

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4038065号
(P4038065)

(45) 発行日 平成20年1月23日(2008.1.23)

(24) 登録日 平成19年11月9日(2007.11.9)

| | | | |
|---------------------|------------------|--------------|---------|
| (51) Int. Cl. | | F I | |
| B 4 1 M 5/00 | (2006.01) | B 4 1 M 5/00 | B |
| B 4 1 M 5/50 | (2006.01) | B 4 1 J 3/04 | I O I Y |
| B 4 1 M 5/52 | (2006.01) | | |
| B 4 1 J 2/01 | (2006.01) | | |

請求項の数 10 (全 19 頁)

| | | | |
|--------------|------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2002-95011 (P2002-95011) | (73) 特許権者 | 000005980 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 |
| (22) 出願日 | 平成14年3月29日(2002.3.29) | (73) 特許権者 | 000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号 |
| (65) 公開番号 | 特開2003-48373 (P2003-48373A) | (74) 代理人 | 100078662 弁理士 津国 肇 |
| (43) 公開日 | 平成15年2月18日(2003.2.18) | (74) 代理人 | 100075225 弁理士 篠田 文雄 |
| 審査請求日 | 平成16年4月2日(2004.4.2) | (72) 発明者 | 石丸 智子 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 三 菱製紙株式会社内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2001-159930 (P2001-159930) | | |
| (32) 優先日 | 平成13年5月29日(2001.5.29) | | |
| (33) 優先権主張国 | 日本国(JP) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット用記録材料及びそれを用いたインクジェット記録方法及び記録物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

耐水性支持体の片面に一次粒子の平均粒径が3～30nmの無機微粒子を含有する1層または2層のインク受容層を設け、反対面に有機ポリマーを含有する裏塗り層を設けたインクジェット用記録材料において、該耐水性支持体が押し出しコーティング法により両面が樹脂により被覆されたポリオレフィン樹脂被覆紙であり、該インク受容層が該無機微粒子を全固形分の50重量%以上含有し、該耐水性支持体の裏塗り層を設ける面のJIS-B-0601で規定されるカットオフ値0.8mmでの中心線平均粗さRaをA(μm)、該裏塗り層の有機ポリマーの密度をB(g/cm³)、有機ポリマーの固形塗設量をC(g/m²)とすると、Aが1～1.94μmであり、A、B及びCが下記の式(1)を満足することを特徴とするインクジェット用記録材料。

式(1)

$$0.6 \times A \quad C / B < 6$$

【請求項2】

前記無機微粒子が気相法シリカおよびアルミナ水和物の少なくとも1種である請求項1に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項3】

前記耐水性支持体の裏塗り層を設ける面の有機ポリマーによる表面被覆率が70%以上である請求項1または2に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項4】

10

20

前記インク受容層が2層であり、耐水性支持体に近いインク受容層に含有される無機微粒子の平均一次粒子径が耐水性支持体から離れたインク受容層に含有される無機微粒子の平均一次粒子径より小さいことを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項5】

前記インク受容層が2層であり、耐水性支持体から離れたインク受容層がアルミナ水和物を含有している請求項1～4の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項6】

インク組成物を付着させて記録材料に印字を行う記録方法であって、インクジェット用記録材料として請求項1～5のいずれか1項に記載のインクジェット用記録材料を用いることを特徴とする記録方法。

10

【請求項7】

インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録材料に付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、インクジェット用記録材料として請求項1～5のいずれか1項に記載のインクジェット用記録材料を用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項8】

請求項6または7に記載の記録方法によって記録された記録物。

【請求項9】

請求項1～5の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料又は請求項8に記載の記録物に顔料インクを用いて印字することを特徴とするインクジェット記録方法。

20

【請求項10】

請求項9に記載の記録方法によって記録された記録物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、搬送性と搬送精度が良好な、高いインク吸収性を有する高光沢のインクジェット用記録材料に関し、更には顔料インクで印字した直後のチョーキングを改良したインクジェット記録方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

30

インクジェット記録方式に使用される記録材料として、通常の紙やインクジェット記録用紙と称される支持体上に非晶質シリカ等の顔料をポリビニルアルコール等の水溶性バインダーからなる多孔質のインク吸収層を設けてなる記録材料が知られている。

【0003】

また、特公平3-56552号、特開平2-188287号、同平10-81064号、同平10-119423号、同平10-175365号、同平10-193776号、同10-203006号、同10-217601号、同平11-20300号、同平11-20306号、同平11-34481号公報等には、気相法による合成シリカ微粒子（以降、気相法シリカと称す）を用いることが開示されている。また、特開平2-276671号、同平3-67684号、同平3-251488号、同平4-67986号、同平4-263983号、同平5-16517号公報等には、アルミナ水和物を用いることが開示されている。これら気相法シリカやアルミナ水和物は、一次粒子の平均粒径が数nm～数十nmの超微粒子であり、高い光沢感とインク吸収性が得られるという特徴がある。近年、フォトライクの記録シートが要望される中、益々光沢感が重要視されてきており、ポリオレフィン樹脂被覆紙（紙の両面にポリエチレン等のポリオレフィン樹脂をラミネートしたもの）やポリエステルフィルム等の耐水性支持体上にこれら微粒子を主体とするインク受容層の塗設された記録材料が提案されている。

40

【0004】

しかしながら、これらポリオレフィン樹脂被覆紙やポリエステルフィルム等の耐水性支持体を使用したインクジェット記録材料は紙のインクジェット用紙と比較して、プリンター

50

での搬送性、搬送精度に劣り、連続給紙が困難な場合や十分な印字品質が得られない場合があった。特に現在ではプリンターの高速化が進んでおり、印字品質を保つために更なる搬送精度の向上が望まれている。

【0005】

また、このような耐水性支持体にインク受容層を設ける場合、支持体自体のインク吸収性が望めないため比較的多くの塗布量を設ける必要が有る。このような場合、吸収層の素材により、環境に依存したカールの問題が発生し、搬送性が低下する。

【0006】

上記の様な問題点を改良するために、通常インク受容層と異なる裏面に裏塗り層が設けられている。

10

【0007】

紙のインクジェット記録材料の搬送性を改良する手段として、特開平7-266550号や同平6-278357号公報には記録材料間及び記録材料と給紙ロール間との摩擦係数が規定されている。しかしながら、耐水性支持体を用いた記録用紙に関しては、通常の紙と比較して剛性や弾性力が異なっており、摩擦係数のみで判断できない部分があった。また、特開平8-197839号公報にはフィルムを支持体とし、裏塗り層を設けた記録用紙が、特開平9-142011号公報には樹脂被覆紙を支持体としたゼラチン裏塗り記録用紙が提案されているが、インク受容層がポリマー成分からなっているためにインク吸収性に劣り、高速プリンターでの高画質印字は不十分である他、搬送精度の改良、顔料インクでのチョーキング改良については記載されていない。

20

【0008】

特開2000-296669号公報には気相法シリカやアルミナ化合物のような微粒子を主体としたインク受容層を設け、裏塗り層にポリマーラテックスを使用することにより染料インクでの光沢ムラを改良することが提案されている。しかしながら、支持体として規則的、又は不規則な形状の微粒面を有するものを用いたり、インク受容層面に処理を施すことでインク受容層の表面を微粒面としたものであり、表面光沢が低く、搬送精度からは逆に低下する方向であるが、搬送精度の改良について記載されていない。また、顔料インクでの印字品質及びインクのチョーキングへの効果についても記載がない。

【0009】

このように、種々の項目では改良がなされているが、耐水性支持体を用いたインクジェット用記録材料であり、高光沢でカールバランスのとれた、搬送性が良好で搬送精度に優れた用紙の開発はまだ不十分であった。

30

【0010】

従来からインクジェット記録方式では、インクとして各種の水溶性染料を水または水と有機溶媒との混合物に溶解させた水溶性染料インクが主流である。水溶性染料インクはインクジェット記録装置のインク吐出ヘッドのメンテナンス性に優れており（目詰まりがない）、また、印字後の発色性、解像力等に優れている。しかし、水溶性なるが故に記録画像の耐水性に問題がある他、水溶性染料は本来耐候性（光や空気、温湿度による画像の退色や消失）が劣るため特に記録シートを屋外展示する場合急速に画像が退色したり、消失したりする欠点がある。

40

【0011】

一方、顔料インクは耐水性や保存性に優れるものの、発色性に劣ると言われていた。しかしながら、最近の顔料インクの中には、従来のもよりも発色性に優れたインクが登場してきており、顔料インク用のインクジェット記録材料の重要性も高まってきている。

【0012】

顔料インク特有の発色性以外の問題点としては、チョーキングが挙げられる。顔料インクは染料と比較して大きな粒子であり、印字後、記録用紙の表面に残存する。定着性が良好でない場合、印字部分を擦るとインクがはがれるというチョーキングの現象が発生しインクジェット記録材料の大きな問題点となっていた。特に、微細粒子を用いた空隙構造を有するインクジェット用記録材料では印字後の乾燥性が良好であるため、印字後短い時間で

50

印字用紙を積み重ね、チョーキングの発生を引き起こしてしまう可能性が高かった。

【 0 0 1 3 】

搬送性や耐ブロッキング性改良に特開平 7 - 2 5 1 3 3 号公報にはインク受容層に平均粒径 5 ~ 1 5 μm の球状微粒子ポリマーの使用が、特開平 7 - 1 7 9 0 2 5 号公報には裏塗り層への同球状粒子ポリマーの使用が提案されているが、前者では白紙部の光沢低下の問題が有り、後者では搬送精度と顔料インクのチョーキングの問題があった。

【 0 0 1 4 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の目的は、高いインク吸収性を有する高光沢の空隙型インクジェット記録用シートであり、搬送性が良好で搬送精度を向上したインクジェット用記録材料であり、特に、顔料インクで印字直後のチョーキングを改良したインクジェット記録用シートを提供することにある。

10

【 0 0 1 5 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは、耐水性支持体のインク受容層を設ける面と異なる裏面の粗さと裏塗り層構成、及びインク受容層構成とが搬送精度、印字品質、顔料インクでのチョーキングに及ぼす影響について鋭意検討した。その結果、耐水性支持体の裏面の表面粗さと有機ポリマーによる表面被覆率が搬送精度に大きく影響すること、特に顔料インクのチョーキングにおいては、前記裏面の表面粗さと表面被覆率に加えてインク受容層を構成する気相法シリカ、またはアルミナ水和物の平均粒子径が影響すること、及び以下の手段により目的が達成

20

【 0 0 1 6 】

即ち、本発明 (1) は、耐水性支持体の片面に一次粒子の平均粒径が 3 ~ 3 0 nm の無機微粒子を含有するインク受容層を設け、反対面に有機ポリマーを含有する裏塗り層を設けたインクジェット用記録材料において、該耐水性支持体の裏塗り層を設ける面の J I S - B - 0 6 0 1 で規定されるカットオフ値 0 . 8 mm での中心線平均粗さ R a を A (μ m)、該裏塗り層の有機ポリマーの密度を B (g / c m ³)、有機ポリマーの固形塗設量を C (g / m ²) とすると、A が 1 ~ 5 μ m であり、A、B 及び C が下記の式 (1) を満足することを特徴とするインクジェット用記録材料である。

式 (1)

$$0 . 6 \times A \quad C / B < 6$$

30

また、本発明 (2) は、前記無機微粒子が気相法シリカおよびアルミナ水和物の少なくとも 1 種である前記発明 (1) のインクジェット用記録材料である。

更に、本発明 (3) は、前記耐水性支持体の裏塗り層を設ける面の有機ポリマーによる表面被覆率が 7 0 % 以上である前記発明 (1) または (2) のインクジェット用記録材料である。

また、本発明 (4) は、前記インク受容層が 2 層以上であり、耐水性支持体に最も近い層に含有される無機微粒子の平均一次粒子径が耐水性支持体から最も離れた層に含有される無機微粒子の平均一次粒子径より小さいことを特徴とする前記発明 (1) ~ (3) のいずれか一つのインクジェット用記録材料である。

40

更に、本発明 (5) は、前記インク受容層が 2 層以上であり、耐水性支持体から最も離れたインク受容層がアルミナ水和物を含有している前記発明 (1) ~ (4) のいずれか一つのインクジェット用記録材料である。

また、本発明 (6) は、前記インク受容層に平均粒径が 1 μ m 以上で 5 μ m 未満の微粒子と 5 ~ 2 0 μ m の微粒子を合計で 0 . 1 ~ 1 . 5 g / m ² 含有することを特徴とする前記発明 (1) ~ (5) のいずれか一つのインクジェット用記録材料である。

更に、本発明 (7) は、インク組成物を付着させて記録材料に印字を行う記録方法であって、インクジェット用記録材料として前記発明 (1) ~ (6) のいずれか一つのインクジェット用記録材料を用いることを特徴とする記録方法である。

また、本発明 (8) は、インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録材料に付着させて印

50

字を行うインクジェット記録方法であって、インクジェット用記録材料として前記発明(1)~(6)のいずれか一つのインクジェット用記録材料を用いることを特徴とするインクジェット記録方法である。

更に、本発明(9)は、前記発明(7)または(8)の記録方法によって記録された記録物である。

また、本発明(10)は、前記発明(1)~(6)のいずれか一つのインクジェット用記録材料又は前記発明(9)の記録物に顔料インクを用いて印字することを特徴とするインクジェット記録方法である。

更に、本発明(11)は、前記発明(10)の記録方法によって記録された記録物である。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明におけるインクジェット用記録材料は、一次粒子の平均粒径が3~30nmの無機微粒子を含有するインク受容層を耐水性支持体の片面(以降、「おもて面」と記載)に設け、反対面(以降、「裏面」と記載)に有機ポリマーを含有する裏塗り層を設けており、耐水性支持体の裏面のJIS-B-0601で規定されるカットオフ値0.8mmで測定した中心線平均粗さRaをA(μm)、裏塗り層の有機ポリマーの密度をB(g/cm^3)、有機ポリマーの固形塗設量をC(g/m^2)とすると、A~Cが前記の式(1)を満足することにより搬送性と搬送精度が良好な、高いインク吸収性と光沢を有し、顔料インクで印字した場合には直後のチョーキングが改良される。

【0018】

チョーキングとは、インクジェット用記録材料のインク受容層の最表面に存在する印字部の顔料インクが、記録材料の裏面等と接触することにより擦れ、ひどい場合は剥離する現象である。耐水性支持体の裏面が比較的平滑な微粗面加工されている樹脂被覆紙やフィルムに裏塗り層がない場合、紙に比較して弾力性は低いが、インク受容層表面の顔料インクと接触する面が平滑であることからチョーキングは発生しにくい。しかしながら、低い弾力性により搬送ロールとの接触面積が低く、搬送精度に劣るために使用が難しい。耐水性支持体の裏面が粗面加工されており、裏塗り層がない場合は給紙性は良好であるが、搬送精度、チョーキングに劣る。

【0019】

本発明で使用される耐水性支持体のおもて面の中心線平均粗さは一般的には2 μm 以下、好ましくは0.1~1.3 μm とすることでインク受容層を設けた後の光沢性が良好となる。耐水性支持体の裏面の中心線平均粗さAは1~5 μm であり、有機ポリマー主体の裏塗り層を前記C/Bが0.6×A以上、6未満とすることで記録材料裏面の凹部分の一定量以上を主として有機ポリマーにより埋めることで弾力性が賦与され、搬送ロールとの接触面積が増大するために搬送精度が向上し、弾力性と平滑性が向上するので顔料インクでのチョーキングが改良されると推測される。C/Bが0.6×Aよりも小さいと十分な搬送精度が得られず、6以上になるとカール性、及び搬送性が悪化するので好ましくない。尚、Aが1 μm 未満では裏塗り層を設けなくても有機ポリマー主体の裏塗り層を設けても搬送性に劣り、搬送性改良のために裏塗り層に微粒子を多量に含有させると搬送精度が低下するので好ましくない。Aが5 μm より大きいと搬送精度改良には裏塗り層の有機ポリマー量が多く必要となり、カール性が悪化するので好ましくない。

【0020】

本発明では裏塗り層は有機ポリマーを含有しており、裏塗り層全体に対して有機ポリマーの割合は固形分で50重量%以上が好ましく、より好ましくは70重量%以上である。50重量%以上とすることで搬送ロールと記録用シートの裏面とが接触した時の弾力性が良好となり、搬送精度が向上することから印字品質が良好となる。また、有機ポリマー成分の増加により裏面の凹凸が少なくなる為、顔料インクで印字した場合のチョーキングが発生しにくくなるので好ましい。

10

20

30

40

50

【0021】

更に、裏塗り層の有機ポリマーによる耐水性支持体裏面の表面被覆率を70%以上、より好ましくは90%以上とすることにより搬送精度と顔料インクでのチョーキングが更に改良される。表面被覆率を70%以上とすることで搬送ロールと記録材料裏面の有機ポリマーとが接触する面積が充分な程度に増大し、弾力性が高くなることから搬送精度が向上し、弾力性と平滑性が向上するので顔料インクのチョーキングが改良されると予想される。この被覆率が、70%に満たない場合、ポリマーの性質に加えて耐水性支持体そのものの性質もインクジェット特性に影響を与えるが、耐水性支持体では、紙と異なり素材そのものの弾力性が小さいため、搬送精度は低くなる。

【0022】

本発明で表面被覆率とは、耐水性支持体の裏面を被覆する塗り層中の有機ポリマーの割合であり、支持体表面の状態により同一塗布量における被覆率が異なる。本発明の裏塗り層の表面被覆率は、裏塗り層に食紅を添加して着色し、支持体に塗布してシートを作製し、マイクロスコープ（KEYENCE社製、VH-6300）で画像を取り込み、（食紅染色部分面積/全面積）×100で算出した。この裏塗り層の表面被覆率に裏塗り層に占める有機ポリマーの容積率をかけた値を、有機ポリマーによる表面被覆率として算出される。尚、裏塗り層が既に支持体に設けられている場合は、使用されている有機ポリマーが支持体と異なる原子を含有する場合にはEDAX観察等で塗布部分を特定することで、ヨウ素澱粉反応のように有機ポリマーが薬剤で着色可能な場合には着色された部分の目視観察により表面被覆率が得られる。

【0023】

また、前記被覆率は顔料インクのチョーキングにも関与する。チョーキングとは、インクジェット用記録材料のインク受容層の最表面に存在する顔料インクが、記録用シート裏面等と接触することにより擦れ、ひどい場合は剥離する現象である。耐水性支持体の裏面が比較的平滑な微粗面加工されている樹脂被覆紙やフィルムに裏塗り層がない場合、インク受容層表面の顔料インクと接触する面が平滑であることからチョーキングは発生しにくい。しかしながら、裏塗り層がないことから弾力性が低く、搬送精度が著しく悪化するために使用が難しい。つまり、インク受容層の顔料インクと接触する面を平滑にし、弾力性を持たせることでチョーキングが良好で、かつ、搬送ロールとの摩擦係数や搬送ロールとの接触点を増加することで搬送精度を良化するような裏塗り層を設けることが必要となる。

【0024】

本発明において用いられる耐水性支持体としては、透明な支持体も不透明な支持体も用いることができる。透明な支持体としては、従来公知のものが何れも使用でき、例えばポリエステル樹脂、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリイミド樹脂、セロハン、セルロイド等のフィルムもしくは板及びガラス板等が挙げられ、これらの中でもポリエチレンテレフタレートからなるフィルムが最も好ましく用いられる。

【0025】

不透明な耐水性支持体としては、合成紙、樹脂被覆紙、前記透明支持体に顔料等を入れて不透明化したフィルム、発泡フィルム等の従来公知のものがいずれも使用できる。光沢、平滑性の点から樹脂被覆紙、各種フィルムがより好ましいが、手触り感、高級感からは写真用支持体に類似の樹脂被覆紙と白色度と強度が高い顔料入りのポリエチレンテレフタレートからなるフィルムがさらに好ましく用いられる。

【0026】

本発明の耐水性支持体の裏面の中心線平均粗さAを1～5 μ mとする方法は樹脂フィルムの製造時に大粒径の無機粒子等を添加したり、表面形状を適度に粗面化したロール間を通して処理することなどにより調節出来る。尚、本発明の耐水性支持体はその厚さが約50～300 μ m程度のものであることが好ましい。

【0027】

本発明において好ましく用いられる耐水性支持体としての樹脂被覆紙を構成する原紙は、

10

20

30

40

50

特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、より好ましくは例えば写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成するパルプとしては天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を1種もしくは2種以上混合して用いられる。この原紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。

【0028】

さらに、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面塗布されていても良い。

【0029】

また、原紙の厚みに関しては特に制限はないが、紙を抄造中または抄造後カレンダー等にて圧力を印加して圧縮するなどした表面平滑性の良いものが好ましく、その坪量は30～250 g/m²が好ましい。

【0030】

樹脂被覆紙の樹脂としては、ポリオレフィン樹脂や電子線で硬化する樹脂を用いることができる。ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレン-プロピレン共重合体などのオレフィンの2つ以上からなる共重合体及びこれらの混合物であり、各種の密度、熔融粘度指数(メルトインデックス)のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。

【0031】

また、樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、イルガノックス1010、イルガノックス1076などの酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせるものが好ましい。

【0032】

本発明において好ましく用いられる支持体である樹脂被覆紙は、走行する原紙上にポリオレフィン樹脂の場合は、加熱溶解した樹脂を流延する、いわゆる押出コーティング法により製造され、その両面が樹脂により被覆される。また、電子線により硬化する樹脂の場合は、グラビアコーター、ブレードコーターなど一般に用いられるコーターにより樹脂を塗布した後、電子線を照射し、樹脂を硬化させて被覆する。また、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことが好ましい。支持体のインク受容層が塗布されるおもて面は、その用途に応じて押出コーティング時のクーリングロールの表面形状により光沢面、マット面などに加工されるが、本発明では特に光沢面が優位に用いられる。カール防止の点から支持体の裏面にも樹脂を被覆したほうが好ましく、おもて面と同様にしてクーリングロールにより中心線平均粗さが1～5 μmになるよう加工される。おもて面あるいは必要に応じておもてと裏の両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことができる。また、樹脂被覆層の厚みとしては特に制限はないが、一般に5～50 μmの厚みにおもて面またはおもて面と裏面にコーティングされる。

【0033】

本発明の耐水性支持体の裏塗り層に使用される有機ポリマーとしては特に限定されるものではなく、インクジェット記録材料に通常バインダーとして使用されるポリマーやポリマー分子の分散液であるラテックスが使用できる。具体的には、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジニウムハライド、各種変性ポリビニルアルコール等のビニルホルマールおよびその誘導体、ポリアクリルアミド、ポリジメチルアクリルアミド、ポリジメチルアミノアクリレート、ポリアクリル酸ソーダ、アクリル酸

メタクリル酸共重合体塩、ポリメタクリル酸ソーダ、アクリル酸ビニルアルコール共重合体塩等のアクリル基を含むポリマー、澱粉、酸化澱粉、カルボキシル澱粉、ジアルデヒド澱粉、カチオン化澱粉、デキストリン、アルギン酸ソーダ、天然ゴム、アラビアゴム、アクリレートゴム、スチレン-ブタジエンゴム等のゴム類、カゼイン、プルラン、デキストラン、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の天然ポリマーまたはその誘導体、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルエーテル、ポリグリセリン、マレイン酸アルキルビニルエーテル共重合体、マレイン酸N-ビニルピロール共重合体、スチレン無水マレイン酸共重合体、ポリエチレンイミン、ポリウレタン等の合成ポリマー等を挙げることができる。

10

【0034】

これら有機ポリマーは単独で用いても2種以上を混合させてもよい。また、好ましいガラス転移温度は-10から120である。-10より低くなると、粘着性が生じ搬送ロールに粘着することから搬送性が低下する。また、120を超えると、弾力性が低下し好ましい効果が得られにくい。粘着性が生じない方が好ましいことから、有機ポリマーを架橋させて耐水化したり、乾燥させるだけで耐水皮膜となるようなラテックスを使用することが特に望ましい。

【0035】

本発明の裏塗り層には、無機顔料または有機顔料を添加することができる。これらはインクジェット用記録材料のシート表裏間の摩擦係数を低下させ、連続搬送性を改良する効果がある。好ましい添加量は、使用する顔料の粒子径によって異なるが、裏塗り層の有機ポリマーの30重量%以下である。50重量%を超えると、搬送ロールと裏塗りの有機ポリマーとの弾力力が低下し搬送精度が低下する。また、好ましい顔料の粒子径は、裏塗り層の膜厚の0.8~1.5倍である。粒子径があまりにも小さすぎると、シート間の摩擦係数を低下させる効果が減少し、また、大きすぎると裏塗り層に凹凸が生じ、顔料インクのチョーキングが発生しやすくなる。

20

【0036】

また、裏塗り層には無機顔料、有機顔料のほかに、界面活性剤、硬膜剤、着色染料、着色顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤、無機帯電防止剤、有機帯電防止剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。但し、裏塗り層全体の固形分の70重量%以上は有機ポリマーとなるように添加量を調節する。

30

【0037】

本発明のインク受容層に用いられる一次粒子の平均粒径が3~30nmの無機微粒子としては、合成シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、炭酸カルシウム等公知の各種微粒子が挙げられ、二種以上の無機微粒子を含有させてもよい。特に気相法によるシリカやアルミナ、アルミナ水和物が高い光沢性が得られるので好ましい。

【0038】

インク受容層の一次粒子の平均粒径が3~30nmの無機微粒子は8g/m²以上含有するのが好ましく、10~35g/m²の範囲で用いるのがより好ましい。8g/m²より少ないと、インク吸収性が劣り、多すぎると強度が低下し、ひび割れが発生しやすい。無機微粒子とともに用いられる親水性バインダー量は、インク吸収性からは無機微粒子に対して35重量%以下が好ましく、特に10~30重量%が特に好ましい。

40

【0039】

本発明において、一次粒子の平均粒径が3~30nmの無機微粒子はインク吸収性からはインク受容層の全固形分に対して50重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは65重量%以上含有させる。

【0040】

合成シリカには、湿式法によるものと気相法によるものがある。湿式法シリカとしては、
1 ケイ酸ナトリウムの酸などによる複分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリ

50

カゾル、または 2 このシリカゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、 3 シリカゾルをゲル化させ、その生成条件を変えることによって数ミクロンから 10 ミクロン位の一次粒子がシロキサン結合をした三次元的な二次粒子となったシリカゲル、更には 4 シリカゾル、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム等を加熱生成させて得られるもののようなケイ酸を主体とする合成ケイ酸化合物等がある。

【0041】

気相法シリカは、乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シリカは、日本ア 10 エロジル(株)からアエロジル、トクヤマ(株)からQSタイプとして市販されており入手することができる。本発明の気相法シリカの一次粒子の平均粒径は3~30nmであり、好ましくは3~25nmである。気相法シリカは凝集して適度な空隙を有する二次粒子となっており、50~300nm程度の二次粒子になる超音波や高圧ホモジナイザー、対向衝突型ジェット粉砕機等で粉砕、分散させたものがインク吸収性と光沢性が良好であり好ましい。

【0042】

本発明におけるアルミナ水和物は $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ($n = 1 \sim 3$)の構成式で表される。nが1の場合がベーマイト構造のアルミナ水和物を表し、nが1より大きく3未満の場合が擬ベーマイト構造のアルミナ水和物を表す。例えば特開平2-276671号、同平 20 3-67684号、同平3-251488号、同平4-67986号、同平4-263983号、同平5-16517号公報等に記載のアルミナ水和物を適宜使用できる。

【0043】

本発明の気相法シリカ及びアルミナ水和物の平均一次粒子径とは、分散された粒子の電子顕微鏡観察により一定面積内に存在する100個の粒子各々の投影面積に等しい円の直径を粒子の粒径として求めた。本発明で使用される気相法シリカ及びアルミナ水和物微粒子の一次粒子の平均粒径は3~30nmであり、好ましくは3~25nmである。

尚、本発明の気相法シリカ及びアルミナ水和物微粒子の平均二次粒子径は希薄分散液をレーザー回折/散乱式粒度分布測定装置で測定され、本発明では50~400nmが一般的であり、好ましくは50~300nmである。 30

【0044】

本発明のインク受容層には、皮膜としての特性を維持するために親水性バインダーを有する。この親水性バインダーとしては、公知の各種バインダーを用いることができる。親水性バインダーの使用に当たっては、親水性バインダーがインクの初期の浸透時に膨潤して空隙を塞いでしまわないことが重要であり、この観点から比較的室温付近で膨潤性の低い親水性バインダーが好ましく用いられる。特に好ましい親水性バインダーは完全または部分ケン化のポリビニルアルコールまたはカチオン変性ポリビニルアルコールである。

【0045】

ポリビニルアルコールの中でも特に好ましいのは、ケン化度が80%以上の部分または完全ケン化したものである。平均重合度500~5000のポリビニルアルコールが好ましい。 40

【0046】

また、カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭61-10483号公報に記載のような、第1~3級アミノ基や第4級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖あるいは側鎖中に有するポリビニルアルコールである。

【0047】

また、他の親水性バインダーも併用することができるが、ポリビニルアルコールに対して20重量%以下であることが好ましい。

【0048】

本発明ではインク受容層の各層において、一次粒子の平均粒径が3~30nmの無機微粒子 50

に対する親水性バインダーの重量比は、一般的には0.05～0.45の範囲で選択される。好ましい重量比は0.06～0.40の範囲で選択される。

【0049】

本発明のインクジェット用記録材料は、インク受容層のJIS-K-7105に規定されるヘーズ値が40%以下であること好ましく、より好ましくは30%以下である。40%より高いと印字濃度が下がり、発色性も低下する。

【0050】

本発明の各層のインク受容層は、耐水性改良目的等でカチオン性化合物を含有するのが好ましい。カチオン性化合物としては、カチオン性ポリマー、水溶性金属化合物が挙げられる。

10

【0051】

本発明に用いられるカチオン性化合物としては、例えばカチオン性ポリマーや水溶性金属化合物が挙げられる。カチオン性ポリマーとしては、ポリエチレンイミン、ポリジアリルアミン、ポリアリルアミン、特開昭59-20696号、同59-33176号、同59-33177号、同59-155088号、同60-11389号、同60-49990号、同60-83882号、同60-109894号、同62-198493号、同63-49478号、同63-115780号、同63-280681号、特開平1-40371号、同6-234268号、同7-125411号、同10-193776号公報等に記載された1～3級アミノ基、4級アンモニウム塩基を有するポリマーが好ましく用いられる。これらのカチオンポリマーの分子量は、5,000～10万程度が好ましい。

20

【0052】

これらのカチオン性ポリマーの使用量は前記気相法シリカまたはアルミナ水和物に対して1～10重量%、好ましくは2～7重量%である。

【0053】

本発明に用いられる水溶性金属化合物として、例えば水溶性の多価金属塩が挙げられる。カルシウム、バリウム、マンガン、銅、コバルト、ニッケル、アルミニウム、鉄、亜鉛、ジルコニウム、クロム、マグネシウム、タングステン、モリブデンから選ばれる金属の水溶性塩が挙げられる。具体的には例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガン二水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅(II)二水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、フェノールスルホン酸亜鉛、酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、塩化酸化ジルコニウム八水和物、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストリン酸n水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドリリン酸n水和物等が挙げられる。

30

40

【0054】

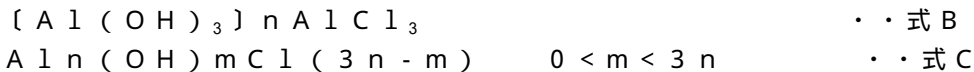
また、カチオン性化合物として、無機系の含アルミニウムカチオンポリマーである塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物が挙げられる。塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物とは、主成分が下記的一般式A、B又はCで示され、例えば $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$ 、 $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$ 、 $[Al_{13}(OH)_{34}]^{5+}$ 、 $[Al_{21}(OH)_{60}]^{3+}$ 、等のような塩基性で高分子の多核縮合イオンを安定に含んでいる水溶性のポリ水酸化アルミニウムである。

【0055】

$[Al_2(OH)_nCl(6-n)]^m$

・ ・ 式 A

50



【0056】

これらのものは多木化学(株)よりポリ塩化アルミニウム(PAC)の名で水処理剤として、浅田化学(株)よりポリ水酸化アルミニウム(Paho)の名で、また、(株)理研グリーンよりピュラケムWTの名で、また他のメーカーからも同様の目的を持って上市されており、各種グレードの物が容易に入手できる。本発明ではこれらの市販品をそのままでも使用できるが、pHが不適當に低い物もあり、その場合は適宜pHを調節して用いることも可能である。

【0057】

本発明において、上記水溶性金属化合物のインク受容層中の含有量は、 $0.1 \sim 8 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ である。

【0058】

上記したカチオン性化合物は2種以上を併用することができる。例えば、カチオン性ポリマーと水溶性金属化合物を併用してもよい。

【0059】

本発明における各層のインク受容層は、皮膜の脆弱性を改良するために各種油滴を含有することが好ましいが、そのような油滴としては室温における水に対する溶解性が 0.01 重量%以下の疎水性高沸点有機溶媒(例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等)や重合体粒子(例えば、スチレン、ブチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等の重合性モノマーを一種以上重合させた粒子)を含有させることができる。そのような油滴としては好ましくは親水性パウダーに対して $10 \sim 50$ 重量%の範囲で用いることができる。

【0060】

本発明において、各層のインク受容層には、耐水性、ドット再現性を向上させる目的で適当な硬膜剤で硬膜することができる。硬膜剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス(2-クロロエチル尿素)-2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、米国特許第3,288,775号記載の如き反応性のハロゲンを有する化合物、ジビニルスルホン、米国特許第3,635,718号記載の如き反応性のオレフィンを持つ化合物、米国特許第2,732,316号記載の如きN-メチロール化合物、米国特許第3,103,437号記載の如きイソシアナート類、米国特許第3,017,280号、同2,983,611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第3,100,704号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第3,091,537号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、ほう酸及びほう酸塩の如き無機硬膜剤等があり、これらを1種または2種以上組み合わせて用いることができる。硬膜剤の添加量はインク受容層を構成する水溶性ポリマー 100 g に対して $0.01 \sim 10 \text{ g}$ が好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ g}$ である。

【0061】

本発明において、各層のインク受容層には、更に、界面活性剤、硬膜剤の他に着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

【0062】

インク受容層が少なくとも2層以上からなる場合、支持体に近い層の気相法シリカまたはアルミナ水和物の一次粒子の平均粒径が、支持体から最も遠い層の気相法シリカまたはアルミナ水和物の一次粒子の平均粒径より小さいことが顔料インクで印字する場合のチョーキング防止からは好ましい。

10

20

30

40

50

【0063】

本発明のインクジェット用記録材料は光沢性が高く、光沢感が低い記録材料と比較して顔料インクのチョーキングが目立つ傾向にある。光沢感を維持し、顔料インクのチョーキングを改良するには、インク受容層表面でのインクとの結合力を増強する必要がある。顔料インクは染料インクと比較して粒子が大きいいため、記録材料のインク受容層に大きな粒子を用いることが好ましく、支持体から最も遠い層の粒子が下層の粒子より大きなことが望ましい。

【0064】

本発明のインク受容層のJIS-B-0601によるカットオフ値0.8mmで測定した中心線平均粗さは、好ましくは1.3 μm 以下であれば高光沢で搬送精度も良好である。

10

【0065】

また、本発明の記録材料でインク受容層が2層以上の構成にした場合、支持体から最も遠い層がアルミナ水和物を含むほうが好ましい。無機微粒子中ではアルミナ水和物は表面光沢が高く、より光沢性のあるインクジェット用記録材料を得ることができる。つまり、インク吸収性向上の目的等で、単層では光沢感が著しく低くなる層を下層に使用したとしても、非常に高い光沢感を有するインクジェット用記録材料が得られる。また特に顔料インクで印字した場合、印字部の光沢感が高くなることもその利点としてあげられる。

【0066】

インク受容層の支持体から最も遠い層の固形分塗布量は、全体の塗布量の1/10から1/3が光沢性とインク吸収性からは望ましい。

20

【0067】

又、気相法シリカやアルミナ化合物などの微細粒子を用いた空隙構造を有する高光沢のインクジェット用記録材料は、表面が弱く、平滑性が高いので製造、加工時のロール等との擦れや複数枚重ねて給紙して印字する場合に表面に傷が発生しやすい欠点を有している。又、給紙時や印字装置内部での搬送性に問題が発生しやすい。

【0068】

表面傷を軽減するために、特公昭63-65036号、同63-65038号公報等にはインク受容層表面に3 μm 以上の大粒径の充填材粒子を添加することを、搬送性やブロッキング性を改良するために特開平7-25133号公報には平均粒径5~15 μm の球状微粒子ポリマーの使用が提案されているが、表面光沢性の高いインクジェット記録材料では、光沢性、搬送性と表面傷とを満足するのは困難であった。

30

【0069】

本発明の記録材料では、インク受容層中に1 μm 以上かつ5 μm 未満の微粒子及び5 μm 以上かつ20 μm 以下の微粒子を同時に含有することにより、表面光沢を減少させることなく搬送性と表面傷が改良され、特に支持体から最も遠いインク受容層に含有することでその効果が増大するので好ましい。支持体の裏面に有機ポリマーからなる裏塗り層を設けることにより搬送精度が向上することで印字品質が良化する。さらに、表面に添加する微粒子によりインク受容層表面に適度な凹凸が生じ、加わる圧力が小さい場合にはインク受容層表面の顔料インクと裏面等との接触点が減少することから顔料インクのチョーキングも良化し、2種類の微粒子の合計で0.05~2 g/m^2 程度の添加、好ましくは合計で0.1~1.5 g/m^2 添加する程度では搬送ロール間での高い圧力の場合には接触面積の低下は殆ど無く、搬送精度には影響しない。

40

【0070】

本発明における1 μm 以上かつ5 μm 未満と5 μm 以上かつ20 μm 以下の大小2種類の微粒子は、例えば酸化チタン、でんぶん粒子、シリカ粒子、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、硫酸バリウム、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリウレタン共重合体等の無機、有機の素材からなる粒子であり、特に粒径が小さいために光沢感に影響を与えにくい小粒径微粒子は耐傷性の観点から比較的硬い有機系微粒子が好ましく、粒径が大きいため光沢感に影響を与えやすい大粒径微粒子は、無機系微粒子の方が多孔質であるた

50

めインクを微粒子表面および内部で保持しやすく、比較的光沢感（特に印字部光沢感）に影響を与えにくいために好ましい。両者とも粒子の形状は不定型でもよいが、滑り性がよく耐傷性が向上するため球状ものが好ましい。

【0071】

本発明におけるインク受容層への1 μm以上かつ5 μm未満と5 μm以上かつ20 μm以下の大小2種類の微粒子の固形分含有量は、合計で0.05～2.0 g/m²であり、好ましくは0.1～1.5 g/m²である。0.05 g/m²より少ないと搬送性と表面傷改良効果が少なく、2.0 g/m²より多いと光沢性が低下する。

【0072】

本発明では、支持体のインク受容層を設ける面上に天然高分子化合物や合成樹脂を主体とするプライマー層を設けるのが好ましい。該プライマー層の上に、本発明の無機微粒子含有のインク受容層を塗布した後、冷却し、比較的低温で乾燥することによって、更にインク受容層の透明性が向上する。

10

【0073】

支持体上に設けられるプライマー層はゼラチン、カゼイン等の天然高分子化合物や合成樹脂を主体とする。係る合成樹脂としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニリデン、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリスチレン、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。

【0074】

上記プライマー層は、支持体上に0.01～5 μmの膜厚（乾燥膜厚）で設けられる。好ましくは0.05～5 μmの範囲である。

20

【0075】

本発明において、インク受容層や裏塗り層を構成している各層の塗布方法は、公知の塗布方法を用いることができる。例えば、スライドビード方式、カーテン方式、エクストルージョン方式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ケッドバーコーティング方式等がある。

【0076】

本発明では、スライドビード方式等のようなインク受容層を構成する各層を乾燥工程を設けず殆ど同時に塗布することにより各層に要求される特性が効率よく得られ、生産効率の点からも好ましい。即ち、各層を湿潤状態で積層することで各層に含有される成分が下層へ浸透しにくいので乾燥後も各層の成分構成が良く保たれるためと予想される。

30

【0077】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。尚、部及び％は固形分の重量部、重量％を示す。

【0078】

<支持体1の作製>

広葉樹晒クラフトパルプ（LBKP）と針葉樹晒サルファイトパルプ（NBSP）の1：1混合物をカナディアンスタンダードフリーネスで300 mlになるまで叩解し、パルプスラリーを調製した。これにサイズ剤としてアルキルケテンダイマーを対パルプ0.5重量％、強度剤としてポリアクリルアミドを対パルプ1.0重量％、カチオン化澱粉を対パルプ2.0重量％、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂を対パルプ0.5重量％添加し、水で希釈して1％スラリーとした。このスラリーを長網抄紙機で坪量170 g/m²になるように抄造し、乾燥調湿してポリオレフィン樹脂被覆紙の原紙とした。抄造した原紙に、密度0.918 g/cm³の低密度ポリエチレン100重量％の樹脂に対して、10重量％のアナターゼ型チタンを均一に分散したポリエチレン樹脂組成物を320 で熔融し、200 m/分で厚さ35 μmになるように押出コーティングし、微粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆して表樹脂層を設けた。微粗面加工後の中心線平均粗さは0.11 μmであった。もう一方の面には密度0.962 g/cm³の高密度ポリエチレン樹脂70重量部と密度0.918の低密度ポリエチレン樹脂30重量部のブレンド樹脂組成物を同様

40

50

に320 で溶融し、厚さ30 μm になるように押出コーティングし、粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆して裏樹脂層を設けた。粗面加工後の中心線平均粗さは1.32 μm であった。

【0079】

上記ポリオレフィン樹脂被覆紙表裏樹脂層両面に高周波コロナ放電処理を施した後、表樹脂層面に、下記組成の下引き層をゼラチンが50 mg/m^2 となるように塗布乾燥して支持体1を作製した。

【0080】

<下引き層>

| | | |
|-----------------------------|------|----|
| 石灰処理ゼラチン | 100部 | 10 |
| スルフォコハク酸 - 2 - エチルヘキシルエステル塩 | 2部 | |
| クロム明ばん | 10部 | |

【0081】

<支持体2の作製>

支持体1の裏樹脂層コーティング後の粗面加工されたクーリングロールに代えて表面粗さの異なる粗面加工されたロールを用いる以外は、支持体1と同様にして作成した。粗面加工後の中心線平均粗さは1.94 μm であった。

【0082】

<支持体3の作製>

支持体1の裏樹脂層コーティング後の粗面加工されたクーリングロールに代えて表樹脂層の場合と同じ微粗面加工されたロールを用いる以外は、支持体1と同様にして作成した。微粗面加工後の中心線平均粗さは0.10 μm であった。

【0083】

<裏塗り層の塗設>

上記支持体1の裏樹脂層に下記に示す塗布液をバーコーターで塗布し、120 で5分乾燥させて作製した。

【0084】

表面被覆率を求める為に、下記に示す塗液100 ml に0.2%の食紅を2 ml 添加し塗布液を作製し、バーコーターで塗布し、120 で5分乾燥させて、表面被覆率測定用の記録シートを作製した。

【0085】

<裏塗り層塗布液1>

| | | |
|---|------|--|
| アクリルエステル系エマルジョン (ダイセル社製; 密度1.18 g/cm^3) | 100部 | |
| ST-O (コロイダルシリカ、日産化学社製) | 5部 | |
| エタノール | 10部 | |

【0086】

<裏塗り層塗布液2>

| | | |
|---|------|----|
| アクリルエステル系エマルジョン (ダイセル社製; 1.18 g/cm^3) | 100部 | 40 |
| ST-O (コロイダルシリカ、日産化学社製) | 60部 | |
| エタノール | 10部 | |

【0087】

<裏塗り層塗布液3>

| | | |
|---|------|--|
| アクリル系エマルジョン (ダイセル社製; 密度1.24 g/cm^3) | 100部 | |
| ST-O (コロイダルシリカ、日産化学社製) | 5部 | |
| 活性剤 | 0.5部 | |

【0088】

<裏塗り層塗布液4>

50

| | | |
|---|---------|----|
| ポリビニルアルコール | 1 0 0 部 | |
| (クラレ社製; 密度 1.25 g/cm ³) | | |
| ST-O (コロイダルシリカ、日産化学社製) | 5 部 | |
| 活性剤 | 0.5 部 | |
| 【0089】 | | |
| <インク受容層の塗設> | | |
| 支持体の裏面樹脂層に裏塗り層塗布液を塗布後、表樹脂層面に下記組成のインク受容層を塗布し乾燥した。2層塗布の場合は、インク受容層塗布液を同時にスライドビード塗布装置で塗布し乾燥してインクジェット用記録材料を作製した。無機微粒子を16重量%の固形分濃度になるように高圧ホモジナイザーで分散した後調製した。これらの塗布液により | | 10 |
| 、単層の場合には乾燥固形分が26 g/m ² 、2層の場合には支持体に近いインク受容層(以降、「下層」と称す)は20 g/m ² 、支持体から離れたインク受容層(以降、「上層」と称す)は6 g/m ² になるように塗布、乾燥した。乾燥条件は5 で30秒間冷却後、全固形分濃度が90重量%までを45 10%RHで乾燥し、次いで35 10%RHで乾燥した。 | | |
| 。 | | |
| 【0090】 | | |
| <インク受容層塗布液1> | | |
| 気相法シリカ | 1 0 0 部 | |
| (平均一次粒径7 nm) | | |
| ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー | 4 部 | 20 |
| ほう酸 | 4 部 | |
| ポリビニルアルコール | 2 5 部 | |
| (ケン化度88%、平均重合度3500) | | |
| 界面活性剤 | 0.3 部 | |
| 【0091】 | | |
| <インク受容層塗布液2> | | |
| 気相法シリカ | 1 0 0 部 | |
| (平均一次粒径12 nm) | | |
| ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー | 4 部 | |
| ほう酸 | 4 部 | 30 |
| ポリビニルアルコール | 2 0 部 | |
| (ケン化度88%、平均重合度3500) | | |
| 界面活性剤 | 0.3 部 | |
| 【0092】 | | |
| <インク受容層塗布液3> | | |
| アルミナ水和物(擬ペーサイト) | 1 0 0 部 | |
| (平均一次粒径15 nm) | | |
| ほう酸 | 2 部 | |
| ポリビニルアルコール | 2 0 部 | |
| (ケン化度88%、平均重合度3500) | | 40 |
| 界面活性剤 | 0.3 部 | |
| 酢酸ジルコニウム | 2 部 | |
| 【0093】 | | |
| <インク受容層塗布液4> | | |
| 気相法シリカ | 1 0 0 部 | |
| (平均一次粒径12 nm) | | |
| ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー | 4 部 | |
| ほう酸 | 4 部 | |
| ポリビニルアルコール | 2 0 部 | |
| (ケン化度88%、平均重合度3500) | | 50 |

| | |
|-----------------------|------|
| 界面活性剤 | 0.3部 |
| ポリスチレンビーズ(平均粒子径3 μm) | 0.7部 |
| ポリスチレンビーズ(平均粒子径17 μm) | 0.2部 |

【0094】

実施例1

上記支持体1に裏塗り塗布液1を塗布乾燥後、インク受容層塗布液1を塗布乾燥し、実施例1の記録材料を作製した。

【0095】

その他、実施例2～10及び比較例1～4については表1のような支持体、塗布液を用いて実施例1と同様に実施例2～10及び比較例1～4の記録材料を作製した。

10

【0096】

実施例、比較例で作製したインクジェット用記録材料について下記の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0097】

<表面被覆率>

裏面被覆率測定用に作製した食紅入り記録材料を用いて被覆率を算出した。具体的にはマイクロスコープ(KEYENCE社製、VH-6300)で画像を取り込み、(食紅染色部分面積/全面積)×100で裏塗り層の表面被覆率を算出した。この裏塗り層の表面被覆率に裏塗り層に占めるポリマーの容積割合を掛けた値を、ポリマーによる表面被覆率とした。

20

【0098】

<白紙部光沢>

記録材料の印字前の白紙部光沢感を斜光で観察し、下記の基準で評価した。

- ：カラー写真並みの高い光沢感がある
- ：カラー写真よりやや下がるが良好な光沢感がある
- ：アート紙、コート紙並みの光沢感がある

×：上質紙の沈んだ光沢感がある

【0099】

<チョーキング>

記録材料の1枚に顔料インク搭載のインクジェットプリンター(EPSON社製、MC-5000)で1cm画のグレーベタを印字した。印字直後、別の1枚の裏面に接するように印字部分を重ねさらにその上に50gの分銅を置き、一定速度で印字した記録用シートに分銅をのせたまま10cm引いた。印字部分のインクのはがれ方の程度を目視で観察し、下記の基準で総合評価した。

30

- ：インクが全くはがれていない
- ：印字部分に若干傷が見られるが問題ないレベルである
- ：インクがはがれており問題となるレベルである
- ×：インクがほとんどはがれてしまい非常に問題となるレベルである

【0100】

<搬送性>

記録材料の50枚をインクジェットプリンター(EPSON社製、PM-780C)で連続搬送し、下記の基準で判断した。

40

- ：全く搬送エラーが発生しない
- ：搬送エラーの発生が1回である
- ：搬送エラーが2～5回である
- ×：搬送エラーが5回以上である

【0101】

<搬送精度>

記録材料を染料インク搭載のインクジェットプリンター(EPSON社製、PM-800C)でグレーベタを印字し、印字品質を目視評価した。

50

- : ベタが均一になっている
 : ベタ部分にバンディングが見られるが問題にならないレベルである
 : ベタ部分にバンディングが見られ問題になるレベルである
 x : ベタ部分にひどいバンディングが見られる

【0102】

【表1】

| | 支持 裏塗り | | I J 層 | | A | B | C | C/B | |
|----|--------|---|-------|---|------|------|-----|------|----|
| | 体 | 層 | 下 | 上 | | | | | |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 1.32 | 1.18 | 1.2 | 1.02 | 10 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | 2 | 1.32 | 1.18 | 6.0 | 5.08 | |
| 3 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1.32 | 1.18 | 1.0 | 0.85 | |
| 4 | 1 | 3 | 1 | 2 | 1.32 | 1.24 | 1.2 | 0.97 | |
| 5 | 1 | 4 | 1 | 2 | 1.32 | 1.25 | 1.2 | 0.96 | |
| 6 | 1 | 1 | 1 | 3 | 1.32 | 1.18 | 1.2 | 1.02 | 20 |
| 7 | 1 | 1 | 1 | 4 | 1.32 | 1.18 | 1.2 | 1.02 | |
| 8 | 1 | 1 | 1 | — | 1.32 | 1.18 | 1.2 | 1.02 | |
| 9 | 2 | 1 | 1 | 2 | 1.94 | 1.18 | 2.2 | 1.86 | |
| 10 | 2 | 1 | 1 | 4 | 1.94 | 1.18 | 2.2 | 1.86 | |

比較例

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|------|------|-----|------|----|
| 1 | 1 | 1 | 1 | — | 1.32 | 1.18 | 0.6 | 0.51 | 30 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | — | 1.32 | 1.18 | 8.0 | 6.78 | |
| 3 | 1 | — | 1 | — | 1.32 | — | | | |
| 4 | 3 | 1 | 1 | — | 0.10 | 1.18 | 1.2 | 1.02 | |

(注1) 表中の支持体、裏塗り層、及びI J層の番号は各々の種類を表す。

(注2) A : 耐水性支持体裏面のJ I S - B - 0 6 0 1で規定されるカットオフ値0.8mmでの中心線平均粗さ(単位; μm)。

B : 裏塗り層の有機ポリマーの密度(単位; g/cm^3)。

C : 裏塗り層の有機ポリマーの固形塗設量(単位; g/m^2)。

【0103】

【表2】

40

| | チョーキング | 搬送精度 | 搬送性 | 白紙部光沢 | 表面被覆率 (%) | |
|-------|--------|------|-----|-------|-----------|----|
| 実施例 1 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 9 2 | |
| 2 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | 1 0 0 | |
| 3 | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | 6 3 | |
| 4 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 9 3 | 10 |
| 5 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 9 7 | |
| 6 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 9 2 | |
| 7 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 9 2 | |
| 8 | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | 9 2 | |
| 9 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 9 5 | |
| 10 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | 9 5 | 20 |
| 比較例 1 | ○ | △ | ◎ | ◎ | 5 1 | |
| 2 | ○ | ◎ | △ | ◎ | 1 0 0 | |
| 3 | ◎ | △ | × | ◎ | — | |
| 4 | ◎ | ○ | △ | ◎ | 1 0 0 | |

30

【0104】

表2から明らかなように、実施例1～10の本発明のインクジェット用記録材料は比較例1～5の記録材料よりも顔料インク印字でのチョーキング、搬送精度、搬送性、白紙部光沢を同時に良化していることが判る。尚、実施例1～10、比較例1～4は全てインク吸収性は良好であった。特に実施例6のインクジェット用記録材料の白紙部光沢、実施例7と10のインクジェット用記録材料のインク受容層の耐傷性が非常に良好であった。

【0105】

【発明の効果】

上記結果から明らかなように、本発明のインクジェット用記録材料は、特に高い光沢感を有し、かつ搬送性、搬送精度に優れており、同時に、顔料インクで印字直後のインクのチョーキングが生じにくいインクジェット用記録材料が得られる。

40

フロントページの続き

(72)発明者 徳永 幸雄

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 三菱製紙株式会社内

(72)発明者 丸山 雅彦

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

審査官 菅野 芳男

(56)参考文献 特開平11-011002(JP,A)

特開昭58-110287(JP,A)

特開平05-050739(JP,A)

特開平07-082694(JP,A)

特開平06-255235(JP,A)

特開2001-098492(JP,A)

特開平08-146556(JP,A)

特開2001-270232(JP,A)

特開2001-018519(JP,A)

特開平10-001899(JP,A)

特開平10-260499(JP,A)

特開2001-138621(JP,A)

特開2001-039026(JP,A)

特開2001-096909(JP,A)

特開平08-187933(JP,A)

特開2001-347748(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/00