

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3854041号
(P3854041)

(45) 発行日 平成18年12月6日(2006.12.6)

(24) 登録日 平成18年9月15日(2006.9.15)

(51) Int. Cl.

F I

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 A

B 4 1 M 5/50 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 B

B 4 1 M 5/52 (2006.01)

B 4 1 J 3/04 I O I Y

B 4 1 J 2/01 (2006.01)

請求項の数 1 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-184952 (P2000-184952)

(22) 出願日 平成12年6月20日(2000.6.20)

(65) 公開番号 特開2002-2096 (P2002-2096A)

(43) 公開日 平成14年1月8日(2002.1.8)

審査請求日 平成15年10月1日(2003.10.1)

(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 金子 智

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

審査官 野田 定文

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 医療用画像の作成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

光透過性支持体上の一方の面にインク受容層を設けた医療用インクジェット記録材料を用いた医療用画像の作成方法であって、該インク受容層が、インク受容層の全固形分に対して50重量%以上の平均一次粒子径が3～20nmの気相法シリカを10～50g/m²、重量平均分子量が1万以上8万以下のカチオン性ポリマーを含有し、前記インク受容層の上に熱可塑性樹脂粒子を含有する層を有する医療用インクジェット記録材料に、染料インクにより画像印字した後、該記録材料を加熱することにより前記熱可塑性樹脂粒子を加熱緻密化し、前記加熱緻密化された後の表面の中心面平均粗さ(SRa値)が0.2～5になるように加熱緻密化処理することを特徴とする医療用画像の作成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、医療の分野で診断用に用いられる医療用インクジェット記録材料及び医療用画像の作成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

医療の分野でこれまで一般的に用いられている銀塩写真は、現像処理等の湿式処理が必要であり、それに伴う廃液の問題がある。これに対して、インクジェット記録方式は、完全なドライ記録方式であり、極めて環境保全に適した記録方式といえる。また、インクジェ

ット記録方式は、騒音が少なく、記録パターンの融通性が大きく、複雑な画像を正確かつ迅速に形成できる点で注目されている。

【0003】

インクジェット記録方式に使用される記録材料としては、シリカやアルミナ等の無機微粒子を主体とする空隙タイプ、水溶性ポリマーを主体とする膨潤タイプ、及びそれらを組み合わせた複合タイプ等、多くの記録材料が知られている。

【0004】

空隙タイプは、支持体上に無機微粒子と親水性バインダーからなる多孔質のインク受容層を設けたものであり、例えば、特開昭55-51583号、同56-157号、同57-107879号、同57-107880号、同59-230787号、同62-160277号、同62-184879号、同62-183382号、及び同64-11877号、特開平3-21508号、同4-67986号、特公平3-56552号、特開平8-132728号、同平10-81064号、同平10-119423号、同平10-175365号、同平10-203006号、同平10-217601号、同平11-20300号、同平11-20306号、同平11-34481号公報等に掲載されている。

10

【0005】

また、水溶性ポリマーを主体としたインク受容層を設けた記録材料も多数提案されている。例えば、特開昭60-168651号ではポリビニルアルコールとポリアクリル酸系水溶性高分子の使用が、特開昭60-262685号ではヒドロキシエチルセルロースの使用が、特開昭61-181679号ではカルボキシメチルセルロースとポリエチレンオキサイドの混合物の使用が、特開昭61-193879号では水溶性セルロースとポリビニルピロリドンの混合物の使用が、特開昭62-263084号では特定pHのゼラチン水溶液から形成された受容層が、また特開平1-146784号ではゼラチンと界面活性剤の混合物の使用がそれぞれ提案されている。

20

【0006】

また、複合タイプとして、シリカ微粒子やアルミナゾル等からなる空隙層の上に水溶性ポリマーからなる膨潤層を設けた記録シートが特開平9-323475号に、水溶性ポリマーからなるインク保持層の上に疎水性ポリマーからなる微細多孔性のインク透過層を有する記録シートが特開昭61-35275号、同62-196175号に記載されており、また水溶性ポリマーからなる層の上に顔料からなる多孔質層を有する記録シートが特開昭62-140878号、同昭62-222887号、同平3-72460号、同平7-186521号、同平10-29369号等に記載されている。

30

【0007】

また、インク吸収層の上に樹脂層を配置して印字後に樹脂層を緻密化する記録用材料及び記録方法が、特公平2-31673号、特開平8-282090号、同平8-2090号、同平9-104163号、同平9-104164号、同平11-301108号公報等に記載されている。

【0008】

上記した例は、極一部であって、インクジェット記録方式に用いられる記録材料は、更に多くの提案がなされている。

40

【0009】

しかしながら、上記したインクジェット記録方式は、いまだ医療分野には用いられていなかった。従って、医療分野に適したインクジェット記録材料について、一からの検討が必要であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、医学診断用に適した医療用インクジェット記録材料及び医療用画像の作成方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

50

本発明の上記目的は、以下の発明によって達成された。

(1) 光透過性支持体上の一方の面にインク受容層を設けた医療用インクジェット記録材料を用いた医療用画像の作成方法であって、該インク受容層が、インク受容層の全固形分に対して50重量%以上の平均一次粒子径が3~20nmの気相法シリカを10~50g/m²、重量平均分子量が1万以上8万以下のカチオン性ポリマーを含有し、前記インク受容層の上に熱可塑性樹脂粒子を含有する層を有する医療用インクジェット記録材料に、染料インクにより画像印字した後、該記録材料を加熱することにより前記熱可塑性樹脂粒子を加熱緻密化し、前記加熱緻密化された後の表面の中心面平均粗さ(SRa値)が0.2~5になるように加熱緻密化処理することを特徴とする医療用画像の作成方法。

【0012】

医療の現場においては、印字記録された記録材料は、直ちに診断に用いられることが多く、また、水等に接触する機会が多い。従って、印字記録後、極短時間(例えば10分以内、更には5分以内)の間に、水が付着しても、記録画像が変化しないことが重要である。

【0013】

また、診察に用いた記録材料は、通常長期間保管されるが、保管によって画像が変化しないことが重要である。特に、高温高湿条件下や空気との接触による画像劣化(画像の滲み、濃度低下あるいは変色)が生じないことが重要である。

【0014】

このように医療現場では、従来インクジェット記録材料が一般に用いられていた環境に比べ、より厳しい条件に耐え得ることが要求される。この要求を満足する記録材料について鋭意研究した結果、上記した構成の記録材料に到達した。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の医療用インクジェット記録材料(以降、記録材料と称す)は、光透過性支持体にインク受容層と、その上に熱可塑性樹脂粒子を含有する層が設けられる。このインク受容層の構成は、インク受容層の全固形分に対して50重量%以上の平均一次粒子径が3~20nmの気相法シリカを10~50g/m²、重量平均分子量が1万以上8万以下のカチオン性ポリマーを含有する。前述したように、医療現場では、印字記録後、短時間で診察用に用いられるために、印字後直ぐ記録画像を触ってもインクが付着しないことが必要であり、従って、高いインク吸収速度が要求される。多孔質層は、この点において優れている。

【0016】

インク受容層における無機微粒子の含有量は、全固形分に対して50重量%以上であることが好ましく、60重量%以上がより好ましい。無機微粒子としては、平均一次粒子径が30nm以下が好ましく、これらの一次粒子が凝集した二次粒子の平均粒子径は、500nm以下が好ましい。このような超微粒子を用いることによって、医療用途として重要な性能である、透明性に有利に働く。

【0017】

また、医療用の記録材料は、透過光で観察されるために、画像部はある程度の濃度が必要であり、そのために比較的多くのインク量を吸収することが求められる。従って、インク受容層中の無機微粒子の含有量は、8g/m²以上が好ましく、10~50g/m²がより好ましく、特に13~50g/m²が好ましい。このように多量の無機微粒子を含有することによって透明性は低下する。従って、より小さい無機微粒子を用いるのが好ましく、平均一次粒子径で3~20nm、平均二次粒子径としては、30~400nmの無機微粒子がより好ましい。

【0018】

上記した無機微粒子としては、シリカ微粒子が挙げられる。シリカ微粒子は、合成法の違いによって、湿式法によるものと気相法によるものに分けられる。通常シリカ微粒子といえば湿式法シリカを指す場合が多い。湿式法シリカとしては、(1)ケイ酸ナトリウム

10

20

30

40

50

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、または(2)このシリカゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、(3)シリカゾルをゲル化させ、その生成条件を変えることによって数 μm から10 μm 位の一次粒子がシロキサン結合をした三次元的な二次粒子となったシリカゲル、更には(4)シリカゾル、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム等を加熱生成させて得られるもののようなケイ酸を主体とする合成ケイ酸化合物等がある。

【0019】

気相法シリカは、湿式法に対して乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シリカは、日本アエロジル(株)からアエロジル、トクヤマ(株)からQSタイプとして市販されており入手することができる。

【0020】

本発明では、上記した合成シリカの中でも気相法シリカが好ましく用いられる。気相法シリカは、湿式法シリカに比べて、空隙率の高い三次元構造を形成しやすいために好ましい。この理由は、明確ではないが、表面シラノール基の密度が影響していると考えられている。即ち、湿式法シリカに比べて気相法シリカは、表面シラノール基の密度が低く、そのために粗な軟凝集(フロキュレート)となり、空隙率が高い構造となると考えられている。

【0021】

気相法シリカのなかでも、特に平均一次粒子径が3~20nmが好ましい。また、BET法による比表面積で表せば、100~500 m^2/g である気相法シリカが好ましい。

【0022】

本発明で云うBET法とは、気相吸着法による粉体の表面積測定法の一つであり、吸着等温線から1gの試料の持つ総表面積、即ち比表面積を求める方法である。通常吸着気体としては、窒素ガスが多く用いられ、吸着量を被吸着気体の圧、または容積の変化から測定する方法が最も多く用いられている。多分子吸着の等温線を表すのに最も著名なものは、Brunauer、Emmett、Tellerの式であってBET式と呼ばれ表面積決定に広く用いられている。BET式に基づいて吸着量を求め、吸着分子1個が表面で占める面積を掛けて、表面積が得られる。

【0025】

本発明に用いられる無機微粒子の最も好ましいものは、前述した気相法シリカである。この気相法シリカを用いることによって、インク吸収容量、インク吸収速度、透明性の点で極めて好ましい結果が得られる。

【0026】

本発明において、上記無機微粒子とともに親水性バンダーを用いるのが好ましい。特に重合度が1000~5000程度のポリビニルアルコールが好ましく、更に重合度2000以上のポリビニルアルコールが好ましい。また、他の親水性ポリマーとポリビニルアルコールを併用しても良い。この場合、ポリビニルアルコールの含有量は、全親水性ポリマーの50重量%以上であることが好ましい。また、本発明に用いられるポリビニルアルコールのケン化度としては70~95%が好ましい。

【0027】

親水性バインダーの含有量は、無機微粒子に対して5~40重量%の範囲で用いるのが好ましく、特に10~35重量%の範囲で用いるのが好ましい。

【0028】

本発明において、インク受容層は、カチオン性ポリマーを含有する。本発明に用いられるカチオン性ポリマーとしては、当分野で公知のものを用いることができる。例えば、ポリエチレンイミン、ポリジアリルアミン、ポリアリルアミン、特開昭59-20696号、同59-33176号、同59-33177号、同59-155088号、同60-1

10

20

30

40

50

1389号、同60-49990号、同60-83882号、同60-109894号、同62-198493号、同63-49478号、同63-115780号、同63-280681号、特開平1-40371号、同6-234268号、同7-125411号、同10-193776号、同10-217601号公報等に記載された1～3級アミノ基、4級アンモニウム塩基、あるいはホスホニウム塩基を有する水溶性カチオン性ポリマーが挙げられる。これらのカチオン性ポリマーの中でも4級アンモニウム基を有するものが好ましい。

【0029】

本発明に用いられるカチオン性ポリマーの重量平均分子量は1万以上であることが好ましく、上限は10万程度である。より好ましくは1万～8万程度であり、この範囲のカチオン性ポリマーを用いることによって、インク吸収速度及び水・アルコールに対する画像変化に効果的である。カチオン性ポリマーの含有量は、上記した無機微粒子に対して1～20重量%の範囲が適当であり、好ましくは1～10重量%である。

10

【0030】

本発明におけるインク受容層には、皮膜の脆弱性を改良するために各種油滴を含有することが好ましいが、そのような油滴としては室温における水に対する溶解性が0.01重量%以下の疎水性高沸点有機溶媒（例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等）や重合体粒子（例えば、スチレン、ブチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等の重合性モノマーを一種以上重合させた粒子）を含有させることができる。そのような油滴は好ましくは親水性バインダーに対して5～50重量%の範囲で用いることができる。

20

【0031】

本発明において、インク受容層には、耐水性、ドット再現性を向上させる目的で適当な硬膜剤で硬膜することができる。硬膜剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス(2-クロロエチル尿素)-2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、米国特許第3,288,775号記載の如き反応性のハロゲンを有する化合物、ジビニルスルホン、米国特許第3,635,718号記載の如き反応性のオレフィンを持つ化合物、米国特許第2,732,316号記載の如きN-メチロール化合物、米国特許第3,103,437号記載の如きイソシアナート類、米国特許第3,017,280号、同2,983,611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第3,100,704号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第3,091,537号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアリデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、ほう酸及びほう酸塩の如き無機硬膜剤等があり、これらを1種または2種以上組み合わせて用いることができる。上記硬膜剤の中でもほう酸及びほう酸塩が好ましい。硬膜剤の添加量はポリビニルアルコールに対して0.01～40重量%が好ましい。

30

【0032】

本発明において、インク受容層には、更に、界面活性剤、着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

40

【0033】

本発明の記録材料は、インク受容層の上に熱可塑性樹脂粒子を含有する層を有する。本発明に用いられる熱可塑性樹脂粒子は熱可塑性を有する有機物であれば特に制限はないが皮膜性、皮膜強度、皮膜光沢、皮膜形成性等の点からポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレン、ポリ四フッ化エチレン、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのオレフィン単独または共重合体あるいはこれらの誘導体、ポリ塩化ビニ

50

ル、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル - アクリル酸エステル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム、NBRゴム、アイオノマー樹脂などを単独であるいは混合して用いるのが好ましい。

【0034】

上記したアイオノマー樹脂は、主成分をなすオレフィン（共有結合）の長鎖間にイオン結合（架橋）を導入して得られる樹脂であり、イオン架橋の陰イオン部としてカルボキシル基が、また陽イオン部としてアルカリ金属、アルカリ土類金属、さらにはZn等の金属が利用されている熱可塑性樹脂である。このアイオノマー樹脂の具体的なものは、エチレンやプロピレン等のオレフィンに、
・不飽和カルボン酸またはそのエステルを共重合させた後、得られた共重合体のカルボキシル基の水素またはエステルの全部あるいは一部を、Na、K、Mg、Zn等の金属イオンで置換させることによって得られる。

10

【0035】

エチレン系アイオノマー樹脂としては、エチレン/メタクリル酸共重合体、エチレン/アクリル酸共重合体、エチレンアクリル酸共重合体/スチレングラフト共重合体等が挙げられ、金属イオンとしては、Na、K、Mg、Zn等が挙げられる。エチレン系アイオノマー樹脂は、例えば特公昭46-25624号公報、特開昭61-9403号公報等に記載されている公知の製法によって得られ、公知の技術によって水分散化され水性ディスパーション等の形となる。

【0036】

このようなアイオノマー樹脂の例として、三井デュボンポリケミカル社製、ハイミランH-1652（商標）、同AM-6004（商標）、同AM-7902-1（商標）、同H-1601（商標）、三井化学社製ケミパールS（商標）シリーズ等がある。

20

【0037】

本発明における上記した熱可塑性樹脂粒子の最低成膜温度（MFT）は20～150の範囲にあることが好ましい。最低成膜温度とは熱可塑性有機樹脂粒子が結合して成膜するのに最低必要な温度を意味する。この最低成膜温度は室井宗一著「高分子ラテックスの化学」（1997年）等に記載されているように温度勾配板法により測定することが出来る。熱可塑性有機樹脂粒子の最低成膜温度が20よりも低い場合は通常のインクジェット記録シート製造工程においては熱可塑性有機樹脂粒子が成膜してしまいインクの吸収性が悪化する。さらに熱可塑性有機樹脂粒子が成膜しない温度にてインクジェット記録シートを製造するには乾燥効率の点から困難が伴う。また、熱可塑性有機樹脂粒子の最低成膜温度が150を超える場合には通常の加熱処理により十分な熱量が得られず均一な皮膜が形成され難いために光沢が低下したり、耐水性が低下したりする。さらに、均一な皮膜を得るために温度を最低成膜温度以上に上げれば、支持体が熱によって変形、変質することから好ましくない。さらに、皮膜形成の容易さ、皮膜の均一性、皮膜の強度を最適にするために本発明における熱可塑性樹脂粒子の最低成膜温度（MFT）は60～130の範囲にあることがより好ましい。

30

【0038】

本発明に用いられる熱可塑性樹脂粒子の平均粒径は、0.01～20μmの範囲にあるのが好ましく、0.05～10μmの範囲にあるのがより好ましい。

40

【0039】

本発明における熱可塑性樹脂粒子からなる層中には、熱溶融物質であるカルナバワックス、オーキュリーワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、木ろう、みつろう、ラノリン、鯨ろう、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムなどの天然ワックスおよびその誘導体、ソルビタンスステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、グリセリンステアレート、ポリオキシエチレンステアレートなどの界面活性剤、ラウリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸鉛、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、メチルヒドロキシステアレート、グリセロールモノヒドロキシステアレートなどの高級脂肪酸あるいはその金属塩、

50

アミドエステルなどの誘導体を熱可塑性樹脂粒子を加熱緻密化する際の皮膜性向上、見かけの最低成膜温度低下を目的として適宜加えてもよい。

【0040】

本発明における熱可塑性樹脂粒子からなる層には、不定形多孔質シリカ、炭酸カルシウム、タルク、クレー、カオリン、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウムなどの無機顔料、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナなどのコロイド状無機微粒子、熱硬化性有機樹脂粒子などをインクジェット記録用紙の塗層強度、表面強度などを改質するために適宜加えてもよい。特にコロイダルシリカが好ましい。

【0041】

ここで用いるコロイダルシリカの平均粒径は0.01 μm から0.1 μm のものが好ましい。コロイダルシリカの量は、熱可塑性有機樹脂粒子に対して10重量%から50重量%であることが好ましい。

【0042】

本発明において、熱可塑性樹脂粒子の固形分塗布量は、1～25 g/m²であることが好ましく、2～20 g/m²の範囲がより好ましい。

【0043】

本発明において、熱可塑性樹脂粒子からなる層には、塗布後の皮膜性を得るために、微量の水溶性バインダーまたはMFTの低い（例えば30以下）ポリマーラテックスを含有させるのが好ましい。その含有量は、熱可塑性樹脂粒子に対して1～20重量%程度で、好ましくは1～10重量%である。好ましい水溶性バインダーとしては、ポリビニアルコールが挙げられる。

【0044】

本発明において、インク受容層は1層であっても2層以上であってもよく、その塗布方法は、特に限定されず、公知の塗布方法を用いることができる。例えば、スライドビード方式、カーテン方式、エクストルージョン方式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ロッドバーコーティング方式等が用いられるが、インク受容層と熱可塑性樹脂粒子からなる層を一度に設けることができる点でスライドビード方式、スライドカーテン方式がさらに好ましく用いられる。

【0045】

本発明に用いられる光透過性支持体としては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）やポリエチレンナフタレートのようなポリエステル樹脂、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、ニトロセルロース、セルロースアセテートのようなセルロースエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリイミド樹脂、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、セロハン、セルロイド等のプラスチック樹脂フィルムが挙げられる。特にポリエステルフィルムが耐熱性等の特性と価格で好ましく用いられる。これらの樹脂フィルム支持体の厚みは、カール性や取り扱い安さ等から100～250 μm 程度のものが好ましい。特に、医療用として、青色に着色された、いわゆるブルーPETフィルムが好ましく用いられる。

【0046】

上記プラスチック樹脂フィルム支持体にインク受容層の塗布液を塗布する場合、塗布に先立って、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線照射処理、プラズマ処理等が通常行われる。

【0047】

本発明は、プラスチック樹脂フィルム等の光透過性支持体上に合成樹脂を主体とするプライマー層を設けるのが好ましい。該プライマー層の上に、インク受容層の塗液を塗布した後、20以下の雰囲気下で一旦（10秒以上）冷却し、比較的低温（最高温度が60以下の空気）で乾燥することによって、透明性及び表面膜強度に有利となる。

【0048】

プラスチック樹脂フィルム上に設けられるプライマー層は合成樹脂を主体とする。係る合成樹脂としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニリデン、塩化ビニル樹脂、

10

20

30

40

50

酢酸ビニル樹脂、ポリスチレン、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。これらの中でも、特にアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリウレタン樹脂が好ましい。アクリル樹脂としては、アクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステルの単独重合体あるいはこれらの共重合体が一般的である。ポリエステル樹脂としては、グリコール（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール）と脂肪族あるいは芳香族二塩基酸等の多塩基酸との重縮合物が一般的である。塩化ビニリデン樹脂としては、単独重合体あるいはアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル及び／またはアクリロニトリルとの共重合体が好ましい。ポリウレタン樹脂としては、水分散型ポリウレタンエマルジョンが好ましい。これらの樹脂は、有機溶剤の溶液あるいは水溶液として支持体上に塗布することができるが、好ましくは水分散性のポリマーであり、エマルジョンやラテックスとして支持体上に塗布することである。

10

【0049】

これらの合成樹脂は、プライマー層を構成する全固形分に対して、60重量%以上が含有される。好ましくは80重量%以上含有されるものである。更に、プライマー層には、界面活性剤、イソシアネート、エポキシ等の架橋剤、コロイダルシリカ等の微粒子、ゼラチン、ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマーを含有することができる。

【0050】

上記プライマー層は、支持体上に0.01～5μmの膜厚（乾燥膜厚）で設けられる。好ましくは0.05～5μmの範囲である。

【0051】

本発明における支持体には帯電防止性、搬送性、カール防止性などのために、各種のバックコート層を塗設することができる。バックコート層には無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、硬化剤、界面活性剤などを適宜組み合わせる含有せしめることができる。

20

【0052】

本発明の記録材料は、印字記録後、記録面を加熱することにより本発明が目指す性能が得られる。即ち、熱可塑性樹脂粒子を加熱緻密化処理して、インク受容層の上に皮膜を形成することによって達成される。加熱処理する温度は、熱可塑性樹脂粒子の最低成膜温度以上の温度で行えばよいが、好ましくは、60～200の範囲で、より好ましくは80～150の範囲である。その加熱手段としては特に制限はない。具体的には熱風を直接当てる、アイロンを当てる、大判プリンター出力画像の後処理によく使われているラミネーター等の加熱ロールの間を通す、写真の乾燥等に用いられる加熱鏡面ドラムに密着させるフェロタイプ乾燥器を用いる等の方法が挙げられる。これらの方法の中でも均一に加熱処理できることから加圧されたロールの間を通すことにより加熱緻密化することができるラミネーターを用いる方法がより好ましい。さらに、該加圧ロールにより加えられる圧力が面圧として1～20Kg f / c m²であることが好ましい。

30

【0053】

上記した加圧ローラで加熱処理する場合、鏡面ローラでの加熱処理は、表面光沢が高くなり、医療用途では透過光以外の外部光の反射光（戻り光）によるギラツキで画像が見づらくなる場合がある。従って、加熱処理した後の表面の中心面平均粗さS R a値が0.1以上になるように粗面化処理する。より好ましくはS R a値が0.15以上であり、特に好ましくは0.2以上である。上限は特に制限されないが、5程度である。

40

【0054】

上記中心面平均粗さ（S R a）は、触針式3次元表面粗さ計を用いて測定されるカットオフ値0.8mmでのS R a値であり、下記数1で規定されるものである。

【0055】

【数1】

$$S Ra = \frac{1}{S_a} \int_0^{W_x} \int_0^{W_y} |f(X, Y)| dX, dY$$

数 1 において、 W_x は試料面域の x 軸方向の長さを表し、 W_y は試料面域の y 軸方向の長さを表し、 S_a は試料面域の面積を表す。

【0056】

具体的には、触針式 3 次元表面粗さ計及び 3 次元粗さ解析装置として、小坂研究所製、S E - 3 A K 型機及び S P A - 1 1 型機を用いて、カットオフ値 0.8 mm、 $W_x = 20$ mm、 $W_y = 8$ mm、従って、 $S_a = 160$ mm² の条件で求めることができる。

【0057】

上記した表面を粗面化するためには、表面が粗面加工された加熱ローラを用いる方法、及び鏡面の加熱ローラで加熱緻密化した後直ぐに表面が粗面加工されたローラで加圧する方法が好ましく用いられる。また、加熱ローラと記録材料の間に紙あるいは粗面化加工されたポリエステルフィルム等を介在させてもよい。また、熱可塑性樹脂粒子を含有する層に艶消し剤、例えば不定形多孔質シリカ、炭酸カルシウム、タルク、クレー、カオリン、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウムなどの平均粒子径が 0.5 ~ 10 μm 程度の無機顔料を添加する方法も用いることができる。無機顔料を用いる場合は、記録材料の透明性や加熱緻密化された皮膜の膜強度を考慮する必要がある。表面皮膜性を考慮した場合、顔料を用いる方法より前者の加熱処理で粗面化するのが好ましい。

【0058】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。

【0059】

実施例 1

下記に示す光透過性支持体を用意した。

< 支持体 >

厚み 175 μm で青色系無機顔料を含むポリエチレンテレフタレートフィルム上に下記組成のプライマー層を乾燥膜厚が 0.3 μm になるように設けた。

プライマー層：塩化ビニリデン：メチルアクリレート：アクリル酸（90：9：1、重量％）のラテックス（重量平均分子量 42000）。

【0060】

上記支持体上に、下記組成のインク受容層塗布液と熱可塑性樹脂粒子含有層塗布液とをスライドビード塗布装置で重層塗布し乾燥した。下記に示すインク受容層塗布液は 8 重量％のシリカ濃度になるように調製し、シリカの塗布量が 18 g / m² になるように塗布した。また、熱可塑性樹脂粒子含有層は、熱可塑性樹脂粒子の塗布量が 5 g / m² になるように塗布した。

【0061】

< インク受容層塗布液 >

気相法シリカ

100 部

（平均一次粒径 12nm、比表面積 200m² / g、平均二次粒径 300nm）

カチオン性ポリマー

4 部

（ジメチルジアリルアンモニウムクロライド、平均分子量 4 万）

ほう酸

4 部

ポリビニルアルコール

22 部

（重合度 3500）

10

20

30

40

50

界面活性剤

0.3部

(日本サーファクタント(株)製、SWAM AM-2150)

【0062】

<熱可塑性樹脂粒子含有層塗布液>

熱可塑性樹脂粒子(10%水分散液)

100部

(エチレン-酢酸ビニル共重合体、MFT90、平均粒径 $0.2\mu\text{m}$)

ポリビニルアルコール(10%水溶液)

10部

(クラレ製PVA117)

コロイダルシリカ

8部

(日産化学(株)製スノーテックスXL、平均粒子径 $40\sim 50\text{nm}$)

10

【0063】

塗布後の乾燥条件を次に示す。塗布後直ぐに5で20秒間冷却後、全固形分濃度が90重量%までを4510%RHで乾燥し、次いで3510%RHで乾燥した。このようにして記録シート1を作成した。

【0064】

<記録シート2>

熱可塑性樹脂粒子含有層の熱可塑性樹脂粒子をアイオノマー(10%水分散液、MFT:94、粒径: $0.5\mu\text{m}$ (ケミパールS-300三井化学製))に代える以外は、記録シート1と同様にして作成した。

【0065】

20

<記録シート3>

熱可塑性樹脂粒子含有層の熱可塑性樹脂粒子をエチレン-酢酸ビニル共重合体(MFT:90、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$)に代える以外は、記録シート1と同様にして作成した。

【0066】

<記録シート4>

熱可塑性樹脂粒子含有層を設けない以外、記録シート1と同様にして作成した。

【0067】

上記のようにして作成したインクジェット記録材料について、インクジェットプリンターで黒濃度が2.0になるように画像記録した。記録シート1、2及び3については、印字後直ぐに以下の条件で加熱緻密化処理を施した。

30

【0068】

加熱処理A:鏡面加熱ローラを用いて、面圧 15Kg f / cm^2 、加熱温度 120 の条件で加熱緻密化処理を施した。加熱緻密化処理後の表面のS Ra値は、記録シート1、2及び3とも、0.1未満であった。

加熱処理B:粗面化加熱ローラを用いて、面圧 15Kg f / cm^2 、加熱温度 120 の条件で加熱緻密化処理を施した。加熱緻密化処理後の表面のS Ra値は、記録シート1、2及び3とも、0.5であった。

【0069】

上記のようにして画像記録した記録シートについて、印字記録後、水に対する画像の変化を試験した。即ち、画像記録後、直後(5分以内)に、25の水に1分間浸漬し、脱脂綿でインク受容層面を数回こすり、画像の変化状態(しみやインクの溶出)を観察した。

40

【0070】

更に、透明性及び画像印字するときのインク吸収速度について、以下のようにして評価した。

【0071】

<インク吸収速度>

インクジェットプリンター及び黒インキを用いて、透過濃度が2.0になるように印字して、印字直後にPPC用紙を印字部に重ねて軽く圧着し、PPC用紙に転写したインク量の程度を目視で観察し、下記の基準で評価した。

:全く転写しない。

50

：やや転写する。

×：転写がかなりある。

【0072】

<透明性>

シャウカステン（診断用投光装置）に貼り付け、目視で透明性を評価した。

【0073】

また、それぞれの記録シートについて、シャウカステンに貼り付けて、外部光によるギラツキを目視で観察した。

【0074】

更に、印字記録された画像の保存性を見るために、30 80%RHの条件下で1ヶ月間 10
放置し、画像の変化状態（滲み、変色あるいは濃度低下）を観察した。これらの評価結果
を表1にまとめた。

【0075】

【表1】

記録シート	加熱処理	水に対する 画像変化	インク吸収 速度	透明性	30℃80%RH 画像変化	ギラツキ	備考
1	A	なし	○	良好	なし	あり	参考例
1	B	なし	○	良好	なし	なし	本発明
2	A	なし	○	良好	なし	あり	参考例
2	B	なし	○	良好	なし	なし	本発明
3	A	なし	○	良好	なし	あり	参考例
3	B	なし	○	良好	なし	なし	本発明
4	なし	あり	○	良好	あり	あり	比較

【0076】

上記結果より、本発明の記録材料は、水接触による画像変化がなく、インク吸収速度、透 30
明性及び保存性に優れており、医療用として極めて好適である。また、表面を粗面化する
ことによってギラツキがなくなり、医療用としてより好ましくなる。

【0077】

【発明の効果】

本発明によれば、医療用に好適なインクジェット記録材料を提供することができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 1 9 2 7 7 5 (J P , A)
特開昭 6 2 - 1 8 3 3 8 3 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 0 5 3 6 2 (J P , A)
特開平 0 8 - 0 0 2 0 9 0 (J P , A)
特開平 1 1 - 3 0 1 1 0 8 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 3 7 9 4 4 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B41M 5/00-5/52