

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 4 月 7 日(07.04.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/040508 A1

- (51) 国際特許分類:
B41M 5/00 (2006.01) *B41M 5/50* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01) *B41M 5/52* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/067038
- (22) 国際出願日: 2010 年 9 月 30 日(30.09.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-226759 2009 年 9 月 30 日(30.09.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 1 丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 吉田 義雄 (YOSHIDA Yoshio) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5-2-1 日本製紙株式会社 総合研究所内 Tokyo (JP). 佐藤 貴之 (SATO Takayuki) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5-2-1 日本製紙株式会社 総合研究所内 Tokyo (JP). 登坂 昌也 (TOSAKA Masaya) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子 5-2-1 日本製紙株式会社 総合研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 赤尾 謙一郎, 外 (AKAO Kenichiro et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋 3-3-4 京橋日英ビル 4 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: INK-JET RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: インクジェット用記録媒体

(57) Abstract: Provided is an ink-jet recording medium which gives an excellent gloss feeling, attains a high printed-image density when subjected to ink-jet recording with a dye ink, and has excellent ink absorption and water resistance and in which both surfaces are uniform in gloss feeling. The ink-jet recording medium is obtained by forming a coating layer comprising a pigment and a binder on each of the front and the back surfaces of a substrate having air permeability and thereafter applying a solution of a coagulant which coagulates the binder to the surface of each of the coating layers to thereby form ink-receiving layers through a coagulation cast coating method. The coagulant solution contained a boron compound, a cationic resin, and cationic colloidal silica, which are present in the surface of each ink-receiving layer. The surfaces of the ink-receiving layers respectively formed on the front surface and the back surface of the substrate each has a 20-degree glossiness of 20% or higher, and the difference in 20-degree glossiness between the surfaces is within 5%.

(57) 要約: 【課題】光沢感に優れ、染料インクを用いてインクジェット記録を行った際の印字濃度が高く、さらにインク吸収性および耐水性に優れると共に、両面の光沢感が均一なインクジェット用記録媒体を提供する。【解決手段】透気性を有する支持体の表面及び裏面に、顔料及び結着剤を含む塗工層をそれぞれ設けた後、該塗工層の表面に前記結着剤と凝固する凝固剤溶液を塗布して凝固キャストコート法によりインク受理層を形成してなり、前記凝固剤溶液に含まれるホウ素化合物、カチオン性樹脂、及びカチオン性コロイダルシリカが前記インク受理層の表面に存在し、前記支持体の表面側及び裏面側の前記インク受理層表面の 20 度光沢度がそれぞれ 20% 以上であり、かつ各 20 度光沢度の差が 5% 以内であるインクジェット用記録媒体である。



WO 2011/040508 A1

明 細 書

発明の名称： インクジェット用記録媒体

技術分野

[0001] 本発明は、両面に光沢を有するインクジェット用記録媒体に関する。

背景技術

[0002] インクジェット用記録媒体は、紙等の支持体表面にシリカ、アルミナなどの多孔質の顔料と結着剤とを含有するインク受理層を設けた構成になっていて、このインク受理層にインクの液滴が定着するようになっている。そして、近年のインクジェットプリンターの目覚しい進歩や、デジタルカメラの著しい普及により、インクジェット用記録媒体に要求される品質も年々高くなってきている。特に、従来の銀塩写真に匹敵する光沢を有するインクジェット用記録媒体においては、品質要求が厳しく、技術開発が活発に行われている。

また、昨今のデジタルカメラやカメラ付き携帯電話の高品質化と目覚しい普及により、従来のように片面に印字する写真用紙としての使用以外に、両面に印字してアルバムにして写真鑑賞するなど、従来片面のみ印字されていたものが、両面印字で利用される機会が増えてきている。

[0003] 上記した光沢を有するインクジェット用記録媒体は、製造コストの点からキャストコーターを用いるキャストコート法で製造するのが一般的である。キャストコート法は、顔料と結着剤とを主成分とする塗工液を支持体上に塗工して塗工層を設け、その塗工層を加熱したキャストドラムに圧接して光沢仕上げする方法であり、この光沢塗工層が上記インク受理層となる。キャストコート法としては、（１）塗工層が湿潤状態にある間に鏡面仕上げした加熱ドラムに圧着して乾燥するウェットキャスト法（直接法）、（２）湿潤状態の塗工層を一旦乾燥又は半乾燥した後に再湿潤液により膨潤可塑化させ、鏡面仕上げした加熱ドラムに圧着し乾燥するリウェット法、（３）湿潤状態の塗工層を凝固処理によりゲル状態にして、鏡面仕上げした加熱ドラムに圧

着し乾燥するゲル化キャスト法（凝固法）、の３種類が一般に知られている。各方法の原理は、湿潤状態の塗工層を鏡面仕上げの面に押し当てて、塗工層表面に光沢を付与するという点では同一である。

[0004] そして、このような光沢インクジェット用記録媒体に要求される品質特性としては、記録媒体表面の光沢感が高いこと、印字濃度が高いこと、インクの溢れや滲みがないこと、印字ムラ（濃淡ムラ）がないこと、耐候性が優れること等が挙げられ、これら特性を向上するためには、インク受理層の改善が必要となってくる。例えば、インク受理層を１層以上の層構成とし、少なくとも１層が３００nm以下の平均粒径を有するコロイド粒子とカチオン性樹脂を含有する技術が報告されている（例えば、特許文献１参照）。又、キャスト塗工層中に、一次粒子径が３０～１００nmであるコロイダルシリカを含有する技術が報告されている（例えば、特許文献２参照）。

また、塗工層の接着剤と凝固し得る凝固剤を塗布し凝固法でインク受理層を形成する際、凝固剤にホウ素化合物、コロイダルシリカ及び樹脂を含有させる技術が報告されている（例えば、特許文献３参照）。

[0005] また、両面印字用の写真用紙への要求特性として、用紙の表面と裏面の光沢感がともに高く、かつ各面の光沢度が同等であることが求められている。

例えば、支持体の両面に、顔料とバインダー樹脂とを含有するインク受容層を設け、その上層に弱カチオン性あるいはアニオン性樹脂を含有する光沢度調整層を積層した両面インクジェット記録用媒体が報告されている（例えば特許文献４）。また、支持体上の一方の面に１層以上のインク受理層を設け、その反対面に塗工層を設け、該インク受理層と該塗工層との質量分塗布量差を４～１０g/m²にした光沢紙が報告されている（例えば特許文献５）。さらに、透気性基材の両面に、顔料とバインダーとを含有するインク受容層を積層し、インク受容層上に光沢発現層を積層してなる複数の塗工層を有し、光沢発現層の厚さがインク受容層の厚さの１／１０以下である両面インクジェット記録用シートが報告されている（例えば特許文献６）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平9－263039号公報
特許文献2：特開2005－35169号公報
特許文献3：特開2002－166645号公報
特許文献4：特開2001－039011号公報
特許文献5：特開2004－276519号公報
特許文献6：特開2008－62599号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、上記した特許文献1、2記載の技術の場合、インクジェット用記録媒体の高光沢化の点で改善の余地があり、さらに染料インクでインクジェット記録を行った場合にインク受理層に含有される顔料の平均粒子径が大きいため、印字濃度が低下するという問題がある。

また、特許文献3記載の技術の場合、インク受理層表面に平均粒子径が小さいコロイダルシリカが存在するため、染料インクの印字濃度は向上するが、インク受理層表面にインクを定着させるカチオン性樹脂が存在しないため、耐水性が悪化するという問題がある。

さらに、特許文献3記載の技術において、凝固剤中のコロイダルシリカがアニオン性の場合には、カチオン性樹脂と凝集を起こす。このため、カチオン性樹脂を添加できないのでインクの定着性が悪化し、インク吸収性および耐水性に劣る。また、上記コロイダルシリカがカチオン性の場合には、ホウ酸塩と凝集を起こすため、凝固剤中にホウ酸塩を添加できないので、凝固作用が不十分となり操業性に問題が発生する。

- [0008] 一方、特許文献4記載の技術においては、支持体の表裏面に同一のインク受容層をそれぞれ塗工し、フィルム転写法により光沢を付与しているが、支持体の表裏面の光沢等に差があるため、表側と裏側のインク受容層の表面光沢が同一にならず、更にフィルム転写法で光沢を付与しているために製造効率が劣る。

また、特許文献 5 記載の技術の場合、支持体上の一方の面にインク受理層を設け、その反対面に塗工層を設けており、各層の構成が異なるために光沢度も表裏面で著しく異なる。

また、特許文献 6 記載の技術の場合も、透気性基材の両面に同一のインク受容層をそれぞれ設けているため、特許文献 4 記載の技術と同様に基材の表裏面の影響を受け、インク受容層の両面の光沢度が同一にならない。

[0009] 従って、本発明は光沢感に優れ、染料インクを用いてインクジェット記録を行った際の印字濃度が高く、さらにインク吸収性および耐水性に優れると共に、両面の光沢感が均一なインクジェット用記録媒体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

[0010] 本発明者等は種々検討した結果、インク受理層の表面近傍にカチオン性コロイダルシリカを安定して存在させることで、上記課題を解決できることを見出した。

[0011] すなわち、本発明のインクジェット用記録媒体は、透気性を有する支持体の表面及び裏面に、顔料及び結着剤を含む塗工層をそれぞれ設けた後、該塗工層の表面に前記結着剤と凝固する凝固剤溶液を塗布して凝固キャストコート法によりインク受理層を形成してなるインクジェット用記録媒体であって、前記凝固剤溶液に含まれるホウ素化合物、カチオン性樹脂、及びカチオン性コロイダルシリカが前記インク受理層の表面に存在し、前記支持体の表面側及び裏面側の前記インク受理層表面の 20 度光沢度がそれぞれ 20 % 以上であり、かつ各 20 度光沢度の差が 5 % 以内であるインクジェット用記録媒体である。

[0012] 前記支持体のうち最初に前記インク受理層を前記凝固キャストコート法により形成した面を前記支持体の表面側としたとき、前記支持体の表面側及び裏面側の前記インク受理層の表面にそれぞれ存在する前記カチオン性コロイダルシリカの量が、（前記表面側／前記裏面側）の比で 1.4 ～ 7.5 の範囲にあることが好ましい。

前記支持体は、軽質炭酸カルシウムを J I S - P 8 2 5 1 に規定される灰分として 3 ~ 2 5 質量%含有することが好ましい。

発明の効果

- [0013] 本発明によれば、染料インクを用いてインクジェット記録を行った際の印字濃度が高く、さらにインク吸収性および耐水性に優れると共に、両面の光沢感が均一なインクジェット用記録媒体が得られる。

発明を実施するための形態

- [0014] 以下本発明の実施形態について説明する。本発明のインクジェット用記録媒体は、透気性を有する支持体の両面に、凝固キャストコート法によりインク受理層を設けてなるものである。

- [0015] (支持体)

本発明に使用される支持体は、キャストコート時にキャストドラムで発生する水蒸気を透過できる程度の透気性を有すれば、いずれのものを用いることが可能である。支持体としては、塗工紙、未塗工紙等の紙が好ましく用いられる。支持体の原料パルプとしては、化学パルプ（針葉樹の晒または未晒クラフトパルプ、広葉樹の晒または未晒クラフトパルプ等）、機械パルプ（グランドパルプ、サーモメカニカルパルプ、ケミサーモメカニカルパルプ等）、脱墨パルプ等を単独または任意の割合で混合して使用することが可能である。

又、原料パルプとして針葉樹パルプが含有されることが好ましい。支持体中に針葉樹パルプを配合すると、原紙の強度が向上するほか、インク受理層の光沢感が向上する傾向にある。但し、針葉樹パルプの含有量が多くなると支持体の表面性が低下する傾向にあるため、針葉樹パルプの含有量は全パルプ中 3 0 質量%以下であることが好ましい。尚、前記支持体の pH は、酸性、中性、アルカリ性のいずれでも良い。

- [0016] 支持体は、ロゼッタ (r o s e t t e) 型軽質炭酸カルシウムを填料として含有することが好ましい。ロゼッタ型軽質炭酸カルシウムとは、紡錘形状の軽質炭酸カルシウムの一次粒子が放射状に凝集してロゼッタ型の二次粒子

を形成したものであり、具体的には *Specialty Minerals Inc.* 社のアルバカーHO、アルバカー5970、アルバカーLO等の製品を好ましく挙げることができる。ここで、放射状とは、例えば、前記二次粒子の中心近傍から、各一次粒子の長手方向が放射状に伸びたものである。

[0017] 軽質炭酸カルシウムは生産コストや操業性の点、及び添加量が少ない場合でも高い不透明度が得られる点で優れており、さらにロゼッタ型の軽質炭酸カルシウムはその特殊な形状のため、支持体中に高い割合で配合させると不透明度が大きく向上し、インクジェット記録の際の裏抜けを有効に防止する。さらに、ロゼッタ型軽質炭酸カルシウムは、従来の軽質炭酸カルシウムと比較して比表面積も大きいため、インク吸収性に優れた支持体を得られる。特に、インク受理層の塗工量が少ない場合に、ロゼッタ型軽質炭酸カルシウムを用いるとインク吸収性が大きくなる効果を得ることができる。

[0018] ロゼッタ型軽質炭酸カルシウムの平均粒子径は $1.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることが好ましい。平均粒子径はレーザー回折・散乱法によって測定され、例えば、シスメックス社製「マスターサイザー2000」にて測定することができる。ロゼッタ型軽質炭酸カルシウムの平均粒子径が $1.0 \mu\text{m}$ 未満である場合、光の透過性が向上するために支持体の不透明性が低下し、結果として記録用紙の裏面から印字画像が透けて見えたり、裏抜けが発生することがある。また、ロゼッタ型軽質炭酸カルシウムの平均粒子径が $5.0 \mu\text{m}$ を超える場合、填料であるロゼッタ型軽質炭酸カルシウムの分布が不均一となり、支持体の不透明性が低下し、裏抜けが発生したり品質安定性が低下する傾向にある。

[0019] ロゼッタ型軽質炭酸カルシウムの吸油量は、 $90 \sim 300 \text{ml} / 100 \text{g}$ であることが好ましく、 $90 \sim 140 \text{ml} / 100 \text{g}$ であることが特に好ましい。ロゼッタ型軽質炭酸カルシウムの吸油量が $90 \text{ml} / 100 \text{g}$ 未満の場合、得られたインクジェット用記録媒体のインク吸収性が低下する傾向にある。一方、ロゼッタ型軽質炭酸カルシウムの吸油量が $300 \text{ml} / 100$

gを超える場合、支持体の吸収性が大きくなり過ぎ、インク受理層用塗工液を塗工した際にバインダー成分のみが紙中に浸透しやすい。その結果としてインク受理層の表面強度が低下し、断裁時の粉落ちなどの問題が生じることがある。

[0020] 図1は、液中に分散した状態のロゼッタ型軽質炭酸カルシウム（二次粒子）の形態の一例を示す電子顕微鏡像である。この図において、各一次粒子の基部同士が凝集し、各一次粒子がその先端へ向かって放射状に伸びている。また、各一次粒子は基部の幅（径）がやや大きく、先端に向かって細くなっている。なお、図中のmicronは、 μm を示す。

填料としてロゼッタ型軽質炭酸カルシウムを含有する支持体上に、インク受理層をキャストコート法で設けると、ロゼッタ型軽質炭酸カルシウムを填料として含有しない支持体を用いた場合と比較して、JIS-Z 8741に規定されるインク受理層表面の20度光沢度が向上する。この理由は明らかではないが、次のように考えられる。

[0021] まず、ロゼッタ型軽質炭酸カルシウムを紙中に配合すると、支持体の密度が低下して嵩高な紙となり、クッション性が向上する。このため、キャストコート時にインク受理層用塗工層をキャストドラムに圧接した際、インク受理層がキャストドラム表面に密着し易くなり、その結果として、得られたインク受理層の光沢感が向上すると考えられる。20度光沢度の値が高いほど光沢感が優れており、本発明においては20度光沢度が20%以上であることが好ましい。また、写像性の数値が高いほど光沢感が優れており、本発明において、写像性は50%以上であることが好ましく、特に70%以上であることが好ましい。写像性は、得られたインクジェット用記録媒体のインク受理層表面に対し、JIS-K 7105に準じて、写像性測定器（例えば、型番：ICM-1DP、スガ試験機株式会社製）を用いて測定することができる。写像性が50%以上であれば反射した像が鮮明に写り、光沢感に優れている。写像性が50%未満の場合、反射した像が不鮮明に写り、光沢感に劣る。なお、支持体の密度は 0.8 g/cm^3 以下であることが好ましい。

- [0022] 支持体中における軽質炭酸カルシウムの含有量は、J I S - P 8 2 5 1 に規定される灰分として3～25質量%であることが好ましく、10～20質量%であることがより好ましい。支持体中のロゼッタ型軽質炭酸カルシウムの灰分が高くなるほど、キャストコート法で設けたインク受理層表面の光沢感が大きく向上すると共に、印字した場合のインク吸収性向上の効果が大きくなる。軽質炭酸カルシウムとしては、上記したロゼッタ型軽質炭酸カルシウムの他、他の軽質炭酸カルシウム（例えば、カルサイト型軽質炭酸カルシウム）が挙げられる。又、本発明において、複数種類の軽質炭酸カルシウムを用いる場合、支持体中における軽質炭酸カルシウムの含有量（灰分）は、これら複数種類の軽質炭酸カルシウムを合計した含有量（灰分）を示す。
- [0023] 軽質炭酸カルシウムの灰分が3質量%未満の場合は、光沢およびインク吸収性の向上効果が少ない場合がある。また、軽質炭酸カルシウムの灰分が高くなるほど、光沢およびインク吸収性の向上効果が高くなるが、灰分が25質量%を超えると、粉落ちが発生したり、支持体の強度が低下する等の問題が発生する場合がある。従って、製造コストと効果のバランスを考慮すると、軽質炭酸カルシウムの灰分は25質量%を超えないことが好ましい。
- [0024] なお、J I S - P 8 2 5 1に規定する灰分は、試料（紙）を525±25℃の温度で燃焼させた後の灰分残留物の量を、試料の絶乾重量に対する百分率で表したものである。
- [0025] 本発明の効果を損なわない範囲で、水和珪酸、ホワイトカーボン、タルク、カオリン、クレー、炭酸カルシウム（ロゼッタ型軽質炭酸カルシウム以外のもの）、酸化チタン、合成樹脂微粒子等の公知の填料の中から適宜選択し、上記ロゼッタ型炭酸カルシウムと併用して紙中に含有させることができる。ロゼッタ型炭酸カルシウム以外の填料は、支持体中の填料全体の30質量%以下であることが好ましく、ロゼッタ型炭酸カルシウム以外の填料を含有しないことがより好ましい。
- [0026] インクジェット用記録媒体の生産効率の点から、支持体の透気度は1000秒以下であることが好ましく、又、塗工性の点から支持体のステキヒトサ

イズ度は10秒以上であることが望ましい。

[0027] また、上記支持体には、水溶性高分子添加剤等の各種の添加剤を含有する液を、タブサイズ、サイズプレス、ゲートロールコーター又はフィルムトランスファーコーター等を用い、オンマシン又はオフマシンで塗工することが可能である。

上記水溶性高分子添加剤としては、例えば、澱粉、カチオン化澱粉、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；ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール誘導体；カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースサルフェート等のセルロース誘導体；ゼラチン、カゼイン、大豆蛋白等の水溶性天然高分子；ポリアクリル酸ナトリウム、スチレンー無水マレイン酸共重合体ナトリウム塩、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム等、無水マレイン酸樹脂等の水溶性高分子；メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化性合成樹脂等の水性高分子接着剤等が用いられる。

[0028] その他の添加剤としては、サイズ剤として石油樹脂エマルション、スチレンー無水マレイン酸共重合体アルキルエステルのアンモニウム塩、アルキルケテンダイマー、アルケニル無水コハク酸、スチレンーブタジエン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン等のディスパーションが挙げられる。

その他の添加剤としては、帯電防止剤であり無機電解質である塩化ナトリウム、塩化カルシウム、ボウ硝等が挙げられる。又、吸湿性物質としてグリセリン、ポリエチレングリコール等が挙げられる。

その他の添加剤としては、顔料であるクレー、カオリン、タルク、硫酸バリウム、酸化チタン、炭酸カルシウム、水和珪酸、ホワイトカーボン、合成樹脂微粒子等が挙げられる。その他の添加剤として、pH調節剤である塩酸、苛性ソーダ、炭酸ソーダ等が用いられ、その他染料、蛍光増白剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を組み合わせ使用することも可能である。

[0029] (インク受理層の顔料)

インク受理層(塗工層を凝固キャストコート法によりインク受理層とするが、便宜上、塗工層とインク受理層を区別せずに用いる)の顔料としては、特に発色性および光沢の点からコロイダルシリカを用いることが好ましい。またインク吸収性の点から、合成非晶質シリカをコロイダルシリカと併用することが好ましい。

[0030] 上記インク受理層中に使用するコロイダルシリカは、アニオン性であることが好ましい。これは後述する凝固剤中のコロイダルシリカがカチオン性であるため、凝固性の向上に効果がある凝集反応を起こすアニオン性コロイダルシリカをインク受理層中に使用することが好ましいからである。また、アニオン性コロイダルシリカの一次粒子径は5~100nmであることが好ましく、さらに好ましくは20~70nmである。アニオン性コロイダルシリカの一次粒子径が5nm未満であると、顔料インクを用いたインクジェットプリンターで印字した場合にインク発色性が低下する場合がある。アニオン性コロイダルシリカの一次粒子径が100nmを超えると、粒子間の空隙が増えてインク受理層のインク吸収性は良好となるが、不透明性が増大するため、染料インクでインクジェット記録した際の発色性が低下する場合がある。

[0031] インク受理層中の顔料として、コロイダルシリカに加えて合成非晶質シリカを併用してもよい。合成非晶質シリカはその製造法により、湿式法シリカと気相法シリカとに大別できる。

湿式法で製造された合成非晶質シリカ(以下、「湿式法合成非晶質シリカ」と称する)は、顔料の透明性が気相法シリカに劣るが、ポリビニルアルコールをインク受理層の結着剤として含有した場合の塗料安定性に優れる。さらに、湿式法合成非晶質シリカは、内部空隙の無い気相法シリカに比べて分散性が良好であり、塗料濃度を高くすることが可能である。そのため、インク受理層中の(結着剤に対する)顔料の割合を高くすることができ、インク受理層の吸収性を高くできるので、インク吸収性を向上できると共に染料イ

ンクの発色性を向上できる。高い光沢感を得るという点から湿式法合成非晶質シリカの二次粒子径は $1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましく、BET比表面積は $100 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。上記二次粒子径が $1 \mu\text{m}$ より小さいとインク吸収性が劣り、 $4 \mu\text{m}$ を超えると光沢感が低下する傾向にある。

また、透明度の高い塗工層を得るという点から気相法シリカを用いてもよい。気相法シリカの一次粒子径は $4 \sim 30 \text{nm}$ であることが好ましく、そのBET比表面積は $100 \sim 400 \text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

[0032] コロイダルシリカと合成非晶質シリカの質量配合割合（コロイダルシリカ：合成非晶質シリカ）は、 $10 : 90 \sim 60 : 40$ であることが好ましい。コロイダルシリカの配合割合が 10 質量%未満の場合には発色性および光沢感に劣り、コロイダルシリカの配合割合が 60 質量%を超えるとインク吸収性に劣る傾向にある。

[0033] 上記したコロイダルシリカや合成非晶質シリカに加え、公知の無機微粒子や有機微粒子を、インク受理層中の他の顔料として併用することができる。他の顔料としては、例えば、アルミナ水和物（アルミナゾル、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト等）、アルミナ（ α 型結晶のアルミナ、 θ 型結晶のアルミナ、 γ 型結晶のアルミナ等）、炭酸カルシウム、二酸化チタン等を用いることができる。但し、印字品質および光沢感の観点より、顔料はコロイダルシリカおよび合成非晶質シリカのみを用いることが好ましい。

[0034] 本発明において、インク受理層の顔料、及び後述する凝固剤溶液中のカチオン性コロイダルシリカの一次粒径はBET法粒子径（窒素吸着法による測定）で測定でき、二次粒子径は動的光散乱法粒子径（レーザー回折・散乱法による測定）でそれぞれ測定できる。

[0035] （インク受理層の結着剤）

インク受理層の結着剤としては、凝固作用を有する水系バインダー樹脂であるポリビニルアルコールを含むことが好ましい。その他の水系バインダー樹脂もインク受理層の強度を確保するため、必要に応じてポリビニルアルコ

ールと併用してもよい。なお、「水系」とは、水又は水と少量の有機溶剤からなる媒体中で樹脂が溶解又は分散し、安定化すること（水溶性及び／又は水分散性の樹脂エマルジョン）を意味する。ここで、水系バインダー樹脂とは水溶性樹脂又は水分散性樹脂を意味する。水系バインダー樹脂は、支持体に塗工する塗工液中では溶解又は粒子となって分散しているが、塗工し乾燥した後に顔料の結着剤となり、インク受理層を形成する。

[0036] その他の水系バインダー樹脂としては、例えば、ポリビニルピロリドン；ウレタン樹脂エマルジョン由来のウレタン樹脂；酸化澱粉、エステル化澱粉等の澱粉類；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；大豆タンパク；スチレンーアクリル樹脂及びその誘導体；スチレンーブタジエン樹脂ラテックス；アクリル樹脂エマルジョン、酢酸ビニル樹脂エマルジョン、塩化ビニル樹脂エマルジョン、尿素樹脂エマルジョン、アルキッド樹脂エマルジョン及びこれらの誘導体等が挙げられる。これらの水系バインダー樹脂をポリビニルアルコールと混合して用いることができる。

[0037] 本発明においては、ポリビニルアルコールは部分鹼化のポリビニルアルコールが好ましい。ポリビニルアルコールの添加量は、インク受理層中の全顔料100質量部に対して5質量部から30質量部であることが好ましい。但し、必要なインク受理層の強度が得られる限り、結着剤の種類は特に限定されるものではない。

[0038] インク受理層は、上記した顔料と結着剤を含むが、その他の成分、例えば、増粘剤、消泡剤、抑泡剤、顔料分散剤、離型剤、発泡剤、pH調整剤、表面サイズ剤、着色染料、着色顔料、蛍光染料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定化剤、防腐剤、耐水化剤、染料定着剤、界面活性剤、湿潤紙力増強剤、保水剤、カチオン性高分子電解質等を、本発明の効果を損なわない範囲内で、インク受理層の前駆体となる塗工層に適宜添加することができる。

[0039] 支持体上にインク受理層となる塗工液を塗布する方法としては、ブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラッシュコーター、キ

スコーター、スクイズコーター、カーテンコーター、ダイコーター、バーコーター、グラビアコーター、ゲートルールコーター、ショートドウェルコーター等の公知の塗工機をオンマシン、又はオフマシンで用いた塗工方法の中から適宜選択して使用することができる。

[0040] インク受理層の塗工量は、支持体の表面を覆い、かつ十分なインク吸収性を得られる範囲で任意に調整することができる。記録濃度及びインク吸収性を両立させる観点から、インク受理層の塗工量は、支持体の片面当たり、固形分換算で3～25 g/m²であることが好ましく、特に、生産性をも加味すると5～20 g/m²であることが好ましい。インク受理層の塗工量が25 g/m²を超えると、キャストドラム鏡面仕上げ面からの剥離性が低下し、塗工層がキャストドラム鏡面鏡面仕上げ面に付着するなどの問題を生じることがある。

[0041] 本発明において、インク受理層（塗工層）の塗工量を多く必要とする場合には、インク受理層を多層にすることも可能である。また、支持体とインク受理層の間にインク吸収性、接着性その他の各種機能を有するアンダーコート層を設けても良い。さらに、インク受理層を設けた面の反対側にさらにインク吸収性、筆記性、プリンター印字適性他各種機能を有するバックコート層を設けても良い。

[0042] （インク受理層の形成）

本発明においては、最表面のインク受理層を凝固キャストコート法で形成することによって光沢を付与する。凝固キャストコート法は、例えば、以下のようにして行う。まず、インク受理層用塗工液を支持体に塗布して、塗工層を設ける。次に、塗工層中の結着剤（特に水系結着剤）を凝固させる作用を有する凝固剤溶液を湿潤状態の塗工層に塗布してゲル化させてから、加熱した鏡面仕上げ面に圧着、乾燥する。凝固キャストコート法は、銀塩写真に匹敵する面感、光沢をインク受理層に付与することが可能である。

[0043] 凝固剤溶液を塗布する際に塗工層が乾燥状態であると鏡面ドラム表面を写し取ることが難しく、得られたインク受理層表面に微小な凹凸が多くなり、

銀塩写真並の光沢感を得にくい。特にインク受理層の水系結着剤としてポリビニルアルコールを用いた場合には、凝固剤としてホウ酸塩を用いることにより、凝固時の固さを適度なものとすることが容易となり、インク受理層に良好な光沢感を付与でき、操作性も良好となる。しかしながら、後述するように、本発明ではカチオン性コロイダルシリカを凝固剤溶液に添加するので、凝固剤溶液にホウ酸塩を用いるとカチオン性コロイダルシリカと凝集する。このため、ホウ酸塩を使用すると凝固剤溶液の調製が困難となる場合がある。

[0044] そこで、本発明においては、凝固剤溶液にホウ酸塩を加えずにホウ酸を含有し、インク受理層中のポリビニルアルコールと架橋反応で凝固させ、印字品質に優れ、高い光沢を有するインク受理層を付与すると好ましい。さらにアニオン性のコロイダルシリカをインク受理層用塗工液に含む場合は、このアニオン性の塗工液とカチオン性の凝固剤溶液による凝集反応による凝固作用によって、さらに印字品質に優れ、高い光沢を有するインク受理層を付与することが可能となり、安定操作が可能となる。

[0045] (凝固剤溶液の成分)

本発明に用いる前記凝固剤溶液は、ホウ素化合物、カチオン性樹脂、及びカチオン性コロイダルシリカを含む。特に、凝固剤溶液がホウ酸を含有する一方で、ホウ酸塩を含有しないことが好ましい。

[0046] (カチオン性コロイダルシリカ)

凝固剤溶液中にカチオン性コロイダルシリカを添加すると、キャストコートによってインク受理層の表面近傍にカチオン性コロイダルシリカが付着（存在）する。一次粒子径 10～50 nm の微細なカチオン性コロイダルシリカがインク受理層の表面に存在すると、染料インクで印字した際の印字濃度が向上する。又、一次粒子径 10～50 nm の微細なカチオン性コロイダルシリカがインク受理層の最表面に存在するため、インク受理層の表面が平滑になり、光沢が向上する。

[0047] カチオン性コロイダルシリカは、その粒子表面が高い陽性電荷を帯びてい

るコロイダルシリカである。カチオン性コロイダルシリカは、例えば、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カゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカに対し、アルミニウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、又はジルコニウムイオン等の多価金属イオンを反応させて得られる。例えば、特公昭47-26959号公報にはアルミニウム処理によるカチオン性コロイダルシリカが開示されている。

市販されているカチオン性コロイダルシリカとしては、グレース社のLUDOX CL、LUDOX CL-P、日産化学社製のスノーテックス AK、スノーテックス AK-L等が挙げられる。本発明では2種以上のカチオン性コロイダルシリカを混合して使用してもよい。

[0048] インク受理層の光沢性、透明度を向上させる観点から、カチオン性コロイダルシリカの一次粒子径を10～50nmとすることが好ましい。カチオン性コロイダルシリカの一次粒子径が10nmより小さいと、インク受理層の光沢感は優れるが、染料インクの吸収性が劣る場合がある。一方、カチオン性コロイダルシリカの一次粒子径が50nmより大きいと、インク受理層の透明度が低下し、染料インクで印字した際の印字濃度が低下する場合がある。さらにインク吸収性を補う目的で、一次粒子径が50nmを超えたり、房状や繭状等の形状が異なる（各種の不定形の凝集形態をとるもの）カチオン性コロイダルシリカを併用してもよい。

[0049] 又、インク受理層の最表面を平滑にし、光沢度を向上させる観点から、カチオン性コロイダルシリカの一次粒子径は、インク受理層の顔料の一次粒子径より小さいことが好ましい。このようにすると、インク受理層の最表面を微細なカチオン性コロイダルシリカが覆うため、光沢度が向上する。

[0050] なお、一次粒子径の異なる2種類以上のカチオン性コロイダルシリカを用いる場合、「カチオン性コロイダルシリカの一次粒子径」とは、各カチオン性コロイダルシリカの一次粒子径を各カチオン性コロイダルシリカの含有割合で加重平均した値とする。同様に、インク受理層の顔料として一次粒子径

の異なる２種類以上の顔料を用いる場合、「顔料の一次粒子径」とは、各顔料の一次粒子径を各顔料の含有割合で加重平均した値とする。

[0051] なお、カチオン性コロイダルシリカは、ホウ酸塩と凝集するため、本発明では好ましくはホウ酸を凝固剤溶液に添加して凝固をコントロールするが、ホウ酸はホウ酸塩に比べて凝固の（硬さの）制御が難しい。そこで、インク受理層用塗工液にアニオン性コロイダルシリカを含有させて、該塗工液のpHを7～10（30℃）とし、一方で、（カチオン性の）凝固剤溶液のpHを1～4（30℃）に調整することで、ホウ酸を用いても凝固を制御し易くなり、安定操作が可能となる。ここで、インク受理層用塗工液のpHが10を超えるか、又は凝固剤溶液のpHが1未満であると、塗工装置等の配管が溶け出す可能性がある。一方、インク受理層用塗工液のpHが7未満か、又は凝固剤溶液のpHが4を超える場合、凝固反応が不十分となり、安定操作が難しくなる傾向にある。

[0052] カチオン性コロイダルシリカは凝固剤溶液中に2～15質量%含有されることが好ましい。カチオン性コロイダルシリカの含有割合が2質量%未満であると、光沢度が低下し、染料インクで印字した際の印字濃度が低下する場合がある。また、カチオン性コロイダルシリカの含有割合が15質量%を超えると凝集体（析出物）が発生し、操作トラブルとなる場合がある。

[0053] カチオン性コロイダルシリカ以外の顔料として、アルミナ水和物（アルミナゾル、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト等）、アルミナ（ α 型結晶のアルミナ、 θ 型結晶のアルミナ、 γ 型結晶のアルミナ等）等を、カチオン性コロイダルシリカと混合して使用してもよいが、カチオン性コロイダルシリカに対するその他の顔料の混合比率は50質量%以下とすることが望ましい。

[0054] （ホウ素化合物）

凝固剤溶液中のホウ素化合物としてはホウ酸を用いることが好ましい。凝固剤溶液中にホウ酸が1～10質量%含有されることが好ましい。ホウ酸の含有割合が1質量%未満であると凝固作用が不十分となる場合がある。また、ホウ酸の含有割合が10質量%を超えると水に溶解することができず、凝

集体（析出物）が発生し、操業トラブルとなる場合がある。

[0055] （カチオン性樹脂）

凝固剤溶液中にカチオン性樹脂を含有させることにより、凝固キャストコートによってインク受理層の表面にカチオン性樹脂が付着（存在）する。カチオン性樹脂はインクを定着させ、水溶性染料インク使用時の印字濃度が向上し、さらに耐水性が向上する。凝固剤溶液中にいずれも電氣的に陽性のカチオン性樹脂とカチオン性コロイダルシリカとが共存するので、両者が凝集することがない。

[0056] カチオン性樹脂としては、ポリアミンスルホン、ポリアルキレンポリアミン、ポリアミン縮合物、ポリアリルアミン、ポリジアリルアミン、ポリビニルアミン、ポリエチレンイミン、ジシアンジアミド縮合物、カチオン性アクリル樹脂、カチオン性ウレタン樹脂等が挙げられ、これらを１種又は複数種選択して用いることができる。凝固剤溶液中のカチオン性樹脂の含有量は特に限定されるものではないが、０．５～１０質量％含有されることが好ましい。カチオン性化合物の含有割合が０．５質量％未満であると、インク定着機能が低下し、印刷した画像の印字濃度が低下する場合がある。カチオン性化合物の含有割合が１０質量％を超えると、凝固剤の粘度が上昇して塗工性が悪化する場合がある。

[0057] （両面塗工）

次に、本発明の特徴部分である、支持体の両面に位置する各インク受理層表面の２０度光沢度を均一に調整する方法について説明する。

通常、支持体の両面にそれぞれ形成されたインク受理層に凝固剤溶液を塗布してキャストコートする際には、支持体の表面側（原紙抄造時のフェルト面側）のインク受理層に凝固剤溶液を塗布した後、支持体の裏面側（原紙抄造時のワイヤー面側）のインク受理層に凝固剤溶液を塗布する。このとき、凝固剤溶液を先に塗工した表面側は、コーターのロールに接触して最表面の光沢感が低下する。このため、表面側のインク受理層の光沢が高くなるよう、表面側へ塗布する凝固剤溶液中のカチオン性コロイダルシリカの配合量を

、裏面側に比べて多くする。ここで、支持体のうち最初にインク受理層を凝固キャストコート法により形成した面（最初にキャスト塗工した面）を「支持体の表面側」と称する。

キャスト法では両面同時に光沢を付与することができないため、最初にキャスト塗工した面がロールに接触して光沢が下がることを見越し、この光沢度に合わせるために２回目に凝固液を塗工する面の凝固液中のコロイダルシリカの量を減らして、キャスト後の光沢度を両面で合わせる。

このように、支持体の表面側と裏面側の塗工層にそれぞれ塗布する凝固剤溶液中のカチオン性コロイダルシリカの量を調整することにより、表面側と裏面側のインク受理層の２０度光沢度がそれぞれ２０％以上となると共に、各２０度光沢度の差が５％以内となり、支持体の表面側と裏面側の光沢感が同等の両面光沢紙を得ることができる。

[0058] 例えば、支持体の表面側の塗工層へ塗布する凝固剤溶液中のカチオン性コロイダルシリカの配合量を１０～１５質量％とし、支持体の裏面側の塗工層へ塗布する凝固剤溶液中のカチオン性コロイダルシリカの配合量を２～７質量％とすることができる。より好ましくは、支持体の表面側の塗工層へ塗布する凝固剤溶液中のカチオン性コロイダルシリカの配合量を１３～１５質量％とし、支持体の裏面側の塗工層へ塗布する凝固剤溶液中のカチオン性コロイダルシリカの配合量を５～７質量％とする。

[0059] 上記した場合、表面側と裏面側の塗工層へ塗布する凝固剤溶液に含まれるカチオン性コロイダルシリカの量が、（表面側／裏面側）の比で１．４～７．５の範囲にある。この場合、キャストコート後のインク受理層表面に存在するカチオン性コロイダルシリカの量も同様にして、（表面側／裏面側）の比で１．４～７．５となる。

より好ましくは、表面側と裏面側の塗工層へ塗布する凝固剤溶液に含まれるカチオン性コロイダルシリカの量は、（表面側／裏面側）の比で２．５～３の範囲である。

[0060] 上記したカチオン性コロイダルシリカの量が、（表面側／裏面側）の比で

1. 4未満の場合には、裏面側に比べて表面側のインク受理層の光沢度が低くなる傾向にある。このため、支持体の表面側と裏面側でインク受理層の光沢度の差が大きくなり、両面に印字した際に光沢感の異なる画像となり、このような光沢紙を順次重ねてアルバムとした場合には、見開き状態にした際に左右で異なる光沢感になる。

一方、上記したカチオン性コロイダルシリカの量が、（表面側／裏面側）の比で7.5より大きい場合には、表面側に比べて裏面側のインク受理層の光沢度が低くなる傾向にある。このため、支持体の表面側と裏面側でインク受理層の光沢度の差が大きくなる。

[0061] 凝固剤溶液を塗布する方法は、塗工層に塗布できる限り特に制限されず、公知の方法（例えば、ロール方式、スプレー方式、カーテン方式等）の中から適宜選択して用いることができる。

凝固剤（溶液）の付着量は固形分で $1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ とすることが好ましい。凝固剤の付着量が 1 g/m^2 未満であると、凝固作用が不十分となり、インク受理層への光沢の付与が不十分となる場合がある。凝固剤の付着量が 10 g/m^2 を超えても、インク受理層の光沢の向上効果が飽和すると共に、凝固剤溶液の固形分濃度を高くしなければならないので、後述する問題が発生する場合がある。

凝固剤溶液の濃度は3質量%以上から30質量%未満であることが好ましい。凝固剤溶液の濃度が3質量%未満であると、塗工層への凝固剤の付着量（固形分で 1 g/m^2 未満）が不十分となり、凝固作用が不十分となる場合がある。また、凝固剤溶液の濃度が10質量%を超えると水に溶解させることが困難となり、凝集体（析出物）が発生し、作業トラブルとなる場合がある。

[0062] 又、上記塗工層及び／又は凝固剤には、必要に応じて剥離剤を添加することができる。剥離剤の融点は $90 \sim 150^\circ\text{C}$ であることが好ましく、特に $95 \sim 120^\circ\text{C}$ であることが好ましい。上記の温度範囲においては、剥離剤の融点が鏡面仕上げ面の温度とほぼ同等であるため、剥離剤としての能力が最

大限に発揮される。剥離剤は上記特性を有していれば特に限定されるものではないが、ポリエチレン系のワックスエマルジョンを用いることが好ましい。剥離剤の凝固剤溶液中の含有量は特に限定されるものではないが、0.1～5質量%含有されることが好ましい。

実施例

[0063] 以下に、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、「部」及び「%」は、特に明示しない限り、それぞれ「質量部」及び「質量%」を表す。

なお、支持体の抄造時のフェルト面側を「表面（側）」と称し、ワイヤー面側を「表面（側）」と称する。抄造された支持体を目視すると、表面側の方が光沢感が低かった。

[0064] [実施例 1]

広葉樹晒クラフトパルプ（L-BKP）90部及び針葉樹晒クラフトパルプ（N-BKP）10部からなるカナダ標準濾水度（CSF）350mlのパルプスラリーに対し、填料としてロゼッタ型軽質炭酸カルシウム（アルバカー5970：SMI社製）を灰分20%となるように添加し、さらに硫酸アルミニウム1.0部、アルキルケテンダイマー（AKD）0.20部、歩留向上剤0.05部を添加した。このスラリーを用いて抄紙機で抄紙した。抄紙の際に固形分濃度5%のデンプンと固形分濃度0.2%の表面サイズ剤（AKD）とを含む塗液を、付着量が固形分で1.5g/m²となるように塗布し、180g/m²の支持体を得た。

[0065] この支持体の表面に対し、塗工液Aをロールコーターで固形分で塗工量が12g/m²となるように塗工した。この塗工層が湿潤状態にある間に、凝固剤溶液B1を固形分で付着量が3.0g/m²となるように塗布して凝固させ、次いでプレスロールを介して加熱された鏡面仕上げ面に圧着して鏡面を写し取り、195g/m²の片面光沢紙を得た。続いて裏面にロールコーターで塗工液Aを固形分で塗工量が12g/m²となるように塗工した。この塗工層が湿潤状態にある間に、凝固剤溶液B2を固形分で付着量が3.0g/m²と

なるように塗布して凝固させ、次いでプレスロールを介して加熱された鏡面仕上げ面に圧着して鏡面を写し取り、 210 g/m^2 の両面インクジェット用記録媒体を得た。

[0066] <塗工液A>：顔料として、アニオン性コロイダルシリカ（クオートロンPL-3：扶桑化学工業株式会社製、平均一次粒子径 30 nm ）20部、気相法合成非晶質シリカ（アエロジル200V：日本アエロジル株式会社製、平均一次粒子径 12 nm ）10部、及び湿式法合成非晶質シリカ（ファインシールX-37：トクヤマ株式会社製、平均二次粒子径 $2.3\text{ }\mu\text{m}$ ）70部、結着剤としてポリビニルアルコール（PVA217：株式会社クラレ製）12部、蛍光染料（BLANKOPHOR P liquid01：LANXESS社製）1.5部、離型剤（メイカテックスHP68：明成化学工業株式会社製）0.5部、及び消泡剤（SNデフォーマー480：サンノプコ社製）0.1部を配合して濃度25%で $\text{pH}8.3$ の塗工液を調整した。

[0067] <凝固剤溶液B1>：ホウ酸4%、カチオン性樹脂（サフトマーST3300：三菱化学株式会社製）1%、カチオン性コロイダルシリカ（LUDOX CL-P：グレース社製、平均一次粒子径 22 nm ）15%、離型剤（メイカテックスHP68：明成化学工業株式会社製）0.5部、消泡剤（SNデフォーマー480：サンノプコ社製）0.1%を配合して $\text{pH}3$ の凝固剤溶液を調製した。

<凝固剤溶液B2>：ホウ酸4%、カチオン性樹脂（サフトマーST3300：三菱化学株式会社製）1%、カチオン性コロイダルシリカ（LUDOX CL-P：グレース社製、平均一次粒子径 22 nm ）2%、離型剤（メイカテックスHP68：明成化学工業株式会社製）0.5部、消泡剤（SNデフォーマー480：サンノプコ社製）0.1%を配合して $\text{pH}3$ の凝固剤溶液を調製した。

[0068] [実施例2]

凝固剤溶液B2中のカチオン性コロイダルシリカ（LUDOX CL-P：グレース社製）の配合量を5%に変更したこと以外は実施例1と同様にし

てインクジェット用記録媒体を得た。

[0069] [実施例 3]

凝固剤溶液 B 2 中のカチオン性コロイダルシリカ (LUDOX CL-P : グレース社製) の配合量を 7 % に変更したこと以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット用記録媒体を得た。

[0070] [実施例 4]

凝固剤溶液 B 1 中のカチオン性コロイダルシリカ (LUDOX CL-P グレース社製、平均一次粒子径 22 nm) の配合量を 12.5 % に変更し、また凝固剤溶液 B 2 中のカチオン性コロイダルシリカ (LUDOX CL-P グレース社製、平均一次粒子径 22 nm) の配合量を 5 % に変更した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット用記録媒体を得た。

[0071] [実施例 5]

凝固剤溶液 B 1 中のカチオン性コロイダルシリカ (LUDOX CL-P グレース社製、平均一次粒子径 22 nm) の配合量を 10 % に変更し、また凝固剤溶液 B 2 中のカチオン性コロイダルシリカ (LUDOX CL-P グレース社製、平均一次粒子径 22 nm) の配合量を 5 % に変更した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット用記録媒体を得た。

[0072] [実施例 6]

凝固剤溶液 B 1 中のカチオン性コロイダルシリカ (LUDOX CL-P グレース社製、平均一次粒子径 22 nm) の配合量を 10 % に変更し、また凝固剤溶液 B 2 中のカチオン性コロイダルシリカ (LUDOX CL-P グレース社製、平均一次粒子径 22 nm) の配合量を 7 % に変更した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット用記録媒体を得た。

[0073] [実施例 7]

各凝固剤溶液 B 1、B 2 中のカチオン性コロイダルシリカを、LUDOX CL (グレース社製、平均一次粒子径 12 nm) に変更した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

[0074] [実施例 8]

各凝固剤溶液 B 1、B 2 中のカチオン性コロイダルシリカを、スノーテックス AK（日産化学社製、平均一次粒子径 12 nm）に変更した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

[0075] [実施例 9]

各凝固剤溶液 B 1、B 2 中のカチオン性コロイダルシリカを、スノーテックス AK-L（日産化学社製、平均一次粒子径 45 nm）に変更した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

[0076] [実施例 10]

紙支持体中の填料であるロゼッタ型軽質炭酸カルシウム（アルバカー 5970：SMI 社製）の灰分を 10%に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

[0077] [実施例 11]

紙支持体中の填料としてロゼッタ型軽質炭酸カルシウム（アルバカー 5970：SMI 社製）を灰分 15%、カルサイト型軽質炭酸カルシウム（PC：白石工業株式会社製）を灰分 5%となるように、かつ全体の灰分 20%となるように添加した以外は、実施例 1 と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

[0078] [比較例 1]

凝固剤溶液 B 2 中にカチオン性コロイダルシリカを配合しなかったこと以外は実施例 11 と同様にしてインクジェット用記録媒体を得た。

[0079] [比較例 2]

凝固剤溶液 B 1 中にカチオン性コロイダルシリカ（LUDOX CL-P：グレース社製）を配合しなかった以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット用記録媒体を得た。

[0080] [比較例 3]

凝固剤溶液 B 1 中のカチオン性コロイダルシリカ（LUDOX CL-P：グレース社製、平均一次粒子径 22 nm）の配合量を 10%に変更し、また凝固剤溶液 B 2 中のカチオン性コロイダルシリカ（LUDOX CL-P

グレース社製、平均一次粒子径 22 nm) の配合量を 10% に変更した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット用記録媒体を得た。

[0081] [比較例 4]

凝固剤溶液 B 1 中のカチオン性コロイダルシリカ (LUDOX CL-P
グレース社製、平均一次粒子径 22 nm) の配合量を 10% に変更し、また凝固剤溶液 B 2 中のカチオン性コロイダルシリカ (LUDOX CL-P
グレース社製、平均一次粒子径 22 nm) の配合量を 1% に変更した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット用記録媒体を得た。

[0082] [比較例 5]

凝固剤溶液 B 1 中のカチオン性コロイダルシリカ (LUDOX CL-P
グレース社製、平均一次粒子径 22 nm) の配合量を 7% に変更し、また凝固剤溶液 B 2 中のカチオン性コロイダルシリカ (LUDOX CL-P
グレース社製、平均一次粒子径 22 nm) の配合量を 15% に変更した以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット用記録媒体を得た。

[0083] [比較例 6]

各凝固剤溶液 B 1、B 2 中のカチオン性コロイダルシリカを、一次粒子径が 60 nm のコロイダルシリカ (スノーテックス AK-YL : 日産化学社製) に変更したこと以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

[0084] [比較例 7]

各凝固剤溶液 B 1、B 2 中にホウ酸を配合しなかったこと以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット記録媒体を得た。

[0085] (評価)

1. 染料インク印字濃度

得られたインクジェット用記録媒体のそれぞれ表面及び裏面に対し、染料インクジェットプリンター (PM-970C : エプソン株式会社製) を用いて所定のパターンを記録し、記録画像部の鮮やかさを目視で下記の基準によって評価した。評価が Δ 以上であれば実用上問題がない。

- ◎：非常に鮮やか
- ：鮮やか
- △：若干鮮やかさが劣る
- ×：鮮やかに見えない

[0086] 2. 20° 光沢度

得られたインクジェット用記録媒体の表面側及び裏面側のインク受理層表面のそれぞれ未印字部分の20° 光沢度を、JIS Z 8741に従い、光沢度計（村上色彩技術研究所製、True GLOSS GM-26PRO）を用いて測定した。20度光沢度が20%以上であれば実用上問題がない。

[0087] 3. インク受理層用塗工液および凝固剤溶液の安定性

インク受理層用塗工液および凝固剤溶液を調製後24時間静置し、凝集体の発生の有無を目視で評価した。いずれの液の評価についても△以上であれば実用上問題がない。

- ：凝集体がある。
- △：微細な凝集体がある。
- ×：凝集体がない。

[0088] 4. キャスト塗工性

支持体の表面及び裏面に対し、連続ラインで20,000m連続してキャスト塗工後のキャストドラムの曇り状態を目視にて観察し、下記の基準で評価した。

- ◎：ドラム表面に曇りが、全く無し
- ：ドラム表面に僅かに曇りが確認出来るが、ロングラン適性にほぼ問題なし
- ×：ドラム表面に曇りが確認出来て、問題となるレベル

[0089] 得られた結果を表1に示す。

[表1]

凝固剤溶液の組成														評価			
支持体中の 軽質炭酸 カルシウム の灰分(%)	硼酸 含有量 (wt%)	カチオン性コロイダルシリカ				カチオン性 樹脂の 配合量 (wt%)	キャスト工性		20度光沢度(%)			印字濃度					
		一次 粒子径 (nm)	配合量(wt%)		表面 側		裏面 側	表面 側	裏面 側	表面側と 裏面側の 値の差 (%)	表面 側	裏面 側	染料プリンタ 表面側 裏面側				
			表面 側	裏面 側													
														表面 側	裏面 側		
実施例 1	20	2.7	22	15	2	7.5	2	◎	◎	25	24	1	◎	◎			
実施例 2	20	2.7	22	15	5	3.0	2	◎	◎	25	25	0	◎	◎			
実施例 3	20	2.7	22	15	7	2.1	2	◎	◎	25	26	1	◎	◎			
実施例 4	20	2.7	22	12.5	5	2.5	2	◎	◎	24	25	2	◎	◎			
実施例 5	20	2.7	22	10	5	2.0	2	◎	◎	22	25	3	◎	◎			
実施例 6	20	2.7	22	10	7	1.4	2	◎	◎	22	26	4	◎	◎			
実施例 7	20	2.7	12	15	2	7.5	2	◎	◎	25	25	0	◎	◎			
実施例 8	20	2.7	12	15	2	7.5	2	◎	◎	24	25	1	◎	◎			
実施例 9	20	2.7	45	15	2	7.5	2	◎	◎	21	23	2	◎	◎			
実施例 10	10	2.7	22	15	2	7.5	2	◎	◎	22	24	2	◎	◎			
実施例 11	20	2.7	22	15	2	7.5	2	◎	◎	23	24	1	◎	◎			
比較例 1	20	2.7	22	10	—	—	2	×	×	22	6	16	◎	×			
比較例 2	20	2.7	22	—	10	—	2	×	×	5	33	28	×	◎			
比較例 3	20	2.7	22	10	10	1.0	2	◎	◎	22	33	11	◎	◎			
比較例 4	20	2.7	22	10	1	10.0	2	×	×	22	19	3	◎	◎			
比較例 5	20	2.7	22	7	15	0.5	2	◎	◎	15	36	21	◎	◎			
比較例 6	20	2.7	60	15	2	7.5	2	◎	◎	14	17	3	△	△			
比較例 7	20	—	22	15	2	7.5	2	×	×	2	3	1	×	×			

[0090] 表 1 から明らかなように、各実施例の場合、染料インク記録時の印字濃度

が高く、光沢感に優れ、かつ支持体の表面側と裏面側のインク受理層表面の20度光沢度の差（表面側と裏面側の値の差の絶対値）が5%以下となり、光沢感が両面で同等となった。

なお、支持体の表面側で、凝固剤溶液中のカチオン性コロイダルシリカの配合量を多くした実施例5、6の場合、他の実施例に比べて表面側のインク受理層表面の20度光沢度が若干低下したが、品質上は問題ないレベルである。又、凝固剤溶液中のカチオン性コロイダルシリカの一次粒子径を、インク受理層の顔料の一次粒子径より大きくした実施例9の場合、他の実施例に比べて表面側のインク受理層表面の20度光沢度が若干低下したが、品質上は問題ないレベルである。

支持体中のロゼッタ型軽質炭酸カルシウムの灰分を低くした実施例10の場合、他の実施例に比べて表面側のインク受理層表面の20度光沢度が若干低下したが、品質上は問題ないレベルである。また、支持体中のロゼッタ型軽質炭酸カルシウムの灰分を低くし、他の軽質炭酸カルシウムを含有させて全体の灰分を20%とした実施例11の場合、ロゼッタ型軽質炭酸カルシウムのみで灰分を20%とした実施例1に比べて表面側のインク受理層表面の20度光沢度が若干低下したが、品質上は問題ないレベルである。

[0091] 表面側と裏面側のいずれか一方の凝固剤溶液中にカチオン性コロイダルシリカを配合しなかった比較例1、2の場合、カチオン性コロイダルシリカを配合していない凝固剤を塗布したインク受理層面で染料プリンタでの印字濃度が低く、また、この面の光沢度も大幅に劣り表裏面の20度光沢度の差が5%を超えた。

表面側と裏面側の凝固剤溶液中のカチオン性コロイダルシリカの配合比（表面側／裏面側）が2.0未満である比較例3、5の場合、表面側のインク受理層の20度光沢度が劣り、表裏面の20度光沢度の差が5%を超えた。

表面側と裏面側の凝固剤溶液中のカチオン性コロイダルシリカの配合比（表面側／裏面側）が7.5を超えた比較例4の場合、裏面側へのカチオン性コロイダルシリカの付着量が極端に少なくなり、裏面側でキャスト塗工性が

劣化した。

[0092] 凝固剤溶液中のカチオン性コロイダルシリカの一次粒子径が50nmを超えた比較例6の場合、表面側及び裏面側のインク受理層表面の20度光沢度が大幅に低下し、印字濃度も低下した。

凝固剤溶液中にホウ酸を配合しなかった比較例7の場合、塗工層が凝固不足となってキャスト塗工性が劣化し、インク受理層に光沢を付与できなかった。

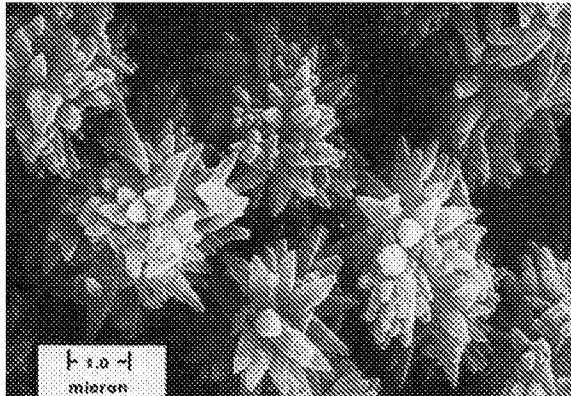
図面の簡単な説明

[0093] [図1]ロゼッタ型軽質炭酸カルシウムの二次粒子形状の電子顕微鏡像の一例を示す図である。

請求の範囲

- [請求項1] 透気性を有する支持体の表面及び裏面に、顔料及び結着剤を含む塗工層をそれぞれ設けた後、該塗工層の表面に前記結着剤と凝固する凝固剤溶液を塗布して凝固キャストコート法によりインク受理層を形成してなるインクジェット用記録媒体であって、
- 前記凝固剤溶液に含まれるホウ素化合物、カチオン性樹脂、及びカチオン性コロイダルシリカが前記インク受理層の表面に存在し、前記支持体の表面側及び裏面側の前記インク受理層表面の20度光沢度がそれぞれ20%以上であり、かつ各20度光沢度の差が5%以内であるインクジェット用記録媒体。
- [請求項2] 前記支持体のうち最初に前記インク受理層を前記凝固キャストコート法により形成した面を前記支持体の表面側としたとき、前記支持体の表面側及び裏面側の前記インク受理層の表面にそれぞれ存在する前記カチオン性コロイダルシリカの量が、（前記支持体の表面側／前記支持体の裏面側）の比で1.4～7.5の範囲にある請求項1に記載のインクジェット用記録媒体。
- [請求項3] 前記支持体は、軽質炭酸カルシウムをJIS-P 8251に規定される灰分として3～25質量%含有する請求項1又は2に記載のインクジェット用記録媒体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067038

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B41M5/00(2006.01) i, B41J2/01(2006.01) i, B41M5/50(2006.01) i, B41M5/52(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B41M5/00, B41J2/01, B41M5/50, B41M5/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2003/101746 A1 (Canon Inc.), 11 December 2003 (11.12.2003), claims; examples & JP 4218967 B & US 2004/0058098 A1 & US 2006/0141176 A1 & EP 1510354 A1 & CN 1659039 A	1-3
Y	JP 2008-62599 A (Oji Paper Co., Ltd.), 21 March 2008 (21.03.2008), claims; examples (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 November, 2010 (18.11.10)

Date of mailing of the international search report
30 November, 2010 (30.11.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B41M5/00(2006.01) i, B41J2/01(2006.01) i, B41M5/50(2006.01) i, B41M5/52(2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B41M5/00, B41J2/01, B41M5/50, B41M5/52

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2003/101746 A1（キヤノン株式会社）2003. 12. 11, 特許請求の範囲、実施例 & JP 4218967 B & US 2004/0058098 A1 & US 2006/0141176 A1 & EP 1510354 A1 & CN 1659039 A	1-3
Y	JP 2008-62599 A（王子製紙株式会社）2008. 03. 21, 特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 1 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

3 0 . 1 1 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

神尾 寧

2 H

3 4 0 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1