

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5781993号

(P5781993)

(45) 発行日 平成27年9月24日(2015.9.24)

(24) 登録日 平成27年7月24日(2015.7.24)

(51) Int.Cl.

F 1

D 2 1 H 19/38 (2006.01)

D 2 1 H 19/38

D 2 1 H 19/44 (2006.01)

D 2 1 H 19/44

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 3 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2012-179452 (P2012-179452)
 (22) 出願日 平成24年8月13日(2012.8.13)
 (65) 公開番号 特開2014-37641 (P2014-37641A)
 (43) 公開日 平成26年2月27日(2014.2.27)
 審査請求日 平成26年5月1日(2014.5.1)

(73) 特許権者 000005980
 三菱製紙株式会社
 東京都墨田区両国二丁目10番14号
 (72) 発明者 名越 応昇
 東京都墨田区両国二丁目10番14号三菱
 製紙株式会社内

審査官 中尾 奈穂子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 印刷用塗工紙

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

原紙の少なくとも一方の面に顔料とバインダーを主成分とする塗工層を設けた印刷用塗工紙において、塗工層が、アセチレングリコール系界面活性剤およびカチオン性化合物並びに顔料として短径0.1 μm 以上0.5 μm 以下且つ長径0.5 μm 以上2.5 μm 以下である犬牙状軽質炭酸カルシウムを含有し、該犬牙状軽質炭酸カルシウムの含有量が塗工層の全顔料固形分100質量部に対して100質量部であり、さらに該印刷用塗工紙のJ I S P-8140に規定されたコップ法による接触時間30秒のときのコップ吸水量が51 g/m^2 以上であることを特徴とする印刷用塗工紙。

【請求項2】

バインダーが、エチレン-酢酸ビニル共重合体およびポリビニルアルコールの併用である請求項1に記載の印刷用塗工紙。

【請求項3】

塗工層が、カチオン性化合物として少なくともカチオン性樹脂および塩化カルシウムを含有する請求項1または2に記載の印刷用塗工紙。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オフセット印刷適性を有し、且つ商業印刷分野に用いられるインクジェット印刷機に好適な印刷用塗工紙に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、記録方式としては水溶性インクによるインクジェット方式が目覚ましい進歩を遂げ、急速に普及している。インクジェット方式は、種々の動作原理によりインクの微小液滴を飛翔させて紙などの記録シートに付着させ、カラー画像の印刷を行う記録方式である。インクジェット方式は、高速・低騒音・多色化が容易・記録パターンの融通性が大きい・現像定着が不要などの特徴を有し、印刷装置として種々の用途に使用されている。さらに、インクジェット方式により形成される画像は、オフセット印刷方式やカラー写真方式により形成される画像と比較して、ほとんど遜色がない。また、作成部数が少なくても済む用途において、オフセット印刷方式やカラー写真方式によりもインクジェット方式は安価であることから、商業印刷分野に応用されている。

10

【0003】

商業印刷分野に用いられるインクジェット印刷機、特に輪転方式のインクジェット印刷機は、宛名書き印刷・顧客情報印刷・ナンバリング印刷・バーコード印刷などのオンデマンド印刷に利用されている。オンデマンド印刷用途においては、固定情報をあらかじめオフセット印刷しておき、可変情報をインクジェット印刷する、という使われ方が多い。

【0004】

さらに最近では、印刷速度が60m/分以上、より高速では120m/分を超える輪転方式のインクジェット印刷機が開発されている。このような印刷速度に対応できるインク吸収性を有する印刷用紙が要望されている。

20

【0005】

さらに、商業印刷の高精細化、高画質化の要望に応えるために、汎用のA2マットコート紙やA2グロスコート紙など印刷用塗工紙と同様の質感で、インクジェット印刷機に使用できる印刷用塗工紙が要望されている。

【0006】

インクジェット印刷機のインクは、水性染料インクと水性顔料インクとが存在する。これらインクは、各々異なった要求品質を印刷用塗工紙に求めている。

【0007】

水性染料インクは、画像耐水性の向上を印刷用塗工紙に求めている。すなわち湿度が高い環境の場合や印刷部位が何らかの理由により水に曝された場合において、インクが流れ出さないことを印刷用塗工紙に水性染料インクは要求する。

30

【0008】

水性顔料インクは、画像の耐擦過性の向上を印刷用塗工紙に求めている。すなわち印刷・乾燥後の印刷部位が何かと擦れた場合において、インクが脱離して印刷物が汚れないことを印刷用塗工紙に水性顔料インクは要求する。

【0009】

また、水性顔料インクは、印刷ムラの抑制を印刷用塗工紙に求めている。印刷ムラとは、印刷速度が速いときに印刷用紙のインク吸収性にバラツキが発生し、乾燥後の印刷部位の色濃度が不均一となる現象である。インクジェット印刷機のインクは、色材濃度が小さく、オフセット印刷に比べて印刷ムラが顕著となり易い。すなわち印刷速度が速い場合において、印刷ムラが抑制できることを印刷用塗工紙に水性顔料インクは要求する。

40

【0010】

水性染料インク、水性顔料インクのどちらを使用した場合にも、インク吸収性がよく、高速印字可能なことを要求されるのは、いうまでもない。

【0011】

オフセット印刷方式およびインクジェット方式に使用できる塗工紙が開示されている。すなわち、平均二次粒子径が0.1～5.0μmの凝集軽質炭酸カルシウムを20～100重量部含む顔料100重量部に対して結着剤5～25重量部、カチオン性高分子5～30重量部含む塗工液を1～25g/m²塗工してなる多目的記録用紙がある（例えば、特許文献1参照）。また、塗工層の塗工量が片面あたり2.0～7.0g/m²であり、接

50

触時間 30 秒のときのコップ吸水度が 60 g/m^2 以上である印刷用塗工紙がある（例えば、特許文献 2 参照）。また、灰分が 10 % 以上であり且つコップ法による 10 秒サイズ度が $7 \sim 50 \text{ g/m}^2$ である基紙上にカチオン性軽質炭酸カルシウムを含有するインク受容層を塗布してなるインクジェット用記録用紙がある（例えば、特許文献 3 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献 1】特開 2005-8992 号公報

【特許文献 2】特開 2009-138317 号公報

【特許文献 3】特開 2001-30619 号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

特許文献 1～3 に開示される用紙は、オフセット印刷適性、印刷速度がより速くなって来ているインクジェット印刷機に対するインク吸収性、並びに水性染料インクおよび水性顔料インクを用いるインクジェット印刷機に対する適性の全てに対して、必ずしも十分とはいえない。よって、上記の全てをより高次元で満足する印刷用塗工紙が望まれる。

【0014】

すなわち、本発明の目的は、オフセット印刷適性が良好であり、且つインクジェット印刷機に対するインク吸収性、水性染料インクを用いるインクジェット印刷機に対する画像耐水性および水性顔料インクを用いるインクジェット印刷機に対する画像の耐擦過性と印刷ムラ抑制性とに優れる印刷用塗工紙を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者は鋭意研究した結果、原紙の少なくとも一方の面に顔料とバインダーを主成分とする塗工層を設けた印刷用塗工紙において、塗工層が、アセチレングリコール系界面活性剤およびカチオン性化合物並びに顔料として短径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 以下且つ長径 $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $2.5 \mu\text{m}$ 以下である犬牙状軽質炭酸カルシウムを含有し、さらに該印刷用塗工紙の J I S P-8140 に規定されたコップ法による接触時間 30 秒のときのコップ吸水度が 51 g/m^2 以上である印刷用塗工紙を発明するに至った。

30

【0016】

好ましくは、バインダーが、エチレン-酢酸ビニル共重合体およびポリビニルアルコールの併用である。

【0017】

好ましくは、塗工層が、カチオン性化合物として少なくともカチオン性樹脂および塩化カルシウムを含有する。

【0018】

本発明の別の態様として、インクジェット印刷機での印刷方法であって、上記印刷用塗工紙を得る工程、および印刷用塗工紙の塗工層上に水性染料インクまたは水性顔料インクを用いたインクジェット印刷を印刷速度 60 m/分 以上で行って印刷画像を形成する工程を含む方法を提供する。また本発明は、優れた印刷画像を形成する方法であって、上記印刷用塗工紙を得る工程、および印刷用塗工紙の塗工層上にオフセット印刷機および／またはインクジェット印刷機を用いて印刷画像を形成する工程を含む方法を提供する。

40

【発明の効果】

【0019】

本発明により、オフセット印刷適性が良好であり、且つインクジェット印刷機に対するインク吸収性が良好であり、水性染料インクまたは水性顔料インクを用いるインクジェット印刷機に対する適性が良好である印刷用塗工紙を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0020】

50

以下、本発明の印刷用塗工紙について詳細に説明する。

【0021】

本発明に用いられる原紙は、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプおよび軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、クレー、カオリン等の各種填料、さらに必要に応じてサイズ剤、定着剤、歩留まり剤、カチオン化剤等の各種添加剤を含有する紙料から、酸性、中性、アルカリ性の従来公知の方法で抄造された紙である。

【0022】

本発明において、紙料中には、その他の添加剤として、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイ剤、耐水化剤、湿潤紙力増強剤、乾燥紙力増強剤等を本発明の所望の効果を損なわない範囲で、適宜配合することもできる。

10

【0023】

本発明において、インクジェット印刷機に対するインク吸収性の観点から、原紙中の灰分量は10質量%以上25質量%以下の範囲が好ましい。

【0024】

ここでいう灰分量とは、原紙を500℃で1時間燃焼処理を行った後の不燃物の質量と、燃焼処理前の原紙の絶乾質量に対する比率（質量%）である。灰分量は、原紙中の填料等の含有量により、調整することができる。

【0025】

本発明において、原紙の厚さは特に限定されない。好ましくは50μm以上300μm以下、さらに好ましくは80μm以上250μm以下である。

20

【0026】

本発明において、原紙のサイズ性は、特に限定しない。原紙のサイズ性は、後述の印刷用塗工紙のコップ吸水度を本発明の範囲内にするために適宜調整することが好ましい。一般的に、サイズ性を低くするとコップ吸水度は高くなる。

【0027】

原紙のサイズ性は、例えば、サイズ剤の種類を選択並びに原紙の抄造時の内添サイズ剤の添加量およびサイズプレス処理による表面サイズ剤の付与量により制御することができる。内添サイズ剤は、例えば、酸性紙であればロジン系サイズ剤、中性紙であればアルケニル無水コハク酸、アルキルケテンダイマー系サイズ剤、中性ロジン系サイズ剤またはカチオン性スチレンーアクリル系サイズ剤等である。表面サイズ剤は、例えば、スチレンーアクリル系サイズ剤、オレフィン系サイズ剤、スチレンーマレイン系サイズ剤等である。本発明において、表面サイズ剤を用いて原紙のサイズ性を制御することが、印刷用塗工紙のインクジェット印刷機に対するインク吸収性の点から好ましい。

30

【0028】

本発明において、印刷用塗工紙は、原紙の少なくとも一方の面に顔料とバインダーを主成分とする塗工層を有する。ここで主成分とは、塗工層の固形分換算塗工量において顔料とバインダーとの合計が最も高い割合を占める場合をいう。

【0029】

本発明において、塗工層は、顔料として犬牙状軽質炭酸カルシウムを含有する。塗工層は、本発明の効果を損なわない程度に犬牙状軽質炭酸カルシウム以外の顔料を含有することができる。具体的には、犬牙状軽質炭酸カルシウムが塗工層の全顔料固形分100質量部に対して85質量部以上であることが好ましい。軽質炭酸カルシウムとは、化学的に製造される沈降炭酸カルシウムである。製造方法は、例えば、石灰石を焼成して得られる生石灰と炭酸ガスとを精製し、生石灰を水に溶かして石灰乳とし、石灰乳に炭酸ガスを反応させ生成する炭酸ガス化合物または石灰乳に塩化カルシウム溶液と炭酸ソーダとを反応させ生成する炭酸塩溶液等がある。反応等の条件によって、その結晶形（カルサイト系やアラゴナイト系など）・大きさ・形状を調整することができる。カルサイト系結晶は、形状が通常、犬牙状、それらが凝集結合したような毬栗状または立方体状（キュービック状ま

40

50

たは団子状)である。またアラゴナイト系結晶は、形状が通常、棒状あるいは針状である。犬牙状軽質炭酸カルシウムであると、オフセット印刷適性、インクジェット印刷機に対するインク吸収性および水性顔料インクを用いるインクジェット印刷機に対する画像の耐擦過性が良化する。この理由は定かではないが、炭酸カルシウムによってオフセット印刷適性が得られ、犬牙状であることで粒子間の向きが比較的揃い易く且つ粒子間の空隙が比較的に形成し易く、画像の耐擦過性とインク吸収性が得られると考えられる。

【0030】

本発明において、犬牙状軽質炭酸カルシウムは、短径0.1 μm 以上0.5 μm 以下且つ長径0.5 μm 以上2.5 μm 以下の範囲である。犬牙状とは、円柱状粒子の両端が細くなり中央部分が太くなる形状である。長径は、細くなっている両端間の長さである。短径は、最も太くなっている部分の外周を円周としたときの円の直径である。短径および長径がこれらの範囲に該当しない場合は、インクジェット印刷機に対してインク吸収性や画像の耐擦過性が不足する。形状並びに短径や長径は、走査型電子顕微鏡写真を画像解析することで求めることができる。

【0031】

本発明において、塗工層は、バインダーとして従来公知の水分散性バインダーまたは水溶性バインダーを含有する。水分散性バインダーとしては、例えば、スチレンーブタジエン共重合体またはアクリロニトリルーブタジエン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテックス、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルの重合体あるいはメチルメタクリレートーブタジエン共重合体などのアクリル系共重合体ラテックス、エチレンー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体などのビニル系共重合体ラテックス、ウレタン樹脂ラテックス、アルキド樹脂ラテックス、不飽和ポリエステル樹脂ラテックス、またはこれらの各種共重合体のカルボキシ基などの官能基含有単量体による官能基変性共重合体ラテックス、あるいはメラミン樹脂、尿素樹脂などの熱硬化合成樹脂が挙げられるが、これらに限定されない。水溶性バインダーとしては、例えば、酸化澱粉、エーテル化澱粉、リン酸エステル化澱粉などの澱粉誘導体、メチルセルロース、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などのセルロース誘導体、ポリビニルアルコールまたはシラノール変性ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール誘導体、カゼイン、ゼラチンまたはそれらの変性物、大豆蛋白、プルラン、アラビアゴム、カラヤゴム、アルブミンなどの天然高分子樹脂またはこれらの誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドンなどのビニルポリマー、アルギン酸ソーダ、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、無水マレイン酸またはその共重合体などが挙げられるが、これらに限定されない。バインダーは、本発明の効果の点で、エチレンー酢酸ビニル共重合体およびポリビニルアルコールの併用が好ましい。

【0032】

本発明において、塗工層中のバインダーの量は、塗工層の全顔料固形分100質量部に対して26質量部以上40質量部以下の範囲が好ましく、28質量部以上35質量部以下の範囲がより好ましい。塗工層中のバインダーの量が上記範囲であると、本発明の効果に係る少なくとも1つがより良化する。

【0033】

本発明において、塗工層は、カチオン性化合物を含有する。カチオン性化合物は、カチオン性樹脂または多価陽イオン塩である。カチオン性樹脂は、従来公知のカチオン性ポリマーまたはカチオン性オリゴマーであり、特に限定されない。好ましいカチオン性樹脂は、プロトンが配位し易く、水に溶解したとき離解してカチオン性を呈する1級～3級アミンまたは4級アンモニウム塩を含有するポリマーまたはオリゴマーである。具体例としては、例えば、ポリエチレンジイミン、ポリビニルピリジン、ポリアミンスルホン、ポリジアルキルアミノエチルメタクリレート、ポリジアルキルアミノエチルアクリレート、ポリジアルキルアミノエチルメタクリルアミド、ポリジアルキルアミノエチルアクリルアミド、ポリエポキシアミン、ポリアミドアミン、ジシアンジアミドーホルマリン縮合物、ジシアンジアミドポリアルキルーポリアルキレンポリアミン縮合物、ポリビニルアミン、ポリア

リルアミン等の化合物およびこれらの塩酸塩、さらにジアリルアミン-アクリルアミド共重合体、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライドおよびジアリルジメチルアンモニウムクロライドとアクリルアミド等との共重合体、ポリジアリルメチルアミン塩酸塩、ジメチルアミン-アンモニア-エピクロルヒドリン縮合物、ジメチルアミン-エピクロルヒドリン縮合物等を挙げることができるが、これらに限定されない。本発明において、カチオン性樹脂の平均分子量は、特に限定されないが、500以上20,000以下が好ましく、1,000以上10,000以下がより好ましい。水性染料インクを用いるインクジェット印刷機に対する画像耐水性の点から、カチオン性樹脂はジメチルアミン-エピクロルヒドリン縮合物が好ましい。

【0034】

本発明において、多価陽イオン塩とは、多価陽イオンを含む水溶性塩であり、好ましくは、多価陽イオンを含む20℃の水に1質量%以上溶解することができる塩をいう。多価陽イオンの例としては、例えば、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ニッケル、亜鉛、銅、鉄、コバルト、スズ、マンガンなどの二価陽イオン、アルミニウム、鉄、クロムなどの三価陽イオン、またはチタン、ジルコニウムなどの四価陽イオン、並びにそれらの錯イオンである。多価陽イオンと塩を形成する陰イオンとしては、無機酸および有機酸のいずれでもよく、特に限定されない。無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸、ホウ酸、フッ化水素酸などである。有機酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、乳酸、クエン酸、シュウ酸、コハク酸、有機スルホン酸などである。水性顔料インクを用いるインクジェット印刷機に対する画像の耐擦過性の点から多価陽イオン塩はカルシウムイオン塩が好ましく、塩化カルシウムがより好ましい。

【0035】

本発明において、塗工層中のカチオン性化合物の量は、塗工層の全顔料固形分100質量部に対して10質量部以上30質量部以下の範囲が好ましく、15質量部以上25質量部以下の範囲がより好ましい。塗工層中のカチオン性化合物の量が上記範囲であると、インクジェット印刷機における水性染料インクの画像耐水性および水性顔料インクの画像の耐擦過性がより良化する。本発明において、塗工層は、カチオン性化合物として少なくともカチオン性樹脂および塩化カルシウムを含有することが好ましい。カチオン性樹脂と塩化カルシウムを併用することによって、インクジェット印刷機における水性染料インクの画像耐水性および顔料インクの画像の耐擦過性がいっそう良化する。

【0036】

本発明において、塗工層は、アセチレングリコール系界面活性剤を含有する。犬牙状軽質炭酸カルシウムとカチオン性化合物とを含有する塗工層にアセチレングリコール系界面活性剤をさらに含有することで、オフセット印刷適性、インクジェット印刷機に対するインク吸収性および水性顔料インクを用いるインクジェット印刷機に対する印刷ムラ抑制性が著しく向上する。アセチレングリコール系界面活性剤としては、例えば、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオール、その混合物あるいは酸化エチレン付加体等を挙げることができる。アセチレングリコール系界面活性剤は、日信化学工業社、川研ファインケミカル社等から市販されている。

【0037】

本発明において、塗工層中のアセチレングリコール系界面活性剤の量は、塗工層の全顔料固形分100質量部に対して0.3質量部以上1.5質量部以下の範囲が好ましく、0.5質量部以上1.0質量部以下の範囲がより好ましい。塗工層中のアセチレングリコール系界面活性剤の量が上記範囲であると、オフセット印刷適性および水性顔料インクを用いるインクジェット印刷機に対する印刷ムラ抑制性がより良化する。

【0038】

本発明において、塗工層を塗工する方法は、エアーナイフコーター、ロッドブレードコーターなど各種ブレードコーター、ロールコーター、バーコーター、カーテンコーター、ショートドウェルコーターなどであるが、特に限定されない。好ましくは、高速生産性に

10

20

30

40

50

適した各種ブレードコーター、カーテンコーターまたはフィルムトランスファーコーターであり、特に好ましくはカーテンコーターである。

【0039】

本発明において、塗工層の塗工量は、片面あたり 3.0 g/m^2 以上 12.0 g/m^2 以下の範囲が好ましい。この範囲にすることによって、オフセット印刷適性とインクジェット印刷機に対するインク吸収性とを得ることができる。本発明において、塗工層の塗工量とは、乾燥固形分量を指す。

【0040】

本発明において、印刷用塗工紙は、本発明に係る塗工層を有しつつ、JIS P-8140に規定されたコップ法による水との接触時間30秒のときのコップ吸水度が 51 g/m^2 以上である。コップ吸水度が 51 g/m^2 未満であると、水性染料インクを用いるインクジェット印刷機に対する画像耐水性および水性顔料インクを用いるインクジェット印刷機に対する印刷ムラ抑制性が得られない。

10

【0041】

印刷用塗工紙のコップ吸水度の調整は、塗工層を調整する方法と原紙を調整する方法とがある。塗工層からコップ吸水度を増す手段は、塗工層の顔料に多孔質性顔料を多用する方法、顔料に比較的大きな粒子径を用いる方法、バインダー量を減量する方法あるいは界面活性剤を用いる方法などがある。原紙からコップ吸水度を増す手段は、サイズ剤を減量する方法、填料を多用する方法あるいは比較的に長いパルプ繊維を用いる方法などがある。本発明において、本発明の効果の点で、コップ吸水度はサイズ剤の添加量によって調整することが好ましい。

20

【0042】

本発明において、印刷用塗工紙は、塗工層を塗工・乾燥された状態のままでよい。また印刷用塗工紙は、必要に応じてマシンカレンダー、ソフトニップカレンダー、スーパーカレンダー、多段カレンダー、マルチニップカレンダー等を用いたカレンダー処理により表面を平滑化してもよい。

【0043】

但し、平滑化のため過度のカレンダー処理を行うと塗工層の空隙を潰すこととなり、インクジェット印刷機に対するインク吸収性を悪化させることがある。故に、適度のカレンダー処理が好ましい。

30

【0044】

本発明において、塗工層は、原紙の両面に設けることができる。両面に設けることで、印刷機によっては両面に印刷できるために好ましい。

【0045】

本発明において、原紙は、カレンダー処理してから使用することができる。あるいは、原紙上に平滑性調整等の必要に応じて塗工層と原紙との間に下塗り層を設けることができる。

【0046】

最終的に得られた印刷用塗工紙は、用途に合わせて大小のシート判またはロール状に加工されて製品となる。保存の際は、吸湿を避けるために防湿の包装を施すのが好ましい。印刷用塗工紙の坪量は特に限定されない。請求書や取引明細書、折込広告やダイレクトメール、あるいはそれらが融合した所謂トランスプロモなど商業印刷分野において、印刷用塗工紙の坪量は 40 g/m^2 以上 270 g/m^2 以下が好ましい。

40

【0047】

本発明の印刷用塗工紙は、オフセット印刷および／またはインクジェット印刷に用いることができ、優れた画像品質および耐久性を有する印刷画像を得ることができる。本発明の印刷用塗工紙は、印刷速度が 60 m/分 以上、さらに高速では 120 m/分 を超える輪転方式のインクジェット印刷機に好ましく使用することができ、優れた画像品質および耐久性を有する印刷画像を得ることができる。また本発明の印刷用塗工紙は、オフセット印刷のみならずグラビア印刷、湿式および乾式電子写真や他の印刷方式に用いることも可能

50

であり、何ら制限しない。さらには、インクジェット印刷機その他、市販のインクジェットプリンターなどに用いることも可能である。

【0048】

本発明の別の態様として、インクジェット印刷機で印刷される印刷画像の画像品質および耐久性を向上させる方法であって、上記印刷用塗工紙を得る工程、および印刷用塗工紙の塗工層上に、インクジェット印刷を印刷速度60m/分以上で行って印刷画像を形成する工程を含む方法を提供する。また本発明は、インクジェット印刷により、画像耐水性および画像の耐擦過性を有する並びに印刷ムラが抑制された印刷画像を形成する方法であって、上記印刷用塗工紙を得る工程、および印刷用塗工紙の塗工層上に、インクジェット印刷を印刷速度60m/分以上で行って印刷画像を形成する工程を含む方法を提供する。また本発明は、優れた印刷画像を形成する印刷方法であって、上記印刷用塗工紙を得る工程、および印刷用塗工紙の塗工層上に、オフセット印刷機および/またはインクジェット印刷機を用いて印刷画像を形成する工程を含む方法を提供する。

10

【実施例】

【0049】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその主旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。また、実施例において示す「部」および「%」は、乾燥固形分あるいは実質成分の質量部および質量%を示す。また、塗工量も乾燥固形分の塗工量を示す。

【0050】

20

(原紙の作製)

＜原紙1の作製＞

濾水度430ml c s fのLBKP100部からなるパルプスラリーに、填料として重質炭酸カルシウム12部、両性澱粉0.8部、硫酸バンド0.3部、アルキルケテンダイマー型サイズ剤（サイズパインK903、荒川化学工業社製）0.14部を添加して、長網抄紙機で抄造し、サイズプレス装置で両面あたりスチレン-アクリル系サイズ剤（ハーサイズKN-500、ハリマ化成社製）を0.06g/m²および酸化澱粉を1.5g/m²付着させ、マシンカレンダー処理をして坪量100g/m²の原紙1を作製した。

【0051】

＜原紙2の作製＞

30

濾水度430ml c s fのLBKP100部からなるパルプスラリーに、填料として重質炭酸カルシウム12部、両性澱粉0.8部、硫酸バンド0.3部、アルキルケテンダイマー型サイズ剤（サイズパインK903、荒川化学工業社製）0.09部を添加して、長網抄紙機で抄造し、サイズプレス装置で両面あたりスチレン-アクリル系サイズ剤（ハーサイズKN-500、ハリマ化成社製）を0.01g/m²および酸化澱粉を1.5g/m²付着させ、マシンカレンダー処理をして坪量100g/m²の原紙2を作製した。

【0052】

＜原紙3の作製＞

濾水度430ml c s fのLBKP100部からなるパルプスラリーに、填料として重質炭酸カルシウム12部、両性澱粉0.8部、硫酸バンド0.3部、アルキルケテンダイマー型サイズ剤（サイズパインK903、荒川化学工業社製）0.14部を添加して、長網抄紙機で抄造し、サイズプレス装置で両面あたりスチレン-アクリル系サイズ剤（ハーサイズKN-500、ハリマ化成社製）を0.2g/m²および酸化澱粉を1.5g/m²付着させ、マシンカレンダー処理をして坪量100g/m²の原紙3を作製した。

40

【0053】

＜原紙4の作製＞

濾水度430ml c s fのLBKP100部からなるパルプスラリーに、填料として重質炭酸カルシウム20部、両性澱粉0.8部、硫酸バンド0.3部、アルキルケテンダイマー型サイズ剤（サイズパインK903、荒川化学工業社製）0.14部を添加して、長網抄紙機で抄造し、サイズプレス装置で両面あたりスチレン-アクリル系サイズ剤（ハー

50

サイズKN-500、ハリマ化成社製)を 0.06 g/m^2 および酸化澱粉を 1.5 g/m^2 付着させ、マシンカレンダー処理をして坪量 100 g/m^2 の原紙4を作製した。

【0054】

<原紙5の作製>

濾水度 430 ml c s f のLBKP80部および濾水度 460 ml c s f のNBKP20部からなるパルプスラリーに、填料として重質炭酸カルシウム12部、両性澱粉0.8部、硫酸バンド0.3部、アルキルケテンダイマー型サイズ剤(サイズパインK903、荒川化学工業社製)0.14部を添加して、長網抄紙機で抄造し、サイズプレス装置で両面あたりスチレン-アクリル系サイズ剤(ハーサイズKN-500、ハリマ化成社製)を 0.06 g/m^2 および酸化澱粉を 1.5 g/m^2 付着させ、マシンカレンダー処理をして坪量 100 g/m^2 の原紙5を作製した。

10

【0055】

<原紙6の作製>

濾水度 430 ml c s f のLBKP100部からなるパルプスラリーに、填料として重質炭酸カルシウム4部、両性澱粉0.8部、硫酸バンド0.3部、アルキルケテンダイマー型サイズ剤(サイズパインK903、荒川化学工業社製)0.14部を添加して、長網抄紙機で抄造し、サイズプレス装置で両面あたりスチレン-アクリル系サイズ剤(ハーサイズKN-500、ハリマ化成社製)を 0.06 g/m^2 および酸化澱粉を 1.5 g/m^2 付着させ、マシンカレンダー処理をして坪量 100 g/m^2 の原紙6を作製した。

20

【0056】

<原紙7の作製>

濾水度 430 ml c s f のLBKP100部からなるパルプスラリーに、填料として重質炭酸カルシウム12部、両性澱粉0.8部、硫酸バンド0.3部、アルキルケテンダイマー型サイズ剤(サイズパインK903、荒川化学工業社製)0.14部を添加して、長網抄紙機で抄造し、サイズプレス装置で両面あたりスチレン-アクリル系サイズ剤(ハーサイズKN-500、ハリマ化成社製)を 0.4 g/m^2 および酸化澱粉を 1.5 g/m^2 付着させ、マシンカレンダー処理をして坪量 100 g/m^2 の原紙7を作製した。

【0057】

<塗工層の塗工液の調製>

塗工層の塗工液は、下記の内容により調製した。

30

顔料	100部
バインダー	配合部数は表1に記載
カチオン性化合物	配合部数は表1に記載
界面活性剤	配合部数は表1に記載

上記の内容で配合し、水で混合・分散して、固形分濃度40%に調整した。

【0058】

【表 1】

	原紙	塗工層								
		顔料	バインダー			カチオン性化合物				界面 活性剤
			種類	N 部数	O 部数	P 部数	Q 部数	R 部数	S 部数	
種類/部数										
実施例1	原紙1	A	10	20	-	10	-	10	-	U / 0.8
実施例2	原紙1	B	10	20	-	10	-	10	-	U / 0.8
実施例3	原紙1	C	10	20	-	10	-	10	-	U / 0.8
実施例4	原紙1	D	10	20	-	10	-	10	-	U / 0.8
実施例5	原紙1	E	10	20	-	10	-	10	-	U / 0.8
実施例6	原紙2	A	10	20	-	10	-	10	-	U / 0.8
実施例7	原紙3	A	10	20	-	10	-	10	-	U / 0.8
実施例8	原紙4	A	10	20	-	10	-	10	-	U / 0.8
実施例9	原紙5	A	10	20	-	10	-	10	-	U / 0.8
実施例10	原紙1	A	-	30	-	10	-	10	-	U / 0.8
実施例11	原紙1	A	-	20	-	10	-	10	-	U / 0.8
実施例12	原紙1	A	30	-	-	10	-	10	-	U / 0.8
実施例13	原紙1	A	20	-	-	10	-	10	-	U / 0.8
実施例14	原紙1	A	12	12	-	10	-	10	-	U / 0.8
実施例15	原紙1	A	14	14	-	10	-	10	-	U / 0.8
実施例16	原紙1	A	19	19	-	10	-	10	-	U / 0.8
実施例17	原紙1	A	21	21	-	10	-	10	-	U / 0.8
実施例18	原紙1	A	20	10	-	10	-	10	-	U / 0.8
実施例19	原紙1	A	20	-	10	10	-	10	-	U / 0.8
実施例20	原紙1	A	-	20	10	10	-	10	-	U / 0.8
実施例21	原紙1	A	10	20	-	10	-	3	-	U / 0.8
実施例22	原紙1	A	10	20	-	4	-	4	-	U / 0.8
実施例23	原紙1	A	10	20	-	6	-	6	-	U / 0.8
実施例24	原紙1	A	10	20	-	3	-	10	-	U / 0.8
実施例25	原紙1	A	10	20	-	14	-	14	-	U / 0.8
実施例26	原紙1	A	10	20	-	16	-	16	-	U / 0.8
実施例27	原紙1	A	10	20	-	20	-	-	-	U / 0.8
実施例28	原紙1	B	10	20	-	20	-	-	-	U / 0.8
実施例29	原紙1	E	10	20	-	20	-	-	-	U / 0.8
実施例30	原紙1	A	10	20	-	-	-	20	-	U / 0.8
実施例31	原紙1	B	10	20	-	-	-	20	-	U / 0.8
実施例32	原紙1	E	10	20	-	-	-	20	-	U / 0.8
実施例33	原紙1	A	10	20	-	-	10	10	-	U / 0.8
実施例34	原紙1	A	10	20	-	-	10	3	-	U / 0.8
実施例35	原紙1	A	10	20	-	10	-	10	-	U / 0.2
実施例36	原紙1	A	10	20	-	10	-	10	-	U / 0.4
実施例37	原紙1	A	10	20	-	10	-	10	-	U / 1.4
実施例38	原紙1	A	10	20	-	10	-	10	-	U / 1.6
実施例39	原紙1	A	10	20	-	10	-	-	10	U / 0.8
実施例40	原紙1	A	10	20	-	10	-	10	-	V / 0.8
比較例1	原紙6	A	10	20	-	10	-	10	-	U / 0.8
比較例2	原紙7	A	10	20	-	10	-	10	-	U / 0.8
比較例3	原紙1	F	10	20	-	10	-	10	-	U / 0.8
比較例4	原紙1	G	10	20	-	10	-	10	-	U / 0.8
比較例5	原紙1	H	10	20	-	10	-	10	-	U / 0.8
比較例6	原紙1	I	10	20	-	10	-	10	-	U / 0.8
比較例7	原紙1	J	10	20	-	10	-	10	-	U / 0.8
比較例8	原紙1	K	10	20	-	10	-	10	-	U / 0.8
比較例9	原紙1	L	10	20	-	10	-	10	-	U / 0.8
比較例10	原紙1	M	10	20	-	10	-	10	-	U / 0.8
比較例11	原紙1	A	10	20	-	-	-	-	-	U / 0.8
比較例12	原紙1	A	10	20	-	10	-	10	-	-
比較例13	原紙1	A	10	20	-	10	-	10	-	W / 0.8

【0059】

表1に略称で示した顔料、バインダー、カチオン性化合物および界面活性剤は、以下の通りである。

10

20

30

40

50

【0060】

(顔料)

- A：軽質炭酸カルシウム（犬牙状、短径0.3 μm 、長径1.7 μm ）
 B：軽質炭酸カルシウム（犬牙状、短径0.15 μm 、長径0.6 μm ）
 C：軽質炭酸カルシウム（犬牙状、短径0.15 μm 、長径2.3 μm ）
 D：軽質炭酸カルシウム（犬牙状、短径0.4 μm 、長径0.6 μm ）
 E：軽質炭酸カルシウム（犬牙状、短径0.4 μm 、長径2.3 μm ）
 F：軽質炭酸カルシウム（犬牙状、短径0.07 μm 、長径0.4 μm ）
 G：軽質炭酸カルシウム（犬牙状、短径0.07 μm 、長径2.7 μm ）
 H：軽質炭酸カルシウム（犬牙状、短径0.6 μm 、長径2.7 μm ）
 I：軽質炭酸カルシウム（針状、平均粒子径0.4 μm ）
 J：軽質炭酸カルシウム（立方体状、平均粒子径0.15 μm ）
 K：重質炭酸カルシウム

10

L：カオリン

M：合成非晶質シリカ（P705、東ソー・シリカ社製）

(バインダー)

N：ポリビニルアルコール（PVA105、クラレ社製）

O：エチレン酢酸ビニル共重合体（リカボンD B E F-9857、中央理化学工業社製）

P：リン酸エステル化澱粉（MS#4600、日本食品化工社製）

20

(カチオン性化合物)

Q：ジメチルアミン-エピクロロヒドリン縮合物（ジェットフィックス5052、里田化工社製）

R：ジアリルアミン-アクリルアミド共重合体（SR1001、住友化学社製）

S：塩化カルシウム

T：ギ酸カルシウム

(界面活性剤)

U：アセチレングリコール系（サーフィノールSE-F、日信化学工業社製）

V：アセチレングリコール系（サーフィノール465、日信化学工業社製）

W：シリコン系（プロナールEX-300、東邦化学工業社製）

30

【0061】

実施例1～40および比較例1～13について、以下の手順により作製した。

【0062】

<印刷用塗工紙の作製>

原紙上に、塗工層の塗工液を、カーテンコーターを用いて片面あたり6.5 g/m^2 となるように両面に塗工・乾燥させた。乾燥後に、カレンダー処理を施して印刷用塗工紙を作製した。カレンダーは、弾性ロールと金属ロールからなる装置を用いて、ニップ線圧は幅方向の厚みプロファイルが適切に得られる範囲において、線圧60 kN/m で行った。また金属ロールの温度を40℃とした。

【0063】

40

上記実施例1～40および比較例1～13の印刷用塗工紙について、下記の方法で各項目について評価を行った。結果を表2に示す。

【0064】

<コップ吸水度>

JIS P-8140に準じ、印刷用塗工紙の表面の水との接触時間30秒のときの吸収量 (g/m^2) を測定した。

【0065】

<オフセット印刷適性>

ミヤコシ社製オフセットフォーム輪転機で、印刷速度：150 $\text{m}/\text{分}$ 、使用インク：T & K TOKA UVベストキュア墨および金赤、UV照射量：8 $\text{kW}2$ 基の条件で60

50

00mの印刷を行い、印刷後ブランパイルの発生状況および印刷サンプルの状態について目視評価で判定した。3～5の評価であれば、実用上に問題はない。

- 5：極めて良好。
- 4：良好。
- 3：実用上問題ない範囲。
- 2：不良。
- 1：極めて不良。

【0066】

＜インク吸収性（水性染料インク）＞

ミヤコシ社製インクジェット印刷機NewMJP-600（型式：MJP-20C）を用い、水性染料インクにて評価画像を150m/分で印字した。ブラック、シアン、マゼンタ、イエロー、各単色およびブラックを除く他の3色インクでの2重色（レッド、グリーン、ブルー）の計7色のベタパターンを、2cm×2cm四方で横一列に隙間なく並べて記録するという方法で印刷を行った。印刷部分の各色ベタ部および境界部について目視評価で判定した。3～5の評価であれば、実用上に問題はない。

- 5：色の境界部に滲みがない。
- 4：色の境界部にほとんど滲みがない。
- 3：色の境界部に滲みはあるものの、境界部がはっきり識別できる。
- 2：色の境界部がはっきりせず、隣接する色が境界部を越えて若干移動している。
- 1：各色の境界がわからず、隣接する色への滲み出しが大きい。

【0067】

＜画像耐水性（水性染料インク）＞

ミヤコシ社製インクジェット印刷機NewMJP-600（型式：MJP-20C）を用い、水性染料インクにて評価画像を150m/分で印字した。ブラック、シアン、マゼンタ、イエロー、各単色の50%網点パターンおよび文字の印刷を行った。24時間放置後の印刷部分を水中に30秒間浸け、余分な水分を濾紙で拭き取った後、自然乾燥を行い、印字部分の滲み具合を目視評価で判定した。3～5の評価であれば、実用上に問題はない。

- 5：滲みがまったくない。
- 4：僅かに滲みがあるが、ほとんど気にならない。
- 3：滲みはあるものの、網点ドットおよび文字がはっきり識別できる。
- 2：滲みがあり、網点ドットおよび文字がはっきりせず、ぼやけて見える。
- 1：滲み出しが大きく、網点ドットおよび文字が明らかに不明瞭。

【0068】

＜インク吸収性（水性顔料インク）＞

コダック社製インクジェット印刷機Versamark VL2000を用い、水性顔料インクにて評価画像を75m/分で印字した。ブラック、シアン、マゼンタ、イエロー、各単色およびブラックを除く他の3色インクでの2重色（レッド、グリーン、ブルー）の計7色のベタパターンを、2cm×2cm四方で横一列に隙間なく並べて記録するという方法で印刷を行った。印刷部分の各色ベタ部および境界部について目視評価で判定した。3～5の評価であれば、実用上に問題はない。

- 5：色の境界部に滲みがない。
- 4：色の境界部にほとんど滲みがない。
- 3：色の境界部に滲みはあるものの、境界部がはっきり識別できる。
- 2：色の境界部がはっきりせず、隣接する色が境界部を越えて若干移動している。
- 1：各色の境界がわからず、隣接する色への滲み出しが大きい。

【0069】

＜印刷ムラ（水性顔料インク）＞

コダック社製インクジェット印刷機Versamark VL2000を用い、水性顔料インクにて評価画像を75m/分で印字した。ブラック、シアン、マゼンタ、イエロー

10

20

30

40

50

の各単色およびブラックを除く他の3色インクでの2重色（レッド、グリーン、ブルー）の計7色のベタパターンを、3 cm×3 cm四方で横一列に隙間なく並べて記録するという方法で印刷を行った。印刷部分の各色ベタ部の印刷濃度ムラについて目視評価で判定した。3～5の評価であれば、実用上に問題はない。

5：印刷濃度ムラが認められない。

4：色によっては極僅かに印刷濃度ムラが認められる。

3：印刷濃度ムラが僅かに認められる。

2：印刷濃度ムラが部分的に認められる。

1：印刷部分の全体に、印刷濃度ムラが認められる。

【0070】

10

<画像の耐擦過性（水性顔料インク）>

コダック社製インクジェット印刷機Versamark VL2000を用い、水性顔料インクにて評価画像を75m/分で印字した。ブラックインクによる18 cm×18 cmのベタパターンを、印字してから24時間後に500 gまたは300 gの荷重で木綿のガーゼを押し付けて1回摩擦試験を行った。3～5の評価であれば、実用上に問題はない。

5：500 gの荷重のとき、ほとんど傷が認められない。

4：500 gの荷重のとき、僅かに傷が認められるが、許容レベルである。

3：300 gの荷重のとき、僅かに傷が認められるが、許容レベルである。

2：300 gの荷重のとき、多少の傷が認められる。

1：300 gの荷重のとき、著しく傷が認められる。

20

【0071】

【表 2】

	印刷用 塗工紙 コップ 吸水度 g/m ²	評価結果					
		オフセット 印刷適性	インクジェット印刷機 水性染料インク		インクジェット印刷機 水性顔料インク		
			インク 吸収性	画像 耐水性	インク 吸収性	印刷 ムラ	画像の 耐擦過性
実施例1	63	4	5	4	5	4	5
実施例2	57	4	5	4	5	5	4
実施例3	67	4	4	4	4	4	4
実施例4	58	4	5	4	4	4	4
実施例5	69	5	4	4	4	4	5
実施例6	95	4	5	5	5	5	5
実施例7	52	5	4	3	4	3	4
実施例8	70	3	4	4	4	4	4
実施例9	74	4	4	4	5	4	5
実施例10	67	4	5	3	5	4	3
実施例11	65	3	4	3	4	4	3
実施例12	59	5	3	4	3	4	5
実施例13	61	4	4	3	4	4	4
実施例14	65	3	4	3	4	4	3
実施例15	62	4	5	4	5	4	5
実施例16	55	5	4	3	4	3	4
実施例17	53	5	3	3	3	3	4
実施例18	60	5	4	4	4	3	5
実施例19	61	4	4	3	4	4	4
実施例20	64	3	4	3	4	4	3
実施例21	62	4	4	4	5	4	4
実施例22	60	4	4	3	4	3	3
実施例23	61	4	4	4	4	4	4
実施例24	61	4	4	4	4	4	4
実施例25	64	4	4	4	5	4	4
実施例26	65	4	4	3	4	4	3
実施例27	61	4	4	4	4	4	3
実施例28	55	4	5	4	5	5	3
実施例29	66	5	4	4	4	4	3
実施例30	64	4	4	3	4	4	5
実施例31	59	4	5	3	5	5	5
実施例32	70	5	4	3	4	4	5
実施例33	62	4	5	3	5	4	5
実施例34	61	4	4	3	5	4	4
実施例35	52	4	4	3	4	3	4
実施例36	54	4	4	3	4	4	4
実施例37	78	4	5	5	5	4	4
実施例38	81	3	5	4	5	3	3
実施例39	63	4	4	4	4	4	3
実施例40	63	4	5	4	5	4	4
比較例1	43	4	3	2	3	2	3
比較例2	35	4	2	1	3	2	3
比較例3	51	3	3	3	3	3	2
比較例4	66	4	2	3	2	3	2
比較例5	71	5	2	3	2	3	3
比較例6	65	4	2	3	2	3	2
比較例7	57	4	2	3	2	2	2
比較例8	66	4	3	2	3	3	3
比較例9	58	3	2	2	3	2	2
比較例10	80	1	5	2	5	5	5
比較例11	65	4	2	1	2	2	1
比較例12	45	5	2	2	2	2	2
比較例13	60	4	2	3	2	2	3

【0072】

表2より、実施例1～40で示される本発明に係る印刷用塗工紙は、オフセット印刷適性が良好であり、且つインクジェット印刷機に対するインク吸収性、水性染料インクを用

10

20

30

40

50

いるインクジェット印刷機に対する画像耐水性および水性顔料インクを用いるインクジェット印刷機に対する画像の耐擦過性と印刷ムラ抑制性に優れることがわかる。また実施例 1、10、12、19 および 20 の対比から、バインダーがエチレン-酢酸ビニル共重合体とポリビニルアルコールとの併用であるとき本発明の効果の点でより好ましいことがわかる。また実施例 1、27、30、33 および 39 の対比から、カチオン性化合物がカチオン性樹脂と塩化カルシウムとの併用であるとき画像耐水性および画像の耐擦過性の点でより好ましく、カチオン性樹脂がジメチルアミン-エピクロルヒドリン縮合物であるとより好ましいとわかる。

【0073】

一方、表 2 より、本発明の条件を満足しない比較例 1～13 では本発明の効果は得られない。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特許第5455280 (JP, B1)
特開2012-077395 (JP, A)
特開2005-271522 (JP, A)
特開2009-138317 (JP, A)
特開2004-270104 (JP, A)
特開平06-116897 (JP, A)
特開2011-132646 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D21B	1/00- 1/38
D21C	1/00-11/14
D21D	1/00-99/00
D21F	1/00-13/12
D21G	1/00- 9/00
D21H	11/00-27/42
D21J	1/00- 7/00
B41M	5/00
B41M	5/50- 5/52