

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5748448号  
(P5748448)

(45) 発行日 平成27年7月15日 (2015. 7. 15)

(24) 登録日 平成27年5月22日 (2015. 5. 22)

(51) Int. Cl. F 1  
**B 4 1 M 5/00 (2006. 01)**  
**B 4 1 M 5/50 (2006. 01)**  
**B 4 1 M 5/52 (2006. 01)**

請求項の数 5 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2010-247598 (P2010-247598)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成22年11月4日 (2010. 11. 4)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2011-116125 (P2011-116125A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成23年6月16日 (2011. 6. 16)	(74) 代理人	100123788
審査請求日	平成25年11月1日 (2013. 11. 1)		弁理士 宮崎 昭夫
(31) 優先権主張番号	特願2009-253937 (P2009-253937)	(74) 代理人	100127454
(32) 優先日	平成21年11月5日 (2009. 11. 5)		弁理士 緒方 雅昭
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	小栗 勲
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	加茂 久男
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 記録媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体と、アルミナ水和物およびバインダーを含有するインク受容層とを有する記録媒体であって、

該インク受容層の表面はカチオン性ポリウレタンを含有する複数の皮膜で形成された部分皮膜で被覆されており、

該複数の皮膜の平均長径は  $0.03 \mu\text{m}$  以上  $1.00 \mu\text{m}$  未満であり、

該部分皮膜によるインク受容層表面の被覆率は  $10\%$  以上  $70\%$  未満であり、

該カチオン性ポリウレタン中のカチオン性基の含有量が  $0.1 \text{ mmol/g}$  以上  $3.0 \text{ mmol/g}$  以下である、ことを特徴とする記録媒体。

10

【請求項 2】

前記カチオン性ポリウレタンの質量平均分子量が  $1,000$  以上  $200,000$  以下である請求項 1 に記載の記録媒体。

【請求項 3】

前記部分皮膜が前記カチオン性ポリウレタンの水分散物を前記インク受容層に塗工することで得られる請求項 1 または 2 に記載の記録媒体。

【請求項 4】

前記カチオン性ポリウレタンの水分散物中の前記カチオン性ポリウレタンの平均粒子径が  $0.01 \mu\text{m}$  以上  $0.10 \mu\text{m}$  以下である請求項 3 に記載の記録媒体。

【請求項 5】

20

前記カチオン性ポリウレタンの水分散物の、前記インク受容層の表面に対する塗工量が  $0.01 \text{ g/m}^2$  以上  $0.10 \text{ g/m}^2$  以下である請求項 3 又は 4 に記載の記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット記録媒体などの記録媒体に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録媒体には、高い発色性や表面光沢、優れた外観及び優れた保存性が希求されている。更には、最近のプリンター自体の性能向上によりプリント速度が高速化するに従い、記録媒体の優れたインク吸収性も強く求められている。このような様々な要求を満たすために、記録媒体の構造や特性に関する様々な改良が盛んに行われている。

10

【0003】

インク吸収性と表面光沢を両立するために、インク受容層の空隙を減少させる圧力をかけずにコーティングする方法で、シリカ微粒子の層をインク受容層上に設ける方法が知られている（特許文献 1 参照）。更に高い表面光沢を得るために、インク受容層上に樹脂を主成分とする層を設ける方法も知られている（特許文献 2 参照）。

【0004】

また、高速化に対応可能なインク吸収性の観点から、インクジェット記録媒体のインク受容層に、より微細なシリカ粒子やアルミナ水和物粒子等の無機顔料をポリビニルアルコール等のポリマーバインダーで保持したものが用いられるようになってきている。無機顔料のなかでも、アルミナ水和物の微粒子はシリカの微粒子に対し、少ないバインダー量で受容層を形成できるため、インク吸収性に優れる。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 7 - 76162 号公報

【特許文献 2】特開 2000 - 108503 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0006】

特許文献 1 の方法では、高い吸収性を維持しながら、表面にある程度の光沢感を持たせることができるが、銀塩系写真に四敵できるほどの光沢発現効果が得られないことがある。特許文献 2 の方法では、樹脂がインク受容層に多く染み込むため、インク受容層の細孔が樹脂により埋まることがあり、インク吸収性を確保できない場合がある。

【0007】

銀塩系写真に四敵するためには、高い表面光沢だけでなく、優れた耐傷性も求められるが、上記特許文献に記載の技術では、インク吸収性、表面光沢、耐傷性の全てを同時に満たす効果が得られないことがある。

【0008】

40

本発明は、上記の実態に鑑みてなされたものである。本発明の目的は、インク受容層の優れたインク吸収性を維持しながら、優れた表面光沢性、耐傷性および発色性を有する記録媒体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明者らは、以下の本発明を見出した。

【0010】

本発明にかかる記録媒体は、

支持体と、アルミナ水和物およびバインダーを含有するインク受容層とを有する記録媒体であって、

50

該インク受容層の表面はカチオン性ポリウレタンを含有する複数の皮膜で形成された部分皮膜で被覆されており、

該複数の皮膜の平均長径は  $0.03\text{ }\mu\text{m}$  以上  $1.00\text{ }\mu\text{m}$  未満であり、

該部分皮膜によるインク受容層表面の被覆率は  $10\%$  以上  $70\%$  未満であり、

該カチオン性ポリウレタン中のカチオン性基の含有量が  $0.1\text{ mmol/g}$  以上  $3.0\text{ mmol/g}$  以下である、ことを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明により、インク受容層の優れたインク吸収性を維持しながら、優れた表面光沢性、耐傷性および発色性を有する記録媒体が提供される。

10

【発明を実施するための形態】

【0012】

次に好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

【0013】

< 記録媒体 >

本発明の記録媒体は、支持体と、インク受容層と、部分皮膜とを有する。本発明の記録媒体は、インクジェット記録媒体として使用できる。前記インク受容層は、多孔性であることが好ましい。なお、前記インク受容層は、前記支持体と前記部分皮膜の間に位置することができる。また、前記部分皮膜は、インク受容層の表面を被覆し、記録媒体の最表面に位置する。

20

【0014】

前記記録媒体は、前記支持体上に、アルミナ水和物およびバインダーを含有するインク受容層を少なくとも1層以上有する。前記部分皮膜は、カチオン性ポリウレタンを含有する複数の皮膜で形成されている。前記部分皮膜は、例えば平均粒子径が  $0.01\text{ }\mu\text{m}$  以上  $0.10\text{ }\mu\text{m}$  以下のカチオン性ポリウレタンエマルジョンを塗工液として用い、これを塗布、乾燥して形成することができる。即ち、前記カチオン性ポリウレタンエマルジョンの固形物であることができる。前記複数の皮膜の平均長径は  $0.03\text{ }\mu\text{m}$  以上、 $1.00\text{ }\mu\text{m}$  未満であり、前記部分皮膜によるインク受容層表面の被覆率は  $10\%$  以上  $70\%$  未満である。

【0015】

< 支持体 >

本発明の記録媒体に用いる支持体は、特に限定されず、上質紙、中質紙、コート紙、アート紙、キャストコート紙などの紙類、合成紙、白色プラスチックフィルム、透明プラスチックフィルム、または半透明プラスチックフィルム、樹脂被覆紙などを使用できる。

30

【0016】

また、画像の光沢を効果的に発現させる場合には、インク受容層形成用塗工液に対するバリアー性の高い支持体が好ましく、酸化チタンや硫酸バリウムなどの顔料を配合し、多孔性化することにより不透明化したポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアセテート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどの白色プラスチックフィルムなど、さらに原紙にポリエチレン、ポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂をラミネートしたいわゆる樹脂被覆紙が支持体として好適である。

40

【0017】

さらに記録媒体として銀塩写真と同等の画質と風合いを付与する場合において、支持体として好ましく用いられる原紙としては、以下のものが挙げられる。すなわち、少なくともインク受容層が設けられる一方の面をポリオレフィン樹脂で被覆したポリオレフィン樹脂被覆紙が好ましく、より好ましくは両面をポリオレフィン樹脂で被覆したポリオレフィン樹脂被覆紙である。前記ポリオレフィン樹脂被覆紙の好ましい形態としては、JIS-B-0601による10点平均粗さが  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  以下で、かつJIS-Z-8741による60度鏡面光沢度が  $25\%$  以上  $75\%$  以下である。

【0018】

50

また、樹脂被覆紙の厚さは、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。樹脂被覆紙の厚さが $25\text{ }\mu\text{m}$ 以上であれば、記録媒体の剛性が低くなることを優れて防ぎ、その記録媒体を手にした時の感触や質感の劣化、および不透明性の低下などの不都合が生じるのを優れて防ぐことができる。また、樹脂被覆紙の厚さが $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、記録媒体が剛直になり扱いにくくなることを優れて防ぎ、プリンターでの給紙走行をスムーズに行うことができる。樹脂被覆紙の厚さのより好ましい範囲は $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。また、樹脂被覆紙の坪量にも特に制限はないが、 $25\text{ g/m}^2$ 以上 $500\text{ g/m}^2$ 以下であることが好ましい。

#### 【0019】

##### <インク受容層>

本発明に用いるインク受容層は、多孔質構造を形成し、高速吸収性、染料定着性、透明性、印字濃度、発色性、および光沢性を満たすものとして、アルミナ水和物およびバインダーを含有する。また、前記インク受容層は、例えばアルミナ水和物およびバインダーを含む塗工液（以後、インク受容層用塗工液と呼ぶこととする）を塗工して得ることができる。その塗工液の固化物であることができる。なお、インク受容層は、1層からなる場合、および2層以上からなる場合がある。これら全ての場合において、各層が後述する条件を満たすのが好ましい。

#### 【0020】

本発明に用いるインク受容層の塗工量は、必要なインク吸収容量や、光沢度、受容層の組成等によって異なるが、塗工量（乾燥塗布量）で $5\text{ g/m}^2$ 以上 $50\text{ g/m}^2$ 以下が好ましい。 $5\text{ g/m}^2$ 以上であれば、インク吸収性が低くなることを優れて防ぐことができ、 $50\text{ g/m}^2$ 以下であれば、折り割れ強度が低下することを優れて防ぐことができる。

#### 【0021】

##### （アルミナ水和物）

本発明では、多孔質構造を形成し、高速吸収性、染料定着性、透明性、印字濃度、発色性、および光沢性を満たすものとして、インク受容層に、アルミナ水和物を含む。

#### 【0022】

前記アルミナ水和物としては、例えば、下記式（X）により表されるものを好適に利用できる。



（上記式中、 $n$ は0、1、2および3の何れかを表し、 $m$ は0以上10以下、好ましくは0以上5以下の数を表す。但し、 $m$ と $n$ は同時に0にはならない。）

$m\text{H}_2\text{O}$ は、多くの場合、結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相を表すものであるため、 $m$ は整数または整数でない値をとることができる。また、アルミナ水和物を加熱すると $m$ は0の値になることもあり得る。

#### 【0023】

アルミナ水和物の結晶構造としては、熱処理する温度に応じて、非晶質、キブサイト型、ペーサイト型が知られており、これらのうち、何れの結晶構造のものも使用可能である。

#### 【0024】

これらの中で好適なアルミナ水和物は、X線回折法による分析でペーサイト構造、または非晶質を示すアルミナ水和物である。具体例としては、特開平7-232473号公報、特開平8-132731号公報、特開平9-66664号公報、特開平9-76628号公報等に記載されたアルミナ水和物を挙げることができる。さらに、アルミナ水和物としては、市販のDisperal HP14（商品名、サソール製）等を挙げることができる。なお、アルミナ水和物は2種以上を併用してもよい。

#### 【0025】

本発明に用いるインク受容層には、インク受容層の平均細孔半径が $7.0\text{ nm}$ 以上 $10.0\text{ nm}$ 以下であるものを用いることが好ましい。また、より好ましくは、インク受容層の平均細孔半径が、 $8.0\text{ nm}$ 以上、 $10.0\text{ nm}$ 以下となるものを用いるのが良い。イ

10

20

30

40

50

ンク受容層の平均細孔半径が、 $7.0\text{ nm}$ 以上 $10.0\text{ nm}$ 以下であることによって、優れたインク吸収性および発色性を発揮することが可能となる。また、インク受容層の平均細孔半径が $7.0\text{ nm}$ 以上であれば、インク受容層のインク吸収性が低くなることを優れて防ぎ、必要に応じてアルミナ水和物に対するバインダーの量を調整するなどして、優れたインク吸収性を得ることができる。また、インク受容層の平均細孔半径が $10.0\text{ nm}$ 以下であれば、インク受容層のヘイズが大きくなることを優れて防ぎ、特に良好な発色性を得ることができる。

【0026】

また、インク受容層全体の細孔容積は、全細孔容積が $0.50\text{ ml/g}$ 以上であることが好ましい。全細孔容積が $0.50\text{ ml/g}$ 以上であれば、インク受容層全体のインク吸収性が低くなることを優れて防ぎ、必要に応じてアルミナ水和物微粒子に対するバインダーの量を調整するなどして、優れたインク吸収性を得ることができる。

10

【0027】

さらに、インク受容層細孔中に、細孔半径として $25.0\text{ nm}$ 以上の細孔が存在しないことが好ましい。言い換えると、本発明に用いるインク受容層中の細孔は全て、細孔半径が $25.0\text{ nm}$ 未満であることが好ましい。細孔半径が $25.0\text{ nm}$ 以上の細孔が存在しない場合には、インク受容層のヘイズが大きくなることを優れて防ぎ、特に良好な発色性を得ることができる。

【0028】

なお、上記の平均細孔径、全細孔容積、細孔半径とは、記録媒体を窒素吸着脱離法によって測定された、窒素ガスの吸着脱離等温線よりB J H (Barrett - Joyner - Halenda) 法を用いて求められる値である。特に、平均細孔径とは、窒素ガス脱離時に測定される全細孔容積と比表面積から計算によって求まる値である。

20

【0029】

なお、記録媒体を窒素吸着脱離法により測定した場合には、インク受容層以外の部分に対しても測定が行われることとなる。しかし、インク受容層以外の成分（例えば、基材のパルプ層、樹脂被膜層等）は窒素吸着脱離法で一般的に測定できる範囲である $1.0\text{ nm}$ 以上 $100.0\text{ nm}$ 以下の細孔を持っていない。このため、記録媒体全体を窒素吸着脱離法で測定した場合は、インク受容層の平均細孔径を測定していることとなると考えられる。なお、このことは、レジコート紙を窒素吸着脱離法で細孔分布を測定した場合、 $1.0\text{ nm}$ 以上 $100.0\text{ nm}$ 以下の細孔を有していないことから理解できる。

30

【0030】

また、上記のようなインク受容層形成時の平均細孔径（ $7.0\text{ nm}$ 以上 $10.0\text{ nm}$ 以下）を得るためには、B E T法により測定されるB E T比表面積が、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるアルミナ水和物を用いることが好ましい。より好ましくは、前記B E T比表面積が $125\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $175\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるアルミナ水和物を用いるのが良い。

【0031】

なお、上記B E T法とは、気相吸着法による粉体の表面積測定法の一つであり、吸着等温線から $1\text{ g}$ の試料の持つ総表面積、即ち比表面積を求める方法である。このB E T法では、通常、吸着気体として窒素ガスが用いられ、吸着量を被吸着気体の圧力または容積の変化から測定する方法が最も多く用いられる。この際、多分子吸着の等温線を表すものとして最も著名なものは、Brunauer、Emmett、Tellerの式であって、B E T式と呼ばれ比表面積決定に広く用いられている。上記B E T法では、B E T式に基づいて吸着量を求め、吸着分子1個が表面で占める面積を掛けることにより比表面積が得られる。B E T法では、窒素吸着脱離法の測定において、ある相対圧力における吸着量の関係を数点測定し、最小二乗法によりそのプロットの傾き、切片を求めることで比表面積を導き出す。本発明では、相対圧力と吸着量の関係を5点測定し、比表面積を導き出す。

40

【0032】

また、アルミナ水和物の好適な形状としては、平板状で、平均アスペクト比が $3.0$ 以

50

上10以下、かつ、平板面の縦横比が0.60以上1.0以下であるものが好ましい。なお、アスペクト比は、特公平5-16015号公報に記載された方法により求めることができる。すなわち、アスペクト比は、粒子の「厚さ」に対する「直径」の比で示される。ここで「直径」とは、アルミナ水和物を顕微鏡または電子顕微鏡で観察したときの粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径（円相当径）を示す。また、平板面の縦横比とは、アスペクト比と同様に、粒子を顕微鏡で観察した場合の、平板面の最大値を示す直径に対する最小値を示す直径の比を示す。

#### 【0033】

上記アスペクト比が3.0以上10以下となるアルミナ水和物を使用した場合、形成したインク受容層の細孔分布範囲が狭くなることを優れて防ぐことができる。このため、アルミナ水和物微粒子の粒子径を揃えて製造することが可能となる。また、同様に、上記縦横比が0.60以上1.0以下となるアルミナ水和物を使用した場合も、インク受容層の細孔径分布が狭くなることを優れて防ぐことができる。

#### 【0034】

アルミナ水和物には繊維状と、繊維状でない形状のものがあることが知られている。本発明者らの知見によれば、同じアルミナ水和物であっても、平板状のアルミナ水和物の方が、繊維状のアルミナ水和物よりも分散性が良い。また、繊維状のアルミナ水和物は、塗工時に支持体の表面に対して平行に配向する傾向があり、形成されるインク受容層の細孔が小さくなる場合があり、インク受容層のインク吸収性が小さくなることがある。これに対して、平板状のアルミナ水和物は、塗工時に支持体の表面に対して平行に配向する傾向が小さく、形成されるインク受容層の細孔の大きさやインク吸収性へ特に良い影響を及ぼす。このため、平板状のアルミナ水和物を用いることが好ましい。

#### 【0035】

##### （バインダー）

本発明に用いるインク受容層は、バインダーを含有する。バインダーとしては、上記アルミナ水和物を結着し、被膜を形成する能力のある材料であって、且つ、本発明の効果を損なわないものであれば、特に制限なく利用することができる。バインダーとしては例えば、下記のものを挙げることができる。

酸化澱粉、エーテル化澱粉、リン酸エステル化澱粉等の澱粉誘導体。カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体。カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白およびポリビニルアルコールならびにその誘導体。各種重合体として、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役重合体ラテックス。アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体等のアクリル系重合体ラテックス。エチレン-酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス。上記の各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス。カチオン基を用いて上記各種重合体をカチオン化したもの、カチオン性界面活性剤を用いて上記各種重合体の表面をカチオン化したもの。カチオン性ポリビニルアルコール下で上記各種重合体を重合し、重合体の表面にポリビニルアルコールを分布させたもの。カチオン性コロイド粒子の懸濁分散液中で上記各種重合体の重合を行い、重合体の表面にカチオン性コロイド粒子を分布させたもの。メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化合成樹脂等の水性バインダー。ポリメチルメタクリレート等のメタクリル酸エステルやアクリル酸エステルの重合体および共重合体樹脂。ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等の合成樹脂系バインダー。

#### 【0036】

上記バインダーは、単独で、または複数種を混合して用いることができる。中でも最も好ましく用いられるバインダーはポリビニルアルコール（PVA）である。このポリビニルアルコールは、例えば、ポリ酢酸ビニルを加水分解して合成することができる。このポリビニルアルコールは、重量平均重合度が1500以上のものが好ましく用いられ、重量平均重合度が2000以上5000以下のものがより好ましい。また、ケン化度は80モ

10

20

30

40

50

ル%以上100モル%以下のものが好ましく、85モル%以上100モル%以下のものがより好ましい。

【0037】

また、この他に、末端をカチオン変性したポリビニルアルコールや、アニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールを使用することができる。

【0038】

ところで、ポリビニルアルコールは一般的にポリ酢酸ビニルを加水分解（ケン化）して得るため、一部酢酸基が残っているものがある。このため、ポリビニルアルコールの末端基には水酸基および酢酸基が存在し、ポリビニルアルコールは、水酸基を有する繰り返し単位と、酢酸基を有する繰り返し単位にて表すことができる。また、変性ポリビニルアルコールを用いる場合には、ポリビニルアルコールの末端基の水酸基および酢酸基が、カチオン性基またはアニオン性基のような置換基で置換されている。このため、変性ポリビニルアルコールは、酢酸基を有する繰り返し単位と、水酸基を有する繰り返し単位と、前記置換基で置換されている繰り返し単位とで表すことができる。ポリビニルアルコールと変性ポリビニルアルコールとは、重合度が同じであっても、ケン化度が異なる場合がある。また、変性ポリビニルアルコールは、ポリビニルアルコールと質量が同じであっても、前記置換基を有する繰り返し単位があるため、バインダー成分として効果を奏するポリビニルアルコールの含有量が異なる場合がある。

【0039】

（架橋剤）

本発明の記録媒体は、必要に応じて、インク受容層が下記の架橋剤を含有してもよい。架橋剤の具体的な例としては、アルデヒド系化合物、メラミン系化合物、イソシアネート系化合物、ジルコニウム系化合物、アミド系化合物、アルミニウム系化合物、ホウ酸、およびホウ酸塩が挙げられる。また、架橋剤はこれらの少なくとも1種類であることが好ましい。これらの中でも、架橋剤は架橋速度及び塗工面のひび割れ防止の観点から、特にホウ酸あるいはホウ酸塩が好ましい。

【0040】

この際、使用できるホウ酸としては、オルトホウ酸（ $\text{H}_3\text{BO}_3$ ）だけでなく、メタホウ酸や次ホウ酸等も挙げられる。ホウ酸塩としては、上記ホウ酸の水溶性の塩であることが好ましい。具体的には、下記のホウ酸のアルカリ土類金属塩等を挙げることができる。ホウ酸のナトリウム塩（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等）、ホウ酸のカリウム塩（ $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KBO}_2$ 等）等のアルカリ金属塩。ホウ酸のアンモニウム塩（ $\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{BO}_2$ 等）。ホウ酸のマグネシウム塩やカルシウム塩。

【0041】

これらのホウ酸およびホウ酸塩の中でも、塗工液の経時安定性と、クラック発生の抑制効果の点から、オルトホウ酸を用いることが好ましい。また、ホウ酸およびホウ酸塩の使用量は、製造条件等に応じて適宜選択することができるが、インク受容層中のバインダーに対して、ホウ酸およびホウ酸塩の合計固形分が10.0質量%以上50.0質量%以下となる量が好ましい。なお、上述したように、インク受容層が2層以上のインク受容層からなる場合は、上記固形分質量割合の範囲を各層で満たすことが好ましい。上記ホウ酸およびホウ酸塩の合計固形分が50.0質量%以下であれば、塗工液の経時安定性が低下することを優れて防ぐことができる。一般的に、インク吸収性記録媒体を生産する際には、塗工液を長時間に渡って使用することとなる。上記合計固形分が50.0質量%以下であれば、インク受容層塗工液を長時間使用した場合であっても、ホウ酸の含有量が多い場合に生じる、塗工液の粘度の上昇や、ゲル化物の発生を優れて防ぐことができる。このため、塗工液の交換やコーターヘッドの清掃等を頻繁に行わずに済み、生産性が著しく低下することを優れて防ぐことができる。更に、上記合計固形分が50.0質量%以下であれば、インク受容層に点状の表面欠陥が生じ易くなることを優れて防ぎ、均質で特に良好な光沢面を得ることができる。また、上記合計固形分が10.0質量%以上であれば、クラ

ック発生を抑制できる。

【 0 0 4 2 】

( その他添加剤 )

本発明の記録媒体には、インク受容層中に、それぞれ必要に応じて各種の添加剤、例えば各種カチオン性樹脂等の定着剤、多価金属塩等の凝集剤、界面活性剤、蛍光増白剤、増粘剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、浸透剤、滑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、レベリング剤、防腐剤、pH調節剤、その他本発明の技術分野で公知の各種助剤を添加することが可能であり、またその添加量も適宜調整することができる。

【 0 0 4 3 】

使用できるカチオン性樹脂の例としてはポリエチレンイミン系樹脂、ポリアミン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアミドエピクロルヒドリン系樹脂、ポリアミンエピクロルヒドリン系樹脂、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン系樹脂、ポリジアリルアミン系樹脂、ジシアンジアミド縮合物等が挙げられる。これらの水溶性樹脂は、それぞれ単独で用いても良く、2種以上を併用して用いてもよい。

【 0 0 4 4 】

< 塗工液 >

・インク受容層用塗工液について

インク受容層用塗工液は、少なくともアルミナ水和物およびバインダーを含み、さらには添加剤および水等の分散媒を含むことができる。なお、インク受容層用塗工液の調製方法の具体例としては、以下の方法を挙げることができる。アルミナ水和物の水分散液とバインダーの水溶液と架橋剤を攪拌混合して得ることができる。

【 0 0 4 5 】

( アルミナ水和物を含む分散液 )

本発明に用いるアルミナ水和物は、解膠剤で解膠された水性分散液の状態でインク受容層塗工液に含まれる。アルミナ水和物およびアルミナをそれぞれ単独に用いた場合、前記解膠剤で解膠された水性分散液の状態を、それぞれアルミナ水和物分散液およびアルミナ分散液と呼ぶこととする。

【 0 0 4 6 】

また、アルミナ水和物を含む分散液には必要に応じて顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、界面活性剤、離型剤、浸透剤、着色顔料、着色染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防霉剤、耐水化剤、染料定着剤、硬化剤、耐候材料等を含むことができる。また、アルミナ水和物を含む分散液の分散媒は、水が好ましい。

【 0 0 4 7 】

本発明では、上記解膠剤として酸(解膠酸)を使用する。解膠酸は下記一般式[ I ]で表されるスルホン酸が耐画像にじみの観点で好ましい。

一般式[ I ]  $R^1 - SO_3H$

[ 一般式[ I ]において、 $R^1$ は水素原子を表すか、炭素数1以上3以下の分岐もしくは非分岐のアルキル基またはアルケニル基を表す。ただし $R^1$ は、オキソ基、ハロゲン原子、アルコキシ基(  $-OR$  )およびアシル基(  $R-CO-$  )のうちの少なくとも一つを置換基として有しても良い。これらの置換基中のRは水素原子または炭素数1以上2以下のアルキル基を表す。ただし、置換基がアルコキシ基の場合は、Rは水素原子ではない。]

調製したインク受容層用塗工液を支持体上に塗布する方法としては、公知の任意の塗布方法が適用でき、例えば、ブレードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンダイコーティング法、スロットダイコーティング法、バーコーティング法、グラビアコーティング法、ロールコーティング法などの塗布方法による塗布が可能である。2層以上のインク受容層は、逐次塗工で塗工、乾燥する他、同時多層塗工によってもよい。特にスライドビードによる同時多層塗工は生産性が高く、好ましい方法である。

【 0 0 4 8 】

塗布後、熱風乾燥機、熱ドラム、遠赤外線乾燥機などの乾燥装置を用いて乾燥することで、インク受容層を形成することができる。なお、インク受容層は、後述する支持体の片

10

20

30

40

50



面もしくは両面に形成することも可能である。また、画像の解像度および搬送性などを向上させる目的で、本発明の効果を妨げない範囲内で、カレンダーやキヤストなどの装置を用いて平滑化処理してもよい。

#### 【0049】

##### < 部分皮膜 >

インク受容層の表面は、カチオン性ポリウレタンを含有する複数の皮膜で形成された部分皮膜で被覆されている。その部分皮膜を形成するために、例えばカチオン性ポリウレタンエマルジョンを使用する。カチオン性ポリウレタンエマルジョン（必要に応じて後述の各種添加剤を配合する）をインク受容層等（他の層を有する場合はその他の層等）に塗布（塗工）および乾燥して、カチオン性ポリウレタンエマルジョンの固形物を部分皮膜とすることができる。

10

#### 【0050】

##### （カチオン性ポリウレタンエマルジョン）

カチオン性ポリウレタンエマルジョンの平均粒子径、すなわち前記エマルジョン中の分散粒子の平均粒子径は、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $0.10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。前記平均粒子径が $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上であれば、部分皮膜を形成するときに、カチオン性ポリウレタンエマルジョンの分散粒子がインク受容層の中に浸透することを容易に防ぎ、インク受容層上で部分皮膜を形成しにくくなることを容易に防ぐことができる。一方で、前記平均粒子径が $0.10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると、インクを吸収しない部分皮膜のサイズが大きくなることを容易に防ぐため、印字するときの外観の劣化を容易に防ぐことができる。

20

#### 【0051】

なお、本発明に用いるカチオン性ポリウレタンエマルジョンの平均粒径とは、動的光散乱法によって測定され、「高分子の構造（2）散乱実験と形態観察 第1章 光散乱」（共立出版 高分子学会編）、あるいはJ. Chem. Phys., 70(B), 15 A p l., 3965 (1979)に記載のキュムラント法を用いた解析から求めた平均粒径である。なお、前記エマルジョンの分散媒としては、例えば、水等を挙げることができ、本発明の部分皮膜を形成するカチオン性ポリウレタンは、水に分散したエマルジョン状態で用いることが好ましい。本発明に用いることのできるカチオン性ウレタン樹脂は、その製造適性より、1～3級アミン、4級アンモニウム塩等のカチオン性基を有するウレタン樹脂が好ましい。本発明に用いるカチオン性ポリウレタンエマルジョンとしては、市販の第一工業製薬製のスーパーフレックス620および650（商品名）などが挙げられる。

30

#### 【0052】

##### ・ポリウレタンについて

以下にカチオン性ポリウレタンを製造する際に用いるポリウレタンについて説明する。

#### 【0053】

本発明に用いるカチオン性ポリウレタンに適用可能なポリウレタンとしては、例えば、以下に挙げるジオール化合物とジイソシアネート化合物とを種々組み合わせて、重付加反応により合成されたポリウレタンが挙げられる。上記ポリウレタンの合成に使用可能なジオール化合物、ジイソシアネート化合物は、各々1種を単独で使用してもよい。また、種々の目的（例えば、ポリマーのガラス転移温度（ $T_g$ ）の調整や溶解性の向上、バインダーとの相溶性付与、分散物の安定性改善等）に応じて、各々2種以上を任意の割合で使用することもできる。

40

#### 【0054】

上記ジオール化合物の具体例としては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、3,3-ジメチル-1,2-ブタンジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,5-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオー

50

ル、2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 4 - ジメチル - 2, 4 - ペンタンジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、2 - メチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ヘキサジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、1, 2 - オクタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、ハイドロキノン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエステルポリオール、4, 4' - ジヒドロキシ - ジフェニル - 2, 2 - プロパン、4, 4' - ジヒドロキシフェニルスルホン等が挙げられる。

#### 【0055】

10

上記ジイソシアネート化合物としては、メチレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4 - シクロヘキサジイソシアネート、2, 4 - トルエンジイソシアネート、2, 6 - トルエンジイソシアネート、1, 3 - キシリレンジイソシアネート、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート、m - フェニレンジイソシアネート、p - フェニレンジイソシアネート、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3' - ジメチルピフェニレンジイソシアネート、4, 4' - ピフェニレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチレンビス(4 - シクロヘキシルイソシアネート)等が挙げられる。

#### 【0056】

20

・カチオン性ポリウレタンについて

本発明に用いるカチオン性ポリウレタンエマルジョンに使用するカチオン性基含有ポリウレタン(カチオン性ポリウレタン)は、例えば、上記ポリウレタンの合成時に、カチオン性基を有するジオールを使用することによって得ることができる。この場合、カチオン性基はポリマー主鎖の置換基としてポリウレタンに導入することで、カチオン性ポリウレタンを合成できる。上記カチオン性ポリウレタンのカチオン性基は、種々の方法でポリウレタンに導入することができる。ポリウレタンを重付加反応により製造後、ポリウレタンの末端に残存する - OH 基またはアミノ基等の反応性基に対し、カチオン性基含有化合物等を反応させることによってカチオン性基を導入し、カチオン性ポリウレタンを合成することもできる。なお、前記カチオン性基含有化合物としては、1 ~ 3 級アミン、4 級アンモニウム塩等を挙げることができる。

30

#### 【0057】

上記カチオン性ポリウレタン中のカチオン性基の含有量は、0.1 mmol / g 以上 3.0 mmol / g 以下であり、0.2 mmol / g 以上 2.0 mmol / g 以下がより好ましい。なお、上記カチオン性ポリウレタン中のカチオン性基の含有量が 0.1 mmol / g 以上であれば、カチオン性ポリウレタンの分散安定性が低くなることを優れて防ぎ、3.0 mmol / g 以下であれば、バインダーとの相溶性が低下することを優れて防ぐことができる。

#### 【0058】

本発明に用いる上記カチオン性ウレタン樹脂の質量平均分子量(Mw)としては、通常 1000 以上 20000 以下が好ましく、2000 以上 50000 以下がより好ましい。前記質量平均分子量が 1000 以上であれば、カチオン性ポリウレタンを特に安定な分散物とすることができる。また前記質量平均分子量が 20000 以下であれば、溶解性の低下および液粘度の増加を優れて防ぎ、カチオン性ポリウレタン水分散物中の粒子の平均粒子径を、特に 0.1 μm 以下に制御することが難しくなるのを優れて防ぐことができる。

40

#### 【0059】

・カチオン性ポリウレタンエマルジョンについて

本発明に用いるカチオン性ポリウレタンエマルジョンの分散媒としては、水が好ましく用いられる。分散媒に水を用いたカチオン性ポリウレタンの水分散物(エマルジョン)の

50

調整方法について以下に説明する。上記カチオン性ウレタン樹脂を分散媒である水と混合し、必要に応じて分散化剤などの添加剤を混合して、その混合液を分散機によって細粒化することで、粒子の平均粒子径が $0.10\mu\text{m}$ 以下のカチオン性ポリウレタン水分散液を得ることができる。

#### 【0060】

この水分散液を得るために用いる分散機としては、高速回転分散機、媒体攪拌型分散機（ボールミル、サンドミル、ビーズミルなど）、超音波分散機、コロイドミル分散機、高圧分散機等従来公知の各種の分散機を使用することができる。しかし、形成されるカチオン性ポリウレタンエマルションの分散を効率的に行うという観点から、媒体攪拌型分散機、コロイドミル分散機または高圧分散機（ホモジナイザー）が好ましい。

10

#### 【0061】

部分皮膜用塗工液中のカチオン性ポリウレタンエマルションの固形分の含有量は、部分皮膜用塗工液中の全固形分に対して70質量%以上が好ましい。尚、塗工液を塗工して形成する部分皮膜中のカチオン性ポリウレタンエマルションの固形分含有量は、塗工液中の全固形分に対するカチオン性ポリウレタンエマルションの固形分含有量と等しくなる。

#### 【0062】

（被覆率）

カチオン性ポリウレタンを含有する複数の皮膜で形成された部分皮膜は、インク吸収性を阻害することなくインク受容層の優れた特性を維持するため、部分皮膜構造を有する。なお、部分皮膜とは、インク受容層全面に連続的に形成された皮膜ではなく、インク受容層の部分に形成され、インク受容層の表面の細孔を完全に塞ぐことのない皮膜を意味する。

20

#### 【0063】

部分皮膜によるインク受容層表面の被覆率は、10%以上70%未満であり、好ましくは15%以上65%未満である。前記部分皮膜によるインク受容層表面の被覆率は10%未満になると、光沢発現および耐傷性の効果が低下する。一方で、前記部分皮膜によるインク受容層表面の被覆率が70%以上になると、インク受容層の表面に形成されている細孔の面積が減ってしまい、インク吸収性が低下してしまう。

#### 【0064】

上記被覆率は、電子顕微鏡（SEM）を用い、10ヶ所以上の観察画像（1ヶ所の大きさ： $5.00\text{mm} \times 5.00\text{mm}$ ）を画像処理することで、インク受容層表面全面に対する皮膜部の面積比率として求める。部分皮膜による被覆は、インク受容層表面全面をほぼ均一に被覆していることが好ましい。即ち、電子顕微鏡を用いて10ヶ所以上を観察した場合に、そのうちの7割以上の場所における被覆率が10%以上70%未満であることが好ましい。より好ましくは、観察した全ての場所における被覆率が10%以上70%未満である。

30

#### 【0065】

（複数の皮膜の平均長径）

前記複数の皮膜の平均長径は $0.03\mu\text{m}$ 以上 $1.00\mu\text{m}$ 未満である。複数の皮膜の平均長径とは、記録面（インク受容層（および部分皮膜）を有する面）中の任意の100個の皮膜を電子顕微鏡（SEM）により観察し、各皮膜について皮膜部の端から端までの長さを直線で最長となるように取ったものの平均値（個数平均）を意味する。前記複数の皮膜の平均長径は $0.03\mu\text{m}$ 未満になると、光沢発現効果や耐傷性の効果が低下する。一方で、前記複数の皮膜の平均長径が $1.00\mu\text{m}$ 以上であると、インク受容層の表面に形成されている細孔が広い範囲で塞がれてしまい、その上に印字する場合に、インクを吸収できない広い皮膜が目立ってしまい、外観が劣化してしまう。複数の皮膜の平均長径は、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上である。より好ましくは $0.08\mu\text{m}$ 以上である。

40

#### 【0066】

（部分皮膜用塗工液）

部分皮膜を形成するために用いる部分皮膜用塗工液としては、例えば前記カチオン性が

50

リウレタンエマルションを使用することができる。部分皮膜用塗工液としてのカチオン性ポリウレタンエマルションには、本発明の効果を妨げない範囲で各種添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、界面活性剤、増粘剤、消泡剤、ドット調整剤、防腐剤、pH調整剤、帯電防止剤、導電剤などを挙げることができる。

#### 【0067】

部分皮膜を形成する方法としては、例えば、以下の方法を挙げることができる。その方法とは、インク受容層用塗工液を塗布すると同時に、部分皮膜用塗工液として前記カチオン性ポリウレタンエマルションをインク受容層上に塗布し、両者を同時に乾燥させることによりインク受容層および部分皮膜を同時に形成する方法である。また、インク受容層を設けた後に、部分皮膜用塗工液として、前記カチオン性ポリウレタンエマルションをオーバーコートし、乾燥させることにより部分皮膜を形成する方法である。これらの方法の中で、インク受容層を設けた後に、部分皮膜用塗工液として、前記カチオン性ポリウレタンエマルションをオーバーコートする方法で前記部分皮膜を設ける方法が好ましい。この方法であれば、インク受容層の塗工液との混合が避けられ、より効率的に部分皮膜を設けることができる。また前記カチオン性ポリウレタンエマルションとインク受容層の塗布液との混合によるヘイズの増加が優れて抑制され、発色性の低下を特に避けることができる。

#### 【0068】

部分皮膜によるインク受容層表面の被覆率を10%以上70%未満に調整する観点から、前記部分皮膜のインク受容層表面全面に対する塗工量は0.01g/m<sup>2</sup>以上0.10g/m<sup>2</sup>以下が好ましい。

#### 【0069】

前記カチオン性ポリウレタンエマルションの分散粒子の平均粒子径が、インク受容層の細孔径より小さければ、前記カチオン性ポリウレタンエマルションの分散粒子のインク受容層への浸透量が多くなってしまふ。このため、10%以上70%未満の被覆率となるような部分皮膜を形成するためには、塗工量を多くしなければいけない。カチオン性ポリウレタンエマルションの分散粒子の平均粒子径がインク受容層の細孔径より大きければ、カチオン性ポリウレタンエマルション粒子のインク受容層への浸透量が少なく済むので、少ない塗工量でも前記被覆率となるように部分皮膜を形成することができる。よって、カチオン性ポリウレタンエマルションの平均粒子径は0.01μm以上0.10μm以下であることが好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0070】

以下に実施例を挙げて、本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例では、インクジェット記録媒体を作製した。

#### 【0071】

(実施例1)

<支持体>

下記条件にて支持体を作製した。まず、下記組成の紙料を固形分濃度が3.0質量%となるように水で調製した。

#### 【0072】

(紙料組成)

- ・パルプ 100.00質量部  
(濾水度450mlCSF(Canadian Standard Freeness)の、広葉樹晒クラフトパルプ(LBKP)(80.00質量部)、および濾水度480mlCSFの、針葉樹晒クラフトパルプ(NBKP)(20.00質量部))。
- ・カチオン化澱粉 0.60質量部。
- ・重質炭酸カルシウム 10.00質量部。

- ・軽質炭酸カルシウム 15.00質量部。
- ・アルキルケテンダイマー 0.10質量部。
- ・カチオン性ポリアクリルアミド 0.03質量部。

## 【0073】

次に、この紙料を長網抄紙機で抄造し3段のウェットプレスを行った後、多筒式ドライヤーで乾燥した。この後、サイズプレス装置で、塗工量が $1.0\text{ g/m}^2$ となるように酸化澱粉水溶液を含浸させ、乾燥させた。この後、マシンカレンダー仕上げをして、坪量 $170\text{ g/m}^2$ 、ステキヒトサイズ度100秒、透気度50秒、ベック平滑度30秒、ガーレー剛度11.0mNの基紙を得た。

## 【0074】

10

上記基紙の上に、低密度ポリエチレン(70質量部)と、高密度ポリエチレン(20質量部)と、酸化チタン(10質量部)とからなる樹脂組成物を $25\text{ g/m}^2$ 塗布した。更に、その基紙の裏面に、高密度ポリエチレン(50質量部)と、低密度ポリエチレン(50質量部)とからなる樹脂組成物を、 $25\text{ g/m}^2$ 塗布することにより、樹脂被覆した支持体を得た。

## 【0075】

## &lt;インク受容層&gt;

上記支持体の上に、固形分濃度が20質量%となるように水で調整した下記組成のインク受容層用塗工液を、乾燥塗布量が $35\text{ g/m}^2$ となるようスライドダイで塗布した後、乾燥機で80にて乾燥して、インク受容層を1層設けた。

20

- ・アルミナ水和物の微粒子 100.0質量部(サソール製のDisperal HP-14、平均二次粒径 $160\text{ nm}$ )。
- ・メタンスルホン酸 1.5質量部。
- ・ホウ酸 2.5質量部。
- ・ポリビニルアルコール 9.0質量部(クラレ製、ケン化度88モル%、重量平均重合度3500)。

## 【0076】

## &lt;部分皮膜&gt;

粒子の平均粒子径が $0.03\text{ }\mu\text{m}$ のカチオン性ポリウレタン水性分散液(商品名：スーパーフレックス620、第一工業製薬製)を塗工液に対して固形分で0.50質量%となるように添加した。更に界面活性剤(商品名：TDX-50、第一工業製薬製)を塗工液に対して固形分で0.005質量%となるように添加して、部分皮膜用塗工液としてカチオン性ポリウレタンエマルジョンを調製した。このエマルジョンを、部分皮膜のインク受容層表面全面に対する塗工量(乾燥塗布量)が $0.010\text{ g/m}^2$ となるよう、メイヤーバーで上記インク受容層の表面にオーバーコートした後、乾燥機で60、20分間乾燥して本発明の記録媒体1を作製した。なお、以降上記塗工量を部分皮膜の乾燥塗布量とする。

30

## 【0077】

## (実施例2)

部分皮膜の乾燥塗布量を $0.020\text{ g/m}^2$ とした以外は、実施例1と同様の条件で記録媒体2を作製した。

40

## 【0078】

## (実施例3)

部分皮膜の乾燥塗布量を $0.050\text{ g/m}^2$ とした以外は、実施例1と同様の条件で記録媒体3を作製した。

## 【0079】

## (実施例4)

部分皮膜の乾燥塗布量を $0.100\text{ g/m}^2$ とした以外は、実施例1と同様の条件で記録媒体4を作製した。

## 【0080】

50

## (実施例 5)

部分皮膜に用いたカチオン性ポリウレタンの水性分散液を、粒子の平均粒子径が  $0.01\text{ }\mu\text{m}$  であるカチオン性ポリウレタン水性分散液（商品名：スーパーフレックス 650、第一工業製薬製）に変更した以外は、実施例 2 と同様の条件で記録媒体 5 を作製した。

【0081】

## (実施例 6)

部分皮膜の乾燥塗布量を  $0.050\text{ g/m}^2$  とした以外は、実施例 5 と同様の条件で記録媒体 6 を作製した。

【0082】

## (実施例 7)

部分皮膜に用いたカチオン性ポリウレタンの水性分散液を、粒子の平均粒子径が  $0.07\text{ }\mu\text{m}$  であるカチオン性ポリウレタン水性分散液（商品名：ハイドラン CP7060、DIC 製）に変更した以外は、実施例 3 と同様の条件で記録媒体 7 を作製した。

【0083】

## (比較例 1)

部分皮膜を設けなかった以外は、実施例 1 と同様にして記録媒体 8 を作製した。

【0084】

## (比較例 2)

部分皮膜に用いたカチオン性ポリウレタンの水性分散液を粒子の平均粒子径が  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  であるカチオン性ポリウレタン水性分散液（商品名：ハイドラン CP7040、DIC 製）に変更した以外は、実施例 3 と同様の条件で記録媒体 9 を作製した。

【0085】

## (比較例 3)

部分皮膜に用いたカチオン性ポリウレタンの水性分散液を粒子の平均粒子径が  $0.03\text{ }\mu\text{m}$  であるアニオン性ポリウレタン水性分散液（商品名：スーパーフレックス 840、第一工業製薬製）に変更した以外は、実施例 3 と同様の条件で記録媒体 10 を作製した。

【0086】

## (比較例 4)

部分皮膜に用いたカチオン性ポリウレタンの水性分散液を粒子の平均粒子径が  $0.07\text{ }\mu\text{m}$  である SBR ラテックス（商品名：スマーテックス PA-3232、日本エイアンドエル製）に変更した以外は、実施例 3 と同様の条件で記録媒体 11 を作製した。

【0087】

## (比較例 5)

部分皮膜に用いたカチオン性ポリウレタンの水性分散液をポリビニルアルコール（商品名：PVA235、クラレ製）の水溶液に変更した以外は、実施例 3 と同様の条件で本発明の記録媒体 12 を作製した。比較例 5 においては、ポリビニルアルコールがインク受容層に含浸し、皮膜（部分皮膜および完全皮膜）が形成できなかった。

【0088】

## (比較例 6)

部分皮膜に用いたカチオン性ポリウレタンの水性分散液の添加量を  $0.35\text{ 質量}\%$  とし、部分皮膜のインク受容層表面全面に対する塗工量（乾燥塗布量）を  $0.007\text{ g/m}^2$  とした以外は、実施例 1 と同様の条件で記録媒体 13 を作製した。

【0089】

## (比較例 7)

部分皮膜に用いたカチオン性ポリウレタンの水性分散液を粒子の平均粒子径が  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  であるカチオン性ポリウレタン水性分散液（商品名：ハイドラン CP7040、DIC 製）に変更した以外は、実施例 2 と同様の条件で記録媒体 14 を作製した。

【0090】

## (記録媒体の評価)

次に上記記録媒体に対してそれぞれ以下の評価を行った。なお、記録媒体 8 および 12

10

20

30

40

50

は、皮膜（部分皮膜および完全皮膜）を有していないので、評価１及び２は行っていない。評価方法について説明する。上記記録媒体それぞれの各評価方法に対する評価結果の一覧を表１に示す。

#### 【００９１】

##### 評価１ 部分皮膜の被覆率

得られた記録媒体それぞれの記録面（インク受容層（および部分皮膜）を有する面）が部分皮膜であるか、あるいは完全皮膜であるかをまず判定した。電子顕微鏡（SEM 日立製S-4300（商品名））により、3万倍の倍率で、まず全面を観察し、インク受容層の細孔が完全に塞がれ、観察されなかった場合は、完全皮膜であり、インク受容層の細孔が一部観察された場合は部分皮膜であると判定した。

10

#### 【００９２】

部分皮膜であると判定した場合、記録面中の任意の10箇所以上を3万倍の倍率で観察した。得られた画像をAdobe Photoshop（商品名）でそれぞれ読み込み、インク受容層表面の細孔、アルミナ水和物および表面を被覆しているカチオン性ポリウレタンエマルジョンを含有する皮膜はコントラストが付くように調整した。続いて、輝度ヒストグラムで、表面を被覆しているカチオン性ポリウレタンエマルジョンを含有する皮膜の輝度を占めた比率を求め、10箇所以上の画像の平均値を各記録媒体の被覆率として求めた。

#### 【００９３】

##### 評価２ 部分皮膜の平均長径

20

得られた記録媒体それぞれの記録面（インク受容層（および部分皮膜）を有する面）を電子顕微鏡（SEM 日立製S-4300（商品名））により、記録面中の任意の100個の皮膜について、3万倍の倍率で観察した。各記録媒体の各部分皮膜について皮膜部の端から端までの長さを直線で最長となるように取ったものの平均値を平均長径として求めた。

#### 【００９４】

##### 評価３ 表面光沢度

上記記録媒体それぞれの記録面（インク受容層（および部分皮膜）を有する面）について、光沢計（商品名：VG-2000、日本電色工業製）を用いて、75°光沢を測定し、以下の評価基準に基づき評価した。

30

#### 【００９５】

##### ・評価基準

- 5：80以上、
- 4：70以上80未満、
- 3：60以上70未満、
- 2：50以上60未満、
- 1：50未満。

#### 【００９６】

##### 評価４ 耐傷性

得られた記録媒体それぞれの記録面をJIS-L0849に定めた学振型摩擦試験機I型（テスター産業製）を用いて、以下のようにそれぞれ耐傷性を評価した。

40

#### 【００９７】

振動台に試料片として前記記録媒体を記録面（インク受容層（および部分皮膜）の面）側が上になるようにセットして、100gの重りをのせた試験機の摩擦子にキムタオル（商品名）を装着し、前記記録媒体と5回こすり合わせた。この後、記録媒体の記録面中のキムタオルをこすり合わせた部分と、それ以外の部分との75°光沢の差を測定した。

#### 【００９８】

##### ・評価基準

- A：10未満、
- B：10以上20未満、

50

C : 20 以上。

【0099】

評価5 発色性

作製した上記記録媒体それぞれの記録面にインクジェット記録装置（商品名：iP4500、キヤノン製）を用い、スーパーフォトペーパー、色補正なしモードにてブラックのパッチをベタ印字した。これらの光学濃度を光学反射濃度計（X-Rite製、商品名：530分光濃度計）を用いてそれぞれ測定した。

【0100】

・評価基準

5 : 2.35 以上、

4 : 2.25 以上 2.35 未満、

3 : 2.15 以上 2.25 未満、

2 : 2.05 以上 2.15 未満、

1 : 2.05 未満。

【0101】

評価6 インク吸収性の評価

上記記録媒体の記録面（インク受容層（および部分皮膜）を有する面）のインク吸収性をそれぞれ評価した。印字はiP4600（商品名、キヤノン製）の印字処理方法を改造した装置を使用した。印字パターンは、Green色の64階調のベタを使用（6.25% Duty刻みで64階調、0~400% Duty）し、キャリッジ速度が25インチ/秒で、往復2回のパスで印字が完了する双方向印字で検討した。なお、400% Dutyとは、600dpi四方（600dpiで1平方インチの正方形）に44ngのインクを付与することを意味する。インク吸収性とビーディングはほぼ相関性があるため、ビーディングを評価することによって、記録媒体のインク吸収性を評価した。評価は目視で行い、下記の評価基準に基づきランクを決定した。表1からわかるように、本発明の記録媒体は、次世代の高速印字プリンターの印字速度であっても、十分使用可能なインク吸収性を有する。

【0102】

・評価基準

A : 300% Dutyでビーディングが観察されない。

B : 300% Dutyではビーディングがやや観察されるものの、200% Dutyではビーディングが観察されない。

C : 200% Dutyでもビーディングが観察される。

【0103】

10

20

30



【表 1】

表 1

	部分皮膜の 平均長径	被覆率	評価			
	$\mu\text{m}$	%	光沢	インク吸収	耐傷	発色
実施例1	0.04	10	3	A	B	5
実施例2	0.08	15	5	A	A	5
実施例3	0.20	30	5	A	A	5
実施例4	0.50	60	5	A	A	5
実施例5	0.07	15	4	A	A	5
実施例6	0.15	28	5	A	A	5
実施例7	0.70	35	5	A	A	5
比較例1	—	—	2	A	C	5
比較例2	2.00	88	5	C	A	2
比較例3	0.20	30	1	A	B	2
比較例4	0.70	40	3	B	B	2
比較例5	—	—	3	C	C	4
比較例6	0.04	8	2	A	C	5
比較例7	1.20	55	5	B	A	3

10

20

---

フロントページの続き

- (72)発明者 仁藤 康弘  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 野口 哲朗  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 田栗 亮  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 ヘルランパン オリフィア  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 倉持 俊輔

- (56)参考文献 特開2009-226879(JP,A)  
特開2004-195969(JP,A)  
特開2010-194788(JP,A)  
特開平11-011014(JP,A)  
特開2008-246984(JP,A)  
特開2008-246964(JP,A)  
特開2008-126550(JP,A)  
特開2008-105235(JP,A)  
特開2007-181980(JP,A)  
特開2000-238411(JP,A)  
特開2000-190631(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B41M 5/00, 5/50, 5/52