



(43) 国際公開日
2006 年 10 月 19 日 (19.10.2006)

PCT

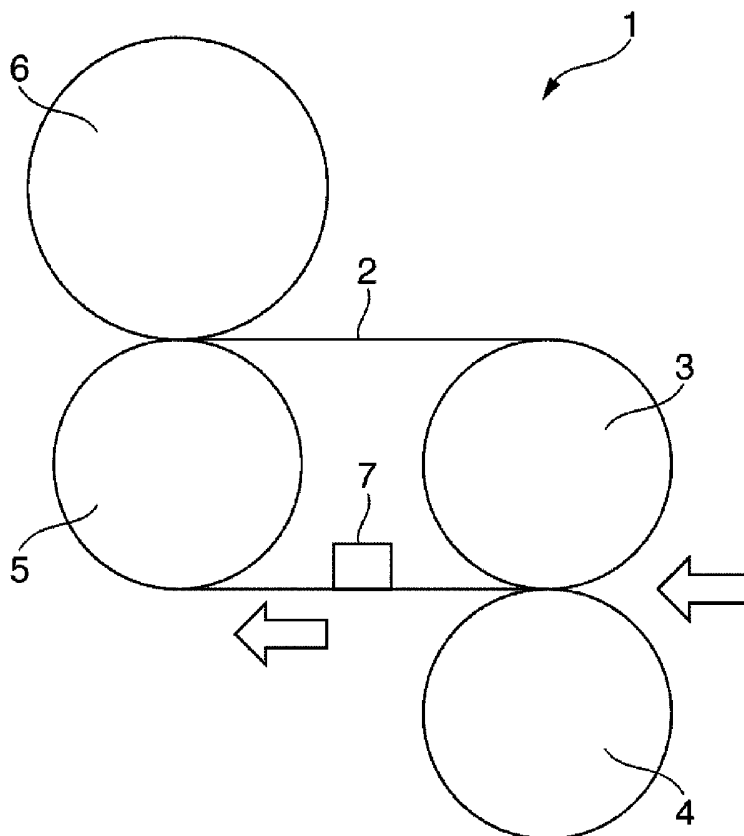
(10) 国際公開番号
WO 2006/109451 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/10 (2006.01) *G03C 1/775* (2006.01)
D21H 25/04 (2006.01) *G03G 7/00* (2006.01)
D21H 27/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/305593
- (22) 国際出願日: 2006 年 3 月 20 日 (20.03.2006)
- (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2005-099145 2005 年 3 月 30 日 (30.03.2005) JP
特願2006-026373 2006 年 2 月 2 日 (02.02.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士写真フイルム株式会社 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平嶋 幸男 (HIRASHIMA, Yukio) [JP/JP]; 〒4188666 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 望月 重克 (MOCHIZUKI, Shigekatsu) [JP/JP]; 〒4188666 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 玉川 重久 (TAMAGAWA, Shigehisa) [JP/JP]; 〒4188666 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 廣田 浩一, 外 (HIROTA, Koichi et al.); 〒1510053 東京都渋谷区代々木 2-2-13 新宿 T R ビル 4 階山の手合同国際特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK,

[続葉有]

(54) Title: SUPPORT FOR IMAGE RECORDING MATERIAL, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND IMAGE RECORDING MATERIAL

(54) 発明の名称: 画像記録材料用支持体及びその製造方法、並びに画像記録材料



(57) Abstract: This invention provides a support for an image recording material, which, after covering a thermoplastic resin layer on a base paper, forms no significant pinholes (very small recesses), and a process for producing the same. The support comprises a base paper and a thermoplastic resin layer on at least one side of the base paper. The base paper has been calendered by a roll having a surface temperature of 200°C or above, and the roll has a surface layer containing at least one material selected from cermet materials.

(57) 要約: 原紙に熱可塑性樹脂層を被覆した後の小孔 (微小な凹み) の発生が少ない画像記録材料用支持体及び画像記録材料用支持体を製造する方法を提供することを目的とする。このため、原紙と、該原紙の少なくとも一方の面に熱可塑性樹脂層を有してなり、前記原紙は、表面温度が 200°C 以上のロールでカレンダー処理されてなり、かつ該ロールが、サーメット材料から選択される少なくとも 1 種を含む表面層を有する画像記録材料用支持体を提供する。



LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

画像記録材料用支持体及びその製造方法、並びに画像記録材料 技術分野

[0001] 本発明は、電子写真材料、感熱材料、昇華転写材料、熱転写材料、熱現像材料、銀塩写真材料、インクジェット記録材料などの各種画像記録材料に好適な画像記録材料用支持体及び該画像記録材料用支持体を効率良く製造する方法、並びに画像記録材料に関する。

背景技術

[0002] 従来より、画像記録材料用支持体の製造に用いられる金属ロールは、錆が発生しやすく、この錆が支持体に付着すると画像記録層形成時に乱れが生じ、外観故障を引き起こす。このため、防錆及びロール表面の傷付き防止の観点からロール表面に工業用クロムメッキを施すことが一般に行われていた。

また、画像記録材料用支持体では、良好な平滑性を得るため、原紙の画像記録面にソフトカレンダー処理が行われている(例えば、特許文献1、特許文献2、及び特許文献3参照)。しかし、より嵩高で良好な平滑性を得るためには、200～350℃の高い加熱温度でカレンダー処理することが必要になる。

[0003] 前記工業用クロムメッキは、150℃以上の加熱温度では、昇温時にクラックを引き起こす可能性が高く、このため、被覆厚みを極力抑える必要がある。また、カレンダーロールは表面に傷が付くと、研磨を行って再使用するのが一般的である。しかし、このように被覆厚みが薄いと、表面に傷が付いた場合には、再度メッキ処理をしなければならず、コストアップを招く原因となる。更に、前記工業用クロムメッキは、250℃以上の高温ではクラックが発生し、このクラックが紙の表面を型付したり、ロール母材が錆びてしまったりするため、250℃以上の温度では使用できないという問題がある。

[0004] このため、ロール表面に工業用クロムメッキを施さないでソフトカレンダー処理を行うと、特に、前工程で水溶性金属塩を含む液で表面サイズ処理を行った場合には、水溶性金属塩と高温による酸化促進が原因でロールに錆びが多量に発生し、外観故

障の原因となる。一方、水溶性金属塩を塗布しないと、画像記録材料用支持体に必要な帯電防止機能を付与することができないため、金属ロールへの防錆処理は必須となる。

[0005] したがって、高温でも表面にクラックの発生がなく、防錆効果に優れたロールを用いてカレンダー処理を行うことで良好な平滑性を有する原紙が得られ、該原紙に熱可塑性樹脂層を被覆した後の小孔(微小な凹み)の発生が少なく、平滑性に優れた画像記録材料用支持体を効率良く、安価に製造する方法は、未だ提供されていないのが現状である。

[0006] 特許文献1:特開平4-110939号公報

特許文献2:特開平6-282037号公報

特許文献3:特開平7-70973号公報

発明の開示

[0007] 本発明は、高温でも表面にクラックの発生がなく、耐磨耗性及び防錆効果に優れたロールを用いてカレンダー処理を行うことで良好な平滑性を有する原紙が得られ、該原紙に熱可塑性樹脂層を被覆した後の小孔(微小な凹み)の発生が少ない画像記録材料用支持体、及び原紙の表面に熱可塑性樹脂層を高速被覆することが可能となり、効率よく、安価に画像記録材料用支持体を製造する方法を提供することを目的とする。

[0008] 前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

<1> 原紙と、該原紙の少なくとも一方の面に熱可塑性樹脂層を有する画像記録材料用支持体であって、

前記原紙は、表面温度が200℃以上のロールでカレンダー処理されてなり、かつ該ロールが、サーメット材料から選択される少なくとも1種を含む表面層を有することを特徴とする画像記録材料用支持体である。

<2> ロールの表面温度が、200～350℃である前記<1>に記載の画像記録材料用支持体である。

<3> 原紙の画像記録層を設ける側の面が、サーメット材料から選択される少なくとも1種を含む表面層を有するロールと接するようにカレンダー処理する前記<1>

から<2>のいずれかに記載の画像記録材料用支持体である。

<4> 原紙の画像記録層を設ける側の面の反対側の面が、ショアーD硬度60～95°のロールと接するようにカレンダー処理する前記<1>から<3>のいずれかに記載の画像記録材料用支持体である。

<5> サーメット材料が、炭化タングステン系サーメットである前記<1>から<4>のいずれかに記載の画像記録材料用支持体である。

<6> 炭化タングステン系サーメットが、炭化タングステナーコバルト、炭化タングステナーコバルトクロム、及び炭化タングステナーニッケルクロムのいずれかである前記<5>に記載の画像記録材料用支持体である。

<7> 表面層の厚みが、60～220 μm である前記<1>から<6>のいずれかに記載の画像記録材料用支持体である。

<8> ロールの表面粗度が、0.5S以下である前記<1>から<7>のいずれかに記載の画像記録材料用支持体である。

<9> カレンダー処理する前の原紙が、帯電防止剤を含有する前記<1>から<8>のいずれかに記載の画像記録材料用支持体である。

<10> 帯電防止剤が水溶性金属塩であり、かつ該水溶性金属塩が、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、及び塩化マグネシウムのいずれかである前記<9>に記載の画像記録材料用支持体である。

<11> 熱可塑性樹脂層が、ポリオレフィン樹脂を含有する前記<1>から<10>のいずれかに記載の画像記録材料用支持体である。

<12> 原紙の画像記録層を設ける側の面に、炭化タングステン系サーメット材料から選択される少なくとも1種の材料を含む表面層を有するロールが接するようにして、該ロールの表面温度が200℃以上でカレンダー処理する工程を含むことを特徴とする画像記録材料用支持体の製造方法である。

<13> カレンダー処理する前に、原紙表面に水溶性金属塩を含有する液を塗布する表面サイズ処理工程を含む前記<12>に記載の画像記録材料用支持体の製造方法である。

<14> カレンダー処理後の原紙の少なくとも一方の面に熱可塑性樹脂層を形成

する工程を含む前記<12>から<13>のいずれかに記載の画像記録材料用支持体の製造方法である。

<15> 前記<1>から<11>のいずれかに記載の画像記録材料用支持体と、少なくとも画像が記録される画像記録層とを有することを特徴とする画像記録材料である。

<16> 電子写真材料、感熱材料、昇華転写材料、熱転写材料、銀塩写真材料、及びインクジェット記録材料から選択されるいずれかである前記<15>に記載の画像記録材料である。

[0009] 本発明の画像記録材料用支持体は、原紙と、該原紙の少なくとも一方の面に熱可塑性樹脂層を有してなり、

前記原紙は、表面温度が200℃以上のロールでカレンダー処理されてなり、かつ該ロールが、サーメット材料から選択される少なくとも1種を含む表面層を有する。

本発明の画像記録材料用支持体においては、前記ロールを用いてカレンダー処理することによって、小孔(微小な凹み)の発生が少なく、平滑性に優れているので、例えば、電子写真材料、感熱材料、昇華転写材料、熱転写材料、熱現像材料、銀塩写真材料、インクジェット記録材料などに幅広く好適に用いられる。

[0010] 本発明の画像記録材料用支持体の製造方法は、原紙の画像記録層を設ける側の面に、炭化タングステン系サーメット材料から選択される少なくとも1種の材料を含む表面層を有するロールが接するようにして、該ロールの表面温度が200℃以上でカレンダー処理する工程を含む。

本発明の画像記録材料用支持体の製造方法においては、高温でも表面にクラックの発生がなく、耐磨耗性及び防錆効果に優れたロールを用いてカレンダー処理を行うことで良好な平滑性を有する原紙が得られ、該原紙に熱可塑性樹脂層を被覆した後の小孔(微小な凹み)の発生が少ない画像記録材料用支持体を効率良く、製造することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、実施例で使用したプリンターにおけるベルト定着装置の概略図である。
発明を実施するための最良の形態

[0012] (画像記録材料用支持体)

本発明の画像記録材料用支持体は、原紙と、該原紙の少なくとも一方の面に熱可塑性樹脂層を有してなり、更に必要に応じてその他の層を有してなる。

[0013] ー原紙ー

前記原紙としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、具体的には、上質紙、例えば、日本写真学会編「写真工学の基礎ー銀塩写真編ー」、株式会社コロナ社刊(昭和54年)(223)～(224)頁記載の紙等が好適なものとして挙げられる。

[0014] 前記原紙としては、支持体に使用されるものとして公知の材料であれば特に制限なく、目的に応じて各種の材料から適宜選択することができ、例えば、針葉樹、広葉樹等の天然パルプ、該天然パルプと合成パルプの混合物等が挙げられる。

[0015] 前記原紙の原料として使用できるパルプとしては、原紙の平面性及び寸法安定性等を同時にバランス良く、かつ十分なレベルにまで向上させる点から、前記広葉樹パルプが好ましいが、前記針葉樹パルプ等を使用することもできる。

前記広葉樹パルプとしては、例えば、広葉樹晒クラフトパルプ(LBKP)、広葉樹サルファイトパルプ(LBSP)等が挙げられるが、これらの中でも広葉樹晒クラフトパルプ(LBKP)が好ましい。

前記紙に対する前記広葉樹パルプの含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、75質量%以上が更に好ましい。

[0016] 前記針葉樹パルプとしては、例えば、針葉樹晒クラフトパルプ(NBKP)等が挙げられる。

前記パルプとしては、繊維長のもともと短い広葉樹パルプを主体に使用することが好ましい。該繊維長は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、0.5～0.8mmが好ましい。

前記パルプの叩解には、ビータやリファイナー等を使用できる。前記パルプを叩解した後に得られるパルプスラリー(以下、「パルプ紙料」と称することがある)には、更に必要に応じて、各種添加剤を添加することができる。該添加剤としては、例えば、填

料、乾燥紙力増強剤、サイズ剤、湿潤紙力増強剤、定着剤、pH調整剤、その他の薬剤、等が挙げられる。

[0017] 前記填料としては、例えば、炭酸カルシウム、クレイ、カオリン、白土、タルク、酸化チタン、珪藻土、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、等が挙げられる。

前記乾燥紙力増強剤としては、例えば、カチオン化澱粉、カチオン化ポリアクリルアミド、アニオン化ポリアクリルアミド、両性ポリアクリルアミド、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、等が挙げられる。

前記サイズ剤としては、例えば、脂肪酸塩、ロジン、マレイン化ロジン等のロジン誘導体、パラフィンワックス、アルキルケテンダイマー、アルケニル無水琥珀酸(ASA)、エポキシ化脂肪酸アミド等の高級脂肪酸を含有する化合物、などが挙げられる。

前記湿潤紙力増強剤としては、例えば、ポリアミンポリアミドエピクロロヒドリン、メラミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ化ポリアミド樹脂、等が挙げられる。

前記定着剤としては、例えば、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム等の多価金属塩、カチオン化澱粉等のカチオン性ポリマー、等が挙げられる。

前記pH調整剤としては、例えば、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、等が挙げられる。

前記その他の薬剤としては、例えば、消泡剤、染料、スライムコントロール剤、蛍光増白剤、等が挙げられる。

更に必要に応じて、柔軟化剤等を添加することもできる。前記柔軟化剤としては、例えば、新・紙加工便覧(紙業タイム社編)554～555頁(1980年発行)等に記載のものをを用いることができる。

これら各種添加剤等は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、これら各種添加剤等の前記パルプ紙料中への添加量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、通常0.1～1.0質量%が好ましい。

[0018] 前記パルプスラリーには、更に必要に応じて、前記各種添加剤等を含有させたパルプ紙料を手抄紙機、長網抄紙機、丸網抄紙機、ツインワイヤーマシン、コンビネーションマシンなどの抄紙機を用いて抄紙し、その後乾燥して原紙を作製する。また、所望により前記乾燥の前後のいずれかに表面サイズ処理を実施することができる。

前記表面サイズ処理に使用される表面サイズ処理液は、例えば、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩の少なくともいずれかの金属塩、水溶性高分子化合物、蛍光増白剤、耐水性物質、顔料、染料、などが含有されている。

前記アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩の少なくともいずれかの金属塩としては、上述した通りのものを使用することができる。

- [0019] 前記水溶性高分子化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選定することができ、例えば、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、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、セルロースサルフェート、ポリエチレンオキサイド、ゼラチン、カチオン化澱粉、カゼイン、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、などが挙げられ、これらの中でも、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、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、セルロースサルフェート、ポリエチレンオキサイド、ゼラチンが好ましく、特にポリビニルアルコール(PVA)がより好ましい。

前記水溶性高分子化合物の含有量は、 $0.5 \sim 2 \text{g/m}^2$ が好ましい。

- [0020] 前記蛍光増白剤としては、例えば、スチルベン系化合物、クマリン系化合物、ビフェニル系化合物、ベンゾオキサゾリン系化合物、ナフタルイミド系化合物、ピラゾリン系化合物、カルボスチリル系化合物、ジアミノスチルベンジスルホン酸誘導体、イミダゾール誘導体、クマリン誘導体、トリアゾール誘導体、カルバゾール誘導体、ピリジン誘導体、ナフタル酸誘導体、イミダゾロン誘導体、等が挙げられ、これらの中でも、スチルベン系化合物が好ましい。

前記蛍光増白剤の含有量は、特に制限されないが、 $0.01 \sim 0.5$ 質量%が好ましく、 $0.02 \sim 0.2$ 質量%がより好ましい。

前記耐水性物質としては、例えば、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、ポリエチレン樹脂、塩化ビニリデン共重合体等のラテックス・エマルジョン類；ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン、などが挙げられる。

前記顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、クレイ、カオリン、タルク、硫酸バリウム、酸化チタン等が挙げられる。

[0021] 前記原紙は、画像記録材料用支持体の剛性及び寸法安定性の向上を図る目的から、縦方向ヤング率(Ea)と横方向ヤング率(Eb)の比(Ea/Eb)は1.5～2.0が好ましい。前記Ea/Eb値が、1.5未満、或いは2.0を超える範囲では、画像記録材料用支持体の剛性や、寸法安定性が悪くなり易く、搬送時の走行性に支障をきたすことになることがある。

[0022] 一般に、紙の「こし」は、叩解の様式の相違に基づいて異なり、叩解後、抄紙してなる紙が持つ弾性力(率)を紙の「こし」の程度を表す重要な因子として用いることができる。特に、紙が持つ粘弾性体の物性を示す動的弾性率と密度との関係を利用し、これに超音波振動素子を使って紙中を伝播する音速を測定することにより、紙の弾性率は、下記数式から求めることができる。

$$E = \rho c^2 (1 - n^2)$$

前記数式において、Eは、動的弾性率を表す。 ρ は、密度を表す。cは、紙中の音速を表す。nは、ポアソン比を表す。

[0023] また、通常の場合、 $n=0.2$ 程度であるため、下記数式で計算しても大差なく、算出することができる。

$$E = \rho c^2$$

従って、紙の密度、音速を測定することができれば、容易に弾性率を求めることができる。前記数式において、音速を測定する場合には、例えば、ソニックテスターSST-110型(野村商事株式会社製)等の公知の各種機器を用いることができる。

[0024] 前記原紙の厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、通常、 $30 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましく、 $50 \sim 300 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $100 \sim 250 \mu\text{m}$ が更に好ましい。前記原紙の坪量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、 $50 \sim 250\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、 $70 \sim 200\text{g}/\text{m}^2$ がより好ましい。

[0025] 前記原紙は、表面温度が 200°C 以上のロールでカレンダー処理されてなり、かつ該ロールが、サーメット材料から選択される少なくとも1種を含む表面層を有する。

[0026] ーロールー

前記ロールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば金属ロールと、該金属ロール表面に表面層とを有してなり、更に必要に応じて

その他の構成を有してなる。

- [0027] 前記金属ロールの材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、チルド鋼、鍛鋼、などが挙げられる。

前記表面層は、サーメット材料から選択される少なくとも1種を含み、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

- [0028] 前記サーメット材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、酸化アルミニウム－ニッケルクロム、ジルコニウム酸マグネシウム－ニッケルクロムアルミニウム、炭化タングステン系サーメット、炭化クロム－ニッケル、炭化クロム－ニッケルクロム、炭化クロム－ニッケルクロム－アルミニウム－イットリウムなどが挙げられる。これらの中でも、炭化タングステン系サーメットが特に好ましい。

前記炭化タングステン系サーメットとしては、炭化タングステナーコバルト、炭化タングステナーニッケルクロム、炭化タングステナーコバルトクロム、炭化タングステナーニッケル、炭化タングステナーコバルトニッケル白金、炭化タングステナーコバルトニッケルクロムアルミニウム－イットリウム、炭化タングステナー炭化クロム－コバルトニッケルクロムなどが挙げられる。これらの中でも、炭化タングステナーコバルト、炭化タングステナーコバルトクロム、炭化タングステナーニッケルクロムが好ましく、炭化タングステナーコバルトが、溶射後に緻密な被膜が形成でき、研磨仕上げ後の表面粗度が小さくなり、耐摩耗性に優れ、カレンダー用途に適している点から特に好ましい。

- [0029] 前記表面層は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記サーメット材料を用い、例えば高速フレイム溶射法、プラズマ溶射法、粉末式フレイム溶射法、などにより作製することができる。

前記表面層の厚みは、60～220 μm が好ましく、100～200 μm がより好ましい。前記厚みが60 μm 未満であると、表面に傷が付いた場合に研磨できないため、再度、表面層を設ける処理が必要となることがあり、220 μm を超えると、溶射被膜が剥離して凹みとなり、原紙表面に傷を付けてしまうことがある。

前記ロールの表面粗度(平滑度)は、0.5S以下が好ましく、0.3S以下がより好ましい。ここで、前記ロールの表面粗度は、例えば、東京精密社製のサーフコム120Aにより測定することができる。

[0030] ―カレンダー処理―

前記カレンダー処理としては、前記原紙を、前記炭化タングステン系サーメット材料から選択される少なくとも1種の材料を含む表面層を有し、かつ表面温度が200℃以上のロールでカレンダー処理するものである。

[0031] 前記ロールの表面温度は200℃以上であり、200～350℃が好ましく、230～280℃がより好ましい。前記表面温度が200℃未満であると、熱可塑性樹脂を被覆した後の小孔(微細な凹み)の発生が悪化する(多くなる)ことがあり、350℃を超えると、原紙表面に薬品が熱で変色したと思われる黄ばみ、焦げ付きが発生することがある。

[0032] 前記カレンダー処理は、原紙の画像記録層を設ける側の面を、前記炭化タングステン系サーメット材料から選択される少なくとも1種の材料を含む表面層を有し、かつ表面温度が200℃以上のロールが接するようにし、一方、原紙の画像記録層を設けない側の面を、ショアーD硬度60～95°のロール(好ましくは樹脂ロール)が接するようにカレンダー処理する、いわゆるソフトカレンダー処理が、嵩高で良好な平滑性を得る点から好ましい。

[0033] 前記カレンダー処理の際のニップ圧としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、線圧50kg/cm以上が好ましく、80～350kg/cmがより好ましい。

前記原紙がカレンダーのニップ部を通過する際の通過の速度としては、50～800m/分が好ましく、70～600m/分がより好ましく、90～500m/分が特に好ましい。前記速度が50m/分未満であると、生産効率が悪くなることがあり、800m/分を超えると、原紙がニップ部を通過する時間が短くなるため、カレンダー処理効果が出ないことがある。

[0034] 前記カレンダー処理する前の原紙は、帯電防止機能を付与する目的から帯電防止剤を含有することが好ましい。該帯電防止剤が水溶性金属塩であり、かつ該水溶性金属塩が、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、及び塩化マグネシウムのいずれかであることが好適である。

前記帯電防止剤の前記原紙における含有量は、1.0～5.0質量%が好ましい。

[0035] ―熱可塑性樹脂層―

前記熱可塑性樹脂層は、原紙の少なくとも一方の面に設けられ、好ましくは両面に設ける。なお、該熱可塑性樹脂層は、少なくとも1層設けられ、2層以上設けることもできる。

前記熱可塑性樹脂層を構成するポリマーとしては、フィルム形成能のある樹脂が好ましく、ポリオレフィン樹脂が特に好ましい。

前記ポリオレフィン樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリプロピレンとポリエチレンとのブレンド、高密度ポリエチレン(HDPE)、高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレン(LDPE)とのブレンド等が好適である。

- [0036] 前記熱可塑性樹脂層には、二酸化チタン等の無機顔料、ブルーイング剤、蛍光増白剤、酸化防止剤等を含有させてもよく、特に二酸化チタンを含有させるのが好ましい。また、前記熱可塑性樹脂層の原紙との接着性を良好にする観点から、粘着性付与剤樹脂、接着性樹脂等を含有させることもできる。更に必要に応じて、適宜、酸化防止剤、剥離剤、中空ポリマー等を含有させてもよい。

前記熱可塑性樹脂層の厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、3～47 μm が好ましい。

- [0037] (画像記録材料用支持体の製造方法)

本発明の画像記録材料用支持体の製造方法は、カレンダー処理工程、表面サイズ工程、及び熱可塑性樹脂層形成工程を含んでなり、更に必要に応じてその他の工程を含んでなる。

- [0038] ーカレンダー処理工程ー

前記カレンダー処理工程は、原紙の画像記録層を設ける側の面に、前記炭化タングステン系サーメット材料から選択される少なくとも1種を含む表面層を有するロールが接するようにして、該ロールの表面温度が200℃以上でカレンダー処理する工程である。

なお、前記ロールの表面層の材料、カレンダー処理の条件などは、上述した通りである。

- [0039] ー表面サイズ処理工程ー

前記表面サイズ処理工程は、カレンダー処理する前に、原紙表面に水溶性金属塩

を含有する液を塗布する工程である。これにより、画像記録材料用支持体に必要な帯電防止機能を付与することができる。

前記帯電防止剤としての水溶性金属塩は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、などが挙げられる。

前記塗布方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、刷毛塗り、ロールコーター、ダイコーター、カーテンコーター、などを用いて行うことができる。

[0040] ー熱可塑性樹脂層形成工程ー

前記熱可塑性樹脂層形成工程は、カレンダー処理後の原紙の少なくとも一方の面に熱可塑性樹脂層を形成する工程である。

前記熱可塑性樹脂層の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、通常ラミネート法、逐次ラミネート法、又はフィートブロックタイプ、マルチマニホールドタイプ、マルチスロットタイプ等の単層若しくは多層押出ダイ、ラミネーター等によるラミネート法のいずれかの方法により熱可塑性樹脂層を被覆することにより、形成される。

前記単層若しくは多層押出用ダイの形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、Tダイ、コートハンガーダイ等が好適に挙げられる。前記熱可塑性樹脂層の被覆速度は、100～600m／分が好ましい。

なお、前記熱可塑性樹脂層を形成する前に、前記原紙に、コロナ放電処理、火炎処理、グロー放電処理、又はプラズマ処理などの活性化処理を施すことが好ましい。

[0041] 本発明の画像記録材料用支持体の製造方法によれば、小孔(微小な凹み)の発生が少なく、平滑性に優れた本発明の前記画像記録材料用支持体を効率良く、しかも低コストに製造することができる。

以上のようにして製造された本発明の画像記録材料用支持体は、以下に説明する電子写真材料、感熱材料、昇華転写材料、熱転写材料、熱現像材料、銀塩写真材料、インクジェット記録材料などに好適に用いることができる。

[0042] (画像記録材料)

本発明の画像記録材料は、前記画像記録材料用支持体上に、画像記録層を少なくとも有してなり、更に必要に応じてその他の層を有してなる。

[0043] ー画像記録層ー

前記画像記録層は、画像記録材料の用途、種類に応じてそれぞれ異なり、例えば、電子写真材料ではトナー受像層、感熱材料では熱発色層、昇華転写材料では熱拡散性色素、熱転写材料では熱溶融性インク、銀塩写真材料では少なくともY(イエロー)、M(マゼンタ)、C(シアン)等の各色素に発色する画像形成層、インクジェット記録材料では水性又は油性インクを受容できる色材受容層、などが挙げられる。

[0044] 前記画像記録層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、樹脂塗工層が好適に挙げられ、必要に応じて、前記樹脂塗工層にその他の成分を含有してなる。

[0045] 前記樹脂塗工層におけるポリマーとしては、樹脂組成物を含有した塗布液を調製できるものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、熱可塑性樹脂が好適である。該熱可塑性樹脂としては、(1)ポリオレフィン系樹脂、(2)ポリスチレン系樹脂、(3)アクリル系樹脂、(4)ポリ酢酸ビニル又はその誘導体、(5)ポリアミド系樹脂、(6)ポリエステル樹脂、(7)ポリカーボネート樹脂、(8)ポリエーテル樹脂(又はアセタール樹脂)、(9)その他の樹脂、などが挙げられる。これら熱可塑性樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用しても構わない。

[0046] 前記(1)のポリオレフィン系樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、エチレン、プロピレン等のオレフィンと他のビニルモノマーとの共重合樹脂、などが挙げられる。オレフィンと他のビニルモノマーとの共重合樹脂としては、例えば、エチレンー酢酸ビニル共重合体、アクリル酸やメタクリル酸との共重合体であるアイオノマー樹脂などが挙げられる。なお、ポリオレフィン樹脂の誘導体としては、塩素化ポリエチレン、クロルスルホン化ポリエチレンなどが挙げられる。

前記(2)のポリスチレン系樹脂としては、例えば、ポリスチレン樹脂、スチレンーイソブチレン共重合体、アクリロニトリルースチレン共重合体(AS樹脂)、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体(ABS樹脂)、ポリスチレンー無水マレイン酸樹脂などが挙げられる。

前記(3)のアクリル系樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸又はそのエステル類、ポリメタアクリル酸又はそのエステル類、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミドなどが挙げられる。前記ポリアクリル酸エステル類及びポリメタアクリル酸エステル類はエステル基の種類により特性が大きく異なる。また、他のモノマー(例えばアクリル酸、メタクリル酸、スチレン、酢酸ビニル等)との共重合体も挙げられる。前記ポリアクリロニトリルは単独重合物としてよりも上記AS樹脂、ABS樹脂の共重合体として用いることが多い。

前記(4)のポリ酢酸ビニル又はその誘導体としては、例えば、ポリ酢酸ビニル、ポリ酢酸ビニルをケン化することにより得られるポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールをアルデヒド(例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等)と反応させて得られるポリビニルアセタール樹脂などが挙げられる。

前記(5)のポリアミド系樹脂はジアミンと二塩基酸との重縮合体であり、6-ナイロン、6,6-ナイロンなどが挙げられる。

前記(6)のポリエステル樹脂は、アルコールと酸の重縮合体であり、各々の組み合わせにより特性が大きく異なる。芳香族系二塩基酸と二価アルコールからなる汎用樹脂ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどが挙げられる。

前記(7)のポリカーボネート樹脂としては、ビスフェノールAとホスゲンから得られるポリ炭酸エステルが一般的である。

前記(8)のポリエーテル樹脂(又はアセタール樹脂)としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド等のポリエーテル樹脂、開環重合系としてポリオキシメチレン等のアセタール樹脂などが挙げられる。

前記(9)のその他樹脂として重付加系のポリウレタン樹脂などが挙げられる。

[0047] [水系ポリマー]

前記樹脂塗工層としては、以下の理由により、水分散性ポリマー、水溶性ポリマー等の水系ポリマーを用いて形成されることが好ましい。即ち、前記水系ポリマーは、塗布乾燥工程での有機溶剤の排出がなく、環境適性、作業性に優れ、また、後述する画像記録層、特にトナー受像層に配合される離型剤等の溶媒として好適であり、また、該離型剤が前記樹脂塗工層の塗布乾燥工程で表面にブリーディングし易く、離型

剤の効果を得やすく、更に、水分散形態の方が安定でかつ製造適性に優れる。

- [0048] 前記水系ポリマーとしては、以下の理由により、自己分散型水系ポリエステルエマルジョン、又は水分散アクリル樹脂がより好ましい。即ち、前記自己分散型水系ポリエステルエマルジョン、又は水分散アクリル樹脂は、界面活性剤を使用しない自己分散型なので高湿雰囲気でも吸湿性が低く、水分による軟化点低下が少なく、前記樹脂塗工層の定着時のオフセット発生や、保存時のシート間接着誇張等の発生を抑制でき、更に、凝集エネルギーが高い分子構造をとりやすいポリエステル樹脂を用いているので、保存環境では十分な硬度を有しながら、前記画像記録層としてトナー受像層を用いた電子写真の定着工程では低弾性(低粘性)の熔融状態となり、トナーが受像層に埋め込まれて十分な高画質が達成可能である。
- [0049] 前記水系ポリマーは、その組成、結合構造、分子構造、分子量、分子量分布、形態を特定するものではない。前記水系の熱可塑性樹脂の水系化基の例としては、スルホン酸基、水酸基、カルボン酸基、アミノ基、アミド基、エーテル基などが挙げられる。
- [0050] 水分散性ポリマーとしては、水分散アクリル樹脂、水分散ポリエステル樹脂、水分散ポリスチレン系樹脂、水分散ウレタン樹脂等の水分散型樹脂;アクリル樹脂エマルジョン、ポリ酢酸ビニルエマルジョン、SBR(スチレン・ブタジエン・ゴム)エマルジョン等の水分散性エマルジョン;エステル結合を有する樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリカプロラク톤樹脂、ポリオレフィン樹脂等の熱可塑性樹脂を水分散した樹脂やエマルジョン;これらの共重合体、混合物、又はカチオン変性のものの中から適宜選択し、2種以上を組み合わせることができる。
- [0051] 前記水分散性エマルジョンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、水分散性ポリウレタンエマルジョン、水分散性ポリエステルエマルジョン、クロロプレン系エマルジョン、スチレンーブタジエン系エマルジョン、ニトリルーブタジエン系エマルジョン、ブタジエン系エマルジョン、塩化ビニル系エマルジョン、ビニルピリジンースチレンーブタジエン系エマルジョン、ポリブテン系エマルジョン、ポリエチレン系エマルジョン、酢酸ビニル系エマルジョン、エチレンー酢酸ビニル系エマルジョン、塩化ビニリデン系エマルジョン、メチルメタクリレートーブタジエン系エ

マルジョン、などが挙げられる。これらの中でも水分散性ポリエステルエマルジョンがより好ましい。

前記水分散性ポリマーの市販品としては、例えば、ポリエステル系では東洋紡績株式会社製バイロナールシリーズや、高松油脂社製ペスレジンAシリーズ、花王社製タフトンUEシリーズ、日本合成社ポリエステルWRシリーズ、ユニチカ製エリエールシリーズ、アクリル系では星光化学工業社製ハイロスXE、KE、PEシリーズ、日本純薬社製ジュリマーETシリーズ等が挙げられる。

[0052] 水溶性ポリマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、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、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、セルロースサルフェート、ポリエチレンオキサイド、ゼラチン、カチオン化澱粉、カゼイン、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、などが挙げられるが、これらの中でも、ポリエチレンオキサイドが好ましい。

[0053] また、前記水溶性ポリマーとして、リサーチ・ディスクロージャー17, 643号の26頁、同18, 716号の651頁、同307, 105号の873～874頁、特開昭64-13546号公報の(71)頁～(75)頁に記載されたものが挙げられる。

具体的には、例えば、ビニルピロリドンー酢酸ビニル共重合体、スチレンービニルピロリドン共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、水溶性ポリエステル、水溶性アクリル、水溶性ポリウレタン、水溶性ナイロン、水溶性エポキシ樹脂を使用することができ、また、ゼラチンとして、種々の目的に応じて石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、カルシウム等の含有量を減らした所謂脱灰ゼラチンから選択でき、それらを組み合わせて用いることも好ましい。

前記水溶性ポリエステルの市販品として、例えば、瓦応化学工業(株)製の各種プラスチックコート;大日本インキ化学工業社製ファインテックスESシリーズ;水溶性アクリルとして日本純薬社製ジュリマーATシリーズ;大日本インキ化学工業社製ファインテックス6161、K-96;星光化学工業社製ハイロスNL-1189、BH-997L等が挙げられる。

[0054] 前記樹脂塗工層における前記水系ポリマーの含有量としては、特に制限はなく、目

的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記樹脂塗工層の質量に基づいて、20質量%以上が好ましく、30～100質量%がより好ましい。

[0055] なお、前記樹脂塗工層用の前記熱可塑性樹脂としては、特開平5-127413号公報、特開平8-194394号公報、同8-334915号公報、同8-334916号公報、同9-171265号公報、同10-221877号公報等に記載されている物性等を満足するものが好ましく用いられる。

[0056] 前記樹脂塗工層に含有する前記その他の成分としては、前記樹脂塗工層の機能を害さない限り、架橋剤、UV硬化剤、EB硬化剤、可塑剤、滑り剤、離型剤、着色剤、フィラー、帯電制御剤、乳化剤、分散剤等の添加剤などを任意に配合することができる。

[0057] ー電子写真材料ー

前記電子写真材料は、前記支持体上に、少なくとも、前記画像記録層としてのトナー受像層を有してなり、必要に応じて、適宜選択したその他の層を有する。また、これらの各層は単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。

[0058] [トナー受像層]

前記トナー受像層は、カラートナーや黒トナーを受容し、画像を形成するための層である。該トナー受像層は、画像形成装置における転写工程において、(静)電気、圧力等にて現像ドラム或いは中間転写体より画像を形成するトナーを受容し、定着工程にて熱、圧力等にて固定化する機能を有する。

[0059] 前記トナー受像層の光透過率としては、前記電子写真材料を写真に近い感触とする点で、78%以下が好ましく、73%以下がより好ましく、72%以下が更に好ましい。

ここで、前記光透過率は、別途ポリエチレンテレフタレートフィルム(100 μ m)上に厚みの同じ塗布膜を形成し、その塗布膜について、直読ヘイズメーター(スガ試験機社製、HGM-2DP)を用いて測定することができる。

[0060] 前記トナー受像層の定着温度における画像形成装置の定着部材との180度剥離強さは、0.1N/25mm以下が好ましく、0.041N/25mm以下がより好ましい。ここで、前記180度剥離強さは、定着部材の表面素材を用い、JIS K6887に記載の方法に準拠して測定することができる。

前記トナー受像層は白色度が高いことが好ましい。該白色度としては、JIS P 8123に規定される方法で測定して、85%以上が好ましい。また、440nm～640nmの波長域で、分光反射率が85%以上、かつ同波長域の最大分光反射率と最低分光反射率の差は5%以内が好ましい。更には、400nm～700nmの波長域で分光反射率は85%以上が好ましく、かつ同波長域の最大分光反射率と最低分光反射率の差は5%以内がより好ましい。

前記トナー受像層の前記白色度としては、具体的には、CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) 色空間において、 L^* 値は80以上が好ましく、85以上がより好ましく、90以上が更に好ましい。また、前記白色の色味はできるだけニュートラルであるのが好ましい。白色色味としては、 $L^*a^*b^*$ 空間において、 $(a^*)^2 + (b^*)^2$ の値は50以下が好ましく、18以下がより好ましく、5以下が更に好ましい。

[0061] 前記トナー受像層は、画像形成後の光沢性が高いことが好ましい。該光沢度としては、トナーが無い白色から最大濃度の黒色までの全領域において、45度光沢度は60以上、110以下が好ましく、下限値については、75以上がより好ましく、90以上が更に好ましい。

[0062] 前記光沢度が110を超えると金属光沢のようになり画質として好ましくない。ここで、前記光沢度は、例えばJIS Z 8741に基づいて測定することができる。

[0063] 前記トナー受像層は、定着後に平滑性が高いことが好ましい。該平滑度としては、トナーが無い白色から最大濃度の黒色までの全領域において、算術平均粗さ(Ra)は3 μ m以下が好ましく、1 μ m以下がより好ましく、0.5 μ m以下が更に好ましい。ここで、前記算術平均粗さは、JIS B 0601、B 0651、B 0652に基づいて測定することができる。

[0064] 前記トナー受像層は、以下の項目における1項目の物性を有するのが好ましく、複数の項目の物性を有するのがより好ましく、全ての項目の物性を有するのが更に好ましい。

(1)トナー受像層の T_m (熔融温度)は30℃以上が好ましく、トナーの $T_m + 20^\circ\text{C}$ 以下が好ましい。

(2)トナー受像層の粘度が 1×10^5 cpになる温度は、40℃以上が好ましく、トナーの

それより低いことが好ましい。

(3)トナー受像層の定着温度における貯蔵弾性率(G')が、 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ Pa、損失弾性率(G'')が、 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ Paが好ましい。

(4)トナー受像層の定着温度における損失弾性率(G'')と、貯蔵弾性率(G')との比である損失正接(G''/G')は、0.01～10が好ましい。

(5)トナー受像層の定着温度における貯蔵弾性率(G')が、トナーの定着温度における貯蔵弾性率(G')に対して、 $-50 \sim +2500$ が好ましい。

(6)溶融トナーのトナー受像層上の傾斜角が、50度以下が好ましく、40度以下がより好ましい。

また、トナー受像層としては、特許第2788358号公報、特開平7-248637号公報、特開平8-305067号公報、特開平10-239889号公報等に記載されている物性等を満足するものが好ましい。

[0065] 前記トナー受像層としては、 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{15} \Omega/\text{cm}^2$ の範囲(25℃、65%RHの条件にて)の表面電気抵抗を有するのが好ましい。

[0066] 前記表面抵抗が $1 \times 10^6 \Omega/\text{cm}^2$ 未満であると、トナー受像層にトナーが転写される際のトナー量が充分でなく、得られるトナー画像の濃度が低くなり易いことがある。一方、表面電気抵抗が、 $1 \times 10^{15} \Omega/\text{cm}^2$ を超えると、転写時に必要以上の電荷が発生し、トナーが充分に転写されず、画像の濃度が低く、電子写真用受像シートの取り扱い中に静電気を帯びて塵埃が付着し易くなる。また、複写時にミスフィード、重送、放電マーク、トナー転写ヌケ等が発生することがある。

ここで、前記表面電気抵抗は、例えばJIS K 6911に準拠し、サンプルを温度20℃、湿度65%の環境下に8時間以上調湿し、同じ環境下で、アドバンテスト(株)製R8340を使用し、印加電圧100Vの条件で、通電して1分間経過した後に測定することができる。

[0067] 前記トナー受像層は、前記樹脂塗工層であることが好ましい。前記トナー受像層としての前記樹脂塗工層には、トナー受像層用ポリマーを少なくとも含有し、必要に応じてその他の成分を含有する。

[0068] <トナー受像層用ポリマー>

前記トナー受像層用ポリマーは、前記トナー受像層を形成した状態で前記トナー受像層の上記各物性を満足できるものであれば、前記ポリマーを2種以上併用して上記各物性を満足するものでもよく、ポリマー単独で前述のトナー受像層の物性を満足できるものでもよい。

[0069] また、前記トナー受像層用ポリマーは、トナーに用いられている熱可塑性樹脂に比べて分子量が大きいものが好ましい。ただし、該分子量はトナーに用いられている前記熱可塑性樹脂と、前記トナー受像層用ポリマーとの熱力学的特性の関係によっては、必ずしも前述の分子量の関係が好ましいとは限らない。例えば、トナーに用いられている熱可塑性樹脂より、前記トナー受像層用ポリマーの軟化温度の方が高い場合、分子量は同等か、前記トナー受像層に用いられている樹脂の方が小さいことが好ましい場合がある。

[0070] また、前記トナー受像層用ポリマーは、同一組成の樹脂であって互いに平均分子量が異なるものを混合して用いることが好ましい。なお、トナーに用いられている熱可塑性樹脂の分子量との関係としては、特開平8-334915号公報に開示されている関係が好ましい。更に、前記トナー受像層用ポリマーの分子量分布は、前記トナーに用いられている熱可塑性樹脂の分子量分布よりも広いものが好ましい。なお、前記トナー受像層用ポリマーとしては、特開平5-127413号公報、特開平8-194394号公報、特開平8-334915号公報、特開平8-334916号公報、特開平9-171265号公報、特開平10-221877号公報等を開示されている物性、などを満足するものが好ましい。

[0071] 前記トナー受像層用ポリマーは、後述する中間層用ポリマーに対して、以下の特性(1)～(5)を有することが好ましい。

(1)トナー受像層用ポリマーの軟化温度(T_s)が、後述する中間層用ポリマーのそれよりも、 10°C 以上、特に好ましくは、 20°C 以上高い。このように軟化温度を調整することにより、光沢性をコントロールすることができる。なお、軟化温度の測定は、例えば、JIS K 7210に規定される方法によって行うことができる。

(2)トナー受像層用ポリマーの $T1/2$ ($1/2$ 法軟化点)が、後述する中間層用ポリマーのそれよりも、 10°C 以上、特に好ましくは、 20°C 以上高い。このように $1/2$ 法軟化

点を調整することにより、光沢性をコントロールすることができる。

(3)トナー受像層用ポリマーのTfb(流出開始温度)が、後述する中間層用ポリマーのそれよりも、10℃以上、特に好ましくは、20℃以上高い。このようにTfbを調整することにより、光沢性をコントロールすることができる。

(4)トナー受像層用ポリマーの定着温度での粘度が、後述する中間層用ポリマーのそれよりも、3倍以上、特に好ましくは、10倍以上高い。このように粘度を調整することにより、光沢性をコントロールすることができる。

(5)トナー受像層用ポリマーの定着温度における貯蔵弾性率(G')が、後述する中間層用ポリマーのそれよりも、3倍以上、特に好ましくは、10倍以上高い。このように貯蔵弾性率(G')を調整することにより、光沢性をコントロールすることができる。

(6)トナー受像層用ポリマーの定着温度における損失弾性率(G'')が、後述する中間層用ポリマーのそれよりも、3倍以上、特に好ましくは、10倍以上高い。このように損失弾性率(G'')を調整することにより、光沢性をコントロールすることができる。

更に、トナー受像層用ポリマーの数平均分子量は、後述する中間層用ポリマーのそれよりも、例えば、1000～100000、特に、1000～10000小さいことが好ましい。このように調整することにより、光沢性をコントロールすることができる。

また、トナー受像層用ポリマーの分子量分布は、後述する中間層用ポリマーのそれよりも、例えば、0.2～5狭いことが好ましい。このように調整することにより、光沢性をコントロールすることができる。

[0072] 前記トナー受像層用ポリマーとしては、定着時等の温度条件下で変形可能であり、トナーを受容し得るものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、トナーのバインダー樹脂と同系の樹脂が好ましい。前記トナー受像層用ポリマーとしては、前記トナーがポリエステル樹脂、スチレン、スチレンーブチルアクリレートなどの共重合樹脂が用いられていることから、例えば、ポリエステル樹脂、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、スチレンーメタクリル酸エステル共重合体などの熱可塑性樹脂が好適に挙げられる。

[0073] 前記熱可塑性樹脂の具体例としては、前記画像記録層を形成する前記樹脂塗工層として例示した、エステル結合を有する樹脂、ポリウレタン樹脂等、ポリアミド樹脂等

、ポリスルホン樹脂等、ポリ塩化ビニル樹脂等、ポリビニルブチラール等、ポリカプロラクトン樹脂等、ポリオレフィン樹脂等、などが挙げられる。

[0074] 前記トナー受像層用ポリマーは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、これらに加えて、これらの混合物、これらの共重合体等も使用することができる。

[0075] 前記トナー受像層用ポリマーとしては、(i)塗布乾燥工程での有機溶剤の排出がなく、環境適性、作業適性に優れている。(ii)ワックス等の離型剤は、室温では溶剤に溶解し難いものが多く、使用に際して予め溶媒(水、有機溶剤)に分散することが多い。また、水分散形態の方が安定で、かつ、製造工程適性に優れる。更に、水系塗布の方が塗布乾燥の過程でワックスが表面にブリーディングし易く、離型剤の効果(耐オフセット性、耐接着性等)が得やすい。という理由から、水分散性ポリマー及び水溶性ポリマー等の水系の樹脂が好適に用いられる。

[0076] 前記水系の樹脂としては、水分散性ポリマー及び水溶性ポリマーのいずれかであれば、その組成、結合構造、分子構造、分子量、分子量分布、形態などについて特に制限するものではなく、目的に応じて適宜選択することができ、前記ポリマーの水系化基としては、例えば、スルホン酸基、水酸基、カルボン酸基、アミノ基、アミド基、エーテル基等が挙げられる。

[0077] 前記水分散性ポリマーとしては、例えば、前記画像記録層の樹脂塗工層におけるポリマー(1)～(9)を水分散した樹脂、エマルジョン、これらの共重合体、混合物、及びカチオン変性物の中から適宜選択し、2種以上を組み合わせることができる。

前記水分散性ポリマーは、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。該市販品としては、例えば、ポリエステル系の水分散性ポリマーとしては、東洋紡績株式会社製のバイロナールシリーズ、高松油脂株式会社製のペスレジンAシリーズ、花王株式会社製のタフトンUEシリーズ、日本合成化学工業株式会社製のポリエスターWRシリーズ、ユニチカ株式会社製のエリエールシリーズ等が挙げられる。アクリル系の水分散性ポリマーとしては、星光化学工業株式会社製のハイロスXE、KE、PEシリーズ、日本純薬株式会社製のジュリマーETシリーズ等が挙げられる。

[0078] 前記水分散性エマルジョンとしては、体積平均粒径が20nm以上であれば特に制

限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水分散性ポリウレタンエマルジョン、水分散性ポリエステルエマルジョン、クロロプレン系エマルジョン、スチレンーブタジエン系エマルジョン、ニトリルーブタジエン系エマルジョン、ブタジエン系エマルジョン、塩化ビニル系エマルジョン、ビニルピリジーンースチレンーブタジエン系エマルジョン、ポリブテン系エマルジョン、ポリエチレン系エマルジョン、酢酸ビニル系エマルジョン、エチレンー酢酸ビニル系エマルジョン、塩化ビニリデン系エマルジョン、メチルメタクリレートーブタジエン系エマルジョン等が挙げられる。これらの中でも、水分散性ポリエステルエマルジョンが特に好ましい。

前記水分散性ポリエステルエマルジョンとしては、自己分散型水系ポリエステルエマルジョンであることが好ましく、これらの中でも、カルボキシル基含有自己分散型水系ポリエステル樹脂エマルジョンが特に好ましい。ここで、前記自己分散型水系ポリエステルエマルジョンとは、乳化剤等を用いることなく、水系溶媒中に自己分散し得るポリエステル樹脂を含む水系エマルジョンを意味する。また、前記カルボキシル基含有自己分散型水系ポリエステル樹脂エマルジョンとは、親水性基としてカルボキシル基を含有し、水系溶媒中に自己分散し得るポリエステル樹脂を含む水系エマルジョンを意味する。

[0079] 前記自己分散型の水分散性ポリエステルエマルジョンとしては、下記(1)～(4)の特性を満たすものが好ましい。これは、界面活性剤を使用しない自己分散型なので、高湿雰囲気でも吸湿性が低く、水分による軟化点低下が少なく、定着時のオフセット発生、保存時のシート間接着故障の発生を抑制できる。また、水系であるため環境性、作業性に優れている。更に、凝集エネルギーが高い分子構造をとりやすいポリエステル樹脂を用いているので、保存環境では十分な硬度を有しながら、電子写真の定着工程では低弾性(低粘性)の熔融状態となり、トナーが受像層に埋め込まれて十分な高画質が達成可能となる。

(1) 数平均分子量(Mn)は、5000～10000が好ましく、5000～7000がより好ましい。

(2) 分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)は、4以下が好ましく、3以下がより好ましい。

(3) ガラス転移温度(T_g)は、40～100℃が好ましく、50～80℃がより好ましい。

(4) 体積平均粒子径は、20～200nmが好ましく、40～150nmがより好ましい。

前記水分散性エマルジョンの前記トナー受像層における含有量は、10～90質量%が好ましく、10～70質量%がより好ましい。

[0080] 前記水溶性ポリマーとしては、重量平均分子量(M_w)が400,000以下であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、適宜合成したものを使用してよいし、市販品を使用してもよく、例えば、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、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、セルロースサルフェート、ポリエチレンオキサイド、ゼラチン、カチオン化澱粉、カゼイン、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、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、等が挙げられるが、これらの中でも、ポリエチレンオキサイドが好ましい。

前記水溶性ポリマーの市販品としては、水溶性ポリエステルとして瓦応化学工業株式会社製の各種プラスコート、大日本インキ化学工業株式会社製のファインテックスESシリーズ、水溶性アクリルとして日本純薬株式会社製のジュリマーATシリーズ、大日本インキ化学工業社製ファインテックス6161、K-96; 星光化学工業株式会社製のハイロスNL-1189、BH-997L等が挙げられる。

また、前記水溶性ポリマーとしては、リサーチ・ディスクロージャー17, 643号の26頁、リサーチ・ディスクロージャー18, 716号の651頁、リサーチ・ディスクロージャー307, 105号の873～874頁、及び特開昭64-13546号公報に記載されたものが挙げられる。

[0081] 前記水溶性ポリマーの前記トナー受像層における含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、0.5～2g/m²が好ましい。

[0082] 前記熱可塑性樹脂は、他のポリマー材料と併用することもできるが、その場合、他のポリマー材料よりも、一般に含有量は多くなるように使用される。

[0083] 前記トナー受像層は、前記水分散性エマルジョン及び前記水溶性ポリマーの少なくともいずれか一方を単独で使用してもよく、両方を併用してもよい。

[0084] 前記水分散性エマルジョン及び前記水溶性ポリマーを併用するトナー受像層用塗

布液における前記水溶性ポリマーの吸着量は2質量%未満であることが好ましい。

前記水溶性ポリマーの吸着量が、2質量%を超えると、前記水分散性エマルジョンと、前記水溶性ポリマーとを含有する受像層用塗布液に凝集が生じることがある。

前記水溶性ポリマーの吸着量は、前記水分散性エマルジョンと、前記水溶性ポリマーとを混合(水分散性エマルジョン:水溶性ポリマー=100:17(質量比))し、遠心分離後の上澄み液中に溶解している水溶性ポリマー(ポリエチレンオキサイド)の量をNMRにより定量し、ポリエチレンオキサイドの添加量からポリエチレンオキサイドの吸着量(質量%)を求めることができる。なお、前記吸着量が2～5質量%の場合には、枯渇凝集が生じており、前記吸着量が30質量%以上の場合には吸着又は架橋による凝集が生じていることを意味する。

[0085] 前記水分散性エマルジョン及び前記水溶性ポリマーを併用する場合における前記水分散性エマルジョンと前記水溶性ポリマーとの質量比(水分散性エマルジョン:水溶性ポリマー)としては、1:0.01～1が好ましく、1:0.1～1がより好ましい。

[0086] 前記トナー受像層用ポリマーの前記トナー受像層における含有量としては、10質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、50質量%以上が更に好ましく、50～90質量%が特に好ましい。

[0087] <その他の成分>

前記トナー受像層に含有する前記その他の成分としては、離型剤、可塑剤、着色剤、フィラー、架橋剤、帯電制御剤、その他の添加剤などが上げられる。

[0088] 前記離型剤は、前記トナー受像層のオフセットを防ぐため、前記トナー受像層に配合される。本発明で使用する離型剤は、定着温度において加熱して融解し、前記トナー受像層表面に析出してトナー受像層表面に偏在し、更に、冷却され固化されることによってトナー受像層表面に離型剤材料の層を形成するものであれば、その種類は特に限定はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記離型剤としては、シリコン化合物、フッ素化合物、ワックス及びマツト剤から選択される少なくとも1種が挙げられる。

[0089] 前記離型剤としては、例えば、幸書房「改訂 ワックスの性質と応用」、日刊工業新聞社発行のシリコンハンドブック記載の化合物を用いることができる。また、特公昭

59-38581号、特公平4-32380号、特許第2838498号、特許第2949558号、特開昭50-117433号、特開昭52-52640号、特開昭57-148755号、特開昭61-62056号、特開昭61-62057号、特開昭61-118760号、特開平2-42451号、特開平3-41465号、特開平4-212175号、特開平4-214570号、特開平4-263267号、特開平5-34966号、特開平5-119514号、特開平6-59502号、特開平6-161150号、特開平6-175396号、特開平6-219040号、特開平6-230600号、特開平6-295093号、特開平7-36210号、特開平7-43940号、特開平7-56387号、特開平7-56390号、特開平7-64335号、特開平7-199681号、特開平7-223362号、特開平7-287413号、特開平8-184992号、特開平8-227180号、特開平8-248671号、特開平8-248799号、特開平8-248801号、特開平8-278663号、特開平9-152739号、特開平9-160278号、特開平9-185181号、特開平9-319139号、特開平9-319143号、特開平10-20549号、特開平10-48889号、特開平10-198069号、特開平10-207116号、特開平11-2917号、特開平11-44969号、特開平11-65156号、特開平11-73049号、特開平11-194542号の各公報に記載のトナーに用いられているシリコーン系化合物、フッ素化合物又はワックス(ただし、天然ワックスを除く)も好ましく用いることができる。また、これら化合物を複数組み合わせることもできる。

[0090] 前記シリコーン系化合物としては、例えば、シリコーンオイル、シリコーンゴム、シリコーン微粒子、シリコーン変性樹脂、反応性シリコーン化合物などが挙げられる。

[0091] 前記シリコーンオイルとしては、例えば、無変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、カルボキシ変性シリコーンオイル、カルビノール変性シリコーンオイル、ビニル変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、シラノール変性シリコーンオイル、メタクリル変性シリコーンオイル、メルカプト変性シリコーンオイル、アルコール変性シリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイルなどが挙げられる。

前記シリコーン変性樹脂としては、例えば、オレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、スチレン-アクリル共重合樹脂、又はこれ

らの共重合樹脂をシリコーン変性した樹脂等が挙げられる。

[0092] 前記フッ素化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、フッ素オイル、フッ素ゴム、フッ素変性樹脂、フッ素スルホン酸化合物、フルオロスルホン酸、フッ素酸化合物又はその塩、無機フッ化物などが挙げられる。

[0093] 前記ワックスとしては、天然ワックスと合成ワックスに大別することができる。

前記天然ワックスとしては、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス及び石油ワックスから選択される少なくともいずれかが好ましく、これらの中でも、植物系ワックスが特に好ましい。前記天然ワックスとしては、特に、前記トナー受像層用ポリマーとして水系樹脂を用いた場合の相溶性等の点で、水分散型ワックスが好ましい。

[0094] 前記植物系ワックスとしては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、市販品であってもよいし、適宜合成したものであってもよい。該植物系ワックスとしては、例えば、カルナバワックス、ヒマシ油、ナタネ油、大豆油、木ろう、綿ろう、ライスワックス、サトウキビワックス、キャンデリラワックス、ジャパンワックス、ホホバ油等が挙げられる。

前記カルナバワックスの市販品としては、例えば、日本精鐵株式会社製のEMUS TAR-0413、中京油脂株式会社製のセロゾール524等が挙げられる。前記ヒマシ油の市販品としては、伊藤製油株式会社製の精製ヒマシ油等が挙げられる。

これらの中でも、耐オフセット性、耐接着性、通紙性、光沢感が優れ、ひび割れが生じ難く、高画質の画像を形成可能な電子写真用受像シートを提供可能である点で、融点が70～95℃のカルナバワックスが特に好ましい。

[0095] 前記動物系ワックスとしては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、蜜蝋、ラノリン、鯨蝋、ステリン(鯨油)、羊毛蝋などが挙げられる。

[0096] 前記鉱物系ワックスとしては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、市販品であってもよいし、適宜合成したものであってもよい。例えば、モンタンワックス、モンタン系エステルワックス、オゾケライト、セレンシン等が挙げられる。

これらの中でも、耐オフセット性、耐接着性、通紙性、光沢感が優れ、ひび割れが生じ難く、高画質の画像を形成可能な電子写真用受像シートを提供可能である点で、融点が70～95℃のモンタンワックスが特に好ましい。

[0097] 前記石油ワックスとしては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、市販品であってもよいし、適宜合成したものであってもよい。例えば、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムなどが挙げられる。

[0098] 前記天然ワックスの前記トナー受像層における含有量は、 $0.1 \sim 4\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、 $0.2 \sim 2\text{g}/\text{m}^2$ がより好ましい。

前記含有量が $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 未満であると、耐オフセット性、耐接着性が特に不十分となることがあり、 $4\text{g}/\text{m}^2$ を超えると、ワックス量が多過ぎ、形成される画像の画質が劣ることがある。

[0099] 前記天然ワックスの融点($^{\circ}\text{C}$)としては、特に、耐オフセット性、及び、通紙性の点から $70 \sim 95^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $75 \sim 90^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。

[0100] 前記合成ワックスは、合成炭化水素、変性ワックス、水素化ワックス、その他の油脂系合成ワックスに分類される。これらワックスは、前記トナー受像層の熱可塑性樹脂として水系の熱可塑性樹脂を用いた場合の相溶性等の点で水分散型ワックスが好ましい。

[0101] 前記合成炭化水素としては、例えば、フィッシャートロブシュワックス、ポリエチレンワックス、などが挙げられる。

前記油脂系合成ワックスとしては、例えば、酸アミド化合物(例えばステアリン酸アミド等)、酸イミド化合物(例えば無水フタル酸イミド等)、などが挙げられる。

[0102] 前記変性ワックスとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アミン変性ワックス、アクリル酸変性ワックス、フッ素変性ワックス、オレフィン変性ワックス、ウレタン型ワックス、アルコール型ワックスなどが挙げられる。

[0103] 前記水素化ワックスとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、硬化ひまし油、ヒマシ油誘導体、ステアリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ベヘニン酸、セバシン酸、ウンデシレン酸、ヘプチル酸、マレイン酸、高度マレイン化油、などが挙げられる。

[0104] 前記マツト剤としては、種々の公知のものが挙げられる。マツト剤として用いられる固体粒子は、無機粒子と有機粒子とに分類できる。無機マツト剤の材料としては、具体的には、酸化物(例えば、二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化アルミ

ニウム)、アルカリ土類金属塩(例えば、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム)、ハロゲン化銀(例えば、塩化銀、臭化銀)、ガラスなどが挙げられる。

[0105] 前記無機マツト剤としては、例えば、西独特許第2529321号、英国特許第760775号、同第1260772号、米国特許第1201905号、同第2192241号、同第3053662号、同第3062649号、同第3257206号、同第3322555号、同第3353958号、同第3370951号、同第3411907号、同第3437484号、同第3523022号、同第3615554号、同第3635714号、同第3769020号、同第4021245号、同第4029504号の各明細書に記載されたものが挙げられる。

[0106] 前記有機マツト剤の材料としては、例えば、デンプン、セルロースエステル(例えば、セルロースアセテートプロピオネート)、セルロースエーテル(例えば、エチルセルロース)及び合成樹脂が含まれる。合成樹脂は、水不溶性又は水難溶性であることが好ましい。前記水不溶性又は水難溶性の合成樹脂としては、例えば、ポリ(メタ)アクリル酸エステル(例えば、ポリアルキル(メタ)アクリレート、ポリアルコキシアルキル(メタ)アクリレート、ポリグリシジル(メタ)アクリレート)、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリビニルエステル(例えば、ポリ酢酸ビニル)、ポリアクリロニトリル、ポリオレフィン(例えば、ポリエチレン)、ポリスチレン、ベンゾグアナミン樹脂、ホルムアルデヒド縮合ポリマー、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート、フェノール樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリ塩化ビニリデンなどが挙げられる。なお、以上のポリマーに使用されるモノマーを組み合わせたコポリマーを用いてもよい。

[0107] 前記コポリマーの場合、少量の親水性の繰り返し単位が含まれていてもよい。親水性の繰り返し単位を形成するモノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、スルホアルキル(メタ)アクリレート、スチレンスルホン酸などが挙げられる。

有機マツト剤としては、例えば、英国特許第1055713号、米国特許第1939213号、同第2221873号、同第2268662号、同第2322037号、同第2376005号、同第2391181号、同第2701245号、同第2992101号、同第3079257号、同第3262782号、同第3443946号、同第3516832号、同第3539344号、同第3591379号、同第3754924号、同第3767448号の各明細書、特開昭49-106821号公報、

特開昭57-14835号公報に記載されたものが挙げられる。

また、2種類以上の固体粒子を併用してもよい。固体粒子の平均粒径は、1～100 μm が好ましく、4～30 μm がより好ましい。前記固体粒子の使用量は、0.01～0.5g/ m^2 が好ましく、0.02～0.3g/ m^2 がより好ましい。

- [0108] 前記離型剤の融点(°C)としては、特に耐オフセット性、及び、通紙性の点で、70～95°Cが好ましく、75～90°Cがより好ましい。

なお、本発明のトナー受像層に添加される離型剤としては、これらの誘導体、酸化物、精製品、混合物を用いることもできる。また、これらは、反応性の置換基を有していてもよい。

- [0109] 前記離型剤の含有量は、前記トナー受像層の質量を基準として0.1～10質量%が好ましく、0.3～8.0質量%がより好ましく、0.5～5.0質量%が更に好ましい。

前記含有量が0.1質量%未満であると、耐オフセット性及び耐接着性が不十分となることがあり、10質量%を超えると、離型剤の量が多すぎて形成される画像の画質が低下することがある。

- [0110] ー可塑剤ー

前記可塑剤としては、特に制限はなく、公知の樹脂用の可塑剤を目的に応じて適宜選択することができる。該可塑剤は、前記トナーを定着する時の熱又は圧力によって、前記トナー受像層が流動又は柔軟化するのを調整する機能を有する。

前記可塑剤としては、「化学便覧」(日本化学会編、丸善)、「可塑剤ーその理論と応用ー」(村井孝一編著、幸書房)、「可塑剤の研究 上」「可塑剤の研究 下」(高分子化学協会編)、「便覧 ゴム・プラスチック配合薬品」(ラバーダイジェスト社編)等を参考にして選択することができる。

- [0111] 前記可塑剤としては、高沸点有機溶剤や熱溶剤等として記載されているものもあるが、例えば、特開昭59-83154号、特開昭59-178451号、特開昭59-178453号、特開昭59-178454号、特開昭59-178455号、特開昭59-178457号、特開昭62-174754号、特開昭62-245253号、特開昭61-209444号、特開昭61-200538号、特開昭62-8145号、特開昭62-9348号、特開昭62-30247号、特開昭62-136646号、特開平2-235694号等の各公報に記載されているよ

うなエステル類(例えば、フタル酸エステル類、リン酸エステル類、脂肪酸エステル類、アビエチン酸エステル類、アジピン酸エステル類、セバシン酸エステル類、アゼライン酸エステル類、安息香酸エステル類、酪酸エステル類、エポキシ化脂肪酸エステル類、グリコール酸エステル類、プロピオン酸エステル類、トリメリット酸エステル類、クエン酸エステル類、スルホン酸エステル類、カルボン酸エステル類、コハク酸エステル類、マレイン酸エステル類、フマル酸エステル類、フタル酸エステル類、ステアリン酸エステル類等)、アミド類(例えば、脂肪酸アミド類、スルホアミド類等)、エーテル類、アルコール類、ラクトン類、ポリエチレンオキシン類等の化合物が挙げられる。これら可塑剤は、樹脂に混合して使用することができる。

- [0112] 更に前記可塑剤としては、比較的低分子量のポリマーを用いることができる。該可塑剤の分子量としては、可塑化されるべきバインダー樹脂の分子量より低いものが好ましく、分子量は15000以下が好ましく、5000以下がより好ましい。また、ポリマー可塑剤の場合、可塑化されるべきバインダー樹脂と同種のポリマーであるのが好ましい。例えば、ポリエステル樹脂の可塑化には、低分子量のポリエステルが好ましい。更にオリゴマーも可塑剤として用いることができる。

上記に挙げた化合物以外にも市販品としては、例えば、アデカサイザーPN-170、PN-1430(いずれも旭電化工業株式会社製)、PARAPLEX-G-25、G-30、G-40(いずれもC. P. HALL社製)、エステルガム8L-JA、エステルR-95、ペンタリン4851、FK115、4820、830、ルイゾール28-JA、ピコラスチックA75、ピコテックスLC、クリスタレックス3085(いずれも理化ハーキュレス社製)等が挙げられる。

- [0113] 前記可塑剤は、トナー粒子が前記トナー受像層に埋め込まれる際に生じる応力や歪み(弾性力や粘性等の物理的な歪み、分子やバインダー主鎖やペンダント部分等の物質収支による歪みなど)を緩和するために任意に使用することができる。

前記可塑剤は、前記トナー受像層中において、マイクロに分散された状態でもよいし、海島状にマイクロに相分離した状態でもよいし、バインダー等の他の成分と充分に混合溶解した状態でもよい。

前記可塑剤の、前記トナー受像層における含有量は、0.001~90質量%が好ま

しく、0.1～60質量%がより好ましく、1～40質量%が更に好ましい。

前記可塑剤は、スベリ性(摩擦力低下による搬送性向上)の調整や、定着部オフセット(定着部へのトナーや層の剥離)の改良、カールバランスの調整、帯電調整(トナー静電像の形成)等の目的で使用してもよい。

[0114] ー着色剤ー

前記着色剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、蛍光増白剤、白色顔料、有色顔料、染料等が挙げられる。

前記蛍光増白剤は、近紫外部に吸収を持ち、400～500nmに蛍光を発する公知の化合物であれば特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、K. VeenRataraman編“The Chemistry of Synthetic Dyes”V巻8章に記載されている化合物などが好適に挙げられる。前記蛍光増白剤としては、市販品であってもよいし、適宜合成したものであってもよく、例えば、スチルベン系化合物、クマリン系化合物、ビフェニル系化合物、ベンゾオキサゾリン系化合物、ナフタルイミド系化合物、ピラゾリン系化合物、カルボスチリル系化合物等が挙げられる。該市販品としては、例えばホワイトフルファーPSN、PHR、HCS、PCS、B(いずれも住友化学株式会社製)、UVITEXーOB(CibaーGeigy社製)等が挙げられる。

[0115] 前記白色顔料としては、特に制限はなく、公知のものの中から目的に応じて適宜選択することができ、例えば、酸化チタン、炭酸カルシウム等の無機顔料が挙げられる。

[0116] 前記有色顔料としては、特に制限はなく、公知のものの中から目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開昭63ー44653号公報等に記載されている各種顔料、アゾ顔料、多環式顔料、縮合多環式顔料、レーキ顔料、カーボンブラック等が挙げられる。

前記アゾ顔料としては、例えば、アゾレーキ(例えばカーミン6B、レッド2B等)、不溶性アゾ顔料(例えばモノアゾイエロー、ジスアゾイエロー、ピラゾロオレンジ、バルカンオレンジ等)、縮合アゾ系顔料(例えばクロモフタルイエロー、クロモフタルレッド)等が挙げられる。

前記多環式顔料としては、例えば、フタロシアニン系顔料では、銅フタロシアニンブ

ルー、銅フタロシアニングリーン等が挙げられる。

前記縮合多環式顔料としては、ジオキサジン系顔料(ジオキサジンバイオレット等)、イソインドリノン系顔料(イソインドリノンイエロー等)、スレン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、等が挙げられる。

前記レーキ顔料としては、例えば、マラカイトグリーン、ローダミンB、ローダミンG、ピクトリアブルーB等が挙げられる。

前記無機顔料としては、例えば、酸化物(例えば、二酸化チタン、ベンガラ等)硫酸塩(例えば、沈降性硫酸バリウム等)、炭酸塩(例えば、沈降性炭酸カルシウム等)、硅酸塩(例えば、含水硅酸塩、無水硅酸塩等)、金属粉(例えば、アルミニウム粉、ブロンズ粉、亜鉛末、黄鉛、紺青)、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0117] 前記染料としては、特に制限はなく、公知のものの中から目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アントラキノン系化合物、アゾ系化合物等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

水不溶性染料としては、例えば、建染染料、分散染料、油溶性染料、などが挙げられる。前記建染染料としては、例えばC. I. Vatヴァイオレット1、C. I. Vatヴァイオレット2、C. I. Vatヴァイオレット9、C. I. Vatヴァイオレット13、C. I. Vatヴァイオレット21、C. I. Vatブルー1、C. I. Vatブルー3、C. I. Vatブルー4、C. I. Vatブルー6、C. I. Vatブルー14、C. I. Vatブルー20、C. I. Vatブルー35等が挙げられる。前記分散染料としては、例えばC. I. ディスパーズヴァイオレット1、C. I. ディスパーズヴァイオレット4、C. I. ディスパーズヴァイオレット10、C. I. ディスパーズブルー3、C. I. ディスパーズブルー7、C. I. ディスパーズブルー58等が挙げられる。前記油溶性染料としては、例えばC. I. ソルベントヴァイオレット13、C. I. ソルベントヴァイオレット14、C. I. ソルベントヴァイオレット21、C. I. ソルベントヴァイオレット27、C. I. ソルベントブルー11、C. I. ソルベントブルー12、C. I. ソルベントブルー25、C. I. ソルベントブルー55などが挙げられる。

なお、銀塩写真で用いられているカラードカプラーも好適に使用することができる。

[0118] 前記着色剤の、前記トナー受像層における含有量は、 $0.1 \sim 8 \text{ g/m}^2$ が好ましく、0

. $5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

前記着色剤の含有量が 0.1 g/m^2 未満であると、トナー受像層における光透過率が高くなることもあり、 8 g/m^2 を超えると、ヒビ割れ、耐接着等の取り扱い性に劣ることがある。

また、前記着色剤の中でも、顔料の添加量は、前記トナー受像層を構成する熱可塑性樹脂の質量に基づいて40質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、20質量%以下が更に好ましい。

[0119] 前記フィラーとしては、有機又は無機のフィラーが挙げられ、バインダー樹脂用の補強剤や、充填剤、強化材として公知のものが用いることができる。該フィラーとしては、「便覧 ゴム・プラスチック配合薬品」(ラバーダイジェスト社編)、「新版 プラスチック配合剤 基礎と応用」(大成社)、「フィラーハンドブック」(大成社)等を参考にして選択することができる。

また、前記フィラーとしては、無機フィラー又は無機顔料を用いることができる。前記無機フィラー又は無機顔料としては、例えば、シリカ、アルミナ、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、雲母状酸化鉄、鉛白、酸化鉛、酸化コバルト、ストロンチウムクロメート、モリブデン系顔料、スメクタイト、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、ムライト等が挙げられる。これらの中でも、特に、シリカ、アルミナが好ましい。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また前記フィラーとしては、粒径の小さいものが好ましい。粒径が大きいと、トナー受像層の表面が粗面化し易い。

[0120] 前記シリカには、球状シリカと無定形シリカが含まれる。該シリカは、乾式法、湿式法又はエアロゲル法により合成できる。疎水性シリカ粒子の表面を、トリメチルシリル基又はシリコーンで表面処理してもよい。前記シリカとしては、コロイド状シリカが好ましい。なお、前記シリカは、多孔質であることが好ましい。

[0121] 前記アルミナには、無水アルミナ及びアルミナ水和物が含まれる。前記無水アルミナの結晶型としては、 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ζ 、 η 、 θ 、 κ 、 ρ 又は χ を用いることができ、無水アルミナよりもアルミナ水和物の方が好ましい。前記アルミナ水和物としては、一水和物又は三水和物を用いることができる。前記一水和物には、擬ペーマイト、ペーマ

イト、ダイアスポアが含まれる。前記三水和物には、ジブサイト、バイヤライトが含まれる。前記アルミナは、多孔質のものが好ましい。

前記アルミナ水和物は、アルミニウム塩溶液にアンモニアを加えて沈澱させるゾルゲル法又はアルミン酸アルカリを加水分解する方法により合成できる。前記無水アルミナは、アルミナ水和物を加熱により脱水することによって得ることができる。

[0122] 前記フィラーの添加量は、前記トナー受像層のバインダーの乾燥質量100質量部に対し5～2000質量部が好ましい。

[0123] 前記架橋剤は、前記トナー受像層の保存安定性や熱可塑性等を調整するために配合することができる。該架橋剤としては、反応基としてエポキシ基、イソシアネート基、アルデヒド基、活性ハロゲン基、活性メチレン基、アセチレン基、その他公知の反応基を2個以上分子内に有する化合物が用いられる。

前記架橋剤としては、これとは別に、水素結合、イオン結合、配位結合等により結合を形成することが可能な基を2個以上有する化合物も用いることができる。

前記架橋剤としては、例えば、樹脂用のカップリング剤、硬化剤、重合剤、重合促進剤、凝固剤、造膜剤、造膜助剤等として公知の化合物を用いることができる。前記カップリング剤としては、例えば、クロロシラン類、ビニルシラン類、エポキシシラン類、アミノシラン類、アルコキシアルミニウムキレート類、チタネートカップリング剤等が挙げられる他、「便覧 ゴム・プラスチック配合薬品」(ラバーダイジェスト社編)等に挙げられた公知のものを用いることができる。

[0124] 前記トナー受像層には、トナーの転写や付着等を調整したり、トナー受像層の帯電接着を防止するために、帯電調整剤を含有させることが好ましい。

前記帯電調整剤としては、特に制限はなく、従来から公知の各種帯電調整剤を目的に応じて適宜使用することができる。該帯電調整剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、カチオン界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン系界面活性剤等の界面活性剤等の他、高分子電解質、導電性金属酸化物等を使用できる。具体的には、第4級アンモニウム塩、ポリアミン誘導体、カチオン変性ポリメチルメタクリレート、カチオン変性ポリスチレン等のカチオン系帯電防止剤、アルキルホスフェート、アニオン系ポリマー等のアニオン系

帯電防止剤、脂肪酸エステル、ポリエチレンオキサ이드等のノニオン系帯電防止剤が挙げられる。

なお、トナーが負電荷を有する場合には、トナー受像層に配合される帯電調整剤としては、例えば、カチオンやノニオンが好ましい。

前記導電性金属酸化物としては、例えば、 ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 BaO 、 MoO_3 などが挙げられる。これらは、1種単独で使用しても良く、2種以上を併用してもよい。また、前記導電性金属酸化物は、異種元素を更に含有(ドーピング)させてもよく、例えば、 ZnO に対して、 Al 、 In 等、 TiO_2 に対して Nb 、 Ta 等、 SnO_2 に対しては、 Sb 、 Nb 、ハロゲン元素等を含有(ドーピング)させることができる。

[0125] —その他の添加剤—

前記トナー受像層に使用され得る材料には、出力画像の安定性改良や前記トナー受像層自身の安定性改良のため各種添加剤を含めることができる。前記添加剤としては、種々の公知の酸化防止剤、老化防止剤、劣化防止剤、オゾン劣化防止剤、紫外線吸収剤、金属錯体、光安定剤、防腐剤、防かび剤、等が挙げられる。

[0126] 前記酸化防止剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる、例えば、クロマン化合物、クマラン化合物、フェノール化合物(例、ヒンダードフェノール)、ハイドロキノン誘導体、ヒンダードアミン誘導体、スピロインダン化合物が挙げられる。なお、前記酸化防止剤については、特開昭61-159644号公報等に記載されている。

[0127] 前記老化防止剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる、例えば、「便覧 ゴム・プラスチック配合薬品 改訂第2版」(1993年、ラバーダイジェスト社)p76~121に記載のものが挙げられる。

[0128] 前記紫外線吸収剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる、例えば、ベンゾトリアゾール化合物(米国特許第3533794号明細書参照)、4-チアゾリドン化合物(米国特許第3352681号明細書参照)、ベンゾフェノン化合物(特開昭46-2784号公報参照)、紫外線吸収ポリマー(特開昭62-260152号公報参照)が挙げられる。

[0129] 前記金属錯体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる、

例えば、米国特許第4241155号、米国特許第4245018号、米国特許第4254195号の各明細書、特開昭61-88256号、特開昭62-174741号、特開昭63-199248号、特開平1-75568号、特開平1-74272号の各公報に記載されているものが適当である。

また、「便覧 ゴム・プラスチック配合薬品 改訂第2版」(1993年、ラバーダイジェスト社)p122~137に記載の紫外線吸収剤、光安定剤も好適に使用することができる。

[0130] なお、前記トナー受像層に使用され得る材料には、上述したように公知の写真用添加剤を必要に応じて添加することができる。前記写真用添加剤としては、例えば、リサーチ・ディスクロージャー誌(以下、RDと略記する)No.17643(1978年12月)、RDNo. 18716(1979年11月)及びRDNo. 307105(1989年11月)に記載されており、その該当箇所を下記表にまとめて示す。

[0131] [表1]

添加剤の種類	RD17643	RD18716	RD307105
増白剤	24頁	648頁右欄	868頁
安定剤	24頁~25頁	649頁右欄	868~870頁
光吸収剤(紫外線吸収剤)	25頁~26頁	649頁右欄	873頁
色素画像安定剤	25頁	650頁右欄	872頁
硬膜剤	26頁	651頁左欄	874頁~875頁
バインダー	26頁	651頁左欄	873頁~874頁
可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	876頁
塗布助剤(界面活性剤)	26頁~27頁	650頁右欄	875頁~876頁
スタチック防止剤	27頁	650頁右欄	876頁~877頁
マット剤	—	—	878頁~879頁

[0132] 前記トナー受像層は、前記支持体上に、前記トナー受像層用熱可塑性樹脂を含有する塗工液をワイヤーコーター等で塗布し、乾燥することによって設けられる。本発明において使用される前記熱可塑性樹脂の成膜温度(MFT)は、プリント前の保存に対しては、室温以上が好ましく、トナー粒子の定着に対しては100℃以下が好ましい。

[0133] 前記トナー受像層は、乾燥後の塗布質量は、例えば、1~20g/m²が好ましく、4~15g/m²がより好ましい。

前記トナー受像層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、使用されるトナーの粒子径の1/2以上が好ましく、1倍～3倍の厚みがより好ましく、具体的には、1～50 μm が好ましく、1～30 μm がより好ましく、2～20 μm が更に好ましく、5～15 μm が特に好ましい。

[0134] 前記電子写真材料に設けられる前記その他の層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、表面保護層、バック層、密着改良層、クッション層、中間層、下塗り層、帯電調節(防止)層、反射層、色味調整層、保存性改良層、接着防止層、アンチカール層、平滑化層などが挙げられる。

[0135] <表面保護層>

前記表面保護層は、前記電子写真材料における表面の保護、保存性の改良、取り扱い性の改良、筆記性の付与、機器通過性の改良、アンチオフセット性の付与等の目的で、前記トナー受像層の表面に設けることができる。前記表面保護層は、1層であってもよいし、2層以上の層からなってもよい。前記表面保護層には、バインダーとして各種の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等を用いることができ、前記トナー受像層と同種の樹脂を用いるのが好ましい。ただし、熱力学的特性、静電特性等は、前記トナー受像層と同じである必要はなく、各々最適化することができる。

[0136] 前記表面保護層には、前記トナー受像層に含有するマツト剤としての前記粒子を配合することが好ましい。また、前記トナー受像層に使用可能な、前述の各種の添加剤を配合することができる。特に、前記表面保護層には、前記マツト剤としての前記粒子と共に、その他の離型剤等を配合することができる。

前記電子写真材料における最表面層(例えば、表面保護層が形成されている場合には、表面保護層等)としては、定着性の点で、トナーとの相溶性が良いのが好ましい。具体的には、熔融したトナーとの接触角が、例えば0～40度であることが好ましい。

[0137] <バック層>

前記バック層は、前記電子写真材料において、裏面出力適性付与、裏面出力画質改良、カールバランス改良、機器通過性改良等の目的で、前記支持体に対して、前記トナー受像層の反対側に設けられるのが好ましい。

前記バック層の色としては、特に制限はないが、前記電子写真材料が、裏面にも画像を形成する両面出力型受像材料の場合、バック層も白色であることが好ましい。白色度及び分光反射率は、表面と同様に85%以上が好ましい。

また、両面出力適性改良のため、前記バック層の構成が前記トナー受像層側と同様であってもよい。前記バック層には、前記トナー受像層に含有するマツト剤としての前記粒子の他、上記で説明した各種の添加剤を用いることができる。このような添加剤として、特に、帯電調整剤等を配合することが適当である。前記バック層は、単層構成であってもよく、2層以上の積層構成であってもよい。

また、定着時のオフセット防止のため、定着ローラ等に離型性オイルを用いている場合、バック層は、オイル吸収性としてもよい。

[0138] <密着改良層>

前記密着改良層は、前記電子写真材料において、前記支持体及び前記トナー受像層の密着性を改良する目的で形成するのが好ましい。前記密着改良層には、前述の各種の添加剤を配合することができ、特に架橋剤を配合するのが好ましい。

[0139] <クッション層>

また、前記電子写真材料には、トナーの受容性を改良するため、前記密着改良層と前記トナー受像層との間に、クッション層を設けるのが好ましい。

[0140] <中間層>

前記中間層は、例えば、前記支持体と前記密着改良層との間、前記密着改良層と前記クッション層との間、前記クッション層と前記トナー受像層との間、前記トナー受像層と前記保存性改良層との間、などに形成することができる。前記支持体、前記トナー受像層、及び、前記中間層からなる電子写真材料の場合には、前記中間層は、例えば、前記支持体と前記トナー受像層との間に存在させることができる。

[0141] 前記中間層は、前記樹脂塗工層であることが好ましい。前記中間層としての前記樹脂塗工層は、少なくとも中間層用ポリマーを含有し、必要に応じて、各種の成分を含有してなる。

前記中間層用ポリマーは、前記塗布液として使用するのに適したものであれば、特に制限はなく、適宜選択することができ、例えば、上記トナー受像層用ポリマーと同

様の樹脂を用いることができるが、これらの中でも、前記水溶性ポリマー、前記水分散性ポリマー等が好ましく、前記自己分散型水系ポリエステルエマルジョン、水分散アクリル樹脂がさらに好ましい。前記中間層用ポリマーとしては、特公平5-127413号公報、特開平8-194394号公報、同8-334915号公報、同8-334916号公報、同9-171265号公報、同10-221877号公報等に記載されている物性等を満足するものが好ましく用いられる。前記中間層用ポリマーの前記中間層における含有量としては、前記中間層の質量に基づいて、20質量%以上が好ましく、30～100質量%がより好ましい。

[0142] 前記中間層用ポリマーには、中間層の機能を害さない限り、上記トナー受像層で言及されるような前記各種の成分を任意に配合することができる。

[0143] 前記中間層は、例えば、中間層用塗布液を調製し、それを塗工することによって調製される。前記中間層用塗布液の使用によって、比較的簡易に前記中間層を前記支持体上に調製することができる。また、前記支持体の厚み方向での前記中間層用ポリマーのしみ込みを行わせることが可能となる。

[0144] ー感熱材料ー

前記感熱材料としては、例えば、本発明の前記画像記録材料用支持体上に、画像記録層として、少なくとも感熱記録層を設けた構成を有し、感熱ヘッドによる加熱と紫外線による定着の繰り返しにより画像を形成するサーモオートクローム方式(TA方式)において用いられる感熱材料等が挙げられる。

[0145] ー昇華転写材料ー

前記昇華転写材料としては、例えば、本発明の前記画像記録材料用支持体上に、画像記録層として、少なくとも熱拡散性色素(昇華性色素)を含有するインク層を設けた構成を有し、感熱ヘッドにより加熱してインク層から熱拡散性色素を昇華転写シート上に転写する昇華転写方式などが挙げられる。

[0146] ー熱転写材料ー

前記熱転写材料としては、例えば、本発明の前記画像記録材料用支持体上に、画像記録層として、少なくとも熱溶解性インク層を設けた構成を有し、感熱ヘッドにより加熱して熱溶解性インク層からインクを熱転写シート上に溶解転写する方式などが挙

げられる。

[0147] ー熱現像材料ー

前記熱現像材料としては、本発明の前記画像記録材料用支持体上に、画像記録層として、例えば、特開2002-40643号公報に記載されているような感光感熱記録層を設けた構成を有し、焼付露光された熱現像材料を、加熱ローラ、加熱ベルト、プレートヒーター、サーマルヘッド、レーザー、又はこれらの組み合わせのいずれかを用いた加熱方式で加熱することにより可視画像を形成することができるものが挙げられる。

また、本発明の前記画像記録材料用支持体上に、画像記録層として、例えば、特開2004-246026号公報に記載されているような熱現像感光層を設けた構成を有し、焼付露光された熱現像材料を、加熱ローラ、加熱ベルト、プレートヒーター、サーマルヘッド、レーザー、又はこれらの組み合わせのいずれかを用いた加熱方式で加熱することにより可視画像を形成することができるものが挙げられる。

[0148] ー銀塩写真材料ー

前記銀塩写真材料としては、例えば、本発明の前記画像記録材料用支持体上に、画像記録層として、少なくともイエロー(Y)、マゼンタ(M)、及びシアン(C)に発色する画像記録層を設けた構成を有し、焼付露光されたハロゲン化銀写真用シートを複数の処理槽内を浸漬しながら通過することにより、発色現像、漂白定着、水洗を行い、乾燥するハロゲン化銀写真方式、等が挙げられる。

[0149] ーインクジェット記録材料ー

前記インクジェット記録材料としては、例えば、本発明の画像記録材料用支持体上に、画像記録層として、水性インク(色材として染料又は顔料を用いたもの)及び油性インク等の液状インクや、常温では固体であり、熔融液状化させて印画に供する固体状インク等を受容できる前記色材受容層を有する。

[0150] ー印刷用紙ー

前記画像記録材料用支持体は、印刷用紙として用いることも好ましい。印刷用紙として用いる場合には、印刷機械によりインク等を塗布する点から、機械強度が高いものが好ましい。

前記印刷用紙は、オフセット印刷用紙として特に好適であり、その他にも凸版印刷用紙、グラビア印刷用紙、電子写真用紙として使用することが可能である。

[0151] 本発明によると、従来における問題を解決することができ、高温でも表面にクラックの発生がなく、防錆効果に優れたロールを用いたカレンダー処理を行うことで良好な平滑性を有する原紙が得られ、該原紙に熱可塑性樹脂層を被覆した後の小孔(微小な凹み)の発生が少ない画像記録材料用支持体、及び原紙の表面に熱可塑性樹脂層を高速被覆することが可能となり、効率よく、安価に画像記録材料用支持体を製造する方法を提供することができる。

[0152] 以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。

[0153] (実施例1)

アカシアからなるLBKPを50質量部と、アスペンからなるLBKPを50質量部とをそれぞれディスクリファイナーによりカナディアンフリーネス300mlに叩解し、パルプスラリーを調製した。

次いで、得られたパルプスラリーに対パルプ当たり、カチオン性デンプン(日本NSC社製、CATO304L)1.3質量%、アニオン性ポリアクリルアミド(星光化学社製、ポリアクロンST-13)0.15質量%、アルキルケテンダイマー(荒川化学社製、サイズパインK)0.29質量%、エポキシ化ベヘン酸アミド0.29質量%、及びポリアミドポリアミンエピクマー(荒川化学社製、アラフィックス100)0.32質量%を添加した後、消泡剤(BASFジャパン社製、アフラニールMG)0.12質量%を添加した。

[0154] 次に、調製したパルプスラリーを長網抄紙機で抄紙し、ウェブのフェルト面をドラムドライヤーにドライヤーカンバスを介して押し当てて乾燥した。これに、ポリビニルアルコール(株式会社クラレ製、KL-118)5.0質量%、帯電防止剤としての塩化カルシウム(株式会社トクヤマ製)3.8質量%、及び蛍光増白剤(住友化学工業株式会社製、Whitex BB liquid)0.8質量%を水に溶解した溶液をサイズプレスにて両面に塗布し、乾燥させた。

[0155] 次に、SNCM439(鍛鋼)で作製したロールシェル上にタングステンカーバイト(WC)-コバルト(Co)(WC:88質量%、Co:12質量%)の溶射材料を高速フレイム溶

射し、厚み $150\mu\text{m}$ 、表面粗度 0.3S の表面層を有するロールを作製した。

得られたロールを表面温度 350°C で原紙の画像記録層を設ける側(おもて面)に接するようにし、一方、原紙の画像記録層を設けない側の面(うら面)には、ショアーD硬度 90° の樹脂製ロールを接するようにして、ソフトカレンダー処理を行った。なお、ニップ線圧は $120\text{kg}/\text{cm}$ であった。以上により、原紙を作製した。ここで、前記ロールの表面粗度は、表面粗さ計(東京精密社製、サーフコム120A)で測定した。

この実施例1のタングステンカーバイト(WC)ーコバルト被覆金属ロールは、表面層の厚みが $150\mu\text{m}$ と充分であるため、ロール表面に傷が付いた場合でも再度ロール表面を研磨することでそのまま再使用することができる(研磨可能)。

[0156] 次に、以下のようにして、ロール表面のクラックの発生、錆びの発生、原紙表面の変色、及び耐磨耗性について評価した。結果を表3に示す。

[0157] <ロール表面のクラック、剥がれの発生>

1ニップのソフトカレンダーで7日間使用後のロール表面のクラック、剥がれの発生状況を目視観察し、下記基準で評価した。

[評価基準]

○:クラック、剥がれの発生なし

△:クラック、剥がれの発生があるが、実使用上問題にならないレベル

×:クラック、剥がれの発生があり、実使用上問題になるレベル

××:クラック、剥がれが多発し、実使用不能なレベル

[0158] <ロール表面の錆びの発生>

1ニップのソフトカレンダーで7日間使用後のロール表面の錆びの発生状況を目視観察し、下記基準で評価した。

[評価基準]

○:錆びの発生なし

△:錆びの発生があるが、実使用上問題にならないレベル

×:錆びの発生があり、実使用上問題になるレベル

××:錆びが多発し、実使用不能なレベル

[0159] <原紙表面の変色>

得られた原紙表面の変色の有無を目視観察し、下記基準で評価した。

○:変色なし

△:やや変色あり(実使用可能なレベル)

×:変色あり(実使用不可能なレベル)

[0160] 次に、ソフトカレンダー処理後の原紙を、マシンカレンダーで密度 $0.96\text{g}/\text{cm}^3$ に調整して、王研式平滑度を測定したところ、378秒であった。

[0161] 次に、得られた原紙の両面をコロナ放電処理した後、ラミネーターを用いてポリエチレンを押し出しコーティングにより、原紙の両面にそれぞれ厚み $28\mu\text{m}$ ずつ被覆した。その際、原紙の画像記録層を設ける側のおもて面ポリエチレン層を形成するラミネーターのクーリングロール表面を鏡面として、おもて面が光沢面である支持体を作製した。

[0162] 次に、得られた支持体について、以下のようにして、小孔の個数及び電気抵抗を測定し、総合評価を行った。結果を表3に示す。

[0163] <小孔の個数の測定>

得られた支持体の光沢面における直径 $20\sim 100\mu\text{m}$ の小孔と呼ばれる凹みの単位面積当たりの個数を万能投影機で測定した(20倍)。なお、 $100\text{個}/\text{cm}^2$ 以内を合格とした。

[0164] <電気抵抗の測定>

得られた支持体の電気抵抗をタケダ理研社製デジタル超絶縁抵抗計により測定し、下記基準で評価した。

○:良好

△:普通(実使用可能レベル)

×:不良(実使用不可能レベル)

[0165] <耐磨耗性試験>

ロールスピード $100\text{m}/\text{min}$ で幅 5mm の鉄製ブレードをロール表面に当てて $2\text{kg}/\text{cm}$ の荷重をかけて10時間後の傷の深さを表面粗さ計(東京精密社製、サーフコム120A)で測定した断面曲線から計測した。

[0166] <総合評価>

以上のすべての評価結果を総合して、下記基準により評価した。

○:良好

△:普通(実使用可能)

×:不良(実使用不可能)

[0167] (実施例2)

—原紙及び支持体の作製—

実施例1において、表2に示すようにロールの表面温度を200℃に変えてソフトカレンダー処理を行った以外は、実施例1と同様にして、原紙を調製し、該原紙の両面にポリエチレン樹脂層を形成して、支持体を作製した。

次に、ロール表面のクラックの発生、ロール表面の錆びの発生、原紙表面の変色、研磨の可否、玉研式平滑度、小孔の個数、電気抵抗、耐磨耗性、及び総合評価について、実施例1と同様に評価した。結果を表3に示す。

[0168] (実施例3)

—原紙及び支持体の作製—

実施例1において、表2に示すようにロールの表面温度を250℃に変えてソフトカレンダー処理を行った以外は、実施例1と同様にして、原紙を調製し、該原紙の両面にポリエチレン樹脂層を形成して、支持体を作製した。

次に、ロール表面のクラックの発生、ロール表面の錆びの発生、原紙表面の変色、研磨の可否、玉研式平滑度、小孔の個数、電気抵抗、耐磨耗性、及び総合評価について、実施例1と同様に評価した。結果を表3に示す。

[0169] (実施例4)

—原紙及び支持体の作製—

実施例1において、表2に示すようにタングステンカーバイト(WC)ーコバルト(Co) (WC:88質量%、Co:12質量%)を厚みが220 μ mとなるように被覆し、ロールの表面温度を350℃に変えてソフトカレンダー処理を行った以外は、実施例1と同様にして、原紙を調製し、該原紙の両面にポリエチレン樹脂層を形成して、支持体を作製した。

次に、ロール表面のクラックの発生、ロール表面の錆びの発生、原紙表面の変色、

研磨の可否、王研式平滑度、小孔の個数、電気抵抗、耐磨耗性、及び総合評価について、実施例1と同様に評価した。結果を表3に示す。

[0170] (実施例5)

－原紙及び支持体の作製－

実施例1において、表2に示すようにタングステンカーバイト(WC)－コバルト(Co) (WC:88質量%、Co:12質量%)を厚みが50 μ mとなるように被覆し、ロールの表面温度を350℃に変えてソフトカレンダー処理を行った以外は、実施例1と同様にして、原紙を調製し、該原紙の両面にポリエチレン樹脂層を形成して、支持体を作製した。

次に、ロール表面のクラックの発生、ロール表面の錆びの発生、原紙表面の変色、研磨の可否、王研式平滑度、小孔の個数、電気抵抗、耐磨耗性、及び総合評価について、実施例1と同様に評価した。結果を表3に示す。

[0171] (実施例6)

－原紙及び支持体の作製－

実施例1において、表2に示すようにロールの表面温度を370℃に変えてソフトカレンダー処理を行った以外は、実施例1と同様にして、原紙を調製し、該原紙の両面にポリエチレン樹脂層を形成して、支持体を作製した。

次に、ロール表面のクラックの発生、ロール表面の錆びの発生、原紙表面の変色、研磨の可否、王研式平滑度、小孔の個数、電気抵抗、耐磨耗性、及び総合評価について、実施例1と同様に評価した。結果を表3に示す。

[0172] (実施例7)

－原紙及び支持体の作製－

実施例1において、表2に示すように表面サイズ液に含まれる帯電防止剤としてアルキルトリメチルアンモニウム塩を3.8質量%添加した以外は、実施例1と同様にして、原紙を調製し、該原紙の両面にポリエチレン樹脂層を形成し、支持体を作製した。

次に、ロール表面のクラックの発生、ロール表面の錆びの発生、原紙表面の変色、研磨の可否、王研式平滑度、小孔の個数、電気抵抗、耐磨耗性、及び総合評価について、実施例1と同様に評価した。結果を表3に示す。

[0173] (実施例8)

実施例1において、表2に示すように炭化タングステン-コバルトを炭化タングステン-コバルトクロムに変え、厚み150 μ m、表面粗度0.3Sの表面層を形成したロールを作製し、該ロールを用いてソフトカレンダー処理した以外は、実施例1と同様にし、原紙を調製し、該原紙の両面にポリエチレン樹脂層を形成して、支持体を作製した。

次に、ロール表面のクラックの発生、ロール表面の錆びの発生、原紙表面の変色、研磨の可否、玉研式平滑度、小孔の個数、電気抵抗、耐磨耗性、及び総合評価について、実施例1と同様に評価した。結果を表3に示す。

[0174] (実施例9)

実施例1において、表2に示すように炭化タングステン-コバルトを炭化タングステン-コバルトニッケルに変え、厚み150 μ m、表面粗度0.3Sの表面層を形成したロールを作製し、該ロールを用いてソフトカレンダー処理した以外は、実施例1と同様にし、原紙を調製し、該原紙の両面にポリエチレン樹脂層を形成して、支持体を作製した。

次に、ロール表面のクラックの発生、ロール表面の錆びの発生、原紙表面の変色、研磨の可否、玉研式平滑度、小孔の個数、電気抵抗、耐磨耗性、及び総合評価について、実施例1と同様に評価した。結果を表3に示す。

[0175] (比較例1)

—原紙及び支持体の作製—

実施例1において、表2に示すようにロールの表面温度を180℃に変えてソフトカレンダー処理を行った以外は、実施例1と同様にし、原紙を調製し、該原紙の両面にポリエチレン樹脂層を形成し、支持体を作製した。

次に、ロール表面のクラックの発生、ロール表面の錆びの発生、原紙表面の変色、研磨の可否、玉研式平滑度、小孔の個数、電気抵抗、耐磨耗性、及び総合評価について、実施例1と同様に評価した。結果を表3に示す。

[0176] (比較例2)

—原紙及び支持体の作製—

実施例1において、表2に示すようにロールシェルに工業用クロムメッキを厚み150 μ m、表面粗度0.3Sとなるようにロールを形成し、該ロールの表面温度を200℃に変えてソフトカレンダー処理を行った以外は、実施例1と同様にして、原紙を調製し、該原紙の両面にポリエチレン樹脂層を形成し、支持体を作製した。

次に、ロール表面のクラックの発生、ロール表面の錆びの発生、原紙表面の変色、研磨の可否、玉研式平滑度、小孔の個数、電気抵抗、耐磨耗性、及び総合評価について、実施例1と同様に評価した。結果を表3に示す。

[0177] (比較例3)

—原紙及び支持体の作製—

実施例1において、表2に示すようにロールシェルに工業用クロムメッキを厚み150 μ m、表面粗度0.3Sとなるようにロールを形成し、該ロールの表面温度を350℃に変えてソフトカレンダー処理を行った以外は、実施例1と同様にして、原紙を調製し、該原紙の両面にポリエチレン樹脂層を形成し、支持体を作製した。

次に、ロール表面のクラックの発生、ロール表面の錆びの発生、原紙表面の変色、研磨の可否、玉研式平滑度、小孔の個数、電気抵抗、耐磨耗性、及び総合評価について、実施例1と同様に評価した。結果を表3に示す。

[0178] (比較例4)

—原紙及び支持体の作製—

実施例1において、表2に示すようにロールに表面層を設けず、SNCM439(鍛鋼)を表面粗度0.3Sに仕上げたロールの表面温度を200℃に変えてソフトカレンダー処理を行った以外は、実施例1と同様にして、原紙を調製し、該原紙の両面にポリエチレン樹脂層を形成し、支持体を作製した。

次に、ロール表面のクラックの発生、ロール表面の錆びの発生、原紙表面の変色、研磨の可否、玉研式平滑度、小孔の個数、電気抵抗、耐磨耗性、及び総合評価について、実施例1と同様に評価した。結果を表3に示す。

[0179] [表2]

	ロール表面処理		表面層の厚み (μm)	ロール温度 ($^{\circ}\text{C}$)	スピード (m/min)	帯電防止剤
実施例1	炭化タングステン- コバルト	WC溶射	150	350	300	塩化カルシウム
実施例2	炭化タングステン- コバルト	WC溶射	150	200	300	塩化カルシウム
実施例3	炭化タングステン- コバルト	WC溶射	150	250	300	塩化カルシウム
実施例4	炭化タングステン- コバルト	WC溶射	220	350	300	塩化カルシウム
実施例5	炭化タングステン- コバルト	WC溶射	50	350	300	塩化カルシウム
実施例6	炭化タングステン- コバルト	WC溶射	150	370	300	塩化カルシウム
実施例7	炭化タングステン- コバルト	WC溶射	150	350	300	アルキルトリメチル アンモニウム塩
実施例8	炭化タングステン- コバルトクロム	WC溶射	150	350	300	塩化カルシウム
実施例9	炭化タングステン- コバルトニッケル	WC溶射	150	350	300	塩化カルシウム
比較例1	炭化タングステン- コバルト	WC溶射	150	180	300	塩化カルシウム
比較例2	工業用クロムメッキ		150	200	300	塩化カルシウム
比較例3	工業用クロムメッキ		150	350	300	塩化カルシウム
比較例4	無し		—	200	300	塩化カルシウム

* WC溶射: タングステンカーバイト溶射

* スピード: 原紙のカレンダー処理の速度

[0180] [表3]

	クラック、 剥離	錆び	平滑度 (sec)	小孔 ($\text{個}/\text{cm}^2$)	研磨の可否	表面の変色	電気抵抗	耐摩耗性	総合判定
実施例1	○	○	378	10	可	○	○	0.2 μm	○
実施例2	○	○	217	90	可	○	○	0.2 μm	○
実施例3	○	○	284	64	可	○	○	0.2 μm	○
実施例4	△	○	376	12	可	○	○	0.2 μm	△
実施例5	○	○	370	15	不可	○	○	0.2 μm	△
実施例6	○	○	405	6	可	△	○	0.2 μm	△
実施例7	○	○	380	15	可	○	△	0.2 μm	△
実施例8	○	○	377	11	可	○	○	0.25 μm	△
実施例9	○	○	380	10	可	○	○	0.25 μm	△
比較例1	○	○	195	105	可	○	○	0.2 μm	×
比較例2	×	○	212	88	可	○	○	0.4 μm	×
比較例3	×	○	375	15	可	○	○	0.4 μm	×
比較例4	—	×	216	90	可	○	○	0.5 μm	×

[0181] 以上の結果から、実施例1～9は、比較例1～4に比べて、総合的にみて良好な性能を有することが分かった。

また、実施例2は、表面温度200℃でカレンダー処理を行ったものであり、王研式平滑度が217secで、小孔の個数90個/cm²と規格下限となったが、実使用上問題は無かった。

また、実施例4は、ロール表面層の厚みを220 μmとし、350℃でカレンダー処理したものであり、使用後にロール表面層の剥がれが一部確認されたが、実使用上問題は無かった。

また、実施例5は、ロール表面層の厚みを50 μmとし、350℃でカレンダー処理したものであり、クラック、錆びの発生はなかった。ロール表面に傷が付いた場合には、研磨ができず再溶射が必要になるが、実使用上問題は無かった。

また、実施例6は、表面温度370℃でカレンダー処理を行ったものであり、王研式平滑度405sec、小孔の個数が6個/cm²と良好であった。原紙表面に部分的に内添薬品が熱変色したと思われる黄色の汚れが僅かに見られたが、実使用上問題はなかった。

また、実施例7は、表面サイズ液に含まれる帯電防止剤としてアルキルトリメチルアンモニウム塩を使用したので、電気抵抗が増加し、帯電防止性がやや低下したが、実使用上問題はなかった。

[0182] これに対し、比較例1は、表面温度180℃でカレンダー処理を行ったので、王研式平滑度が195secで、小孔の個数が105個/cm²と規格外となり、総合評価を×とした。

また、比較例2は、工業用クロムメッキ被膜を厚み150 μmで形成し、200℃でカレンダー処理したものであり、ロール表面に微小なクラックが確認できたので、総合評価を×とした。

また、比較例3は、工業用クロムメッキ被膜を厚み150 μmで形成し、350℃でカレンダー処理したものであり、ロール表面に多数のクラックが確認できたので、総合評価を×とした。

また、比較例4は、ロール表面層を設けなかったものであり、カレンダー処理後、ロ

ール表面に多数の錆びが確認できたので、総合評価を×とした。

[0183] (実施例10)

<電子写真材料の作製>

前記実施例1の画像記録材料用支持体を用いて、下記方法により本発明の画像記録材料としての実施例10の電子写真材料を作製した。

[0184] ー二酸化チタン分散液の調製ー

二酸化チタン(タイペーク(登録商標)A-220、石原産業株式会社製)40.0g、PVA102(株式会社クラレ製)2.0g、及びイオン交換水58.0gを混合し、日本精機製作所製NBK-2を用いて分散させて、二酸化チタン分散液(二酸化チタン顔料含有量が40質量%)を調製した。

[0185] ートナー受像層用塗布液の調製ー

前記二酸化チタン分散液15.5g、カルナバワックス分散液(セロゾール524、中京油脂株式会社製)15.0g、ポリエステル樹脂水分散物(固形分30質量%、KZA-7049、ユニチカ株式会社製)100.0g、増粘剤(アルコックスE30、明成化学株式会社製)2.0g、アニオン界面活性剤(AOT)0.5g、及びイオン交換水80mlを混合し、攪拌してトナー受像層用塗布液を調製した。

得られたトナー受像層用塗布液の粘度は、40mPa・sであり、表面張力は34mN/mであった。

[0186] ーバック層用塗布液の調製ー

下記の成分を混合し、攪拌して、バック層用塗布液を調製した。

アクリル樹脂水分散物(固形分30質量%、ハイロスXBH-997L、星光化学株式会社製)100.0g、マツト剤(テクポマーMBX-12、積水化成品工業(株)製)5.0g、離型剤(ハイドリンD337、中京油脂株式会社製)10.0g、増粘剤(CMC)2.0g、アニオン界面活性剤(AOT)0.5g、及びイオン交換水80mlを混合し、攪拌してバック層用塗布液を調製した。

得られたバック層用塗布液の粘度は、35mPa・sであり、表面張力は、33mN/mであった。

[0187] ーバック層及びトナー受像層の塗工ー

前記実施例1の画像記録材料用支持体におけるうら面(トナー受像層を設けない側の表面)に、前記バック層用塗布液をバーコーターで乾燥質量が $9\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布し、バック層を形成した。また、前記各画像記録材料用支持体のおもて面に、前記トナー受像層塗布液を、バーコーターにて乾燥質量が $12\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布し、トナー受像層を形成した。なお、トナー受像層中の顔料の含有量は、熱可塑性樹脂に対して5質量%であった。

- [0188] 前記バック層及び前記トナー受像層は、塗布した後、オンラインで熱風により乾燥した。前記乾燥は、バック層及びトナー受像層ともに塗布後2分間以内に乾燥するように、乾燥風量及び温度を調整した。なお、乾燥点は、塗布表面温度が乾燥風の湿球温度と同じ温度となる点とした。

次いで、乾燥後、カレンダー処理を行った。前記カレンダー処理は、グロスカレンダーを用い、金属ローラを 40°C に保温した状態で、ニップ圧 $14.7\text{kN}/\text{m}^2$ の条件で行った。

以上のようにして得られた電子写真材料を裁断して、A4サイズの電子写真材料を作製した。

- [0189] (実施例11)

—電子写真材料の作製—

実施例10において、前記実施例2の画像記録材料用支持体を用いた以外は、実施例10と同様にして、実施例11の電子写真材料を作製した。

- [0190] (実施例12)

—電子写真材料の作製—

実施例10において、前記実施例3の画像記録材料用支持体を用いた以外は、実施例10と同様にして、実施例12の電子写真材料を作製した。

- [0191] (実施例13)

—電子写真材料の作製—

実施例10において、前記実施例4の画像記録材料用支持体を用いた以外は、実施例10と同様にして、実施例13の電子写真材料を作製した。

- [0192] (実施例14)

－電子写真材料の作製－

実施例10において、前記実施例5の画像記録材料用支持体を用いた以外は、実施例10と同様にして、実施例14の電子写真材料を作製した。

[0193] (実施例15)

－電子写真材料の作製－

実施例10において、前記実施例6の画像記録材料用支持体を用いた以外は、実施例10と同様にして、実施例15の電子写真材料を作製した。

[0194] (実施例16)

－電子写真材料の作製－

実施例10において、前記実施例7の画像記録材料用支持体を用いた以外は、実施例10と同様にして、実施例16の電子写真材料を作製した。

[0195] (実施例17)

－電子写真材料の作製－

実施例10において、前記実施例8の画像記録材料用支持体を用いた以外は、実施例10と同様にして、実施例17の電子写真材料を作製した。

[0196] (実施例18)

－電子写真材料の作製－

実施例10において、前記実施例9の画像記録材料用支持体を用いた以外は、実施例10と同様にして、実施例18の電子写真材料を作製した。

[0197] (比較例5)

－電子写真材料の作製－

実施例10において、前記比較例1の画像記録材料用支持体を用いた以外は、実施例10と同様にして、比較例5の電子写真材料を作製した。

[0198] (比較例6)

－電子写真材料の作製－

実施例10において、前記比較例2の画像記録材料用支持体を用いた以外は、実施例10と同様にして、比較例6の電子写真材料を作製した。

[0199] (比較例7)

－電子写真材料の作製－

実施例10において、前記比較例3の画像記録材料用支持体を用いた以外は、実施例10と同様にして、比較例7の電子写真材料を作製した。

[0200] (比較例8)

－電子写真材料の作製－

実施例10において、前記比較例4の画像記録材料用支持体を用いた以外は、実施例10と同様にして、比較例8の電子写真材料を作製した。

[0201] 次に、画像を実施例10～18及び比較例5～8の各電子写真材料について、電子写真用プリンターを用い、それぞれプリントし、各電子写真プリントを作成した。

使用したプリンターは、定着部を図1に示すベルト定着装置1とした富士ゼロックス株式会社製のカラーレーザープリンター(DocuColor 1250-PF)を用いた。即ち、図1に示すベルト定着装置1では、加熱ローラ3と、テンションローラ5とにわたって定着ベルト2が懸架され、テンションローラ5には、その上方で、定着ベルト2を介して、クリーニングローラ6が設けられ、更に、加熱ローラ3の下方には、定着ベルト2を介して、加圧ローラ4が設けられている。トナー潜像を有する電子写真材料は、図1において、右側から、加熱ローラ3と、加圧ローラ4との間に挿入され、定着され、次いで、定着ベルト2に載って移動し、その過程で、冷却装置7によって冷却され、最後に、クリーニングローラ6で清浄化される。

前記ベルト定着装置1においては、定着ベルト2の搬送速度は、30mm/秒であり、加熱ローラ3と加圧ローラ4との間のニップ圧力は、0.2MPaであり、加熱ローラ3の設定温度は、150℃であり、これが定着温度に相当する。なお、加圧ローラ4の設定温度は、120℃に設定した。

[0202] 次に、得られた各電子写真プリントについて、以下のようにして、画質及び光沢感の評価を行った。結果を表4に示す。

[0203] <画質の評価>

各電子写真プリントの画質を目視で観察し、下記基準に基づいて、画質の最も良好なものをAとして、次いで、B、C、D、Eとランク付けし、評価した。

[評価基準]

A:非常に優れている(高画質記録材料として有効)

B:優れている(高画質記録材料として有効)

C:中間

D:劣る(高画質記録材料として不可)

E:非常に劣る(高画質記録材料として不可)

[0204] <光沢感>

各電子写真プリントの光沢感を目視で観察し、下記基準に基づいて、光沢の最も良好なものをAとして、次いで、B、C、D、Eとランク付けし、評価した。

[評価基準]

A:非常に優れている(高画質記録材料として有効)

B:優れている(高画質記録材料として有効)

C:中間

D:劣る(高画質記録材料として不可)

E:非常に劣る(高画質記録材料として不可)

[0205] [表4]

	支持体	画質	光沢感
実施例10	実施例1	A	A
実施例11	実施例2	A	C
実施例12	実施例3	A	B
実施例13	実施例4	A	A
実施例14	実施例5	A	A
実施例15	実施例6	A	A
実施例16	実施例7	A	A
実施例17	実施例8	A	A
実施例18	実施例9	A	A
比較例5	比較例1	A	C
比較例6	比較例2	A	C
比較例7	比較例3	A	A
比較例8	比較例4	A	C

表4の結果から、実施例1～9の画像記録材料用支持体を用いた実施例10～18の各電子写真材料は、比較例1～4の画像記録材料用支持体を用いた比較例5～8の各電子写真材料と比較して、同レベルの優れた画質を有し、更に光沢感が向上していることが認められる。

産業上の利用可能性

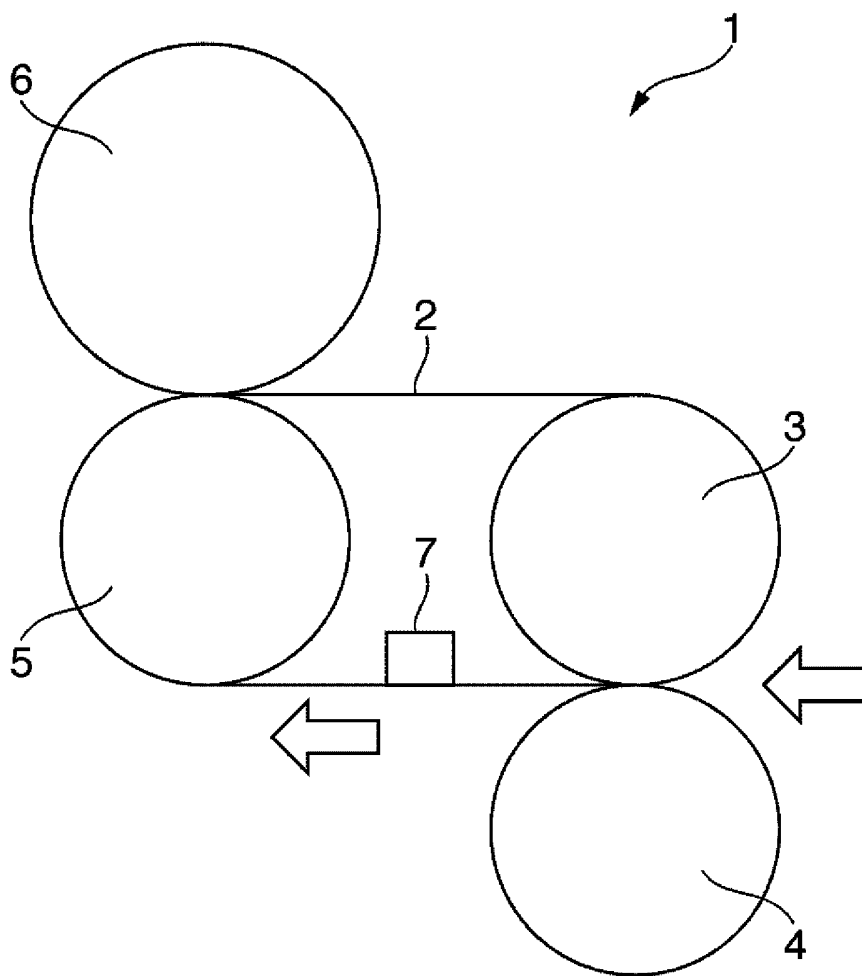
[0206] 本発明の画像記録用支持体の製造方法及び画像記録材料用支持体は、サーメット材料から選択される少なくとも1種を含む表面層を有するロールでカレンダー処理されて得られる原紙を用いており、平滑性に優れ、小孔(微小な凹み)の発生が少ないので、例えば、電子写真材料、感熱材料、昇華転写材料、熱転写材料、熱現像材料、銀塩写真材料、インクジェット記録材料などに幅広く好適に用いられる。

請求の範囲

- [1] 原紙と、該原紙の少なくとも一方の面に熱可塑性樹脂層を有する画像記録材料用支持体であって、
- 前記原紙は、表面温度が200℃以上のロールでカレンダー処理されてなり、かつ該ロールが、サーメット材料から選択される少なくとも1種を含む表面層を有することを特徴とする画像記録材料用支持体。
- [2] ロールの表面温度が、200～350℃である請求の範囲第1項に記載の画像記録材料用支持体。
- [3] 原紙の画像記録層を設ける側の面が、サーメット材料から選択される少なくとも1種を含む表面層を有するロールと接するようにカレンダー処理する請求の範囲第1項から第2項のいずれかに記載の画像記録材料用支持体。
- [4] 原紙の画像記録層を設ける側の面の反対側の面が、ショアーD硬度60～95° のロールと接するようにカレンダー処理する請求の範囲第1項から第3項のいずれかに記載の画像記録材料用支持体。
- [5] サーメット材料が、炭化タングステン系サーメットである請求の範囲第1項から第4項のいずれかに記載の画像記録材料用支持体。
- [6] 炭化タングステン系サーメットが、炭化タングステナーコバルト、炭化タングステナーコバルトクロム、及び炭化タングステナーニッケルクロムのいずれかである請求の範囲第5項に記載の画像記録材料用支持体。
- [7] 表面層の厚みが、60～220 μ mである請求の範囲第1項から第6項のいずれかに記載の画像記録材料用支持体。
- [8] ロールの表面粗度が、0.5S以下である請求の範囲第1項から第7項のいずれかに記載の画像記録材料用支持体。
- [9] カレンダー処理する前の原紙が、帯電防止剤を含有する請求の範囲第1項から第8項のいずれかに記載の画像記録材料用支持体。
- [10] 帯電防止剤が水溶性金属塩であり、かつ該水溶性金属塩が、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、及び塩化マグネシウムのいずれかである請求の範囲第9項に記載の画像記録材料用支持体。

- [11] 熱可塑性樹脂層が、ポリオレフィン樹脂を含有する請求の範囲第1項から第10項のいずれかに記載の画像記録材料用支持体。
- [12] 原紙の画像記録層を設ける側の面に、炭化タングステン系サーメット材料から選択される少なくとも1種の材料を含む表面層を有するロールが接するようにして、該ロールの表面温度が200℃以上でカレンダー処理する工程を含むことを特徴とする画像記録材料用支持体の製造方法。
- [13] カレンダー処理する前に、原紙表面に水溶性金属塩を含有する液を塗布する表面サイズ処理工程を含む請求の範囲第12項に記載の画像記録材料用支持体の製造方法。
- [14] カレンダー処理後の原紙の少なくとも一方の面に熱可塑性樹脂層を形成する工程を含む請求の範囲第12項から第13項のいずれかに記載の画像記録材料用支持体の製造方法。
- [15] 請求の範囲第1項から第11項のいずれかに記載の画像記録材料用支持体と、少なくとも画像が記録される画像記録層とを有することを特徴とする画像記録材料。
- [16] 電子写真材料、感熱材料、昇華転写材料、熱転写材料、銀塩写真材料、及びインクジェット記録材料から選択されるいずれかである請求の範囲第15項に記載の画像記録材料。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/305593

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/10 (2006.01), **D21H25/04** (2006.01), **D21H27/30** (2006.01), **G03C1/775** (2006.01), **G03G7/00** (2006.01)

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)

B32B1/00-43/00 (2006.01), **D21H11/00-27/42** (2006.01), **D21J1/00-7/00** (2006.01), **G03C1/775** (2006.01), **G03G7/00** (2006.01)

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-314941 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 November, 2000 (14.11.00), Claims; Par. Nos. [0005], [0029], [0033], [0042], [0046], [0047], [0056] to [0058] (Family: none)	1-8, 11, 15, 16 9, 10, 12-14
Y	JP 2004-294920 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 21 October, 2004 (21.10.04), Par. No. [0049]; examples (Family: none)	9, 10, 13
Y	JP 1-150667 A (Tocalo Co., Ltd.), 13 June, 1989 (13.06.89), Claims; page 2, upper right column to lower right column & CA 1314164 C	12-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
28 June, 2006 (28.06.06)

Date of mailing of the international search report
11 July, 2006 (11.07.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/305593

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-258992 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 09 October, 1995 (09.10.95), Par. No. [0018] & US 5609098 A	1-16
A	JP 10-508070 A (Beloit Technologies Inc.), 04 August, 1998 (04.08.98), Claims & WO 1996/041918 A1	1-16
A	JP 2001-295190 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 26 October, 2001 (26.10.01), Claims (Family: none)	1-16
A	JP 7-070973 A (New Oji Paper Co., Ltd.), 14 March, 1995 (14.03.95), Par. No. [0026] (Family: none)	1-16
A	JP 2001-303488 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 31 October, 2001 (31.10.01), Claims (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B27/10(2006.01), D21H25/04(2006.01), D21H27/30(2006.01), G03C1/775(2006.01), G03G7/00(2006.01)

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 (IPC))

Int.Cl. B32B1/00-43/00(2006.01), D21H11/00-27/42(2006.01), D21J1/00-7/00(2006.01), G03C1/775(2006.01), G03G7/00(2006.01)

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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)

WPI

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 請求の範囲の番号
X Y	JP 2000-314941 A (富士写真フイルム株式会社) 2000.11.14, 特許請求の範囲、【0005】、【0029】、【0033】、【0042】、 【0046】、【0047】、【0056】～【0058】 (ファミリーなし)	1-8, 11, 15, 16 9, 10, 12-14
Y	JP 2004-294920 A (三菱製紙株式会社) 2004.10.21, 【0049】、実施例 (ファミリーなし)	9, 10, 13

☒ 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

28.06.2006

国際調査報告の発送日

11.07.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

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)

岩田 行剛

4S

3340

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
Y	JP 1-150667 A (トーカロ株式会社) 1989. 06. 13, 特許請求の範囲、第 2 頁右上欄～右下欄 & CA 1314164 C	12-14
A	JP 7-258992 A (日本製紙株式会社) 1995. 10. 09, 【0018】 & US 5609098 A	1-16
A	JP 10-508070 A (ベロイト・テクノロジーズ・インコーポレイテッド) 1998. 08. 04, 特許請求の範囲 & WO 1996/041918 A1	1-16
A	JP 2001-295190 A (三菱重工業株式会社) 2001. 10. 26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 7-070973 A (新王子製紙株式会社) 1995. 03. 14, 【0026】 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2001-303488 A (富士写真フイルム株式会社) 2001. 10. 31, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16