しやすい任意の倍率（例えば、500倍～3000倍の拡大倍率）において空孔を観察し、観察した領域を画像データとして取り込む。得られた画像データに対して画像解析装置にて画像処理を行い、空孔部分の面積率（%）を求めて、空孔率（%）とすることができる。この場合、任意の10箇所以上の観察における測定値を平均して、空孔率とすることができる。

10

#### 【0043】

（支持体の製造方法）

支持体である熱可塑性樹脂フィルムは、通常、上述の熱可塑性樹脂と熱可塑性樹脂フィルムに含まれる他の成分を混合した後、成形することにより得ることができる。支持体である熱可塑性樹脂フィルムの成形方法は特に限定されず、公知の種々の成形方法を単独で又は組み合わせて製造することができる。

20

#### 【0044】

熱可塑性樹脂フィルムは、例えばスクリー型押出機に接続された単層又は多層のTダイ、Eダイ等により熔融樹脂をシート状に押し出すキャスト成形、カレンダー成形、圧延成形、インフレーション成形等を用いて、フィルム状に成形することができる。熱可塑性樹脂と有機溶媒又はオイルとの混合物を、キャスト成形又はカレンダー成形した後、溶媒又はオイルを除去することにより、熱可塑性樹脂フィルムを成形してもよい。

#### 【0045】

熱可塑性樹脂フィルムを多層構造にする場合の成形方法としては、例えばフィードブロック、マルチマニホールドを使用した多層ダイス方式、複数のダイスを使用する押しラミネーション方式等が挙げられ、各方法を組み合わせることもできる。

30

#### 【0046】

熱可塑性樹脂フィルムは、無延伸フィルムであってもよいし、延伸フィルムであってもよい。

延伸方法としては、例えばロール群の周速差を利用した縦延伸法、テンターオープンを利用した横延伸法、これらを組み合わせた逐次二軸延伸法、圧延法、テンターオープンとパンタグラフの組み合わせによる同時二軸延伸法、テンターオープンとリニアモーターの組み合わせによる同時二軸延伸法等が挙げられる。また、スクリー型押出機に接続された円形ダイを使用して熔融樹脂をチューブ状に押し出し成形した後、これに空気を吹き込む同時二軸延伸（インフレーション成形）法等も使用できる。

40

#### 【0047】

熱可塑性樹脂フィルムが多層構造である場合は、少なくともそのうちの一層が延伸されていることが好ましい。複数層を延伸する場合は、各層を積層する前に個別に延伸しておいてもよいし、積層した後にまとめて延伸してもよい。また、延伸した層を積層後に再び延伸してもよい。

#### 【0048】

延伸を実施するときの延伸温度は、支持体に使用する熱可塑性樹脂が、非結晶性樹脂の場合は当該熱可塑性樹脂のガラス転移点温度以上の範囲であることが好ましい。また、熱可塑性樹脂が結晶性樹脂の場合の延伸温度は、当該熱可塑性樹脂の非結晶部分のガラス転移点以上であって、かつ当該熱可塑性樹脂の結晶部分の融点以下の範囲内であることが好

50

ましく、具体的には熱可塑性樹脂の融点よりも2～60 低い温度が好ましい。

【0049】

熱可塑性樹脂フィルムの延伸速度は、特に限定されるものではないが、安定した延伸成形の観点から、20～350m/分の範囲内であることが好ましい。

また、熱可塑性樹脂フィルムを延伸する場合の延伸倍率についても、使用する熱可塑性樹脂の特性等を考慮して適宜決定することができる。例えば、プロピレンの単独重合体又はその共重合体を含む熱可塑性樹脂フィルムを一方向に延伸する場合、その延伸倍率は、通常、下限が約1.2倍、好ましくは2倍であり、上限が12倍、好ましくは10倍である。一方、二軸延伸する場合の延伸倍率は、面積延伸倍率で通常、下限が1.5倍、好ましくは10倍であり、上限が60倍、好ましくは50倍である。

10

【0050】

また、ポリエステル系樹脂を含む熱可塑性樹脂フィルムを一方向に延伸する場合、その延伸倍率は、通常、上限が1.2倍、好ましくは2倍であり、下限が10倍、好ましくは5倍である。二軸延伸する場合の延伸倍率は、面積延伸倍率で通常、下限が1.5倍、好ましくは4倍であり、上限が20倍、好ましくは12倍である。

上記延伸倍率の範囲内であれば、目的の空孔率が得られて不透明性が向上しやすい。また、熱可塑性樹脂フィルムの破断が起きにくく、安定した延伸成形ができる傾向がある。

【0051】

(表面処理)

熱可塑性樹脂フィルムは、樹脂被膜との密着性を高める観点から、表面処理が施されて表面が活性化していることが好ましい。

20

表面処理としては、コロナ放電処理、フレイム処理、プラズマ処理、グロー放電処理、オゾン処理等が挙げられ、これら処理は組み合わせることができる。なかでも、コロナ放電処理又はフレイム処理が好ましく、コロナ処理がより好ましい。

【0052】

コロナ放電処理を実施する場合の放電量は、好ましくは $600\text{ J/m}^2$  ( $10\text{ W}\cdot\text{分/m}^2$ )以上であり、より好ましくは $1,200\text{ J/m}^2$  ( $20\text{ W}\cdot\text{分/m}^2$ )以上である。また、放電量は、好ましくは $12,000\text{ J/m}^2$  ( $200\text{ W}\cdot\text{分/m}^2$ )以下であり、より好ましくは $10,800\text{ J/m}^2$  ( $180\text{ W}\cdot\text{分/m}^2$ )以下である。フレイム処理を実施する場合の放電量は、好ましくは $8,000\text{ J/m}^2$ 以上であり、より好ましくは $20,000\text{ J/m}^2$ 以上である。また、放電量は、好ましくは $200,000\text{ J/m}^2$ 以下であり、より好ましくは $100,000\text{ J/m}^2$ 以下である。

30

【0053】

(樹脂被膜)

本発明に係る樹脂被膜は、カチオン性水溶性ポリマーとシランカップリング剤(以下、「本発明に係るシランカップリング剤」と言う場合がある。)の反応物である樹脂を含有し、かつ熱可塑性樹脂粒子を含まない。本発明に係る樹脂被膜は、通常、印刷、筆記具等により文字や画像等の記録が可能な膜である。

【0054】

(樹脂被膜の製造方法)

40

本発明に係る樹脂被膜は、熱可塑性樹脂フィルムからなる支持体の少なくとも一方の面に、カチオン性水溶性ポリマーとシランカップリング剤を含有し、かつ熱可塑性樹脂粒子を含有しない水溶液(以下、「本発明に係る樹脂被膜形成用塗布液」と言う場合がある。)を塗布した後、乾燥させることにより形成することができる。ここで、カチオン性水溶性ポリマーとシランカップリング剤の反応率は100%でなくてもよい。すなわち、本発明に係る樹脂被膜は、反応物(反応生成物)である樹脂以外に、未反応のカチオン性水溶性ポリマーとシランカップリング剤を含有することがある。本発明に係る樹脂被膜形成用塗布液は、カチオン性水溶性ポリマー、シランカップリング剤及び水性溶媒を混合した後、攪拌することにより、得ることができる。本発明に係る樹脂被膜形成用塗布液は、カチオン性水溶性ポリマーの水溶液とシランカップリング剤の水溶液を混合することにより得

50

てもよい。

樹脂被膜中のカチオン性水溶性ポリマー（未反応成分）、シランカップリング剤（未反応成分）及びカチオン性水溶性ポリマーとシランカップリング剤との反応物は、飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS：Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry）により確認することができる。

#### 【0055】

上記反応物の樹脂を含有する樹脂被膜は、オレフィン系共重合体エマルジョンを塗布して形成された樹脂被膜と比べると、エマルジョン由来のオレフィン系共重合体粒子を含有していないため、表面の凹凸が少ない。そのため、光沢性及び透明性が高く、優れた外観の記録用紙が得られる。樹脂被膜の剥がれも少ないため、毛羽立ちも起こりにくい。また、この樹脂被膜によれば、一般的に他樹脂との密着性が低いホモポリプロピレン等のような単独重合体の熱可塑性樹脂との密着性も十分に得られることから、支持体に使用する熱可塑性樹脂の種類によらず、支持体との密着性を高めることができる。また、本発明に係る樹脂被膜は、オフセット印刷方式やフレキソ印刷方式等の一般的な印刷方式に使用するインクだけでなく、湿式電子写真印刷方式に使用される液体トナーを使用した場合でも十分に高い密着性、特に耐水密着性を得ることができる。したがって、湿式電子写真印刷方式を含めた各種印刷方式に対して印刷適性を有する記録用紙を提供することができ、当該記録用紙を用いることにより、耐水性が高く、インク又はトナーの脱落が少ない印刷物を提供できる。

#### 【0056】

（カチオン性水溶性ポリマー）

本発明に係る樹脂被膜において、カチオン性水溶性ポリマーは、シランカップリング剤との反応物である樹脂として含有される。ただし、上述のように、本発明に係る樹脂被膜には、未反応のカチオン性水溶性ポリマーが含まれていてもよい。

カチオン性水溶性ポリマーが有する極性基により、樹脂被膜はインク又はトナーと化学的な接着（具体的には、イオン結合による接着。）及び分散接着（具体的には、ファンデルワールス力による接着。）することができ、本発明に係る樹脂被膜に対するインク又はトナーの転移性及び密着性が向上すると推定される。

#### 【0057】

カチオン性水溶性ポリマーの水溶性としては、本発明に係る樹脂被膜形成用塗布液を調製する際に、カチオン性水溶性ポリマーを含有する水性媒体が溶液状態になる程度の溶解度があればよい。

#### 【0058】

使用できるカチオン性水溶性ポリマーとしては、例えばアミノ基又はアンモニウム塩構造を有する（メタ）アクリル系ポリマー又はエチレンイミン系重合体、ホスホニウム塩構造を有する水溶性ポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等の水溶性高分子を変性によりカチオン化したビニル系ポリマー等が挙げられ、これらのうちの1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。なかでも、アミノ基又はアンモニウム塩構造を有する（メタ）アクリル系ポリマー又はエチレンイミン系重合体が、本発明における樹脂被膜に対するインク又はトナーの転移性及び密着性の観点から、好ましい。

#### 【0059】

アミノ基又はアンモニウム塩構造を有する（メタ）アクリル系ポリマー又はエチレンイミン系重合体は、安全性の観点からは、第1級～第3級のアミノ基又はアンモニウム塩構造を有することが好ましく、第2級～第3級のアミノ基又はアンモニウム塩構造を有することがより好ましく、第3級のアミノ基又はアンモニウム塩構造を有することがさらに好ましい。また、シランカップリング剤との反応により架橋度の高い樹脂が得られ、インクやトナーと樹脂被膜との高い密着性が得られるという観点からは、第1級～第3級のアミノ基又はアンモニウム塩構造が好ましく、第1級～第2級のアミノ基又はアンモニウム塩構造がより好ましく、第1級のアミノ基又はアンモニウム塩構造がさらに好ましい。

## 【 0 0 6 0 】

なかでも、エチレンイミン系重合体は、各種印刷方式で使用されるインク又はトナー、特にフレキソ印刷方式で使用される紫外線硬化型インクとの親和性が高いことから、樹脂被膜とインクとの密着性が向上し、好ましい。

エチレンイミン系重合体としては、ポリエチレンイミン、ポリ(エチレンイミン-尿素)、ポリアミンポリアミドのエチレンイミン付加物、これらのアルキル変性体、シクロアルキル変性体、アリール変性体、アリル変性体、アラルキル変性体、ベンジル変性体、シクロペンチル変性体、環状脂肪族炭化水素変性体、グリシドール変性体、これらの水酸化物等が挙げられる。変性体を得るための変性剤としては、例えば塩化メチル、臭化メチル、塩化n-ブチル、塩化ラウリル、ヨウ化ステアリル、塩化オレイル、塩化シクロヘキシル、塩化ベンジル、塩化アリル、塩化シクロペンチル等が挙げられる。

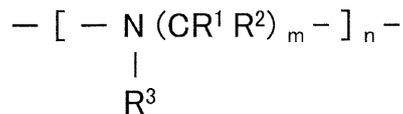
10

## 【 0 0 6 1 】

なかでも、下記一般式(I)で表されるエチレンイミン系重合体が、印刷に用いるインク又はトナー、特に紫外線硬化型インクの転移性及び密着性の向上の観点から好ましい。

## 【化1】

一般式(I)



20

〔上記式(I)中、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>はそれぞれ独立して水素原子；炭素数1～12の直鎖又は分岐状のアルキル基；炭素数6～12の脂環式構造を有するアルキル基又はアリール基を表す。R<sup>3</sup>は水素原子；ヒドロキシ基を含んでもよい炭素数1～18の範囲のアルキル基又はアリル基；ヒドロキシ基を含んでもよい炭素数6～12の脂環式構造を有するアルキル基又はアリール基を表す。mは2～6の整数を表し、nは20～3000の整数を表す。〕

## 【 0 0 6 2 】

アミノ基又はアンモニウム塩構造を有する(メタ)アクリル系ポリマー又はエチレンイミン系重合体としては、市販品を使用することもできる。

30

アミノ基又はアンモニウム塩構造を有する(メタ)アクリル系ポリマーの市販品としては、ポリメント(株式会社日本触媒製)等が挙げられる。

また、エチレンイミン系重合体の市販品としては、エポミン(株式会社日本触媒製)、ポリミンSK(BASF社製)等が挙げられる。

## 【 0 0 6 3 】

アミノ基又はアンモニウム塩構造を有する(メタ)アクリル系ポリマー又はエチレンイミン系重合体は、支持体との密着性及びインク等との密着性の向上の観点から、重量平均分子量の下限は、10,000であることが好ましく、20,000であることがより好ましい。一方で、重量平均分子量の上限は、1,000,000であることが好ましく、500,000であることがより好ましい。

40

樹脂の重量平均分子量及び数平均分子量は、GPC(Gel Permeation Chromatography)法により測定した値をポリスチレン換算することによって得ることができる。

## 【 0 0 6 4 】

なお、本発明に係る樹脂被膜形成用塗布液には、本発明に係る樹脂被膜の優れた効果の発現を大幅に損ねない範囲で、カチオン性水溶性ポリマー以外のポリマーが含まれていてもよい。

## 【 0 0 6 5 】

(シランカップリング剤)

本発明に係る樹脂被膜において、シランカップリング剤は、カチオン性水溶性ポリマーとの反応物である樹脂として含有される。ただし、上述のように、本発明に係る樹脂被膜

50

には、未反応のシランカップリング剤が含まれていてもよい。

【0066】

本発明に係るシランカップリング剤は、熱可塑性樹脂フィルムからなる支持体と樹脂被膜との密着性を高める機能の発現に寄与していると推定される。

具体的には、シランカップリング剤は、有機材料との反応性が高い官能基を有し、この官能基が支持体の熱可塑性樹脂とカチオン性水溶性ポリマーを架橋反応させて支持体との密着性を高め、支持体と樹脂被膜の間への水分の浸入を防いでいると推定される。これにより、樹脂被膜の剥離、ひいては印刷物からのインク又はトナーの剥がれを抑えて耐擦過性を高めていると推定される。また、シランカップリング剤は、カチオン性水溶性ポリマー同士を架橋反応させて網目構造を形成し、この網目構造がインク又はトナーの転写性及び密着性を高めていると推定される。さらに、シランカップリング剤は、カチオン性水溶性ポリマーと架橋反応し、カチオン性水溶性ポリマーの親水性成分（極性樹脂成分）をより高分子量化させることによって、耐水性を向上させていると推定される。

10

【0067】

シランカップリング剤としては、カチオン性水溶性ポリマーと反応する基、例えばシラノール基等の各種官能基を有するシランカップリング剤を用いることができる。カチオン性水溶性ポリマーと反応する基とは、カチオン性水溶性ポリマーが有する原子又は原子団と反応して結合を形成する基をいう。反応によって形成される結合は、共有結合、イオン結合、水素結合等のいずれであってもよく、特に限定されない。

【0068】

具体的には、分子内に、アルコキシシリル基又はアルコキシシリル基が加水分解したシラノール基とともに、エポキシ基、ビニル基、（メタ）アクリル基、アミノ基、ウレイド基、メルカプト基、イソシアネート基等のシラノール基以外の官能基の少なくとも1種と、を有するシランカップリング剤を用いることができる。

20

【0069】

シランカップリング剤は、シラノール基が支持体の熱可塑性樹脂と縮合反応する一方、シラノール基以外の官能基がアミノ基又はアンモニウム塩構造を有する（メタ）アクリル系ポリマーにおける（メタ）アクリル酸残基、無水マレイン酸残基等や、エチレンイミン系重合体におけるアミノ基等と縮合反応して、架橋反応を行うと推定される。

または、シランカップリング剤は、シラノール基がアミノ基又はアンモニウム塩構造を有する（メタ）アクリル系ポリマーにおける（メタ）アクリル酸残基、無水マレイン酸残基等や、エチレンイミン系重合体におけるアミノ基と縮合反応する一方、シラノール基以外の官能基が支持体の熱可塑性樹脂と高い親和性で結びつくことで、架橋反応を行うと推定される。

30

【0070】

シランカップリング剤におけるアルコキシシリル基又はこれが加水分解したシラノール基の含有率は、支持体と樹脂被膜とを強固に密着させ、かつ樹脂被膜とインク又はトナーとを強固に密着させる点から、25～75%であることが好ましく、50～75%であることがより好ましい。一方、シランカップリング剤におけるアルコキシシリル基又はこれが加水分解したシラノール基以外の反応性官能基の含有率は、25～75%であることが好ましく、25～50%であることがより好ましい。

40

【0071】

使用できるシランカップリング剤の具体例としては、エポキシ系シランカップリング剤、ビニル系シランカップリング剤、（メタ）アクリル系シランカップリング剤、アミノ系シランカップリング剤、ウレイド系シランカップリング剤、メルカプト系シランカップリング剤、イソシアネート系シランカップリング剤等が挙げられる。

【0072】

エポキシ系シランカップリング剤としては、例えば3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-（3

50

、4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。なかでも、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシランが、インク又はトナーとの密着性の観点から、好ましい。

ビニル系シランカップリング剤としては、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられる。

(メタ)アクリル系シランカップリング剤としては、例えば3 - メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

#### 【0073】

アミノ系シランカップリング剤としては、例えばN - 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - トリエトキシシリル - N - (1, 3 - ジメチル - プチリデン) プロピルアミン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (ビニルベンジル) - 2 - アミノエチル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

#### 【0074】

ウレイド系シランカップリング剤としては、例えば3 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

メルカプト系シランカップリング剤としては、例えば3 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

イソシアネート系シランカップリング剤としては、例えば3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

これらのシランカップリング剤は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

#### 【0075】

シランカップリング剤の市販品としては、信越化学工業株式会社製のKBM - 303、KBM - 402、KBM - 403、KBE - 402、KBE - 403、KBM - 1003、KBE - 1003、KBM - 502、KBM - 503、KBE - 502、KBE - 503、KBM - 5103、KBM - 602、KBM - 603、KBM - 903、KBE - 903、KBE - 9103、KBM - 573、KBM - 575、KBE - 585、KBM - 802、KBM - 803、KBE - 9007 (いずれも商品名) ; 東レ・ダウコーニング株式会社製のZ - 6043、Z - 6040、Z - 6519、Z - 6300、Z - 6030、Z - 6011、Z - 6094、Z - 6062 (いずれも商品名) 等を使用することができる。

#### 【0076】

なかでも、インク又はトナーとの密着性の観点からは、エポキシ系シランカップリング剤、アミノ系シランカップリング剤、メルカプト系シランカップリング剤又はイソシアネート系シランカップリング剤が好ましく、エポキシ系シランカップリング剤又はアミノ系シランカップリング剤がより好ましく、エポキシ系シランカップリング剤がさらに好ましい。

エチレンイミン系重合体に含まれる第1級~第3級アミノ基との架橋反応のし易さの観点からは、エポキシ系シランカップリング剤、ウレイド系シランカップリング剤又はイソシアネート系シランカップリング剤が好ましく、エポキシ系シランカップリング剤がより好ましい。

#### 【0077】

熱可塑性樹脂フィルムへの適応性の観点からは、支持体の熱可塑性樹脂としてポリオレフィン系樹脂を用いる場合には、ビニル系シランカップリング剤又は(メタ)アクリル系シランカップリング剤が好ましい。熱可塑性樹脂としてポリエステル系樹脂を用いる場合には、エポキシ系シランカップリング剤又はアミノ系シランカップリング剤を用いること

10

20

30

40

50

が好ましい。

また、支持体表面に無機フィラー等の金属酸化物粒子が存在する場合、当該粒子と強固に結合して支持体との密着性を高める観点から、アミノ系シランカップリング剤、ウレイド系シランカップリング剤又はメルカプト系シランカップリング剤を用いることが好ましい。

#### 【0078】

シランカップリング剤は、アルコキシシリル基の種類によって加水分解速度を制御できることが知られており、この性質を利用して、シランカップリング剤の自己縮合に基づく樹脂被膜形成用塗布液の劣化を抑制し、経時安定性を高めることができる。水への溶解性が高く、本発明に係る樹脂被膜形成用塗布液の調製が容易であり、かつ経時安定性が高いという観点からは、シランカップリング剤としてはエポキシ系シランカップリング剤が好ましく、なかでも3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。

10

#### 【0079】

本発明に係る樹脂被膜形成用塗布液において、シランカップリング剤分子内のアルコキシシリル基は、加水分解によりシラノール基に変化しており、シラノール基が表面処理を施した熱可塑性樹脂フィルム上のヒドロキシ基、カルボキシ基等の官能基と水素結合等の化学結合することにより、支持体と樹脂被膜との密着性が向上すると推定される。また、シラノール基同士が縮合反応することで、樹脂被膜自体の凝集力も向上し、樹脂被膜自体の物理的強度も向上すると推定される。

#### 【0080】

本発明に係る樹脂被膜形成用塗布液に含まれるカチオン性水溶性ポリマーとシランカップリング剤の量は、カチオン性水溶性ポリマーとシランカップリング剤とのカップリング反応が進む量であればよく、いずれかの未反応成分が少ないことが好ましい。特に、本発明に係る樹脂被膜がインク又はトナーとの密着性に優れる点では、未反応シランカップリング剤が少ないことが好ましい。また、本発明に係る樹脂被膜が耐水性に優れる点では、未反応カチオン性水溶性ポリマーが少ないことが好ましい。これらのことから、本発明に係る樹脂被膜形成用塗布液は、カチオン性水溶性ポリマー100質量部に対し、シランカップリング剤が15～35質量部であることが好ましく、15～30質量部であることがより好ましく、17～25質量部であることがさらに好ましい。すなわち、本発明に係る樹脂被膜中のシランカップリング剤成分（未反応分と反応分）の含有量が、当該樹脂被膜中のカチオン性水溶性ポリマー成分に対して15～35質量%であることが好ましく、15～30質量%であることがより好ましく、17～25質量%であることがさらに好ましい。この範囲内であれば、本発明の記録用紙を、液体トナーを用いた湿式電子写真印刷方式に用いた場合に、トナーとの密着性が十分であり、耐水性が高くトナーが脱落しにくい印刷物とすることができる。

20

30

#### 【0081】

本発明に係る樹脂被膜形成用塗布液は、必要に応じて、帯電防止剤、架橋促進剤、アンチブロッキング剤、pH調整剤、消泡剤等のその他の助剤成分を含むことができる。すなわち、本発明に係る樹脂被膜は、必要に応じて、帯電防止剤、架橋促進剤、アンチブロッキング剤、pH調整剤、消泡剤等のその他の助剤成分を含むことがある。

40

#### 【0082】

(帯電防止剤)

本発明に係る樹脂被膜は、帯電による埃の付着及び印刷時の搬送不良を防いで、記録用紙としての取扱い性を向上させる観点から、帯電防止剤を含有することが好ましい。

帯電防止剤のなかでも、ブリードアウトによる表面の汚染等を減らす観点から、ポリマー型帯電防止剤が好ましい。

ポリマー型帯電防止剤としては、特に限定されるものではなく、カチオン型、アニオン型、両性型又はノニオン型の帯電防止剤を用いることができ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせることができる。

#### 【0083】

50

カチオン型の帯電防止剤としては、アンモニウム塩構造、ホスホニウム塩構造等を有する帯電防止剤を例示できる。アニオン型の帯電防止剤としては、スルホン酸、リン酸、カルボン酸等のアルカリ金属塩（リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等。）の構造を有する帯電防止剤を例示できる。アニオン型の帯電防止剤は、分子構造中に、アクリル酸、メタクリル酸、（無水）マレイン酸等のアルカリ金属塩の構造を有する帯電防止剤であつてよい。

#### 【0084】

両性型の帯電防止剤としては、同一分子中に、カチオン型の帯電防止剤及びアニオン型の帯電防止剤の両方の構造を含有する帯電防止剤を例示できる。両性型の帯電防止剤としては、ベタイン型の帯電防止剤が挙げられる。ノニオン型の帯電防止剤としては、アルキレンオキシド構造を有するエチレンオキシド重合体、エチレンオキシド重合成分を分子鎖中に有する重合体等を例示できる。その他の帯電防止剤としては、分子構造中にホウ素を有するポリマー型帯電防止剤が挙げられる。

10

#### 【0085】

なかでも、ポリマー型帯電防止剤としては、カチオン型の帯電防止剤が好ましく、窒素含有ポリマー型帯電防止剤がより好ましく、アンモニウム塩構造を有する帯電防止剤がさらに好ましく、3級又は4級アンモニウム塩構造を有するアクリル系樹脂が特に好ましく、4級アンモニウム塩構造を有するアクリル系樹脂が最も好ましい。

ポリマー型帯電防止剤としては、三菱化学株式会社製のサフトマーST-1000、ST-1100、ST-3200（商品名）等の市販品を使用することができる。

20

ポリマー型帯電防止剤としては、シランカップリング剤と反応する化合物を使用してもよいし、反応しない化合物を使用してもよい。ただし、帯電防止性能の発現しやすさの観点からは、シランカップリング剤と反応しない化合物が好ましい。

#### 【0086】

本発明に係る樹脂被膜形成用塗布液に含まれる帯電防止剤の量は、帯電防止の観点からは、カチオン性水溶性ポリマー100質量部に対して、0.01質量部以上にすることが好ましく、1質量部以上にすることがより好ましく、2質量部以上にすることがさらに好ましい。また、本発明に係る樹脂被膜の耐水性の観点からは、本発明に係る樹脂被膜形成用塗布液に含まれる帯電防止剤の量は、カチオン性水溶性ポリマー100質量部に対して、45質量部以下にすることが好ましく、40質量部以下にすることがより好ましく、35質量部以下にすることがさらに好ましい。

30

#### 【0087】

（架橋促進剤）

架橋促進剤としては、例えばリン酸、硫酸、クエン酸、コハク酸等が挙げられる。

#### 【0088】

（アンチブロッキング剤）

アンチブロッキング剤としては、例えばシリカ、軽質炭酸カルシウム、アクリル酸アルキルエステル共重合体等のアクリルポリマービーズ等が挙げられる。

#### 【0089】

樹脂被膜の厚さは、十分な印刷適性を得る観点から、0.1 $\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、0.25 $\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、0.3 $\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。また、樹脂被膜の厚さは、パルプ製の記録用紙と風合いを近付ける観点から、5 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、3 $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、1.5 $\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

40

#### 【0090】

（熱可塑性樹脂粒子）

本発明に係る樹脂被膜は、上述のように、熱可塑性樹脂粒子を含まない。熱可塑性樹脂粒子は、樹脂被膜形成用塗布液中の分散媒体に分散している、オレフィン系共重合体等の熱可塑性樹脂のエマルジョン由来の粒子をいう。

熱可塑性樹脂粒子を含まないことにより、樹脂被膜の表面の均一性が高まり、光沢、透

50

明性等の外観に優れた記録用紙を得ることができる。また、トナー、特に液体トナーを用いた湿式電子写真印刷方式の液体トナーとの密着性が向上するとともに、支持体がホモポリプロピレンであっても、支持体との密着性も向上する。

本発明に係る樹脂被膜が熱可塑性樹脂粒子を含まない構成であることと、当該樹脂被膜の表面の均一性は、走査型電子顕微鏡観察等により確認できる。

#### 【0091】

オレフィン系共重合体エマルジョンは、国際公開2014/092142号に開示されるように、水性分散媒にオレフィン系共重合体を微粒子状に分散又は乳化させて得られるエマルジョンである。このエマルジョンには、分散剤として、非イオン性又はカチオン性の界面活性剤、非イオン性又はカチオン性の水溶性ポリマー等が使用されることがある。

10

#### 【0092】

エマルジョン中に分散又は乳化させるオレフィン系共重合体としては、乳化性が良好な、カルボキシ基を含む構成単位又はその塩を共重合成分として含有するオレフィン系共重合体が挙げられる。このような共重合体の代表例としては、オレフィン系単量体と、不飽和カルボン酸又はその無水物との共重合体及びその塩が例示できる。具体例としては、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体のアルカリ(土類)金属塩、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル-無水マレイン酸共重合体、(メタ)アクリル酸グラフトポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸グラフトポリエチレン、無水マレイン酸グラフトエチレン-酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸グラフト(メタ)アクリル酸エステル-エチレン共重合体、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン、無水マレイン酸グラフトエチレン-プロピレン共重合体、無水マレイン酸グラフトエチレン-プロピレン-ブテン共重合体、無水マレイン酸グラフトエチレン-ブテン共重合体、無水マレイン酸グラフトプロピレン-ブテン共重合体等が挙げられる。

20

#### 【0093】

エマルジョン中のオレフィン系共重合体粒子は、通常、体積平均粒径が0.2~3µm程度の粒子である。体積平均粒径は、レーザー回折型粒度分布測定装置((株)島津製作所製:SALD-2200)を用いて測定される体積平均粒径のことをいう。

#### 【0094】

国際公開2014/092142号に開示されているように、樹脂被膜中にオレフィン系共重合体粒子以外の熱可塑性樹脂粒子、例えばアクリル系共重合体粒子やウレタン系共重合体粒子を含有すると、オレフィン系共重合体粒子を含有する場合より、トナー、特に湿式電子写真印刷方式の液体トナーとの密着性がさらに不十分になる。

30

#### 【0095】

(記録用紙)

上述のように、本発明に係る樹脂被膜は、記録可能な膜である。記録の仕方としては、例えば、印刷、筆記具等での記録が挙げられる。本発明の記録用紙は、本発明に係る樹脂被膜を有することにより、記録用紙として使用することができる。

#### 【0096】

(光沢)

本発明の記録用紙の樹脂被膜表面の光沢度は、支持体表面の光沢を維持できることが好ましい。光沢度としては、JIS P 8142:1993に準拠して測定した、75度鏡面光沢度を使用することができる。

40

#### 【0097】

(ヘイズ)

本発明の記録用紙のヘイズは、ラベルの透明性が向上しやすい点では低いことが好ましい。また、製造のしやすさの点では、ヘイズが高いことが好ましい。具体的には、本発明の記録用紙のヘイズは、下限が1%であることが好ましく、2%であることがさらに好ましい。一方で、ヘイズの上限が10%であることが好ましく、5%であることがさらに好ましい。ここで、ヘイズは、JIS K 7136:2000に準拠して、ヘイズメータ(

50

曇り度計)を用いて測定した値をいう。

本発明の記録用紙のヘイズは、支持体の種類、支持体の厚さ、支持体表面の形状、樹脂被膜に用いる材料の種類、樹脂被膜の厚さ等によって調整できる。

【0098】

(記録用紙の用途)

本発明の記録用紙は、オフセット印刷、レタープレス印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷を含む種々の方法の印刷が可能であり、得られた印刷物のインキの密着性に優れ、かつ耐水性、耐候性及び耐久性に優れることから、屋内外で用いるポスター、屋内外で用いるステッカー、冷凍食品用容器のラベル、工業製品のネーマー(使用方法、注意書きを記したラベル)等の用紙として好適である。

10

【0099】

本発明の記録用紙は、特に液体トナーを用いた湿式電子写真印刷方式によって得られた印刷物のトナーの密着性にも優れており、小ロット印刷及び可変情報印刷が行われる用途にも好適である。また、本発明の記録用紙は、印刷物そのものや、さらにラミネート加工した印刷物の耐水性が優れていることから、屋内外で用いるメニュー、フォトブック、ポスター、ステッカー等の用紙として好適である。

【0100】

(記録用紙の製造方法)

本発明の記録用紙は、本発明に係る樹脂被膜形成用塗布液を、熱可塑性樹脂フィルムからなる支持体の少なくとも一方の面に塗布した後、乾燥し、支持体上に樹脂被膜を形成することにより、製造することができる。

20

【0101】

本発明の記録用紙は、ロール・トゥ・ロールで製造し、生産性を向上させることもできる。樹脂被膜の厚さは、本発明に係る樹脂被膜形成用塗布液の塗布量により調整することができるので、印刷適性を維持して樹脂被膜の厚さを薄くする等、目的の記録用紙を製造することができる。

【0102】

本発明に係る樹脂被膜形成用塗布液は、カチオン性水溶性ポリマー、シランカップリング剤等の各成分を水性溶媒に溶解させることにより、調製することができる。

水性溶媒は、水であってもよいし、水を主成分としてメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、キシレン等の水溶性有機溶媒を含有してもよい。水を主成分とするとは、全体の50質量%以上が水であることをいう。水性溶媒を用いることにより、工程管理が容易になり、安全上の観点からも好ましい。

30

【0103】

本発明に係る樹脂被膜形成用塗布液に含まれる、カチオン性水溶性ポリマーとシランカップリング剤の合計量は、本発明に係る樹脂被膜形成用塗布液の全量に対して0.5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましい。また、本発明に係る樹脂被膜形成用塗布液に含まれる、カチオン性水溶性ポリマーとシランカップリング剤の合計量は、40質量%以下であることが好ましく、25質量%以下であることがより好ましい。

40

【0104】

本発明に係る樹脂被膜形成用塗布液の塗布及び塗布膜の乾燥は、支持体の成形に合わせてインラインで実施してもよく、オフラインで実施してもよい。

樹脂被膜形成用塗布液の塗布は、ダイコーター、バーコーター、ロールコーター、リップコーター、グラビアコーター、スプレーコーター、ブレードコーター、リバースコーター、エアナイフコーター等の塗布装置を用いることができる。

樹脂被膜形成用塗布液の塗布量は、乾燥後の樹脂被膜の厚さや含有成分の濃度等を考慮して適宜調整することができる。

【0105】

50

塗布膜の乾燥は、熱風送風機、赤外線乾燥機等の乾燥装置を用いることができる。

塗布膜を乾燥させることにより、塗布膜中のシランカップリング剤による脱水縮合反応が進み、シランカップリング剤とカチオン性水溶性ポリマーの反応物である樹脂が生成すると推定される。

【0106】

乾燥後の樹脂被膜に含まれる、カチオン性水溶性ポリマー、シランカップリング剤及び両者の反応物である樹脂の合計量（固形分）は、本発明に係る樹脂被膜とインク又はトナーとの密着性が十分得られる傾向にあることから、 $0.1 \text{ g/m}^2$ 以上が好ましく、 $0.25 \text{ g/m}^2$ 以上がより好ましく、 $0.3 \text{ g/m}^2$ 以上がさらに好ましい。塗布工程での生産性の向上、塗布ムラの防止等の観点からは、乾燥後の樹脂被膜に含まれる、カチオン性水溶性ポリマー、シランカップリング剤及び両者の反応物である樹脂の合計量（固形分）は、 $5 \text{ g/m}^2$ 以下が好ましく、 $3 \text{ g/m}^2$ 以下がより好ましく、 $1.5 \text{ g/m}^2$ 以下がさらに好ましい。

10

【実施例】

【0107】

以下、実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の「部」、「%」等の記載は、断りのない限り、質量基準の記載を意味する。

【0108】

（支持体（E1））

プロピレン単独重合体（日本ポリプロ社製、商品名：ノバテックPP FY-4、MFR（JIS K2710：1999）： $5.0 \text{ g/10分}$ ）67質量%、高密度ポリエチレン（日本ポリエチレン社製、商品名：ノバテックHD HJ580N、MFR（JIS K6922-2）： $12 \text{ g/10分}$ 、融点（JIS K7121）： $134$ ）10質量%と、炭酸カルシウム（備北粉化工業社製、商品名：ソフトン2200、平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$ （測定方法：空気透過法））23質量%よりなる樹脂組成物（a）を、押出機を用いて $260$ で熔融混練し、ダイより押し出してフィルム成形した。 $50$ までフィルムを冷却した後、 $140$ に再度加熱し、ロール群の周速差を利用して縦方向に5倍延伸して、基層となる一軸延伸フィルムを得た。

20

【0109】

一方、プロピレン-エチレン-ブテンランダム共重合体（日本ポリプロ社製、商品名：ノバテックPP FW4B）54質量%、炭酸カルシウム（備北粉化工業社製、商品名：ソフトン2200）45質量%及び酸化チタン（石原産業社製、商品名：CR-60、平均粒子径 $0.21 \mu\text{m}$ ）1.0質量%よりなる樹脂組成物（b）を調製した。この樹脂組成物（b）を別の2台の押出機を用いて $250$ で熔融混練し、上記一軸延伸フィルムの両面にそれぞれダイより押し出してフィルム成形して積層し、表層/基層/表層の3層構造の積層体（b/a/b）を得た。得られた積層体をテンターオープンに導き、 $155$ に加熱した後、テンターを用いて横方向に8倍延伸した。次いで、 $164$ で熱セット（アニーリング）し、 $55$ まで冷却した後、耳部をスリットして、得られた厚さ $80 \mu\text{m}$ の熱可塑性樹脂フィルムを支持体（E1）とした。支持体（E1）の空孔率は26%であった。

30

40

【0110】

（支持体（E2））

支持体（E1）において、樹脂組成物（b）を、プロピレン単独重合体（日本ポリプロ社製、商品名：ノバテックPP MA-3、MFR（JIS K2710：1999）： $11 \text{ g/10分}$ ）51.5質量%、高密度ポリエチレン（日本ポリエチレン社製、商品名：ノバテックHD HJ580N、MFR（JIS K6922-2）： $12 \text{ g/10分}$ 、融点（JIS K7121）： $134$ ）3.5質量%、炭酸カルシウム（備北粉化工業社製、商品名：ソフトン2200）44.5質量%及び酸化チタン（石原産業社製、商品名：CR-60、平均粒子径 $0.21 \mu\text{m}$ ）0.5質量%よりなる樹脂組成物（c）に

50

変更したこと以外は同様にして、厚さ80 μmの熱可塑性樹脂フィルムを得て、これを支持体(E2)とした。支持体(E2)の空孔率は34%であった。

【0111】

(支持体(E3))

厚さ75 μmの2軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(東洋紡社製、商品名:E5200)を支持体(E3)とした。

【0112】

(カチオン性水溶性ポリマー(A1)水溶液)

還流冷却器、窒素導入管、攪拌機、温度計、滴下ロート及び加熱用のジャケットを装備した、内容積が150 Lの反応器に、イソプロパノール(トクヤマ社製、商品名:トクソーIPA)40 kgを仕込んだ。攪拌しながら、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート(三洋化成工業社製、商品名:メタクリレートDMA)12.6 kg、ブチルメタクリレート(三菱レイヨン社製、商品名:アクリエステルB)12.6 kg及び高級アルコールメタクリル酸エステル(三菱レイヨン社製、商品名:アクリエステルSL、ラウリルメタクリレートとトリデシルメタクリレートの混合物)2.8 kgを仕込んだ。系内の窒素置換を行い、内温を80℃まで上昇させた後、重合開始剤として2,2-アゾビスイソブチロニトリル(和光純薬工業社製、商品名:V-60(AIBN))0.3 kgを添加し、重合を開始した。

10

【0113】

反応温度を80℃に保って4時間重合を行い、得られた共重合体を、氷酢酸(和光純薬工業社製)4.3 kgを用いて中和した。反応器からイソプロパノールを留去しながらイオン交換水48.3 kgを添加して系内を置換し、第3級アミノ基含有メタクリル系ポリマー(重量平均分子量40,000)の粘調な水溶液(第3級アミノ基含有メタクリル系ポリマーの濃度が35質量%)を得た。得られた水溶液をカチオン性水溶性ポリマー(A1)水溶液として用いた。

20

【0114】

(カチオン性水溶性ポリマー(A2)水溶液)

第2級アミノ基含有ポリマーである、市販のポリエチレンイミン水溶液(BASFジャパン社製、商品名:ポリミンSK)を、カチオン性水溶性ポリマー(A2)水溶液として用いた。

30

【0115】

(シランカップリング剤(B))

市販のシランカップリング剤である3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業社製、商品名:KBM-403)を、シランカップリング剤(B)として用いた。

【0116】

(ポリマー型帯電防止剤(C))

攪拌装置、還流冷却器、温度計及び窒素ガス導入管を取り付けた四つ口フラスコ内に、ジメチルアミノエチルメタクリレート35質量部、エチルメタアクリレート20質量部、シクロヘキシルメタアクリレート20質量部、ステアリルメタアクリレート25質量部、エチルアルコール150質量部と、2,2-アゾビスイソブチロニトリル1質量部を添加した。系内を窒素置換後、窒素気流下で80℃の温度で6時間重合反応を行った。次いで、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアンモニウムクロリドの60質量%エチルアルコール溶液70質量部を加え、さらに温度80℃で15時間反応させた。水を滴下しながらエチルアルコールを留去し、第4級アンモニウム塩含有アクリル系樹脂の濃度が30質量%の水溶液を得て、これをポリマー型帯電防止剤(C)として用いた。

40

【0117】

(オレフィン系共重合体エマルジョン)

二軸押出機(日本製鋼所社製、機器名:TEX30HSS)を使用して、原料樹脂の熔融混練と乳化を以下の手順で行い、オレフィン系共重合体エマルジョンを調製した。

50

具体的には、オレフィン系共重合体としてペレット状のエチレン - メタクリル酸 - アクリル酸エステル共重合体（三井・デュポン・ポリケミカル社製、商品名：ニユクレル N 0 3 5 C）を、ホッパーから押出機に供給した。そして、スクリー回転数 2 3 0 r p m、シリンダー温度 1 6 0 ~ 2 5 0 の条件で、熔融、混練した。

【 0 1 1 8 】

次いで、上記カチオン性水溶性ポリマー（A 1）を、押出機のシリンダー中間部の注入口から、オレフィン系共重合体 1 0 0 質量部に対してカチオン性水溶性ポリマー（A 1）5 質量部となるように連続的に供給し、オレフィン系共重合体の乳化・分散処理を行った。その後、押出機出口から押し出して、乳白色の水性分散液を得た。この水性分散液にイオン交換水を加えて、カチオン性水溶性ポリマー（A 1）とオレフィン系共重合体の合計濃度が 4 5 質量%となるように調整し、オレフィン系共重合体エマルジョンを得た。エマルジョン中のオレフィン系共重合体粒子の体積平均粒径をレーザー回折型粒度分布測定装置（島津製作所社製、機器名：S A L D - 2 0 0 0）で測定したところ、1 . 0  $\mu$ mであった。

10

【 0 1 1 9 】

（架橋剤）

ポリアミンポリアミドのエピクロルヒドリン付加物（日本 P M C 社製、商品名：W S - 4 0 8 2）を、シランカップリング剤以外の架橋剤として用いた。

【 0 1 2 0 】

（架橋促進剤）

市販のリン酸（和光純薬工業社製）を架橋促進剤として用いた。

20

【 0 1 2 1 】

（実施例 1）

上記カチオン性水溶性ポリマー（A 1）1 0 0 質量部（固形分換算）に対し、カチオン性水溶性ポリマー（A 2）2 1 質量部（固形分換算）、シランカップリング剤（B）2 1 質量部、ポリマー型帯電防止剤（C）1 9 質量部、架橋促進剤であるリン酸 2 質量部を含む水溶液を、樹脂被膜形成用塗布液として調製した。

支持体（E 1）の両面に、3 0 W・分/ $m^2$ の条件でコロナ放電処理を施した後、各面の乾燥後の固形分が 0 . 0 2 5 g/ $m^2$ となるように、調製した樹脂被膜形成用塗布液をロールコーターにより塗布した。6 0 のオープンにおいて塗布膜を乾燥して樹脂被膜を形成し、実施例 1 の記録用紙を得た。

30

【 0 1 2 2 】

（実施例 2 ~ 5、比較例 4、5）

実施例 1 において、樹脂被膜形成用塗布液中の各成分を下記表 1 に示すように変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして実施例 2 ~ 5 及び比較例 4、5 の記録用紙を得た。

【 0 1 2 3 】

（比較例 1）

表 1 に示すように、オレフィン系共重合体エマルジョン 1 0 0 質量部に対し、カチオン性水溶性ポリマー（A 2）4 質量部、シランカップリング剤（B）5 質量部、ポリマー型帯電防止剤（C）5 質量部及び架橋促進剤であるリン酸 2 質量部を含む水溶液を、樹脂被膜形成用塗布液として調製した。

40

支持体（E 1）の両面に、3 0 W・分/ $m^2$ の強度でコロナ放電処理を施し、各面の乾燥後の固形分が 0 . 3 6 g/ $m^2$ となるように上記樹脂被膜形成用塗布液をロールコーターにて塗布した。6 0 のオープンにおいて塗布膜を乾燥して、樹脂被膜を形成し、比較例 1 の記録用紙を得た。

【 0 1 2 4 】

（比較例 2）

比較例 1 において、オレフィン系共重合体エマルジョンを用いず、さらにシランカップリング剤（B）5 質量部の代わりに架橋剤 4 質量部を用いたこと以外は、比較例 1 と同様にして記録用紙を得た。

50

## 【 0 1 2 5 】

( 比較例 3 )

比較例 1 において、支持体 ( E 2 ) に変更したこと以外は、比較例 1 と同様にして記録用紙を得た。

## 【 0 1 2 6 】

【 表 1 】

	支持体	樹脂被膜								
		カチオン性水溶性ポリマー		シラン カップリング剤 (B) [質量部]	帯電 防止剤 (C) [質量部]	オレフィン系 重合体 エマルジョン [質量部]	架橋剤 [質量部]	架橋 促進剤 [質量部]	塗布量 [g/m <sup>2</sup> ]	(A)に対する (B)の含有量 [質量%]
		(A1) [質量部]	(A2) [質量部]							
実施例1	E1	100	21	21	19	0	0	2	0.025	17
実施例2	E1	100	25	25	31	0	0	2	0.025	20
実施例3	E1	100	25	25	31	0	0	2	0.012	20
実施例4	E1	100	13	25	13	0	0	2	0.020	22
実施例5	E2	100	25	21	19	0	0	2	0.025	17
比較例1	E1	0	4	5	5	100	0	2	0.360	125
比較例2	E1	0	4	0	5	0	4	0	0.020	0
比較例3	E2	0	4	5	5	100	0	2	0.360	125
比較例4	E1	100	13	13	13	0	0	2	0.020	12
比較例5	E1	100	8	8	13	0	0	1	0.018	7

10

20

## 【 0 1 2 7 】

( 評価 )

準備した未印刷の記録用紙を次のようにして評価した。

## 【 0 1 2 8 】

( 光沢度 )

J I S P 8 1 4 2 : 1 9 9 3 に準拠して、樹脂被膜形成用塗布液を塗布して樹脂被膜を形成する前の支持体と、樹脂被膜を形成した後の記録用紙の 7 5 度鏡面光沢度を測定した。具体的には、支持体及び記録用紙から 1 0 0 m m × 1 0 0 m m 寸法の試験片をそれぞれ作製した。デジタル変角光沢計 ( スガ試験機社製 ) を用いて、試験片の 3 箇所の光沢度を測定し、各測定値の平均値を求めた。なお、記録用紙の場合は、樹脂被膜が設けられた面の光沢度を測定した。

30

## 【 0 1 2 9 】

( 塗布ムラ )

照度 5 0 0 l x 程度の昼白色の蛍光灯を用いて、目線とほぼ同じ角度で、目線と反対方向から記録用紙を照らし、記録用紙の表面を目視で観察した。塗布時のスジの有無により、塗布ムラを下記のように評価した。

○ : スジが確認されない

× : スジが確認された

40

## 【 0 1 3 0 】

( 毛羽立ち )

2 枚の記録用紙をラベルの形状に打ち抜き、学振形染色摩擦堅ろう度試験機 ( スガ試験機社製、機器名 : 摩擦試験機 II 形 ) を用いて、記録用紙同士を、荷重 5 0 0 g を加えながら 1 0 0 回連続して擦った。その後の記録用紙の表面を目視で観察し、毛羽立ちの有無を下記のように評価した。

○ : 毛羽立ちが確認されない

× : 毛羽立ちが確認された

## 【 0 1 3 1 】

( 湿式電子写真印刷方式の場合の印刷適性 )

50

液体トナーを用いた湿式電子写真印刷機（日本HP社製、機器名：Indigo 7800）を用いて、記録用紙の印刷適性について、以下の評価を行った。

【0132】

（トナー転移性）

各実施例、比較例にて得られた記録用紙を温度23℃、相対湿度50%の環境下で3時間調湿した。次いで、調湿時と同じ環境下で、上記印刷機を用いて、記録用紙の片面に濃度100%の墨ベタ画像及び濃度30%の墨の網点絵柄を印刷した。印刷機には、複数色の液体トナー（日本ヒューレット・パカード社製、商品名：HP ElectroInk Light Cyan Q4045A、HP ElectroInk Light Magenta Q4046A、HP ElectroInk Digital Matt 4.0,3 Cartridges Q4037A、HP ElectroInk Digital Matt 4.0,9 Cartridges Q4038A）を搭載した。印刷後の記録用紙上の画像の状態をルーペで拡大して目視で観察し、トナー転移性を次のようにして評価した。

○：画像が鮮明であり、トナーの転移性が良好

×：画像にかすれが生じており、トナーの転移性が低い

【0133】

（トナー密着性：ドライ条件）

印刷から2分経過後、記録用紙の印刷面に、セロハンテープ（ニチバン社製、商品名：セロテープ（登録商標）CT-18）の粘着面を貼り付け、指で3回擦って十分に密着させた。密着させたセロハンテープを180度方向に300m/minの速度で手剥離した後、小型汎用画像解析装置（ニレコ社製、型式名：LUZEX-AP）を用いて、記録用紙上の液体トナーの残存率を算出した。具体的には、印刷面を撮影して得られた画像に2値化処理を実施し、液体トナーが占める面積の割合を残存率として算出した。算出した液体トナーの残存率から、以下の基準でトナーの密着性をランク評価した。Cランク以上を合格とし、Dランク以下を不合格とした。

A：液体トナーの残存率が95%以上

B：液体トナーの残存率が90%以上95%未満

C：液体トナーの残存率が70%以上90%未満

D：液体トナーの残存率が20%以上70%未満

E：液体トナーの残存率が20%未満

【0134】

（トナー密着性（耐水密着性）：ウェット条件）

印刷後の記録用紙を23℃の水中に24時間浸漬した後、水中から取り出して水分をウェスで軽く拭き取った5分後に、ドライ条件の場合と同様にテープ剥離試験及び評価を行った。

【0135】

（耐擦過性：ドライ条件）

印刷後の記録用紙をラベルの形状に打ち抜き、学振形染色摩擦堅ろう度試験機（スガ試験器社製、機器名：摩擦試験機II形）に取り付けて、水に湿らせた白綿布で、荷重500gで100回擦る摩擦試験を行った。トナー密着性の評価と同様の基準で、摩擦試験後の記録用紙上のトナーの残存率から耐擦過性を評価した。

【0136】

（耐擦過性：ウェット条件）

印刷後の記録用紙を23℃の水中に24時間浸漬した後、水中から取り出して水分をウェスで軽く拭き取った5分後に、ドライ条件の場合と同様に摩擦試験及び評価を行った。

【0137】

（結露促進処理後のトナー転移性及び密着性）

未印刷の記録用紙に対して、温度0℃、相対湿度40RH%の環境下で0.5時間調湿した後、温度40℃、相対湿度90RH%の環境下で2時間調湿する結露促進処理を行った。この処理を1サイクルとして、15サイクル実施した。結露促進処理後の記録用紙を用いて、上記と同様にして印刷を行い、トナーの転移性及び密着性を評価した。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 3 8 】

(フレキシ印刷方式の場合の印刷適性)

フレキシ印刷試験機(明製作所社製、機器名:RI-III型印刷適性試験機)を用いて、フレキシ印刷方式の印刷適性を次のようにして評価した。

## 【 0 1 3 9 】

上記フレキシ印刷試験機を用いて、記録用紙の片面に、インク量が $1.5 \text{ g/m}^2$ となるように、濃度100%のベタ画像を印刷した。印刷には、紫外線硬化型のフレキシインク(T&K TOKA社製、商品名:UVフレキシCF藍)を用いた。

印刷後の記録用紙を用いて、湿式電子写真印刷方式の場合と同様に、インクの転移性、密着性、耐擦過性等の印刷適性の評価を行った。

10

## 【 0 1 4 0 】

下記表2及び表3は、評価結果を示している。

## 【表2】

	光沢度		塗布ムラ	毛羽立ち
	塗布前 [°]	塗布後 [°]		
実施例1	20	25	○	○
実施例2	20	25	○	○
実施例3	20	25	○	○
実施例4	20	25	○	○
実施例5	21	25	○	○
比較例1	20	8	×	×
比較例2	20	22	○	○
比較例3	21	10	×	×
比較例4	20	25	○	○
比較例5	20	25	○	○

20

30

## 【 0 1 4 1 】

【表 3】

	液体トナーを用いた湿式電子写真方式								紫外線硬化型フレキソ印刷方式							
	結露促進処理前				結露促進処理後				結露促進処理前				結露促進処理後			
	トナー 転移性	トナー密着性		耐擦過性		トナー 転移性	トナー密着性		インク 転移性	インク密着性		耐擦過性		インク転 移性	インク密着性	
		ドライ	ウェット	ドライ	ウェット		ドライ	ウェット		ドライ	ウェット	ドライ	ウェット		ドライ	ウェット
実施例1	○	A	A	A	A	○	A	A	○	A	A	A	A	○	A	A
実施例2	○	A	B	A	B	○	A	B	○	A	B	A	B	○	A	B
実施例3	○	A	B	B	B	○	B	C	○	A	B	B	B	○	B	C
実施例4	○	A	A	C	A	○	C	A	○	A	A	C	A	○	C	A
実施例5	○	A	B	A	A	○	A	B	○	A	A	A	A	○	A	A
比較例1	○	A	A	A	A	○	A	A	○	A	A	A	A	○	A	A
比較例2	○	A	E	A	E	×	D	D	○	A	A	A	A	×	B	B
比較例3	○	B	C	A	A	○	C	C	○	C	C	A	A	○	C	C
比較例4	○	A	A	C	A	○	C	B	○	A	A	C	A	○	C	B
比較例5	○	A	C	C	C	○	C	C	○	A	C	C	C	○	C	C

10

## 【0142】

表3から明らかのように、実施例1～5の記録用紙は、液体トナーを用いた湿式電子写真印刷方式により印刷を行った場合でも、トナー転移性、密着性及び耐擦過性のいずれにおいても良好な印刷適性が確認された。密着性については、ウェット条件でも良好な結果であり、特に耐水密着性が高い。結露促進処理後のトナー転移性、密着性及び耐擦過性も

20

良好であり、耐水性及び経時安定性に優れることがわかる。同様に、実施例1～5の記録用紙は、従来からの印刷手法であるフレキソ印刷で 사용되는紫外線硬化型のフレキソインクに対しても、インクの転移性、密着性及び耐擦過性に優れており、結露促進処理後の良好な結果からも、耐水性及び経時安定性が良好であることがわかる。

## 【0143】

また、実施例1～5は樹脂被膜の塗布ムラがないことから、印刷後の仕上がりも良好であることがわかる。さらに、実施例1～5は、樹脂被膜の毛羽立ちがないことから、印刷工程及び加工工程で樹脂被膜の表層の脱落による汚染がないことがわかる。

30

## 【0144】

実施例1～5の記録用紙は、樹脂被膜の透明性が高く、塗布前後の光沢度の差が小さいことから、樹脂被膜を形成しても支持体の表面の特性を維持できていることがわかる。

## 【0145】

一方、比較例1、3の記録用紙は、樹脂被膜形成用塗布液がオレフィン系共重合体のエマルジョンを含むため、エマルジョン由来のオレフィン系共重合体粒子の影響で、塗布前に比べ光沢度が低下する。このオレフィン系共重合体粒子が塗布時にロールコーターによって記録用紙の搬送方向に配向するためか、塗布後にスジが確認され、樹脂被膜が擦れると毛羽立つことも確認された。

## 【0146】

図2～4は、それぞれ比較例1の記録用紙、実施例1の記録用紙及び樹脂被膜を形成する前の支持体の表面に、金を蒸着した後、走査電子顕微鏡により撮影した写真を示す。図2及び図4の写真はトプコン社製の走査電子顕微鏡（型番：SM-200）を用いて、図3の写真は日本電子社製の走査電子顕微鏡（型番：JCM-6000）を用いて撮影した。撮影時の倍率は、いずれも3000倍である。

40

図2に示すように、比較例1は表面に微細な凹凸が多く、毛羽立ちやすいことが分かる。この凹凸は、オレフィン系共重合体粒子に由来すると考えられる。一方、図3に示すように、実施例1は表面の凹凸が少なく均一であり、毛羽立ちにくい表面構造であることが分かる。図3を、支持体の撮影写真である図4と比較すると、いずれも大きな粒状物が確認できることから、この粒状物は、図4に示す支持体中のフィラーであると考えられる。

## 【0147】

50

比較例 3 と実施例 5 を比較すると、オレフィン系共重合体粒子を含む比較例 3 の樹脂被膜よりも、実施例 5 の樹脂被膜の方が、表層がホモ P P (ポリプロピレン) である支持体を用いたときについても、結露促進処理後のトナー及びインクの密着性が良好であることから、支持体との密着性が高いことがわかる。

実施例 1 と比較例 2 を比較すると、シランカップリング剤以外の架橋剤と第 3 級アミノ基を含まないカチオン性水溶性ポリマーを組み合わせた樹脂被膜よりも、実施例 1 の樹脂被膜の方が、耐水性及び経時安定性が向上することが分かる。

【 0 1 4 8 】

本出願は、2017年7月12日に出願された日本特許出願である特願2017-136039号と、2017年11月17日に出願された日本特許出願である特願2017-221688号と、に基づく優先権を主張し、当該日本特許出願のすべての記載内容を援用する。

10

【符号の説明】

【 0 1 4 9 】

- 1 記録用紙
- 11 支持体
- 12 樹脂被膜

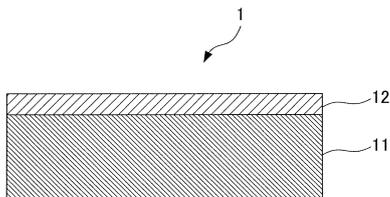
【産業上の利用可能性】

【 0 1 5 0 】

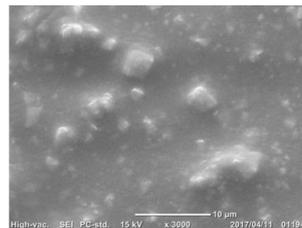
本発明の記録用紙は、外観に優れ、支持体と樹脂被膜との密着性だけでなく、各種印刷方式のインク又はトナーとの密着性、特に耐水密着性が高いことから、印刷用紙、ポスター用紙、ラベル用紙、インクジェット記録紙、感熱記録紙、熱転写受容紙、感圧転写記録紙、電子写真記録紙等として広く利用することができる。

20

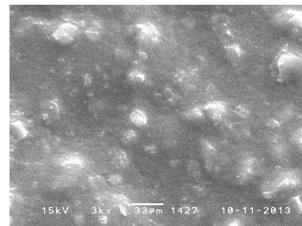
【 図 1 】



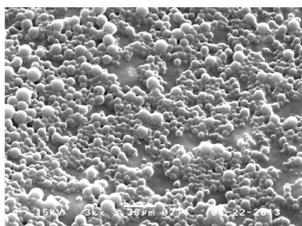
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
G 0 3 G 7/00 M

(72)発明者 五十嵐 卓哉  
3 1 4 0 1 0 2 日本国茨城県神栖市東和田 2 3 番地 株式会社ユボ・コーポレーション 鹿島工場  
内

(72)発明者 菅俣 祐太郎  
3 1 4 0 1 0 2 日本国茨城県神栖市東和田 2 3 番地 株式会社ユボ・コーポレーション 鹿島工場  
内

審査官 磯部 洋一郎

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

I P C B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0  
C 0 8 J 7 / 0 4 - 7 / 0 6  
G 0 3 G 7 / 0 0