

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

**特許第3883369号**  
**(P3883369)**

(45) 発行日 平成19年2月21日(2007.2.21)

(24) 登録日 平成18年11月24日(2006.11.24)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>B 4 1 M 5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 4 1 M 5/00	B
<b>B 4 1 M 5/50</b>	<b>(2006.01)</b>	B 4 1 J 3/04	1 O 1 Y
<b>B 4 1 M 5/52</b>	<b>(2006.01)</b>		
<b>B 4 1 J 2/01</b>	<b>(2006.01)</b>		

請求項の数 1 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2000-223303 (P2000-223303)	(73) 特許権者	000005980
(22) 出願日	平成12年7月25日 (2000.7.25)		三菱製紙株式会社
(65) 公開番号	特開2002-36716 (P2002-36716A)		東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
(43) 公開日	平成14年2月6日 (2002.2.6)	(72) 発明者	立川 雅士
審査請求日	平成16年6月25日 (2004.6.25)		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
		(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	藤原 伸二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光透過性支持体上にインク受容層を設けたインクジェット記録材料において、該インク受容層が無機微粒子として一次粒子の平均粒径が3～30nmの気相法シリカ、該無機微粒子に対し8～60重量%の量の親水性ポリマー及び該親水性ポリマーに対し5.0～7.5重量%の量のHLB価が3～8の界面活性剤を含有し、該記録材料表面の水との接触角が13～35度でアマニ油との接触角が8～20度であることを特徴とするインクジェット記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光透過性支持体を用いたインクジェット記録材料に関し、特に医療用途として、耐指紋性が良好で、インク吸収性、透明性、耐水性に優れ、印字面の反対面からの透過光により画像を見るバックライト方式での使用においても十分な透過性を有するインクジェット記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録方式に使用される記録材料として、通常の紙やインクジェット記録用紙と称される支持体上に親水性ポリマーのインク受容層や非晶質シリカ等の顔料と水溶性バインダーからなる多孔質のインク受容層を設けてなる記録材料が知られている。

## 【0003】

例えば、特開昭56-080489号、同59-174381号、同60-220750号、同61-32788号、同63-160875号、特開平3-69388号公報等に開示のごとく、澱粉、ポリビニルアルコール等の親水性ポリマーを支持体に塗布した記録材料が提案されている。

## 【0004】

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、同4-67986号公報等に開示のごとく、シリカ等の含珪素顔料やアルミナゾルを水系バインダーと共に紙支持体に塗布して得られる記録材料が提案されている。

10

## 【0005】

また、特公平3-56552号、特開平2-188287号、同平8-132728号、同平10-81064号、同平10-119423号、同平10-175365号、同10-203006号、同10-217601号、同平11-20300号、同平11-20306号、同平11-34481号公報には、気相法による合成シリカ微粒子（以降、気相法シリカと称す）を用いた記録材料が開示されている。

## 【0006】

一方、OHP用等の透明記録シートや医療用のフィルムをインクジェット記録方式で作製することも検討されている。これらの記録シートは、インク吸収性、透明性が重要であるが、OHP用や医療用途では、加えて耐指紋性や戻り光によるガラガラ感の特性が重要である。即ち、取り扱い時の指紋による汚れやガラガラ感による見づらさが問題となる。特に耐指紋性は不透明性支持体の場合には特に目立たないが、光透過性支持体の場合には顕著に現れる特性である。

20

## 【0007】

特開平7-276789号には透明支持体に一次粒子の平均粒径が10nm以下のシリカ微粒子と水溶性樹脂の重量比が1.5:1~10:1の色剤受容層を設けたインク吸収性や透明性の高い記録材料が開示されている。しかしながら、耐指紋性やガラガラ感の改良についての記載は無い。

## 【0008】

特開昭61-237682号には表面に疎水性物質を付着させて耐指紋性を改良する提案がなされているが、印字性が低下する欠点がある。特開平10-157286号にはけん化度78~92モル%で重合度が1700以上のポリビニルアルコールとアクリル系エマルジョンを使用して耐水性、耐指紋性を改良する提案がなされているが、十分な耐指紋性を得るにはインク吸収性の低下やインク滲みが避けられなかった。

30

## 【0009】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、耐指紋性が良好なインクジェット記録材料を提供することであり、更にはガラガラ感が少なく、インク吸収性、透明性の良好なインクジェット記録材料を提供することである。

40

## 【0010】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するために誠意検討の結果、記録材料表面の親水性と親油性が耐指紋性に影響する事を見出し、本発明を完成させた。

## 【0011】

光透過性支持体上にインク受容層を設けたインクジェット記録材料において、該インク受容層が無機微粒子として一次粒子の平均粒径が3~30nmの気相法シリカ、該無機微粒子に対し8~60重量%の量の親水性ポリマー及び該親水性ポリマーに対し5.0~7.5重量%の量のHLB価が3~8の界面活性剤を含有し、該記録材料表面の水との接触角が13~35度でアマニ油との接触角が8~20度であることを特徴とするインクジェ

50

ット記録材料。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

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50～250μm程度のものが好ましい。

10

【0018】

本発明において、光透過性支持体に塗設されたインク受容層は、親水性ポリマー、無機微粒子として一次粒子の平均粒径が3～30nmの気相法シリカ、及びHLB価が3～8の界面活性剤を含有し、適時無機顔料、架橋剤、カチオン性ポリマー等を含む（以下「空隙性インク受容層」と称す）。インク受容層の塗布液は、支持体上に数十～数百μmの厚みの塗布層が形成されるように塗布され、次いで乾燥される。製造方法の好ましい一例は、光透過性支持体に塗布されたインク受容層は一旦20℃以下の雰囲気下で冷却し、その後乾燥工程で乾燥される。

20

【0019】

一般的な膨潤性インク受容層と空隙性インク受容層との比較では、前者は光沢は高いが表面のガラガラ感が出やすく、インク吸収性、耐指紋性に劣る特性を有している。特に医療用で使用する場合にはインクジェットで印字された画像が実物を十分に再現していなければならないのでインク吸収性は重要な特性である。又、耐指紋性も画像により評価し判断する場合には重要な問題となり、OHP用途では映し出された画像が指紋汚れで見苦しくなる。外部光の戻り光による表面のガラガラ感の増大は、印字面と反対面から光を照射して印字面から画像を観察するバックライト方式で使用する場合には見づらくなるので好ましくない。以上よりバックライト方式で使用する医療用等に関しては空隙性インク受容層のほうが好ましいが実用上まだ十分なレベルでは無かった。

30

【0021】

本発明において、空隙性インク受容層の場合に使用する無機微粒子としては、気相法シリカが選択される。特に医療用で、印字画像の再現性が要求されるので使用する無機微粒子の平均粒径は小さい方が好ましい。

【0022】

合成シリカには、湿式法によるものと気相法によるものがある。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10μm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。

40

【0023】

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。

50

## 【 0 0 2 4 】

本発明では印字濃度、透明性、光沢性、及び耐指紋性から気相法シリカが好ましく用いられるが、透明性や光沢性からは一次粒子の平均粒径が  $3 \sim 30 \text{ nm}$  である。但し、外部光により表面のキラキラ性が出やすい傾向である。

## 【 0 0 2 5 】

本発明の無機微粒子の一次粒子の平均粒径とは、一次粒子が判別できる程度まで分散された粒子の電子顕微鏡観察により一定面積内に存在する  $100$  個の粒子各々の投影面積に等しい円の直径を粒子の粒径として平均粒径を求めた。二次粒子も同様にして緩いせん断力で分散した粒子を電子顕微鏡で観察して求めた。

## 【 0 0 2 6 】

本発明において、インク受容層の単位面積当たりの固形分は一般的には  $10 \text{ g/m}^2$  以上であり、 $13 \sim 35 \text{ g/m}^2$  の範囲が好ましい。

## 【 0 0 2 7 】

本発明の空隙性インク受容層には、皮膜としての特性を維持するためにバインダーを有する。このバインダーとしては、透明性が高くインクの高い浸透性が得られる親水性ポリマーが好ましく用いられる。親水性ポリマーの使用に当たっては、親水性ポリマーがインクの初期の浸透時に膨潤して空隙を塞いでしまわないことが重要であり、この観点から、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジニウムハラ  
イド、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ソーダ、澱粉、カルボキシ澱粉、カチオン澱  
粉、ジアルデヒド澱粉、カゼイン、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポ  
リエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、スチレン - 無水マレイン酸共重合体  
やそれらの変性物等の中から比較的室温付近で膨潤性の低い親水性ポリマーが好ましく用  
いられる。特に好ましい親水性ポリマーは完全または部分ケン化のポリビニルアルコール  
またはカチオン変性ポリビニルアルコールである。

## 【 0 0 2 8 】

ポリビニルアルコールの中でも特に好ましいのは、ケン化度が  $80\%$  以上の部分または完全ケン化したものである。平均重合度  $1000 \sim 5000$  のポリビニルアルコールが好ましい。

## 【 0 0 2 9 】

また、カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭  $61 - 10483$  号に記載されているような、第  $1 \sim 3$  級アミノ基や第  $4$  級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖あるいは側鎖中に有するポリビニルアルコールである。

## 【 0 0 3 0 】

また、他の親水性ポリマーも併用することができるが、ポリビニルアルコールに対して  $20$  重量%程度以下であることが好ましい。

## 【 0 0 3 1 】

本発明で、空隙性インク受容層の無機微粒子に対する親水性ポリマーの重量比は、主としてインク受容層の透明性、インク吸収性や表面強度により決定されるが、一般的には  $100/60 \sim 100/8$  であり、好ましくは  $100/50 \sim 100/15$  の範囲である。親水性ポリマーに対して無機微粒子の比率を高くするとインク吸収性は向上するが、透明性の低下、乾燥時のひび割れが発生しやすく、表面強度が低下し、粉落ちが出やすい。逆に比率を低くすると透明性、表面強度は向上するがインク吸収性が低下する。

## 【 0 0 3 2 】

本発明で使用される界面活性剤は、カチオン性界面活性剤としては、脂肪族アミン塩、脂肪族  $4$  級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩等、両性界面活性剤としては、カルボキシベタイン型、アミノカルボン酸塩、イミダゾリニウムベタイン、レシチン等、非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、しょ糖脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド等から適時  $1$  種類以上が選択される。カル

10

20

30

40

50

ボン酸塩、スルホン酸塩等のアニオン性界面活性剤も使用出来るが、インク受容層組成物との凝集性から量は制限される。以上の中で特にアマニ油に対する接触角を調整するのにはHLB値が3～8の界面活性剤が好ましく選択される。

#### 【0033】

本発明では、インクジェット記録材料の表面の水との接触角が13～35度で、アマニ油との接触角が8～20度である。水及び油の接触角が各々の範囲に入っている場合に初めて耐指紋性が良好となることが判明した。その理由は明らかではないが、指先に含まれるのは汗腺からの水分と指の油脂分が主体であり、それらが微妙に影響して指紋跡が発生すると予想される。インク受容層のインク吸収性を親水性ポリマーや無機微粒子の種類、量比で概略決めておき、水、アマニ油との接触角が目標範囲に入っていない場合には界面活性剤、油滴、有機溶剤により調整するのが好ましい。特に少量の添加で効果が有るHLB値が3～8の界面活性剤が、インク吸収性等のインクジェット適性への影響が少ないので好ましい。親水性ポリマーとスチレン・ブタジエン系、ウレタン系ラテックス等の疎水性ポリマーを併用することでも水、およびアマニ油との接触角を本発明の範囲内に入れることも可能であるが、インク吸収性の低下が大きい。空隙性インク受容層の場合に親水性ポリマーに対する疎水性ポリマーの量比が、概略1/10～1/1の範囲であり、無機微粒子に対する親水性ポリマーと疎水性ポリマー合計との重量比が1/10～3/10の範囲でインク吸収性と耐指紋性が使用可能な範囲内となる。

10

#### 【0034】

記録材料表面の水との接触角が35度より大きいと、指紋中の水分が表面に残り、汚れの原因となるほか、水性インクの浸透性が低く、フェザリングが発生しやすい。13度より小さいと指紋中の水分の浸透により表面が変形しやすく、水性インクの広がりが大きくなりしみやすくなるので好ましくない。好ましくは13～30度である。

20

#### 【0035】

アマニ油との接触角が20度より大きいと指紋中の油脂分が表面に残りやすく汚れが目立ち、8度より小さいと水性インクの浸透性に劣るので好ましくない。好ましくは8～15度である。

#### 【0036】

本発明において、記録材料表面の水、アマニ油との接触角を調整するのに各種油滴を含有することができる。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剤（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。

30

#### 【0037】

本発明では、インク吸収性、透明性を大幅に低下させない範囲でインク受容層上に保護層を設けても良いが、保護層表面の水、及びアマニ油との接触角が本発明の範囲内であることが必要である。一般的な保護層の厚さは5μm以下である。

40

#### 【0038】

本発明のインクジェット記録材料は、JIS-K-7105に規定されるヘーズ値が25%以下が好ましく、より好ましくは18%以下である。数値が高いと特に医療用のバックライト方式で用いる場合は画像の鮮鋭性が低下し、見間違いを犯しやすくなる。

#### 【0039】

特に医療用途で問題になるガラガラ性は外部光が記録材料表面から反射することにより発生するが、60度か75度の光沢値で評価してもガラガラ性とは十分な相関が得られず、写像性の測定により得られる写像性C値と反射光である戻り光によるガラガラ感との関係が深い事が判った。

#### 【0040】

50

本発明の写像性とは、塗膜表面に物体が写った時、その像がどの程度鮮明に写し出されるかの指標となっており、JIS-H-8686で規定されている。本発明では、スガ試験機株式会社製写像性測定器を使用し、光学くしの幅2.0mmを用いて得られた写像性C値により評価する。写像性C値が大きいほど表面性が良好であり、一般の写真や印刷、出版用途では好ましいが、光透過性の支持体を使用したバックリット用インクジェット記録材料の場合には、記録材料表面の写像性が高いと透過光による画像が外部光による光反射によってギラギラして見づらくなることが判明した。特に医療用途等のように画像内容から重大な判断を下す必要が有る場合には特にギラギラ性の改良は重要である。尚、本発明では写像性C値は一般的には85%以下であり、好ましくは83%以下、より好ましくは80%以下である。

10

#### 【0041】

本発明では特に医療用途では面のギラギラ感を低下するのに好ましくは平均粒径が0.5 $\mu$ m以上の無機顔料を使用する。例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成シリカ、アルミナ、アルミナ水和水物、酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。インク吸収性や面のギラギラ感を低下する効果からは好ましくは合成シリカ、特に湿式法シリカが選択される。平均粒径が0.5 $\mu$ mより小さいと光反射による戻り光を減らす効果が得られない。好ましくは平均粒径が1 $\mu$ mより大きいほうがギラギラ感の改良効果からは良い。平均粒径が0.5 $\mu$ m以上の無機顔料の含有量は、記録材料単位面積中に0.1~5g/m<sup>2</sup>程度含有される。好ましくは0.1~2g/m<sup>2</sup>含有される。0.1g/m<sup>2</sup>より少ないとギラギラ感の改良効果が少なく、5g/m<sup>2</sup>より多いと透明性が低下する。

20

#### 【0042】

本発明のインク受容層は、カチオン性化合物を含有するのが好ましい。本発明に用いられるカチオン性化合物としては、耐水性改良の目的で用いられるカチオン性ポリマー、水溶性金属化合物が挙げられる。カチオン性ポリマーは、気相法シリカと組み合わせて用いた場合、透明性を低下させる傾向にあるが、水溶性金属化合物は微細な亀裂の発生を押さえ、逆に透明性を向上させる。従って、本発明では、気相法シリカと水溶性金属化合物によってインク吸収性が良好で耐水性が有り、透明性が高くなる利点がある。

#### 【0043】

本発明に用いられるカチオン性ポリマーとしては、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60-11389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を有するポリマーが好ましく用いられる。これらのカチオンポリマーの分子量は、5,000以上、更に5,000~10万程度が好ましい。

30

#### 【0044】

これらのカチオン性ポリマーの使用量は無機微粒子に対して1~10重量%、好ましくは2~7重量%である。

40

#### 【0045】

本発明に用いられる水溶性金属化合物として、例えば水溶性の多価金属塩が挙げられる。カルシウム、バリウム、マンガン、銅、コバルト、ニッケル、アルミニウム、鉄、亜鉛、ジルコニウム、クロム、マグネシウム、タングステン、モリブデンから選ばれる金属の水溶性塩が挙げられる。具体的には例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガン二水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅(II)二水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、

50

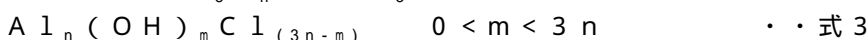
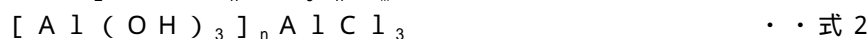
硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、塩化酸化ジルコニウム八水和物、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストりん酸 $n$ 水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドりん酸 $n$ 水和物等が挙げられる。特性上好ましくはジルコニウム系化合物である。

10

## 【0046】

また、カチオン性化合物として、無機系の含アルミニウムカチオンポリマーである塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物が挙げられる。塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物とは、主成分が下記的一般式1、2又は3で示され、例えば $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$ 、 $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$ 、 $[Al_{13}(OH)_{34}]^{5+}$ 、 $[Al_{21}(OH)_{60}]^{3+}$ 、等のような塩基性で高分子の多核縮合イオンを安定に含んでいる水溶性のポリ水酸化アルミニウムである。

## 【0047】



20

## 【0048】

これらのものは多木化学(株)よりポリ塩化アルミニウム(PAC)の名で水処理剤として、浅田化学(株)よりポリ水酸化アルミニウム(Paho)の名で、また、(株)理研グリーンよりピュラケムWTの名で、また他のメーカーからも同様の目的を持って上市されており、各種グレードの物が容易に入手できる。本発明ではこれらの市販品をそのままでも使用できるが、pHが不適当に低い物もあり、その場合は適宜pHを調節して用いることも可能である。

## 【0049】

本発明において、上記水溶性の金属化合物のインク受容層中の含有量は、 $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.2 \text{ g/m}^2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ である。

30

## 【0050】

上記したカチオン性化合物は2種以上を併用することができる。例えば、カチオン性ポリマーと水溶性金属化合物を併用してもよい。

## 【0051】

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ルデヒド類、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。硬膜剤の添加量はインク受容層を構成する親水性ポリマー100gに対して0.01~40gが好ましく、より好ましくは0.1~30gである。

40

## 【0052】

50

本発明において、インク受容層には、更に、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、有機溶剤、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。

【0053】

本発明において、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、ケッドバーコーティング方式等がある。

【0054】

本発明において、インク受容層は、1層であっても複数層で構成されていてもよい。複数層の場合、機能によって層を分けてもよいが最上層が本発明の範囲であることが必要である。インク受容層の表面にインク透過性を有する保護層を設けてもよいが、保護層表面の特性が本発明の範囲内であることが必要である。2層以上のインク受容層を同時塗布する場合は、全層の合計の固形分比率及び合計の塗布量を意味する。

10

【0055】

光透過性支持体の透明性、色調を調整する場合には、例えば熱可塑性樹脂に無機微粒子等を配合して作成するが、無機微粒子としては炭酸カルシウム、二酸化チタン、タルク、シリカや、カーボンブラック等の着色顔料等が利用出来る。本発明では好ましくは支持体の不透明度は60%以下のものが使用される。60%より大きいと光透過性に劣り不鮮明な暗い画像になる。5%より低いと透過光が強くなり光源の照明によっては画像が見にくくなる。特に医療用には青色に着色されたブルーPETフィルムが好ましく使用される。

20

【0056】

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。

【0057】

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、冷却し、比較的低温で乾燥することによって、更に透明性が向上する。

【0058】

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、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。

30

40

【0059】

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。

【0060】

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。

【0061】

50



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。

# 【0062】

## 【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。

# 【0063】

## 実施例 1、2

下記に示す光透過性支持体を用意した。

### <支持体 A>

厚み 170  $\mu\text{m}$  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（不透明度 15%）の表面を酸素プラズマ処理したもの。

### <支持体 B>

厚み 17

0  $\mu\text{m}$  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（不透明度 15%）上に下記組成のプライマー層を乾燥膜厚が 0.3  $\mu\text{m}$  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）。

# 【0064】

上記 2 種類の支持体上に、下記組成のインク受容層塗布液をスライドビード塗布装置で塗布し乾燥した。下記に示すインク受容層塗布液は 10 重量%の固形分濃度になるように調製し、固形分塗布量が 20  $\text{g}/\text{m}^2$  になるように塗布した。支持体 A を用いたものを実施例 1 のインクジェット記録材料とし、支持体 B を用いたものを実施例 2 のインクジェット記録材料とした。

# 【0065】

## <インク受容層塗布液>

気相法シリカ

95 部

（平均一次粒径 7nm、平均二次粒径 0.21  $\mu\text{m}$ ）

湿式法シリカ

5 部

（日本シリカ社製、ニップシール E-220A、平均粒径 2  $\mu\text{m}$ ）

ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー

3 部

ほう酸

4 部

ポリビニルアルコール

20 部

（ケン化度 88%、平均重合度 3500）

界面活性剤（日光ケミカルズ社製 SO-10；HLB 価 4.3）

1.0 部

酢酸ジルコニウム

2 部

# 【0066】

塗布後の乾燥条件を下記に示す。

5 で 30 秒間冷却後、全固形分濃度が 90 重量%までを 45 10%RH で乾燥し、次いで 35 10%RH で乾燥した。

# 【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下記の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

# 【0068】

## <接触角>

23、55%RH の環境条件で試料の表面に水、及びアマニ油の一滴（約 0.1  $\text{mL}$ ）を滴下した直後の接触角を記録画像により測定した。

# 【0069】

## &lt; 写像性 &gt;

スガ試験機株式会社性写像性測定器を使用し、J I S - H - 8 6 8 6 で規定される写像性 C 値を光学くしの幅 2 . 0 m m で測定した。試料取り付け台への試料固定は吸引式で行いカール等での測定値の低下の無いようにする。各サンプルで 5 回測定し、平均値を採用した。写像性 C 値が 8 5 % より大きいと目視でのぎらぎら感が大きい。好ましくは 8 3 % 以下である。

## 【 0 0 7 0 】

## &lt; 耐指紋性 &gt;

インク受容層に指を押しつけた後表面を観察し、下記の基準で評価した。

：指紋が判らない。

：指紋がやや判る。

×：指紋がはっきりと判る。

## 【 0 0 7 1 】

## &lt; インク吸収性 &gt;

プロッター（ENCAD社製のNovajet-PR042e）及びGSインキを用いて、C,M,Yをそれぞれ 1 0 0 % で印字して、印字直後に P P C 用紙を印字部に重ねて軽く圧着し、P P C 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。

：転写は有るが実使用可。

×：転写が大きく実使用不可。

## 【 0 0 7 2 】

## &lt; インク受容層のヘーズ値 &gt;

使用するポリエチレンテレフタレートフィルム支持体と得られたインクジェット記録材料の J I S - K - 7 1 0 5 で規定されるヘーズ値をポイック積分球式ヘーズメーター（日本精密光学（株）製）を用いて測定し、その差から算出した。

## 【 0 0 7 3 】

## 実施例 3

実施例 2 で、インク受容層の配合を下記に変更した以外は実施例 2 と同様にして実施例 3 のインクジェット記録材料を得た。評価結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 7 4 】

## &lt; インク受容層塗布液 &gt;

気相法シリカ 9 5 部

（平均一次粒径 7nm、平均二次粒径 0 . 2 1  $\mu$  m ）

湿式法シリカ 5 部

（日本シリカ社製、ニップシール E - 2 2 0 A、平均粒径 2  $\mu$  m ）

ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー 3 部

ほう酸 4 部

ポリビニルアルコール 2 0 部

（ケン化度 88%、平均重合度 3500）

界面活性剤（日光ケミカルズ社製 B O - 2 ; H L B 価 7 . 5 ） 1 . 5 部

酢酸ジルコニウム 2 部

## 【 0 0 7 5 】

## 実施例 4

実施例 2 でインク受容層の配合を下記に変更した以外は実施例 2 と同様にして実施例 4 のインクジェット記録材料を得た、評価結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 7 6 】

## &lt; インク受容層塗布液 &gt;

気相法シリカ 1 0 0 部

（平均一次粒径 7nm、平均二次粒径 0 . 2 1  $\mu$  m ）

ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー 3 部

ほう酸 4 部

10

20

30

40

50

ポリビニルアルコール 2 0 部  
 (ケン化度88%、平均重合度3500)  
 界面活性剤(日光ケミカルズ社製 SO - 1 0 ; H L B 価 4 . 3 ) 1 . 0 部  
 酢酸ジルコニウム 2 部  
 【 0 0 7 7 】

#### 参考例 1

実施例 2 でインク受容層の配合を下記に変更した以外は実施例 2 と同様にして参考例 1 のインクジェット記録材料を得た。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 8 】

<インク受容層塗布液>

ゼラチン 5 0 部  
 ポリビニルピロリドン 4 5 部  
 湿式法シリカ 5 部

(日本シリカ社製、ニップシール E - 2 2 0 A、平均粒径 2  $\mu$  m )

界面活性剤(日光ケミカルズ社製 SO - 1 0 ; H L B 価 4 . 3 ) 5 . 5 部

【 0 0 7 9 】

#### 実施例 5

実施例 1 のインク受容層の配合で酢酸ジルコニウムを抜いた以外は実施例 1 と同様にして実施例 5 のインクジェット記録材料を得た。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 0 】

#### 参考例 2

実施例 2 のインク受容層の配合で界面活性剤に代えて高沸点有機溶剤(ジオクチルフタレート)を 1 0 部使用した以外は同様にして参考例 2 のインクジェット記録材料を得た。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 1 】

#### 参考例 3

実施例 2 でインク受容層の配合を下記に変更した以外は実施例 2 と同様にして参考例 3 のインクジェット記録材料を得た。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 2 】

<インク受容層塗布液>

気相法シリカ 9 5 部  
 (平均一次粒径7nm、平均二次粒径 0 . 2 1  $\mu$  m )

湿式法シリカ 5 部  
 (日本シリカ社製、ニップシール E - 2 2 0 A、平均粒径 2  $\mu$  m )

ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー 3 部

ほう酸 4 部

ポリビニルアルコール 2 0 部  
 (ケン化度88%、平均重合度3500)

界面活性剤(日光ケミカルズ社製 BO - 7 ; H L B 価 1 0 . 5 ) 3 部

酢酸ジルコニウム 2 部

【 0 0 8 3 】

#### 参考例 4

実施例 2 でインク受容層の配合を下記に変更した以外は実施例 2 と同様にして参考例 4 のインクジェット記録材料を得た。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 4 】

<インク受容層塗布液>

気相法シリカ 9 5 部  
 (平均一次粒径7nm、平均二次粒径 0 . 2 1  $\mu$  m )

湿式法シリカ 5 部  
 (日本シリカ社製、ニップシール E - 2 2 0 A、平均粒径 2  $\mu$  m )

ほう酸 4 部  
 ポリビニルアルコール 10 部  
 (ケン化度88%、平均重合度3500)  
 スチレン・ブタジェン系ラテックス 5 部  
 (日本合成ゴム社製、ISR-0850)  
 【0085】

## 比較例 1

実施例 1 でインク受容層配合の界面活性剤を抜いた以外は実施例 1 と同様にして比較例 1 のインクジェット記録材料を得た。評価結果を表 1 に示す。

【0086】

10

## 比較例 2

参考例 1 でインク受容層配合の界面活性剤を抜いた以外は参考例 1 と同様にして比較例 2 のインクジェット記録材料を得た。評価結果を表 1 に示す。

【0087】

## 比較例 3

参考例 1 でインク受容層の配合を下記に変更した以外は参考例 1 と同様にして比較例 3 のインクジェット記録材料を得た。評価結果を表 1 に示す。

【0088】

<インク受容層塗布液>

ポリビニルアルコール 100 部 20  
 (ケン化度85%、平均重合度3500)  
 アクリル系エマルジョン(水中油型エマルジョン) 100 部  
 可塑剤(フタル酸ジオクチル) 10 部

【0089】

【表 1】

	接触角(度)		耐指紋性	写像性	インク	ヘーズ値
	水	アマニ油		(%)	吸収性	(%)
実施例 1	18	10	○	75	○	8.6
実施例 2	17	9	○	74	○	7.5
実施例 3	16	8	○	72	○	8.9
実施例 4	19	11	○	86	○	7.4
参考例 1	35	20	△	82	△	7.1
実施例 5	20	10	○	76	○	9.5
参考例 2	30	16	△	78	△	12.2
参考例 3	33	19	△	76	○	9.8
参考例 4	29	18	△	80	△	13.1
比較例 1	21	23	×	75	○	8.5
比較例 2	36	32	×	83	△	7.0
比較例 3	29	36	×	86	△	6.8

30

40

【0090】

結果；実施例 2 は、実施例 1 で支持体として用いたポリエチレンテレフタレートフィルムの上にプライマー層を設けた場合であるが、実施例 1 よりインク受容層のヘーズ値は小さく透明性が向上しており、透過光による画像鮮鋭性は実施例 1, 2 とともに良好であり、耐指紋、インク吸収性も良好であった。実施例 2 で界面活性剤を HLB 価 4.7 から 7.3 のものに代え、量を増やした実施例 3 は、実施例 2 とほぼ同様に良好であった。実施例 4 は実施例 2 で湿式シリカを抜いて平均一次粒径が 7 nm の気相法シリカ単独とした場合であるが、写像性が高くなり、ガラガラ感は増大したが耐指紋性、インク吸収性は良好であった。参考例 1 は膨潤性インク受容層に HLB 価が 4.7 の界面活性剤を 2 部使用の場合であるが、水との接触角が 35 度と高く、アマニ油との接触角も 20 度と高いので耐指

50

紋性、インク吸収性が実使用下限であった。実施例 5 は実施例 1 で酢酸ジルコニウムを抜いた場合であるが、ヘーズ値が若干高く透明性は低下したが他の特性は良好であった。参考例 2 は実施例 2 で界面活性剤の代わりに高沸点有機溶剤を 10 部使用した場合であるが、水との接触角が 30 度と高く、耐指紋性、インク吸収性が低下し、ヘーズ値も高くなって透明性が低下し実用下限であった。参考例 3 は実施例 2 で界面活性剤を HLB 価 4.7 から 10.5 のものに代え、量を増やした場合であるが、実施例 2 よりも耐指紋性が低下したが実使用下限であった。参考例 4 は実施例 2 でインク受容層の配合から界面活性剤、ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマーを抜いて、ポリビニルアルコール量を減らし、スチレン・ブタジェンラテックスを用いた場合であるが、耐指紋性、インク吸収性が低下したが、実使用可能であった。

10

#### 【0091】

比較例 1 は、実施例 1 で界面活性剤を抜いた場合であるが、アマニ油との接触角が 23 度と高いので耐指紋性が劣った。比較例 2 は、参考例 1 で界面活性剤を抜いた場合であるが、水との接触角、アマニ油との接触角が高く、耐指紋性が実使用下限より劣り、インク吸収性も低下し下限のレベルであった。比較例 3 は膨潤性インク受容層に水中油型アクリル系エマルジョンを含有させた場合であるが、アマニ油との接触角が大きく、耐指紋性に劣り、実使用不可であった。

#### 【0092】

#### 【発明の効果】

上記結果から明らかなように、本発明により、耐指紋性が良好で、透明性が高く（ヘーズ値が低い）、インク吸収性の高い、特に医療用途でバックライト方式で使用しても戻り光によるガラガラ性の問題が無い、インクジェット記録材料が得られる。

20

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-175364(JP,A)  
特開平10-175365(JP,A)  
特開平10-138631(JP,A)  
特開平05-096844(JP,A)  
特開昭62-144986(JP,A)  
特開2000-117960(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/00  
B41M 5/50-5/52