

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4298894号
(P4298894)

(45) 発行日 平成21年7月22日(2009.7.22)

(24) 登録日 平成21年4月24日(2009.4.24)

(51) Int.Cl.

F I

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

B 4 1 M 5/00

B

B 4 1 M 5/50 (2006.01)**B 4 1 M 5/52 (2006.01)**

請求項の数 1 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-174003 (P2000-174003)
 (22) 出願日 平成12年6月9日(2000.6.9)
 (65) 公開番号 特開2001-347749 (P2001-347749A)
 (43) 公開日 平成13年12月18日(2001.12.18)
 審査請求日 平成19年3月26日(2007.3.26)

(73) 特許権者 000005980
 三菱製紙株式会社
 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
 (72) 発明者 藤井 博行
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番
 地 旭硝子株式会社内
 (72) 発明者 湯川 裕正
 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番
 地 旭硝子株式会社内

審査官 阿久津 弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体の片面に、支持体側に形成された第1のインク受容層と該第1のインク受容層上に形成された第2のインク受容層とを有するインクジェット記録用媒体であって、第1のインク受容層は、ケイ酸アルカリと酸とを混合して得られたシリカヒドロゲルと酸性アルミニウム塩とを反応させた後、溶液中の塩を除去し酸を添加して解膠することにより得られるシリカアルミナ複合ゾルから溶媒を除去して得られるキセロゲルを含有し、窒素脱着等温線よりB J H法によって求められた累積細孔容積分布曲線において、細孔半径0.7 ~ 100 nmの細孔容積を累積した全細孔容積として0.80 cm³ / g以上、かつ全細孔容積の1/2の累積細孔容積を有する細孔半径で定義される平均細孔半径として16 nm以上を有し、また、第2のインク受容層の有する全細孔容積と平均細孔半径は、第1のインク受容層よりもいずれも小さく、かつ両者における全細孔容積の差が0.10 cm³ / g以上で、平均細孔半径の差が5 nm以上であることを特徴とするインクジェット記録用媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インク吸収性および発色性に優れ、かつ染料インク用プリンターのみならず、フォトインク用プリンターや顔料インク用プリンターにも対応できる新規なインクジェットプリンタ用記録媒体として記録媒体に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、デジタルカメラおよびコンピュータなどの普及とともに、それらの画像を紙面などに記録するためのハードコピー技術が急速に発達した。ハードコピーの記録方式には、画像を表示したディスプレイを銀塩写真によって直接撮影するもののほか、昇華型熱転写方式、インクジェット方式など多種多様の方式が知られている。

【 0 0 0 3 】

このうち、インクジェット方式は、ノズルから記録媒体に向けて染料または顔料と溶媒とからなるインク液滴を高速で射出するものであり、インク中には多量の溶媒が含まれている。インクジェット方式によるプリンタは、フルカラー化や高速化が容易なことや、印字騒音が低いことなどから、近年めざましい普及を遂げている。

10

【 0 0 0 4 】

特に、近時、写真に近い印画が可能であるフォトインクを用いたプリンタが開発され、その画質の良さが認められ、急速に市場を増大しつつある。この種のプリンタは中間階調の色表現に多量の薄いインクを使用するため、従来のインクを使用した場合に比べてインク量が多くなる。インク量が多くなると、記録媒体が速やかにインクを吸収しないときには、インクが溢れて滲んだり、ビーディングと呼ばれるインクの吸収ムラが発生し、商品価値を損なう。このため、フォトインクジェットプリンタ用の記録媒体は、従来にもまして多量のインクを速やかに吸収することが要求される。

20

【 0 0 0 5 】

また、顔料インクを用いたインクジェットプリンタは、染料インクを用いたインクジェットプリンタに比べて印画した画像の耐候性が優れるという特長を有することから今後急速に普及することが予想されている。この顔料インクを用いたインクジェットプリンタにおいても、高画質化と高速印画の点から多量のインクを速やかに吸収することが要求される。

【 0 0 0 6 】

従来、インクジェットプリンタ用の記録媒体としては、紙やフィルムなどの支持体上にシリカやアルミナなどの無機微粒子とポリビニルアルコールなどのバインダーとからなる多孔質のインク受容層を設けたものが知られている。例えば、特開平 2 - 2 7 6 6 7 0 号公報などには、支持体上にベーマイトからなるインク受容層を設けた記録媒体が開示されている。また、特開平 1 0 - 2 3 1 1 2 0 号公報には、記録媒体のインク受容層として使用するための、細孔容積と平均細孔半径が大きく、インク吸収性に優れ、かつ透明性に優れたアルミナゾルおよびアルミナ水和物の粉末が開示されている。

30

【 0 0 0 7 】

また、W O 9 9 - 6 4 3 5 4 号公報には、特定のシリカアルミナ複合ゾルを使用した塗工液からインクの吸収性のよい多孔質層を設けた記録媒体を提案されている。

【 0 0 0 8 】

しかしながら、上記のように、フォトインクや顔料インクを使用したインクジェットプリンタにおいては、今後ますます高画質化と高速印画の要求が高まってくるため、インク受容層としては、インク中に多量に含まれる溶媒をインク受容層で可及的速やかに吸収する必要があるが、上記の従来の知られている記録媒体では、なお十分に満足されるものではない。さらに、高い発色濃度を得るためには、インク受容層表面が高平滑性であり、かつ光沢性が高いことも要求されるが、これまた、従来の記録媒体では十分に満足される性能を有しない。

40

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような事情から、染料インク用プリンターのみならず、フォトインク用プリンターや顔料インク用プリンターにも対応できるインク吸収性、発色性に優れた新規なインクジェット記録媒体を提供することを目的とする。

【 0 0 1 0 】

50

【課題を解決するための手段】

本発明は、支持体の片面に、支持体側に形成された第1のインク受容層と該第1のインク受容層上に形成された第2のインク受容層とを有するインクジェット記録用媒体であって、第1のインク受容層は、ケイ酸アルカリと酸とを混合して得られたシリカヒドロゲルと酸性アルミニウム塩とを反応させた後、溶液中の塩を除去し酸を添加して解膠することにより得られるシリカアルミナ複合ゾルから溶媒を除去して得られるキセロゲルを含有し、窒素脱着等温線よりB J H法によって求められた累積細孔容積分布曲線において、細孔半径0.7~100nmの細孔容積を累積した全細孔容積として0.80cm³/g以上、かつ全細孔容積の1/2の累積細孔容積を有する細孔半径で定義される平均細孔半径として16nm以上を有し、また、第2のインク受容層の有する全細孔容積と平均細孔半径は、第1のインク受容層よりもいずれも小さく、かつ両者における全細孔容積の差が0.10cm³/g以上で、平均細孔半径の差が5nm以上であることを特徴とするインクジェット記録用媒体を提供する。

10

【0011】

本発明のインクジェット記録媒体は、上記のように支持体の片面に2層以上のインク受容層を有するものであるが、このうち、支持体側に設けられる第1のインク受容層は、上記細孔容積が0.75cm³/g以上で、かつ上記平均細孔半径が14nm以上という大きい細孔容積および平均細孔半径を有し、これにより従来にない大きなインク吸収能力が得られることが判明した。

【0012】

20

しかし、かかる第1のインク受容層の場合には、表面平滑性および光沢性、さらには発色濃度の点で不十分さがあることが判明したが、かかる第1のインク受容層上に上記細孔特性を有する第2のインク受容層を形成することにより、かかる表面平滑性および光沢性、さらには発色濃度の特性が上記第1のインク受容層の有する大きなインク吸収能力を損なうことなく改善されることが判明し、本発明に到達したものである。

【0013】

かくして、本発明によれば、染料インク用プリンターのみならず、フォトインク用プリンターや顔料インク用プリンターにも対応できるインク吸収性、発色性に優れた、かつインク受容層の厚みの小さいインクジェット記録媒体が提供される。

以下に、本発明についてさらに詳しく説明する。

30

【0014】**【発明の実施の形態】**

本発明において、インク受容層の細孔特性はそれぞれ以下の方法で測定されるものとして定義される。即ち、細孔容積は、窒素吸着脱着法により測定されたものであり、全細孔容積とは、窒素脱着等温線よりB J H法によって求められた累積細孔容積分布曲線（横軸が細孔半径で、縦軸が累積細孔容積のグラフ）において、細孔半径0.7~100nmの細孔容積を累積したものをいう。また、平均細孔半径とは、細孔半径0.7~100nmの上記全細孔容積の1/2の累積細孔容積を有する半径を意味する。

【0015】

本発明の記録媒体における第1のインク受容層は、上記のように、従来にない大きな範囲の全細孔容積及び平均細孔半径を有する。即ち、全細孔容積が0.75cm³/g以上であり、かつ全細孔容積の1/2の細孔容積を有する細孔半径で定義される平均細孔半径が14nm以上である。なかでも、上記全細孔容積は、0.80cm³/g以上であり、かつ上記平均細孔半径は16nm以上である場合が特に好ましい。このような細孔特性を有するインク受容層を得るためには、特定の物性を有するシリカアルミナ複合ゾルが好ましく使用される。かかるシリカアルミナ複合ゾルとしては、該ゾルから溶媒を除去して得られるキセロゲルの形態において、細孔容積が、好ましくは、1.3cm³/g以上であり、かつ平均細孔半径が、好ましくは、15nm以上の細孔特性を有するものの使用が好ましい。

40

【0016】

50

このような細孔特性を有するキセロゲルを形成するシリカアルミナ複合ゾルの好ましい例として、シリカとアルミナとを含む凝集粒子が水性媒体中に分散したコロイド溶液であって、シリカは一次粒子が球状で平均粒子直径が2～30nm、凝集粒子の平均粒子直径が、好ましくは、100～1000nmであり、かつpHが3～9における凝集粒子のゼータ電位が、好ましくは、+10mV以上のものが挙げられる。なお、本発明における平均粒子直径は、粒度分析計（日機装社製、商品名：マイクロトラックUPA，MODEL9340など）により測定された数値である。

【0017】

上記凝集粒子の平均粒子直径が大きすぎると、支持体との接着性のため、また表面にクラックの無い平滑なインク受容層を得るためには多量のバインダーを必要とするため、結果的にインク受容層の細孔容積と平均細孔半径が小さくなる。一方、凝集粒子の平均粒子直径が小さすぎるとシリカアルミナ複合ゾルの細孔容積と平均細孔半径が小さくなる。凝集粒子の平均粒子直径の、特に好ましい範囲は、200～800nmである。

【0018】

さらに、上記シリカアルミナ複合ゾルは、pH3～9において凝集粒子のゼータ電位が+10mV以上の正電荷を有することにより、インクジェットに用いられるアニオン性解離基を有する染料を吸着をできるので、画像形成後、水がかかってもインクが滲んだりしないため画像の耐水性が向上する。

【0019】

上記物性を有するシリカアルミナ複合ゾルの製造方法は、特に限定されないが、好ましくはケイ酸アルカリと酸とを混合して得られたシリカヒドロゲルと、水に溶解したとき液性が酸性を示すアルミニウム塩（本発明では、酸性アルミニウム塩という。）とを反応させた後、溶液中の塩を除去し、酸を添加して解膠により製造することができる。

【0020】

本発明において使用される上記シリカアルミナ複合ゾルの製造方法を、以下にさらに詳しく述べる。本発明でシリカアルミナ複合ゾルの原料とされるシリカヒドロゲルとしては、ケイ酸アルカリと酸とを混合して得られたものが好ましい。ケイ酸アルカリと酸の混合方法としては、特に限定されず、ケイ酸アルカリの水溶液に酸を添加してもよいし、酸にケイ酸アルカリの水溶液を添加してもよい。混合に要する時間は、得られるシリカアルミナ複合ゾルの細孔容積と平均細孔半径に影響し、好ましくは、0.5～8時間かけてゆっくりと混合される。このとき、長時間かけてゆっくり混合するほど、平均細孔半径の大きいシリカアルミナ複合ゾルが得られる。

【0021】

また、ケイ酸アルカリと酸の混合後のpHは4～11の範囲にせしめるのが好ましい。pHが上記範囲より小さいか、あるいは大きい場合には得られるシリカゾルの一次粒子直径が小さくなりすぎて好ましくない。混合後のシリカヒドロゲル中のシリカ濃度としては、20%以下であることが好ましい。シリカ濃度が高すぎると分散性の良いシリカアルミナ複合ゾルが得られない。ケイ酸アルカリ中の $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比としては、特に限定されないが、好ましくは、1.0～4.0が好ましく、モル比が大きいほど Na_2O を中和するために混合する酸の量が少なくできる。

【0022】

本発明においては、得られたシリカヒドロゲルを好ましくは、1～24時間にわたって熟成してもよい。この熟成によってシリカゾルの一次粒子が成長し、細孔容積と平均細孔半径の大きいシリカアルミナ複合ゾルを得ることができる。高温で長時間熟成するほどシリカゾルの一次粒子直径を大きくすることができ、細孔容積と平均細孔半径の大きいシリカアルミナ複合ゾルが得られる。

【0023】

本発明においては、酸性アルミニウム塩を使用するに先立って、このシリカヒドロゲルを適宜、機械的に粉碎してもよい。ケイ酸アルカリと酸とを混合してシリカヒドロゲルを得る場合に、混合の方法によっては、直径が数mm程度の大きなシリカヒドロゲルが生成し

10

20

30

40

50

てしまう。このような場合には、次の酸性アルミニウム塩を添加した際の反応をより均一にするために、シリカヒドロゲルを粉砕することが好ましい。かかる粉砕の程度としては、少なくとも、平均粒子直径が $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。粉砕の方法としては、コロイドミル、ビーズミル、ホモジナイザー、超音波分散機等を使用する方法が挙げられる。

【0024】

本発明においては、このシリカヒドロゲルを脱アルカリまたは脱塩することなく、これに酸性アルミニウム塩を添加することにより、シリカアルミナ複合ゾルが得られる。酸性アルミニウム塩としては、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウムなどの無機酸塩、または酢酸アルミニウムなどの有機酸塩を好適に使用

10

【0025】

ポリ塩化アルミニウムは、化学式が $[\text{Al}_2\text{OH}]\text{Cl}_{6-n}]_m$ ($1 < n < 6$ 、 $m < 10$) で表される化合物が好ましい。例えば、多木化学株式会社製のタキバイン#1500やPAC250Aなどの商品名で市販されているものが挙げられる。酸性アルミニウム塩は、適宜水に溶解して、シリカヒドロゲルに混合するのが好ましい。

【0026】

シリカヒドロゲルと酸性アルミニウム塩を混合する方法としては、特に限定されず、シリカヒドロゲルに酸性アルミニウム塩を添加してもよいし、酸性アルミニウム塩の溶液にシリカヒドロゲルを添加してもよい。シリカヒドロゲルと酸性アルミニウム塩を混合する際

20

【0027】

シリカヒドロゲルと酸性アルミニウム塩を混合する際の温度は、 $25 \sim 150$ が好ましい。温度が 25 より低い場合は、反応速度が遅くなり、シリカ粒子の表面に十分にアルミナが付着しないおそれがあるので好ましくない。温度が 150 より高い場合は、操作が困難となるので好ましくない。酸性アルミニウム塩の添加量は、シリカアルミナ複合ゾルのゼータ電位が $+10\text{ mV}$ 以上、特に、 20 mV 以上になるだけの添加量が好ましい。ゼータ電位を $+10\text{ mV}$ 以上とすることにより、アニオン性解離基を有する染料に対しては定着性を有し、画像の耐水性に優れたインク受容層を形成することができる。

【0028】

本発明の好ましいシリカヒドロゲルはシリカの一次粒子の平均粒子直径が $2 \sim 30\text{ nm}$ であり、この場合は、シリカヒドロゲル中の SiO_2 成分 100 g に対して Al_2O_3 として $1 \sim 40\text{ g}$ の酸性アルミニウム塩を添加するのが好ましい。 Al_2O_3 の添加量が増すにつれて、凝集粒子のゼータ電位が大きくなる傾向があるが、 Al_2O_3 の添加量が多すぎるとシリカアルミナ複合ゾルの細孔容積と細孔半径が低下するので好ましくない。

30

【0029】

シリカヒドロゲルと酸性アルミニウム塩とを混合した溶液は、液性が酸性であり、アルカリ金属イオン等の多量の不純物イオンを含有しているので、好ましくは、この不純物イオンを除去し精製される。この精製を効率的に行なうためには、精製に先立って、シリカヒドロゲルと酸性アルミニウム塩とを混合した溶液にアルカリ金属水酸化物を添加するなど

40

【0030】

不純物イオンを除去した後、適宜濃縮することによってシリカアルミナ複合ゾルが得られる。得られたシリカアルミナ複合ゾルは、凝集粒子の平均粒子直径が 1000 nm 以下が好ましいが、さらに必要に応じて解膠し、凝集粒子の平均粒子直径を調整してもよい。凝集粒子の平均粒子直径は、ビーズミルによる粉砕、超音波分散などにより小さくすることができる。

【0031】

また、上記シリカアルミナ複合ゾルを解膠するために解膠剤を添加する場合、解膠剤とし

50

ては、特に限定されないが、好ましくは、塩酸、硝酸、硫酸、アミド硫酸などの無機酸、または酢酸などの有機酸を好適に使用できる。これらの解膠剤は、単独で用いても適宜混合して用いてもよい。

【0032】

本発明では、上記のようにして得られたシリカアルミナ複合ゾルを使用して、支持体上に、上記第1のインク受容層が形成されるが、そのための手段としては、特に限定されないが、好ましくは、上記のシリカアルミナ複合ゾルと結着剤とからなる塗工液を支持体上に塗布、乾燥する方法により行われる。

【0033】

本発明における支持体としては、好ましくは、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニルなどの樹脂のフィルム、上質紙、和紙、写真用紙、各種コート紙、写真原紙などの天然紙若しくは合成紙などの紙類、布類、金属、皮革、木材、ガラス、陶磁器などのセラミックス類などが挙げられる。

10

【0034】

上記第1のインク受容層を形成するためのシリカアルミナ複合ゾルとともに使用される結着剤としては、特に限定されないが、好ましくは、でんぷんまたはその変性物、ポリビニルアルコールまたはその変性物、メチルセルロース、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、SBRラテックス、NBRラテックスなどの合成ゴムラテックス、ポリアクリル酸、ゼラチン、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドンなどが挙げられる。なかでも、本発明では、インク吸収性や耐水性が良好であることからポリビニルアルコールまたはその変性物が好ましい。

20

【0035】

結着剤の使用量は、シリカアルミナ複合ゾルの細孔を閉塞させ、細孔容積を低下させるので極力少ない方が好ましいが、少なすぎるとインク受容層の強度が弱くなり、基材との接着性も悪くなって、いわゆる粉落ちの現象が起こったり、表面にクラックが生じたりするので好ましくない。本発明では、上記シリカアルミナ複合ゾルの場合、該複合ゾル100質量部に対して、固形分比率で、結着剤が、好ましくは、3～40質量部（以下、単に部という）、特に5～30部と少ない量で外観上の欠陥の無い良好なインク受容層を得ることができる。この結果、大きな細孔容積と平均細孔半径を有し、このシリカアルミナ複合ゾルを用いて形成したインク受容層は、インク吸収性に非常に優れたものとなる。

30

【0036】

シリカアルミナ複合ゾルと結着剤を含む塗工液を基材上に塗布する方法としては、特に限定されず、バーコーター、ダイコーター、エアナイフコーター、グラビアコーター、ロールコーター、ブレードコーター、カーテンコーター、スライドホッパーコーター、コンマコーター、ロッドコーター等が挙げられる。基材上におけるインク受容層の塗工量は、好ましくは、3～30 g/m²、特に5～20 g/m²が適切である。

【0037】

本発明においては、支持体に第1のインク受容層を形成した上に、第2のインク受容層が設けられる。かかる第2のインク受容層としては、上記のように、その有する全細孔容積と平均細孔半径は、第1のインク受容層よりもいずれも小さく、かつ両者における全細孔容積の差が0.05 cm³/g以上で、平均細孔半径の差が3 nm以上であることが必要である。全細孔容積、平均細孔半径が上記範囲よりも大きい場合には、表面の平滑度が低下し、光沢性、発色性が不十分になり好ましくない。なかでも、第2のインク受容層の上記全細孔容積と平均細孔半径は、第1のインク受容層よりも、上記全細孔容積において0.10 cm³/g以上小さく、かつ平均細孔半径において5 nm以上小さい場合が特に好ましい。

40

【0038】

上記細孔特性を有する第2のインク受容層は顔料と結着剤からなるが、この場合の顔料としては、平均粒子直径が、好ましくは1.0 μm以下、特に好ましくは0.5 μm以下

50

を有し、また、かかる平均粒子直径を有する顔料が、使用する全顔料中、好ましくは50質量%以上、特に70質量%以上である場合が適切である。かかる顔料としては、好ましくは、コロイダルシリカ、アルミナゾル、ペーマイトアルミナゾル、合成微粒子シリカ、シリカアルミナ複合物、合成微粒子アルミナシリケート、気相法合成シリカ、ゼオライト、モンモリロナイト群鉱物、バイデライト群鉱物、サポナイト群鉱物、ヘクトライト群鉱物、スチープンサイト群鉱物、ハイドロタルサイト群鉱物、スメクタイト群鉱物、ベントナイト群鉱物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、チタンゾル、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、カオリン、タルク、サチンホワイト、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム化合物、アルミナ水和物、プラスチックピグメント、尿素樹脂顔料、セルロース粒子および澱粉粒子などの1種または2種以上が挙げられる。

10

【0039】

なかでも、本発明で使用される顔料の好ましい具体例としては、シリカ、アルミナ、ペーマイトなどのアルミナ水和物、これらの混合物または複合体を挙げることができる。

【0040】

第2のインク受容層に使用される結着剤としては、第1のインク受容層について先に記載した結着剤から選ばれるものが使用でき、その使用量も先に記載した範囲から選ばれる。さらに、第2のインク受容層を設ける手段も、上述の第1のインク受容層について記載した手段から選んで使用できる。

【0041】

20

本発明のインクジェット記録媒体において、上記第1のインク受容層及び第2のインク受容層の厚みは、いずれの場合も、好ましくは、1～100 μ m、特に5～30 μ mの範囲で適宜に選ばれる。なかでも、第1のインク受容層の厚みは、第2のインク受容層の厚みに比べて、好ましくは0～20 μ m大きい方が好ましい。また、第1のインク受容層及び第2のインク受容層は、それぞれ単一の層で形成してもよく、また2層以上の複数の層であってもよい。いずれの場合も、複数のインク受容層を形成する場合は、上記した細孔特性及び材質の範囲内で特性の異なる層を形成することもできるし、同じ特性を有する層を形成することもできる。

【0042】

第2のインク受容層を複数形成する場合の好ましい例として、第1のインク受容層の上に、アルミナまたはアルミナ水和物を含むインク受容層を形成し、その上にシリカを含むインク受容層若しくはシリカ・アルミナを含むインク受容層を形成する例が挙げられる。また、本発明においては、第1のインク受容層及び第2のインク受容層に加えて、必要に応じて他の層を付加することができる。例えば、第1のインク受容層を支持体に形成する場合、適宜の接着層を形成することができ、また、第1のインク受容層を第2のインク受容層の間に適宜の中間層を形成でき、さらには、第2のインク受容層の上に他の層を形成することができる。

30

【0043】

本発明のインクジェット記録媒体は、必要に応じて適宜の表面処理をすることができる。例えば、上記第2のインク受容層を設けた後、光沢を付与する手段として、インク受容層の表面をカレンダーリング処理などを行なうことができる。かかるカレンダーリング処理は、スーパーカレンダー、グロスカレンダーなどの装置を使用し、好ましくは、0～160、特に好ましくは、30～100の温度において、圧力が好ましくは、50～400kN/m、特に好ましくは、100～250kN/mにてロール間を通過させることにより行われる。

40

【0044】

さらに、本発明において、支持体が紙などの通気性を有する支持体の場合、上記第1及び第2のインク受容層の形成は、その表面を平滑な成形面と接した状態で乾燥、離型する、いわゆるキャスト法により行なうことにより、高い光沢度を得ることができる。キャスト塗工は、方式別に直接法、凝固法、再湿潤法、ブレキャスト法などが挙げられる。

50

【 0 0 4 5 】

上記の直接法は、ウェットキャスト法とも呼ばれており、支持体に塗工液を塗布した後、塗工層が湿潤状態のままプレスロールによって、加熱されたキャストドラムに圧接、乾燥して仕上げるものである。凝固法は、ゲル化キャスト法とも呼ばれており、支持体に塗工液を塗布した後、塗工層を流動性はないが変形可能なゲル状態に凝固させてから、加熱されたキャストドラムに圧接、乾燥して仕上げるものである。再湿潤法は、リウエットキャスト法とも呼ばれており、一般の塗工紙と同様の方法で、支持体に塗工液を塗布、乾燥して乾燥塗工層を得るものである。その後、塗工層を、水または適当なりウエット液で再湿潤させ、加熱されたキャストドラムに圧接・乾燥して仕上げられる。プレキャスト法は、加熱されたキャストドラム表面に直接塗工液を塗布、乾燥後、その乾燥塗工層を支持体に圧接・転写させる方法である。また、ドラムを使用せずに、フィルムや紙などの公平滑なシート状物質をキャストイングキャリアーとして使用することもできる。

10

【 0 0 4 6 】

さらに、本発明のインクジェット記録媒体では、カールの防止やプリンターでの搬送性を付与する目的で、適宜の裏面塗工層を設けることができる。

以下、実施例に基づき、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下において、例 1 ~ 例 5 は、本発明の実施例であり、例 6 及び例 7 は、比較例である。

【 0 0 4 7 】

【 実施例 】

20

[例 1]

(シリカアルミナ複合ゾルの製造方法)

容積 2 リットルのガラス製反応器に、3 号ケイ酸ソーダ溶液 (SiO_2 濃度 : 28.84 質量 %、 Na_2O : 濃度 9.31 質量 %) 554.8 g およびイオン交換水 1042.9 g を入れ、攪拌しながら 5 mol / L の塩酸 295.0 g を 4 時間かけてゆっくりと添加した。その後、80 に昇温し、80 で 4 時間攪拌しながら熟成しシリカヒドロゲルを得た。このシリカヒドロゲル中には粒子直径数 mm の粗大粒子があったので、コロイドミルと超音波分散機を用いて平均粒子直径が 42 μm となるまで粉碎した。

30

【 0 0 4 8 】

この粉碎したシリカヒドロゲルを、再び容積 2 リットルのガラス製反応器に入れて攪拌しながら 80 に昇温し、シリカヒドロゲル中の SiO_2 の質量に対するポリ塩化アルミニウム中の Al_2O_3 の質量比が 100 : 22 となる量のポリ塩化アルミニウム水溶液 (多木化学社製、商品名 : タキバイン # 1500。アルミニウム濃度が Al_2O_3 に換算して 23.6 質量 %、 Cl 濃度 8.1 質量 %、塩基度 84 %) を、約 10 分間かけて徐々に添加した。添加終了後、1 時間攪拌しながら 80 に保持した後、室温に冷却し、シリカヒドロゲルと酸性アルミニウム塩とを混合した溶液を得た。

【 0 0 4 9 】

この常温の反応液に 5 mol / L の水酸化ナトリウム溶液を加えて、反応液の pH を 7.7 に調整した後、限外濾過装置を用いて、イオン交換水を添加しながら液の量を一定に保ちつつ、濾液の電導度が 20 $\mu\text{S} / \text{cm}$ 以下に低下するまで限外濾過することにより精製した。

40

次いで、この精製した溶液に 10 質量 % 濃度のアミド硫酸溶液を添加して pH を 4.0 とし、減圧下で加熱濃縮し冷却した後、再び 10 % 質量濃度のアミド硫酸溶液を添加して pH を 4.0 に調整してシリカアルミナ複合ゾル 1 を得た。

【 0 0 5 0 】

(アルミナゾルの製造方法)

95 に加熱したポリ塩化アルミニウムと水からなる液にアルミン酸ナトリウム溶液を添加し、熟成したスラリーをイオン交換水で洗浄し、再び 95 に昇温し、酢酸を添加して、解膠と濃縮を行ない、超音波振動を処理を施し、アルミナゾルを得た。

50

【 0 0 5 1 】

(記録用媒体の作成)

坪量 157 g/m^2 の上質紙の片側面に、第 1 のインク受容層として、下記のインク受容層処方 1 を、バーコーターを用いて乾燥後の塗工厚が $10 \mu\text{m}$ となるように塗工し、 120°C にて乾燥した。第 1 のインク受容層の細孔容積は $0.87 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、平均細孔半径は 20.0 nm であった。

【 0 0 5 2 】

インク受容層処方 1

シリカアルミナ複合ゾル 1 : 100 部、ポリビニルアルコール (クラレ社製、商品名 : PVA - 140H) : 20 部。

次に、下記のインク受容層処方 2 を、バーコーターを用いて乾燥後の塗工厚が $10 \mu\text{m}$ の第 2 のインク受容層を形成するように塗工し、 120°C にて乾燥し、インクジェット記録用媒体を得た。第 2 のインク受容層の全細孔容積は、 $0.69 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、平均細孔半径は 9.8 nm であった。

インク受容層処方 2

アルミナゾル : 100 部、ポリビニルアルコール (クラレ社製、商品名 : PVA - 124) : 10 部。

【 0 0 5 3 】

[例 2]

例 1 のインクジェット記録用媒体を、線圧 200 kN/m で圧接した金属ロールと弾性ロールの間に、インク受容層側が、金属ロールに接するように通紙することにより、カレンダー処理を施し、インクジェット記録用媒体を得た。

【 0 0 5 4 】

[例 3]

例 1 のインクジェット記録用媒体のインク受容層処方 2 により形成された層の上に、下記のトップコート層処方 1 を、バーコーターを用いて乾燥後の塗工厚が $1 \mu\text{m}$ となるように塗工し、 120°C にて乾燥してインクジェット記録用媒体を得た。

トップコート層処方 1

シリカゾル (触媒化成社製、商品名 : カタロイド SI - 45P) : 100 部、
ポリビニルアルコール (クラレ社製、商品名 : R - 1130) : 10 部。

【 0 0 5 5 】

[例 4]

(シリカアルミナ複合ゾルの製造方法)

容積 2 リットルのガラス製反応器に、一次粒子の平均粒子直径 17 nm の球状シリカ一次粒子が分散したシリカゾル (SiO_2 濃度 : $40.4 \text{ 質量}\%$ 、 Na_2O 濃度 : $0.41 \text{ 質量}\%$ 、触媒化成工業社製、商品名 : カタロイド SI - 40) 198.0 g およびイオン交換水 1402 g を入れ、 80°C に昇温した。 80°C になったところで、攪拌しながら、ポリ塩化アルミニウム水溶液 (アルミニウム濃度が Al_2O_3 に換算して $23.6 \text{ 質量}\%$ 、 Cl が $8.1 \text{ 質量}\%$ 、塩基度 84% 、多木化学社製、商品名タキバイン # 1500) 85.9 g を、約 10 分間かけて徐々に添加した。

添加終了後、さらに 1 時間、攪拌しながら 80°C に保持した。次いで、この反応液を限外濾過装置を用いて、イオン交換水を添加しながら液の量を一定に保ちつつ、濾液の電導度が $50 \mu\text{S/cm}$ 以下に低下するまで限外濾過することにより精製し、シリカアルミナ複合体 2 を得た。

【 0 0 5 6 】

(記録用媒体の作成)

例 1 のインクジェット記録用媒体のインク受容層処方 2 の層の上に、下記のトップコート層処方 2 を、バーコーターを用いて乾燥後の塗工厚が $1 \mu\text{m}$ となるように塗工し、 120°C にて乾燥してインクジェット記録用媒体を得た。

トップコート層処方 2

シリカアルミナ複合ゾル 1 : 1 0 0 部、ポリビニルアルコール（クラレ社製、商品名：PVA - 1 4 0 H）：1 0 部。

【 0 0 5 7 】

[例 5]

例 1 のインクジェット記録用媒体のインク受容層処方 2 の上に、下記のトップコート処方 2 を、バーコーターを用いて乾燥後の塗工厚が $2 \mu\text{m}$ となるように塗工し、9 0 の鏡面ドラムに貼り付け、乾燥後、離型してインクジェット記録用媒体を得た。

【 0 0 5 8 】

[例 6]

坪量 $157 \text{ g} / \text{m}^2$ の上質紙の片側に、インク受容層として、下記のインク受容層処方 3 を、バーコーターを用いて乾燥後の塗工厚が $20 \mu\text{m}$ となるように塗工し、1 2 0 にて乾燥することによりインクジェット記録用媒体を得た。かかるインク受容層の細孔容積は $0.69 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、平均細孔半径は 9.8 nm であった。

インク受容層処方 3

アルミナゾル：1 0 0 部、ポリビニルアルコール（クラレ社製、商品名：PVA - 1 4 0 H）：1 0 部。

【 0 0 5 9 】

[例 7]

坪量 $157 \text{ g} / \text{m}^2$ の上質紙の片側に、インク受容層として、インク受容層処方 1 を、バーコーターを用いて乾燥後の塗工厚が $20 \mu\text{m}$ となるように塗工し、1 2 0 にて乾燥することにより、インクジェット記録用媒体を得た。かかるインク受容層の全細孔容積は $0.87 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、平均細孔半径は 20.0 nm であった。

【 0 0 6 0 】

上記例 1 ~ 例 7 のインクジェット記録用媒体のインク受容層の細孔容積と平均細孔半径は、下記の方法で求めた。

（インク受容層の全細孔容積および平均細孔半径）

インク受容層をポリエステルフィルムに塗工した後、記録用シートから約 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ の大きさの小片を数多く切取った後、これらを 80 、 133 Pa 以下で 2 時間真空脱気した後、窒素吸着脱着装置を用いて、窒素の吸着脱着等温線を測定した。この測定に供した小片の質量、記録シートの単位面積あたりの質量と塗工量より、測定に供したインク受容層の質量を以下の式で算出し、これよりインク受容層の細孔容積、平均細孔半径を求めた。

測定に供したインク受容層の質量 (g) = $[M / m] \times \text{塗工量} (\text{g} / \text{m}^2)$

ここで、 M = 測定に供したインク受容層と支持体を含む記録シートの小片の質量 (g)、 m = インク受容層と支持体を含む記録シートの単位面積あたりの質量 (g / m^2) である。

上記実施例で得られた、例 1 ~ 7 の記録用媒体を以下の方法で評価した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 1 】

（インク吸収性）

カラーインクジェットプリンター（セイコーエプソン社製、商品名：PM - 5 0 0 0 C とハードリップ PS - 5 0 0 0）を用い、光沢紙モードで Green の 2 0 0 % ベタ印字を行い、下記の基準で目視評価した。

：インク吸収性は十分であり、ベタ印字部に粒状性は無かった。

×：インク吸収性は不十分であり、ベタ印字部に粒状性があった。

【 0 0 6 2 】

（発色性）

カラーインクジェットプリンター（セイコーエプソン社製、商品名：PM - 5 0 0 0 C とハードリップ PS - 5 0 0 0）を用い、光沢紙モードで BLACK、CYAN、MAGENTA、および YELLOW のインクを使用し、1 0 0 % ベタ印字を行い、各部の反射濃

10

20

30

40

50

度を製色濃度計（G R E T A G社製、商品名：S P M - 1 0 0 I I）を用い、測定した。

（光沢度）

ハンディーグロスメートル（日本電色社製、商品名：P G - 1 M）を用いて、6 0 度光沢度を測定した。

【 0 0 6 3 】

【表 1】

	インク吸収性	発色濃度				光沢度 (%)
		B K	C	M	Y	
例 1	○	2.10	2.12	1.98	1.78	2 5
例 2	○	2.32	2.44	2.08	2.00	5 3
例 3	○	2.20	2.22	2.04	1.95	4 0
例 4	○	2.24	2.31	2.05	1.96	3 8
例 5	○	2.51	2.68	2.15	2.06	6 0
例 6	×	2.11	2.12	1.99	1.76	2 6
例 7	○	1.78	1.79	1.75	1.62	1 2

【 0 0 6 4 】

【発明の効果】

本発明は、インク吸収性および発色性に優れ、かつ染料インク用プリンターのみならず、フォトインク用プリンターや顔料インク用プリンターにも対応できるインクジェットプリンタ用記録媒体が提供される。

10

20

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平09-066660(JP,A)
特開平11-235865(JP,A)
特開平07-276789(JP,A)
特開平09-066664(JP,A)
特開平10-071764(JP,A)
特開平09-104166(JP,A)
特開平11-010826(JP,A)
特開平09-099627(JP,A)
特開2000-079755(JP,A)
国際公開第99/64354(WO,A1)
特開2001-180926(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/00