



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01803271.0

[43] 公开日 2003 年 1 月 29 日

[11] 公开号 CN 1394170A

[22] 申请日 2001.9.28 [21] 申请号 01803271.0

[30] 优先权

[32]2000.10.24 [33]JP [31]324026/2000

[32]2000.12.21 [33]JP [31]388225/2000

[32]2001.3.23 [33]JP [31]085985/2001

[86] 国际申请 PCT/JP01/08517 2001.9.28

[87] 国际公布 WO02/34541 日 2002.5.2

[85] 进入国家阶段日期 2002.6.24

[71] 申请人 三菱制纸株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 木山秀人 德永幸雄 中谷华枝

宫地宜昌

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 汪惠民

权利要求书 2 页 说明书 22 页

[54] 发明名称 喷墨用记录材料

[57] 摘要

根据本发明,提供一种喷墨用记录材料,其特征在于,在支撑体上涂覆设置含有无机微粒和亲水性粘结剂的至少 2 层油墨接受层得到的喷墨用记录材料中,支撑体附近的油墨接受层(A)含有气相法二氧化硅,远离支撑体的油墨接受层(B)含有氧化铝或氧化铝水合物。

ISSN 1008-4274

- 1、一种喷墨用记录材料，其特征在于，在支撑体上涂覆设置含有无机微粒和亲水性粘结剂的至少 2 层油墨接受层得到的喷墨用记录材料中，支撑体附近的油墨接受层（A）含有气相法二氧化硅，远离支撑体的油墨接受层（B）含有氧化铝或氧化铝水合物。
- 2、如权利要求 1 所述的喷墨用记录材料，上述氧化铝或氧化铝水合物的平均一次粒径相对于上述气相法二氧化硅的平均一次粒径的比为 1/1~5/1。
- 3、如权利要求 1 所述的喷墨用记录材料，上述油墨接受层 A 涂覆设置有气相法二氧化硅 10~28g/m<sup>2</sup>，上述油墨接受层 B 涂覆设置有氧化铝或氧化铝水合物 1~14 g/m<sup>2</sup>，气相法二氧化硅、氧化铝和氧化铝水合物合计涂覆设置为 15~30 g/m<sup>2</sup>。
- 4、如权利要求 1 所述的喷墨用记录材料，上述氧化铝水合物为拟一水软铝石。
- 5、如权利要求 1 所述的喷墨用记录材料，上述氧化铝为  $\gamma$ -氧化铝。
- 6、如权利要求 1 所述的喷墨用记录材料，上述氧化铝水合物的一次粒子为平板状。
- 7、如权利要求 6 所述的喷墨用记录材料，上述氧化铝水合物的一次粒子是长宽比为 2 以上的平板状。
- 8、如权利要求 1 所述的喷墨用记录材料，上述油墨接受层 B 含有长宽比为 2 以上的平板状氧化铝水合物，而且含有平均粒径为 3 $\mu$ m 以下的纺锤状或球状微粒。
- 9、如权利要求 8 所述的喷墨用记录材料，上述油墨接受层 B 的平均厚度为 1 $\mu$ m 以上，纺锤状或球状微粒的平均粒径为 1 $\mu$ m 以下。
- 10、如权利要求 8 所述的喷墨用记录材料，纺锤状或球状微粒的平均粒径相对于上述平板状氧化铝水合物的一次粒子平均厚度的比为 2/1~80/1。
- 11、如权利要求 1 所述的喷墨用记录材料，在上述油墨接受层 B 上

具有含有胶态二氧化硅的层 (C)。

12、如权利要求 11 所述的喷墨用记录材料, 上述含有胶态二氧化硅的层 (C) 组合含有平均一次粒径小于 60nm 的胶态二氧化硅和平均一次粒径为 60nm 以上的胶态二氧化硅。

5        13、如权利要求 1 所述的喷墨用记录材料, 上述油墨接受层 B 含有平均粒径为 3~10 $\mu$ m 的微粒。

14、如权利要求 13 所述的喷墨用记录材料, 上述微粒为有机树脂微粒。

15、如权利要求 13 所述的喷墨用记录材料, 上述微粒的平均粒径相  
10 对于上述油墨接受层 B 厚度的比为 2/3~3/1。

16、如权利要求 1 所述的喷墨用记录材料, 上述支撑体为耐水性支撑体。

17、如权利要求 1 所述的喷墨用记录材料, 上述至少 2 层油墨接受层同时进行涂覆设置。

15

## 喷墨用记录材料

5

## 技术领域

本发明涉及喷墨用记录材料，特别是涉及高光泽、油墨吸收性高、高打印浓度、显色性优良、表面强度优良的喷墨用记录材料。

## 10 背景技术

作为喷墨记录方式中使用的记录材料，已知在通常的纸或称作喷墨记录用纸的支撑体上设置由非晶质二氧化硅等颜料与聚乙烯醇等亲水性粘结剂构成的多孔质油墨吸收层而成的记录材料。

例如，如特开昭 55-51583 号、特开昭 56-157 号、特开昭 57-107879 号、特开昭 57-107880 号、特开昭 59-230787 号、特开昭 62-160277 号、特开昭 62-184879 号、特开昭 62-183382 号以及特开昭 64-11877 号公报等中公开的那样，提出了在纸支撑体上同时涂覆二氧化硅等含硅颜料和亲水性粘结剂得到的记录材料。

另外，在特公平 3-56552 号、特开平 2-188287 号、特开平 8-132728 号、特开平 10-81064 号、特开平 10-119423 号、特开平 10-175365 号、特开平 10-203006 号、特开平 10-217601 号、特开平 11-20300 号、特开平 11-20306 号、特开平 11-34481 号公报中公开了使用通过气相法得到的合成二氧化硅微粒（下面称作气相法二氧化硅）的记录材料。但是，很难同时兼有油墨吸收性和光泽性。

另外，在特开昭 62-174183 号、特开平 2-276670 号、特开平 5-32037 号、特开平 6-199034 号公报等中公开了使用氧化铝或氧化铝水合物的记录材料。但是，光泽性良好，而油墨吸收性不充分。

另外，在特开平 10-86509 号公报中，公开了使用一次粒子为 3~40nm、2 次凝聚粒子的平均粒径为 10~200nm 的非晶质二氧化硅或氧化铝硅酸盐，且油墨接受层的混浊度（haze）为 4~65% 的喷墨记录体。

但是，如果单独使用平均一次粒径 3~40nm 的非晶质二氧化硅或氧化铝硅酸盐改良油墨吸收性，则打印浓度或显色性降低，因此不能同时满足二者。

另外，在上层设置光泽表现层的方案在特开平 3-215080 号、特开平 7-89220 号、特开平 7-117335 号、特开 2000-37944 号公报等中进行了公开。

在特开平 6-55829 号公报中公开了于底层设置二氧化硅多孔质层，在表层具有氧化铝或氧化铝水合物含有层的记录片材，另外，在特开平 7-89216 号公报中提出了在底层设置吸水性颜料含有层，在最表层设置拟一水软铝石的记录材料。但是，这些在底层中使用的颜料平均粒径大，达到数 $\mu\text{m}$  以上，不能得到充分的光泽性。另外，如果要得到充分的光泽性，就必须使表层的氧化铝或氧化铝水合物的涂覆量增加，结果，油墨吸收性降低。这样，不能充分满足光泽性和油墨吸收性两者。

以往，作为用于喷墨记录用油墨的着色剂，专门使用水性染料，但水性染料存在耐光性和耐水性差的缺点，因此近年来，开始使用耐光性、耐水性优良的颜料油墨。但是，颜料油墨必须在水中分散不溶的颜料粒子，稳定保存。另外，对于颜料油墨打印后的油墨干燥性和耐擦过性，与水性染料相比，存在易于降低的问题。而且，与水性染料相比，颜料油墨一般油墨吸收性差。

另一方面，如上述气相法二氧化硅、氧化铝或氧化铝水合物那样，使用超微细粒子得到的具有空隙结构的喷墨用记录材料的表面平滑性高，能够得到高光泽性，但另一方面，存在下述缺点，即表面强度比较弱，与制造或加工时的滚筒等接触引起擦伤，或者多张重叠给纸进行打印时，在表面易于产生损伤。

## 发明内容

本发明的目的在于提供一种高光泽、油墨吸收性、打印浓度和显色性优良，表面强度良好的喷墨用记录材料。本发明的另一目的特别是在于提供一种即使使用颜料油墨时，也具有充分的油墨吸收性，打印部分没有光泽不均，且耐擦过性优良的喷墨用记录材料。

采用下述技术方案基本能够实现本发明的上述目的，即一种喷墨用记录材料，其特征在于，在支撑体上涂覆设置含有无机微粒和亲水性粘结剂的至少 2 层油墨接受层得到的喷墨用记录材料中，支撑体附近的油墨接受层 (A) 含有气相法二氧化硅，远离支撑体的油墨接受层 (B) 含有氧化铝或氧化铝水合物。

## 具体实施方式

下面详细说明本发明。

作为本发明中使用的支撑体，可以使用聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、二乙酸酯树脂、三乙酸酯树脂、玻璃纸、丙烯酸树脂、聚对苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯等塑料树脂薄膜，用聚烯烃树脂覆盖纸两面得到的树脂覆盖纸等耐水性支撑体，或者优质纸、铜板纸、涂料纸、铸涂覆盖纸等吸水性支撑体。优选使用耐水性支撑体。这些支撑体的厚度优选使用约 50~250 $\mu\text{m}$ 。

本发明的油墨接受层 A 中含有气相法二氧化硅。合成二氧化硅存在采用湿式法得到的二氧化硅和采用气相法得到的二氧化硅。通常所说的二氧化硅微粒多指湿式法二氧化硅。作为湿式法二氧化硅，有①硅酸钠经酸等的复分解反应或通过离子交换树脂层得到的二氧化硅溶胶，或者②加热熟化该二氧化硅溶胶得到的胶态二氧化硅，③将二氧化硅溶胶凝胶化，通过改变其生成条件形成数 $\mu\text{m}$ 至 10 $\mu\text{m}$  位的一次粒子进行了硅氧烷结合得到的三维二次粒子的二氧化硅凝胶，以及④加热生成二氧化硅溶胶、硅酸钠、铝酸钠等得到的以硅酸为主体的合成硅酸化合物等。

本发明中使用的气相法二氧化硅也称作干式法，一般通过火焰水解法进行制作。具体地说，一般已知将四氯化硅和氢气及氧气一起燃烧制备的方法，也可以单独或以与四氯化硅混合的状态使用甲基三氯硅烷或三氯硅烷等硅烷类代替四氯化硅。气相法二氧化硅市售有日本 Aerozir (株) 的 Aerozir、Tokuyama (株) 的 QS 型，从而能够得到。一般地，气相法二氧化硅凝聚成为具有适度空隙的二次粒子，用超声波、高压匀浆器、对向撞击型喷射粉碎机等粉碎、分散成 50~300nm 的二次粒子，其油墨吸收性和光泽性良好，因而优选。

本发明的油墨接受层 B 中含有的氧化铝和氧化铝水合物为氧化铝或其含水物，可以是结晶质，也可以是非晶质，可以使用具有不定形、球状或板状等形态的物质。可以使用两者中的任意一种，也可以同时使用。特别优选长宽比为 2 以上，平均一次粒径为 5~30nm 的平板状氧化铝水合物。氧化铝水合物一次粒子的长宽比通过平均粒径相对于平均厚度的比获得。

本发明中，在使油墨接受层 B 中含有长宽比为 2 以上的平板状氧化铝水合物的体系中，优选在油墨接受层 B 中组合使用平均粒径为 3 $\mu$ m 以下的纺锤状或球状的微粒。上述纺锤状或球状的微粒的优选平均粒径为 1 $\mu$ m 以下，下限为 0.1 $\mu$ m。此时，油墨接受层 B 的厚度优选达到 1 $\mu$ m 以上。由此，能够得到表面耐损伤性良好且具有高光泽性的喷墨用记录材料。特别是通过使之含有平均粒径 3 $\mu$ m 以下的纺锤状或球状微粒，占平板状氧化铝水合物的 0.5~15 重量%，优选 1~10 重量%，能够抑制光泽的降低，耐损伤性、搬运性良好。通过使纺锤状或球状粒子的平均粒径相对于平板状氧化铝水合物的平均厚度的比为 1/1 以上，更优选为 2/1~80/1，纺锤状或球状的微粒能够有效地由平板状的氧化铝水合物突出成凸状，维持光泽性，同时改良耐损伤性。

作为本发明的氧化铝，优选作为氧化铝的  $\gamma$  型晶体的  $\gamma$ -氧化铝，其中，优选  $\delta$  类晶体。 $\gamma$ -氧化铝可以将一次粒子减小至 10nm 的程度，但通常优选使用将数千至数万 nm 的二次粒子晶体用超声波、高压匀浆器或对向撞击型喷射粉碎机等粉碎成 50~300nm 的物质。

本发明的氧化铝水合物用结构式  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=1\sim3$ ) 表示。 $n$  为 1 时，表示一水软铝石结构的氧化铝水合物， $n$  大于 1 小于 3 时，表示拟一水软铝石结构的氧化铝水合物。能够通过异丙醇铝等醇化铝的水解、用碱中和铝盐、铝酸盐的水解等公知的制备方法得到。

所谓本发明的气相法二氧化硅、氧化铝和氧化铝水合物的一次粒子的平均粒径，能够通过用电子显微镜观察分散的粒子，将与存在于一定面积内的 100 个粒子的各投影面积相等的圆的直径作为粒子的粒径求出。本发明中使用的气相法二氧化硅的一次粒子的平均粒径为 5~50nm，优选 5~30nm。本发明的氧化铝和氧化铝水合物的一次粒子的平均粒径

为 10~50nm, 优选 10~30nm。

另外, 本发明的气相法二氧化硅、氧化铝和氧化铝水合物的二次粒子的平均粒径可以通过激光衍射/散射式粒度分布测定装置测定稀薄分散液。

5 本发明中使用的上述氧化铝和氧化铝水合物可以用乳酸、甲酸、硝酸等公知分散剂分散得到的分散液的形态进行使用。

本发明中, 在油墨接受层 B 中使用的氧化铝或氧化铝水合物的二次粒子的平均粒径的范围优选为 140~250nm, 更优选为 150~200nm。如果小于 140nm, 则油墨吸收性有降低的倾向, 如果大于 250nm, 则表面  
10 光泽有降低的倾向。

本发明中, 油墨接受层 A 中使用的气相法二氧化硅的总量范围优选为 8~30g/m<sup>2</sup>, 更优选为 10~28g/m<sup>2</sup>。上述范围在油墨吸收性和油墨接受层强度的方面理想。

本发明中, 油墨接受层 B 中使用的氧化铝或铝水合物的总量范围为  
15 0.5~18 g/m<sup>2</sup>, 优选为 1~14 g/m<sup>2</sup>。上述范围在光泽和油墨吸收性方面理想。

本发明中, 油墨接受层 A 的气相二氧化硅和油墨接受层 B 的氧化铝或氧化铝水合物的重量合计为 12~35 g/m<sup>2</sup>, 优选为 15~30 g/m<sup>2</sup>。通过控制在该范围内, 能够得到充分的油墨吸收性, 而且在油墨接受层强度  
20 方面也理想。

本发明中, 通过在接近支撑体的底层油墨接受层 A 中使用气相二氧化硅, 在表层的油墨接受层 B 中使用氧化铝或氧化铝水合物, 能够得到具有良好的光泽性, 在表层打印的油墨迅速吸收至底层, 不会渗漏或成球的优良的打印图像。特别是即使使用颜料油墨时, 油墨吸收性也良好,  
25 能够得到高打印浓度和显色性。

如果底层气相法二氧化硅的一次粒子的平均粒径大于 50nm, 则光泽易于降低, 另外底层的油墨吸收过快, 因此油墨中的着色剂或粘结剂难于固定在表层, 从而打印部易于损伤, 打印部的光泽降低, 打印浓度低, 色彩发暗。反之, 如果底层气相法二氧化硅的一次粒子的平均粒径过小,  
30 则油墨易于滞留在表层, 结果易于发生渗漏或成球。因此, 气相法二氧



化硅的优选平均一次粒径为 5~50nm，更优选 5~30nm。

而且，通过在表层的油墨接受层 B 中使用易于带正电的氧化铝或氧化铝水合物，油墨中的酸性染料、直接染料或颜料的固定性变得良好，能够得到高打印浓度和显色性。如果上层的氧化铝或氧化铝水合物的一次粒子的平均粒径大于 50nm，则表面的光泽降低，另外，油墨接受层的透明性差，着色剂沉淀，因而打印浓度难于显出。反之，如果小，则油墨吸收性易于降低，特别是颜料油墨，易于成为问题。因此，氧化铝或氧化铝水合物的优选平均一次粒径为 8~50nm，更优选 10~30nm。氧化铝或氧化铝水合物相对于气相法二氧化硅的平均一次粒径的比优选为 1/1~5/1。这样，光泽性、油墨吸收性优良。特别是使用颜料油墨时的油墨固定性提高，打印图像变得良好。

通过本发明表层和底层的组合，光泽性和油墨吸收性变得良好的理由还不明确，推测为下述理由。即认为油墨接受层以单层使用比较微小的氧化铝或氧化铝水合物时，光泽性良好，但由于得到的空孔微细，因而油墨吸收性易于降低。本发明中，通过在表层使用氧化铝和氧化铝水合物，光泽性良好，它们的形状大体接近于纤维状或板状，在底层使用的气相法二氧化硅的形状接近于球形，因此两者的形状有很大的差别。而且，表面的离子性也不同，在表层和底层的界面适度发生层间的混乱，表层、底层的毛细管易于连接，因此通过底层的毛细管力，油墨从表层的浸透能够迅速进行。特别是如果氧化铝或氧化铝水合物相对于气相法二氧化硅的平均一次粒径的比为 1/1~5/1，则光泽性和油墨吸收性更优良。

本发明的油墨接受层 A 和 B 中，为了维持作为被膜的特性，含有粘结剂。作为该粘结剂，可以使用公知的各种粘结剂，优选使用透明性高且能够得到油墨的更高浸透性的亲水性粘结剂。使用亲水性粘结剂时，亲水性粘结剂在油墨初期浸透时不会膨润堵塞空隙是很重要的。从这一观点出发，优选使用在室温附近膨润性比较低的亲水性粘结剂。特别优选的亲水性粘结剂是完全或部分皂化的聚乙烯醇或阳离子改性聚乙烯醇。

聚乙烯醇中，特别优选的是皂化度为 80% 以上的部分或全部皂化了

的物质。优选平均聚合度 500~5000 的聚乙烯醇。

另外，作为阳离子改性聚乙烯醇，例如特开昭 61-10483 号中记载的在聚乙烯醇的主链或支链中具有伯~叔氨基或季铵基的聚乙烯醇。

另外，也可以合并使用其它亲水性粘结剂，但优选相对于聚乙烯醇  
5 为 20 重量%以下。

在本发明的油墨接受层 A 中，也可以含有气相法二氧化硅以外的无机微粒，占气相法二氧化硅的 30 重量%以下。另外，在油墨接受层 B 中，也能够以氧化铝和氧化铝水合物的 30 重量%以下含有其它无机微粒。

10 本发明中，在油墨接受层的各层中，无机微粒（气相法二氧化硅、氧化铝或氧化铝水合物）与亲水性粘结剂的重量比优选在 60: 40~92: 8 的范围内，更优选为 70: 30~90: 10。特别是相对于颜料油墨，从油墨吸收性的角度出发，无机微粒的比例优选为 70%以上。

本发明中，在油墨接受层 B 中优选含有平均粒径为 3~10 $\mu\text{m}$  的微粒。  
15 作为这些微粒，可以使用无机或有机微粒，但优选有机树脂微粒。另外，有机树脂微粒的平均粒径相对于油墨接受层 B 厚度的比优选为 2/3~3/1 的关系。通过在油墨接受层 B 中含有上述微粒，能够改善用颜料油墨打印时的光泽不均。也就是说，能够改善未打印部和打印部之间的光泽差或者打印浓度不同引起的打印部之间的光泽差。另外，还具有提高用颜  
20 料油墨的打印部的耐擦过性的效果。

上述微粒的含量相对于油墨接受层 B 的氧化铝或氧化铝水合物 100 重量份为 0.1~6 重量份，优选为 1~5 重量份。另外，本发明中，油墨接受层 B 的厚度以及平板状氧化铝水合物的厚度能够通过用电子扫描显微镜进行截面观察而进行测定。

25 作为上述有机树脂微粒，可以单独或混合使用例如聚乙烯、聚丙烯、聚异丁烯、氧化聚乙烯、聚四氟乙烯、聚苯乙烯、乙烯-（甲基）丙烯酸共聚物、乙烯-（甲基）丙烯酸酯共聚物、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物等烯烃均聚物或共聚物或者它们的衍生物、聚氯乙烯、氯乙烯-醋酸乙  
30 烯酯共聚物、氯乙烯-（甲基）丙烯酸酯共聚物、聚偏二氯乙烯、苯乙烯丁二烯橡胶、NBR 橡胶等。另外，其中，（甲基）丙烯酸或（甲基）

丙烯酸酯表示丙烯酸和/或甲基丙烯酸、或者丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。

本发明中，涂覆油墨接受层后，通过将膜面温度冷却至 20℃ 以下，优选 15℃ 以下，能够防止发生干燥时的风引起的风纹，制造效率提高，  
5 油墨吸收性也变得优良，因此优选。

本发明的喷墨用记录材料优选层压的油墨接受层的 JIS-K-7105 中规定的混浊度值为 40% 以下，更优选为 30% 以下。如果高于 40%，则打印浓度降低，显色性也降低。

为了改良耐水性等，本发明的各层油墨接受层优选含有阳离子性化合物。作为阳离子性化合物，例如阳离子性聚合物、水溶性金属化合物。  
10 另外，阳离子性聚合物在与气相法二氧化硅组合使用时，存在使透明性降低的趋势，但水溶性金属化合物相反使透明性提高。推断这是因为水溶性金属化合物抑制了气相法二氧化硅构成的油墨接受层中产生的微细的龟裂，因而透明性提高。

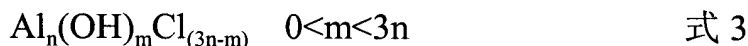
作为本发明中使用的阳离子性化合物，例如阳离子性聚合物或水溶性金属化合物。作为阳离子性聚合物，优选使用聚环乙亚胺、聚二烯丙胺、聚烯丙胺、聚烷基胺、特开昭 59-20696 号、特开昭 59-33176 号、特开昭 59-33177 号、特开昭 59-155088 号、特开昭 60-11389 号、特开昭 60-49990 号、特开昭 60-83882 号、特开昭 60-109894 号、特开昭 62-198493 号、特开昭 63-49478 号、特开昭 63-115780 号、特开昭 63-280681 号、特开平 1-40371 号、特开平 6-234268 号、特开平 7-125411 号、特开平 10-193776 号公报等中记载的具有伯~叔氨基、季铵盐基的聚合物。这些阳离子聚合物的分子量（重量平均分子量：Mw）  
15 优选 5000~10 万。

25 这些阳离子性聚合物的用量相对于上述无机微粒为 1~10 重量%，优选 2~7 重量%。

作为本发明中使用的水溶性金属化合物，例如水溶性的多价金属盐。如选自钙、钡、锰、铜、钴、镍、铝、铁、锌、镉、钛、铬、镁、钨、钼的金属的水溶性盐。具体例如乙酸钙、氯化钙、甲酸钙、硫酸钙、乙酸钡、硫酸钡、磷酸钡、氯化锰、乙酸锰、甲酸锰二水合物、硫酸锰铵  
30

六水合物、氯化铜、氯化铜铵(II)二水合物、硫酸铜、氯化钴、硫氰酸钴、硫酸钴、硫酸镍六水合物、氯化镍六水合物、乙酸镍四水合物、硫酸镍铵六水合物、酰胺硫酸镍四水合物、硫酸铝、亚硫酸铝、硫代硫酸铝、聚氯化铝、硝酸铝九水合物、氯化铝六水合物、溴化亚铁、氯化亚铁、氯化铁、硫酸亚铁、硫酸铁、溴化锌、氯化锌、硝酸锌六水合物、硫酸锌、氯化钛、硫酸钛、乙酸锆、氯化锆、氯化氧化锆八水合物、氢氧化氯化锆、硝酸锆、碱性碳酸锆、氢氧化锆、乳酸锆、碳酸锆铵、碳酸锆钾、硫酸锆、氟化锆、乙酸锆、硫酸锆、硫酸镁、氯化镁六水合物、枸橼酸镁九水合物、磷钨酸钠、枸橼酸钠钨、磷酸十二钨 n 水合物、硅酸十二钨 26 水合物、氯化钼、磷酸十二钼 n 水合物等。其中，优选透明性、耐水性改良效果高的锆类化合物。

另外，作为阳离子性化合物，例如无机类的含铝阳离子聚合物的碱性聚氢氧化铝化合物。所谓碱性聚氢氧化铝化合物是指主成分用下述通式 1、2 或 3 表示，例如  $\{Al_6(OH)_{15}\}^{3+}$ 、 $\{Al_8(OH)_{20}\}^{4+}$ 、 $\{Al_{13}(OH)_{34}\}^{5+}$ 、 $\{Al_{21}(OH)_{60}\}^{3+}$  等的碱性且稳定地含有高分子多核缩合离子的水溶性聚氢氧化铝。



这些物质有多木化学(株)以聚氯化铝(PAC)的名称作为水处理剂市售，浅田化学(株)以聚氢氧化铝(Paho)的名称市售，以及(株)理研 Green 以 Pyurakemu WT 的名称市售，另外其它制造商也以同样的目的市售，从而能够容易得到各种等级的物质。

本发明中，上述水溶性金属化合物在油墨接受层中的含量为  $0.1\text{g/m}^2 \sim 10\text{g/m}^2$ ，优选  $0.2\text{g/m}^2 \sim 5\text{g/m}^2$ 。

上述阳离子性化合物可以同时使用 2 种以上。例如，可以同时使用阳离子性聚合物与水溶性金属化合物。

为了改良被膜的脆弱性，本发明中的各层油墨接受层优选含有各种油滴，作为这种油滴，能够含有室温下相对于水的溶解性为 0.01 重量% 以下的疏水性高沸点有机溶剂(例如液体石蜡、邻苯二甲酸二辛酯、磷

酸三甲苯酯、硅油等)或聚合物粒子(例如使苯乙烯、丙烯酸丁酯、二乙烯基苯、甲基丙烯酸丁酯、羟乙基甲基丙烯酸酯等聚合性单体一种以上聚合的粒子)。这种油滴优选相对于亲水性粘结剂在 10~50 重量%的范围内使用。

5 本发明中,在各层油墨接受层中优选含有亲水性粘结剂的交联剂(硬膜剂)。作为硬膜剂的具体例子,如甲醛、戊二醛的醛类化合物,如丁二酮、氯代戊二酮的酮类化合物,二(2-氯乙基脲)-2-羟基-4,6-二氯-1,3,5-三嗪,如美国专利第 3,288,775 号记载的具有反应性卤素的化合物,二乙烯基砷,如美国专利第 3,635,718 号记载的具有反应性  
10 烯烃的化合物,如美国专利第 2,732,316 号记载的 N-羟甲基化合物,如美国专利第 3,103,437 号记载的异氰酸酯类,如美国专利第 3,017,280 号、美国专利第 2,983,611 号记载的环乙亚胺化合物类,如美国专利第 3,100,704 号记载的碳二亚胺系化合物类,如美国专利第 3,091,537 号记载的环氧化合物,如粘氯酸的卤代羧基醛类,如二羟基二氧六环的二氧  
15 六环衍生物,如铬明矾、硫酸锆、硼酸以及硼酸盐的无机硬膜剂等,可以使用它们中的 1 种,或者 2 种以上组合使用。

在上述硬膜剂中,优选硼酸或硼酸盐。本发明中使用的硼酸例如原硼酸、偏硼酸、连二硼酸等,作为硼酸盐,例如它们的钠盐、钾盐、铵盐等。硼酸或硼酸盐的含量在油墨接受层 A 中,相对于聚乙烯醇优选为  
20 0.5~80 重量%,在油墨接受层 B 中,相对于聚乙烯醇优选为 0.5~50 重量%。

本发明中,也可以在各层油墨接受层中除表面活性剂、硬膜剂以外,进一步添加着色染料、着色颜料、油墨染料的固定剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、颜料的分散剂、消泡剂、拉平剂、防腐剂、荧光增白剂、粘  
25 度稳定剂、pH 调节剂等公知的各种添加剂。

本发明中,除油墨接受层 A、B 以外也可以设置层,但此时必须是不损伤油墨吸收性的层。本发明中,优选在油墨接受层 B 上进一步设置含有胶态二氧化硅的层 C。该含有胶态二氧化硅的层 C 具有作为油墨接受层 B 保护层的作用。通过在比较易于产生擦伤的由氧化铝或氧化铝水  
30 合物构成的油墨接受层 B 的表面设置胶态二氧化硅层 C,能够保护油墨

接受层 B 的表面，结果，能够防止产生损伤。

胶态二氧化硅是将硅酸钠经酸等的复分解或通过离子交换树脂层得到的二氧化硅溶胶加热熟化得到二氧化硅，将该二氧化硅在水中分散成胶状得到的物质。本发明中使用的胶态二氧化硅的平均一次粒径为 5~100nm。胶态二氧化硅由日产化学工业社市售各种粒径的物质，从而能够得到。例如 ST-20L、ST-OL、ST-XL、ST-YL、ST-ZL、ST-OZL 等。

优选在胶态二氧化硅层 C 中组合含有平均一次粒径低于 60nm 的胶态二氧化硅 (C-1) 和平均一次粒径为 60nm 以上的胶态二氧化硅 (C-2)。作为低于 60nm 的胶态二氧化硅，优选 20nm 以上 60nm 以下的物质，特别优选 30nm 以上 60nm 以下的物质。作为 60nm 以上的胶态二氧化硅，优选 60~100nm 的胶态二氧化硅。这样，能够维持高油墨吸收性，同时能够保护油墨接受层 B 的表面。上述 2 种胶态二氧化硅的平均一次粒径的差优选为 10nm 以上，特别优选为 20~60nm。

对于上述 2 种胶态二氧化硅含量的比例，存在优选范围。即，胶态二氧化硅 (C-1): (C-2) = 95: 5~50: 50。胶态二氧化硅层 C 合计的胶态二氧化硅的含量优选为 0.3~5g/m<sup>2</sup> 的范围。

在上述胶态二氧化硅层 C 中，优选相对于胶态二氧化硅在 1~20 重量% 的范围含有有机粘结剂。作为有机粘结剂，可以使用各种亲水性粘结剂或聚合物胶乳等。优选的有机粘结剂有聚乙烯醇、羧甲基纤维素、聚乙烯吡咯烷酮等亲水性粘结剂。作为聚合物胶乳，例如，作为丙烯酸系胶乳，有烷基、芳基、芳烷基、羟烷基等的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯类、丙烯腈、丙烯酰胺、丙烯酸和甲基丙烯酸等的均聚物或共聚物，或者上述单体与苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、衣康酸、马来酸、富马酸、马来酸酐、异氰酸乙烯酯、异氰酸烯丙酯、乙烯基甲基醚、醋酸乙烯酯、苯乙烯、二乙烯基苯等的共聚物。作为烯烃系胶乳，优选由乙烯基单体与二烯烃类的共聚物构成的聚合物，作为乙烯基单体，优选使用苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯酯等，作为二烯烃类，例如丁二烯、异戊二烯、氯戊二烯等。

通过在胶态二氧化硅层 C 中使用有机粘结剂的交联剂 (硬膜剂)，

可以防止干燥时产生的表面欠缺，以及提高耐损伤性，因此优选。作为硬膜剂，特别优选硼酸或硼酸盐。硬膜剂的添加量相对于有机粘结剂，优选为 0.1~40 质量%，更优选 0.5~30 质量%。另外，可以在胶态二氧化硅层 C 中添加紫外线吸收剂、受阻胺类、受阻酚类等公知的耐光性改良剂。此外，也可以添加用于提高涂覆性的表面活性剂、粘度调节剂、消泡剂、着色剂等。

本发明中，构成油墨接受层的各层的涂覆方法可以采用公知的涂覆方法。例如滑珠方式、幕方式、挤压方式、气刀方式、滚筒涂层方式、棒涂层方式等。

本发明中，优选滑珠方式等能够同时复层涂覆多层的方式。通过同时复层涂覆油墨接受层 A 和 B 构成的至少 2 层，能够有效地得到各层所要求的特性，因此优选。也就是说，认为这是由于通过在润湿状态下层压各层，从而各层中含有的成分难于浸透到底层，因此干燥后各层的成分构成保持良好。

在塑料树脂薄膜或树脂覆盖纸等耐水性支撑体上涂覆油墨接受层的涂覆液时，优选在涂覆之前，进行冕光放电处理、火焰处理、紫外线照射处理、等离子体处理等。

本发明在使用支撑体，特别是作为耐水性支撑体的塑料树脂薄膜或树脂覆盖纸时，优选在设置油墨接受层的面上设置以天然高分子化合物或合成树脂为主体的底涂层。通过在该底涂层上涂覆本发明的油墨接受层，然后冷却，在比较低的温度下进行干燥，从而能够进一步提高油墨接受层的透明性。

在支撑体上设置的底涂层以明胶、酪蛋白等天然高分子化合物或合成树脂为主体。作为所述合成树脂，例如丙烯酸树脂、聚酯树脂、偏二氯乙烯、氯乙烯树脂、醋酸乙烯酯树脂、聚苯乙烯、聚酰胺树脂、聚氨酯树脂等。

上述底涂层以 0.01~5 $\mu\text{m}$  的膜厚（干燥膜厚）设置在支撑体上。优选 0.05~5 $\mu\text{m}$  的范围。

为了使本发明的支撑体具有笔记性、防止带电性、搬运性、防止卷边性等，可以涂覆设置各种背涂层。在背涂层中可以适当组合含有无机

带电防止剂、有机带电防止剂、亲水性粘结剂、胶乳、颜料、固化剂、表面活性剂等。

### 实施例

5 下面，通过实施例详细说明本发明，但本发明的内容并不受实施例的限制。另外，份和%表示重量份、重量%。

#### 实施例 1

##### <聚烯烃树脂覆盖纸支撑体的制备>

将阔叶树漂白硫酸盐纸浆（LBKP）和针叶树漂白亚硫酸盐浆粕  
10 （NBSP）的 1:1 混合物用 Canadian • Standard • Freeness 打浆至 300ml，  
配制纸浆浆液。向其中添加相对于纸浆为 0.5 重量%的烷基烯酮二聚物  
作为填料，添加相对于纸浆为 1.0 重量%的聚丙烯酰胺、相对于纸浆为 2.0  
重量%的阳离子化淀粉、相对于纸浆为 0.5 重量%的聚酰胺表氯醇树脂  
作为强度剂，用水稀释，制成 1%浆液。用长网抄纸机将该浆液抄浆至  
15 纸的重量为 170g/m<sup>2</sup>，进行干燥调湿，制成聚烯烃树脂覆盖纸的原纸。相  
对于密度 0.918g/cm<sup>3</sup> 的低密度聚乙烯 100 重量%的树脂，在 320℃下熔  
融均匀分散了 10 重量%的锐钛矿型钛的聚乙烯树脂组合物，以 200m/分  
钟在抄浆原纸上进行挤压涂覆，使厚度达到 35μm，使用进行了微粗面加  
工的冷却滚筒进行挤压覆盖。同样在 320℃下熔融密度 0.962g/cm<sup>3</sup> 的高  
20 密度聚乙烯树脂 70 重量份和密度 0.918 的低密度聚乙烯树脂 30 重量份  
的混合树脂组合物，在另一面挤压涂覆成厚度 30μm，使用进行了微粗面  
加工的冷却滚筒进行挤压覆盖。

对上述聚烯烃树脂覆盖纸表面进行高频冕光放电处理，然后涂覆干  
燥下述组成的底涂层，使明胶达到 50mg/m<sup>2</sup>，制成支撑体。

25

##### <底涂层>

石灰处理明胶	100 份
磺基琥珀酸-2-乙基己基酯盐	2 份
铬明矾	10 份



用滑珠涂覆装置在上述支撑体上同时涂覆下述 2 种组成的油墨接受层 A、B 涂覆液，进行干燥。用高压匀浆器将无机微粒分散成 9 重量%的固态成分浓度后，调制接近下述所示的支撑体的底层用油墨接受层 A、表层用油墨接受层 B 的涂覆液。涂覆、干燥这些涂覆液，使油墨接受层 A 的气相法二氧化硅按固态形式为  $16\text{g/m}^2$ ，油墨接受层 B 的拟一水软铝石为  $6\text{g/m}^2$ 。

<油墨接受层 A 的涂覆液>

气相法二氧化硅（平均一次粒径为 7nm）	100 份
二甲基二丙烯基氯化铵均聚物	4 份
硼酸	4 份
聚乙烯醇（皂化度 88%，平均聚合度 3500）	20 份
表面活性剂	0.3 份
乙酸锆	2 份

10 <油墨接受层 B 的涂覆液>

拟一水软铝石	100 份
（平均一次粒径为 15nm，长宽比为 5 的平板状）	
硼酸	4 份
聚乙烯醇（皂化度 88%，平均聚合度 3500）	20 份
表面活性剂	0.3 份
乙酸锆	2 份

涂覆后的干燥条件如下所示。

5℃下冷却 30 秒后，在 45℃、10%RH（相对湿度）的条件下干燥至全部固态成分浓度为 90 重量%，接着，在 35℃、10%RH 的条件下进行干燥。

15 对如上所述制成的喷墨记录片材进行下述评价。其结果如表 1 所示。

<油墨吸收性>

通过市售的喷墨打印机（ENCAD 社制，NOVAJET），采用 GO 油墨，分别打印青色、洋红、黄色单色 100%和 3 色 300%，刚打印完后，在打

印部分重叠 PPC 用纸，轻轻压接，用肉眼观察复制到 PPC 用纸上的油墨量的程度。按照下述标准综合评价。

○：完全没有复制。

△：稍有复制。

5 ×：大量复制，不可在实际中使用。

<打印浓度>

通过 Machbeth 反射浓度计测定全黑部的打印浓度，用测定 5 次的平均值表示。

<光泽性>

10 用斜光观察记录材料打印前的光泽感，按照下述标准进行评价。

○：有彩色照片般的高光泽感。

△：有铜板纸、涂料纸般的光泽感。

×：有优质纸般发暗的光泽感。

15 实施例 2~4

除将实施例 1 中油墨接受层 A 的气相法二氧化硅、油墨接受层 B 的拟一水软铝石的固态成分重量替换为表 1 所示的以外，与实施例 1 同样进行，得到实施例 2~4 的喷墨用记录材料。评价结果如表 1 所示。

20 实施例 5

除将实施例 1 中油墨接受层 A 的气相法二氧化硅替换为一次粒子的平均粒径为 30nm 的物质以外，与实施例 1 同样进行，得到实施例 5 的喷墨用记录材料。评价结果如表 1 所示。

25 实施例 6

除将实施例 1 中油墨接受层 B 的拟一水软铝石替换为平均一次粒径为 13nm 的  $\gamma$ -氧化铝（日本 Aerozir 社制，Aerozir 氧化铝 C）以外，与实施例 1 同样进行，得到实施例 6 的喷墨用记录材料。评价结果如表 1 所示。

30

### 实施例 7

除将实施例 1 中油墨接受层 B 的拟一水软铝石的平均一次粒径由 15nm 替代为 40nm 以外, 与实施例 1 同样进行, 得到实施例 7 的喷墨用记录材料, 评价结果如表 1 所示。

5

### 比较例 1

按照实施例 1, 制成只有油墨接受层 A 的单层, 使气相法二氧化硅的涂覆量为  $22\text{g/m}^2$ , 除此以外, 与实施例 1 同样进行, 得到比较例 1 的喷墨用记录材料。结果如表 1 所示。

10

### 比较例 2

按照实施例 1, 制成只有油墨接受层 B 的单层, 使拟一水软铝石的涂覆量为  $22\text{g/m}^2$ , 除此以外, 与实施例 1 同样进行, 得到比较例 2 的喷墨用记录材料。评价结果如表 1 所示。

15

### 比较例 3

按照实施例 1, 使用湿式合成二氧化硅(日本二氧化硅工业社制, Nipsil E-1011, 平均粒径  $2\mu\text{m}$ ) 代替油墨接受层 A 中使用的气相法二氧化硅, 除此以外, 与实施例 1 同样进行, 得到比较例 3 的喷墨用记录材料。结果如表 1 所示。

20

### 比较例 4

按照实施例 1, 将油墨接受层 A 和油墨接受层 B 的涂覆液以固态成分为 16: 6 的比混合而成的涂覆液单层进行涂覆, 使气相法二氧化硅的涂覆量为  $16\text{g/m}^2$ , 使拟一水软铝石的涂覆量为  $6\text{g/m}^2$ , 除此以外, 与实施例 1 同样进行, 得到比较例 4 的喷墨用记录材料。结果如表 1 所示。

25

### 比较例 5

按照实施例 1, 使用在底层油墨接受层 A 中使用了拟一水软铝石的表层用油墨接受层 B 的涂覆液, 使用在表层油墨接受层 B 中使用了气相

30

法二氧化硅的底层用油墨接受层 A 的涂覆液，除此以外，与实施例 1 同样进行，得到比较例 5 的喷墨用记录材料。结果如表 1 所示。

表 1

	无机微粒重量	油墨吸收性	打印浓度	光泽性
	底层\表层			
实施例 1	16\6	○	2.22	○
实施例 2	10\6	△	2.23	○
实施例 3	7\15	△	2.25	○
实施例 4	21.5\0.5	○	2.08	△
实施例 5	16\6	○	2.07	△
实施例 6	16\6	○	2.10	○
实施例 7	16\6	○	2.12	△
比较例 1	0\22	○	1.85	△
比较例 2	0\22	×	2.20	○
比较例 3	16\6	△	1.75	×
比较例 4	0\22	△	1.90	△
比较例 5	16\6	×	1.83	△

注：无机微粒重量的单位是  $\text{g/m}^2$ ，底层表示油墨接受层 A，表层表示油墨接受层 B。

结果，实施例 1~3 是改变油墨吸收层 A 的气相法二氧化硅和油墨吸收层 B 的拟一水软铝石的涂覆重量的情况，将气相法二氧化硅减少至  $10 \text{ g/m}^2$  的实施例 2 的油墨吸收性比实施例 1 降低，但可以实际使用。使气相法二氧化硅和拟一水软铝石的涂覆量分别为  $7 \text{ g/m}^2$  和  $15 \text{ g/m}^2$  的实施例 3 的油墨吸收性有一些降低，但可以实际使用，光泽性比实施例 1 优良。在实施例 1 中使气相法二氧化硅和拟一水软铝石的涂覆量分别为  $21.5 \text{ g/m}^2$  和  $0.5 \text{ g/m}^2$  的实施例 4 的油墨吸收性非常好，光泽性、打印浓度有一些降低，但为可以实际使用的水平。在实施例 1 中使用油墨吸收层 A 的气相法二氧化硅的平均一次粒径为  $30\text{nm}$  的粗的物质的实施例 5 与实施例 1 相比，打印浓度和光泽性有一些降低，但可以实际使用。在实

实施例 1 中将油墨接受层 B 的拟一水软铝石替代为  $\gamma$ -氧化铝的实施例 6 的打印浓度稍稍降低，但良好。实施例 7 是将实施例 1 中油墨接受层 B 的拟一水软铝石的平均一次粒径替代为 40nm 的情况，光泽性有一些降低，但可以实际使用。

- 5 实施例 1 中只有油墨接受层 A 的单层且涂覆气相法二氧化硅  $22\text{g}/\text{m}^2$  的比较例 1 的光泽性降低，打印浓度大幅降低。实施例 1 中只有油墨接受层 B 的单层且涂覆拟一水软铝石  $22\text{g}/\text{m}^2$  的比较例 2 的油墨吸收性大幅降低，不可实际使用。实施例 1 中使用平均粒径  $2.5\mu\text{m}$  的湿式合成二氧化硅替代油墨接受层 A 中使用的气相法二氧化硅的比较例 3 的油墨吸收性降低，打印浓度、光泽性大幅降低，不可实际使用。混合实施例 1 的
- 10 油墨接受层 A 和 B 的涂覆液，作为单层进行涂覆的比较例 4 的油墨吸收性、光泽性降低，打印浓度大幅降低，为不可实际使用的水平。在实施例 1 中交换表层和底层的涂覆液，在表层使用气相法二氧化硅的比较例 5 的光泽性降低，油墨吸收性和打印浓度大幅降低，不可实际使用。

15

#### 实施例 8

将实施例 1 的油墨接受层 B 的涂覆液组成替换成下述组成，除此以外与实施例 1 同样进行，制备记录材料。用电子显微镜观察截面的油墨接受层 B 的平均厚度为  $7\mu\text{m}$ 。

#### 20 <油墨接受层 B 的涂覆液>

拟一水软铝石	100 份
(平均一次粒径为 13nm, 长宽比为 3 的平板状)	
乙酸	1 份
球状微粒 (平均粒径 $0.25\mu\text{m}$ , 聚乙烯球状粒子)	3 份
硼酸	4 份
聚乙烯醇 (皂化度 88%, 平均聚合度 3500)	20 份
表面活性剂	0.3 份
乙酸锆	2 份

制成在上述油墨接受层 B 中含有球状微粒的样品 (8-1) 和不含有球状微粒的样品 (8-2)。

对如上所述制成的喷墨记录片材，除下述耐损伤性以外与实施例 1 同样进行评价。

#### <耐损伤性>

5 将打印前的记录材料 2 张重叠，并使表面向上，底面放置直径为 2cm 的圆形且 50g 的重物，缓慢牵拉上面的记录材料，然后观察下面的记录材料表面损伤的情况。

试验结果，对于耐损伤性，样品（8-1）比样品（8-2）优良。油墨吸收性和光泽性二者都为○。打印浓度样品（8-1）为 2.16，样品（8-2）为 2.22，二者均为高水平。

10

#### 实施例 9

与实施例 1 同样，使用涂覆了底涂层的支撑体，用滑珠涂覆装置在该支撑体上同时涂覆、干燥下述油墨接受层 A 和 B 的涂覆液。分别配制底层用的油墨接受层 A 的涂覆液、表层用的油墨接受层 B 的涂覆液，使之分别达到 10 重量%的固态成分浓度。涂覆、干燥这些涂覆液，使油墨接受层 A 的气相法二氧化硅为 18g/m<sup>2</sup>，使油墨接受层 B 的拟一水软铝石为 6g/m<sup>2</sup>。接受层 B 的厚度为 5.5μm。干燥条件与实施例 1 相同。

#### <油墨接受层 A 的涂覆液>

气相法二氧化硅（平均一次粒径为 20nm）	100 份
二甲基二丙烯基氯化铵均聚物	4 份
硼酸	4 份
聚乙烯醇（皂化度 88%，平均聚合度 3500）	20 份
表面活性剂	0.3 份

#### 20 <油墨接受层 B 的涂覆液>

拟一水软铝石	100 份
（平均一次粒径为 14nm，平均二次粒径为 160nm）	
有机树脂微粒（乙烯-醋酸乙烯酯共聚物；三井化学社制 Chemipar V-200，平均粒径 7μm）	4 份
硼酸	0.5 份

聚乙烯醇（皂化度 88%，平均聚合度 3500）	10 份
表面活性剂	0.3 份

制成在上述油墨接受层 B 中含有有机树脂微粒的样品（9-1）和不含有机树脂微粒的样品（9-2）。

对如上所述制成的 2 种喷墨记录片材，通过下述试验方法评价打印部的光泽差、油墨吸收性、打印浓度和耐擦过性。

#### 5 <打印部的光泽差>

采用市售的颜料油墨用喷墨打印机（Seiko Epson 社制，MC-2000），通过分别设定 100%和 50%的青色、洋红、黄色，进行全打印，用肉眼观察判断 50%全打印部和 100%全打印部的光泽差。

#### <油墨吸收性>

10 采用市售的颜料油墨用喷墨打印机（Seiko Epson 社制，MC-7000），打印红、绿、蓝、黑的叠色图案，用肉眼观察刚打印后的油墨的吸收情况。

#### <打印浓度>

15 采用市售的颜料油墨用喷墨打印机（Seiko Epson 社制，MC-2000），打印 100%全黑部，通过 Machbeth 反射浓度计进行测定，用测定 5 次的平均值表示。

#### <耐擦过性>

20 采用市售的颜料油墨用喷墨打印机（Seiko Epson 社制，MC-2000），打印 60%全黑部，在 23℃、50%RH 的条件下干燥一夜后，固定在水平平台上，使打印面与制成的聚烯烃树脂覆盖纸支撑体接触，在负有 20g/cm<sup>2</sup>载重的状态下使之水平滑动，通过肉眼观察打印面发生损伤的情况。

试验结果，对于打印部的光泽差和耐擦过性，样品（9-1）比样品（9-2）优良。对于油墨吸收性，二者均没有颜料油墨溢出，为良好。打印浓度二者均达到 2.2，为良好。

25

#### 实施例 10

与实施例 1 同样进行，制备支撑体、油墨接受层 A 和油墨接受层 B。再制备下述所示的胶态二氧化硅层 C。在支撑体上，通过滑珠涂覆同时

涂覆油墨接受层 A、油墨接受层 B 和胶态二氧化硅层 C。油墨接受层 A 的气相法二氧化硅的涂覆量为  $16\text{g/m}^2$ ，油墨接受层 B 的拟一水软铝石的涂覆量为  $6\text{g/m}^2$ ，胶态二氧化硅层的胶态二氧化硅的涂覆量为  $3\text{g/m}^2$ 。涂覆后的干燥条件与实施例 1 相同。

5 <胶态二氧化硅层 C 的涂覆液>

胶态二氧化硅	100 份
聚乙烯醇（皂化度 88%，平均聚合度 3500）	5 份
硼酸	2 份
表面活性剂	0.3 份

制备在上述胶态二氧化硅层 C 中使用了平均一次粒径为 45nm 胶态二氧化硅（日产化学社制，Snotecks OL-40）的样品（10-1）以及同时使用了平均一次粒径为 45nm 的胶态二氧化硅 60 份和平均一次粒径为 10 80nm 的胶态二氧化硅（日产化学社制，Snotecks OZL）40 份的样品（10-2）。而且，制备未设置胶态二氧化硅层的样品（10-3）。

对如上所述制成的喷墨记录片材，通过下述方法评价耐损伤性、光泽性、油墨吸收性和打印浓度。

<耐损伤性>

15 将未打印的喷墨用记录材料 2 张重叠，使表面向上，在其上放置 100g 砝码的状态下，抽出下侧的记录材料后，用肉眼观察油墨接受层面发生损伤的状况。

<光泽性>

用斜光观察记录材料打印前的光泽感。

20 <油墨吸收性>

使用 Seiko Epson 社制的喷墨打印机 MJ-5100C（使用水性染料油墨）进行全黑打印，刚打印完后，在打印部分重叠 PPC 用纸，轻轻压接，用肉眼观察在 PPC 用纸上复制的油墨量的程度。

<打印浓度>

25 通过 Machbeth 反射浓度计测定全黑部的打印浓度。

试验结果，对于耐损伤性，样品（10-1）和（10-2）比（10-3）



优良。对于油墨吸收性，样品（10-2）和（10-3）优良，（10-1）与它们相比虽然稍差，但依然是高水平。光泽性和打印浓度三者均为相同水平。

## 5 工业实用性

由以上结果可知，本发明的喷墨记录材料的油墨吸收性、光泽性以及耐损伤性优良。而且，本发明的喷墨记录材料即使用颜料油墨进行打印，油墨吸收性也高，为高打印浓度，且没有光泽不均。