



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101905582 B

(45) 授权公告日 2013. 06. 19

(21) 申请号 201010197092. 9

(22) 申请日 2010. 06. 08

(30) 优先权数据

2009-137163 2009. 06. 08 JP

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都大田区下丸子 3 丁目 30 番
2 号

(72) 发明人 田中考利 浅川浩 永岛齐

鹤崎毅 铃木早纪

(74) 专利代理机构 北京魏启学律师事务所

11398

代理人 魏启学

(51) Int. Cl.

B41M 5/50 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1609609 A1, 2005. 12. 28,

EP 1570999 A2, 2005. 09. 07,

EP 0796947 A1, 1997. 09. 24,

EP 1329332 A3, 2004. 01. 02,

CN 1729105 A, 2006. 02. 01,

审查员 刘斌强

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

喷墨记录介质及其生产方法

(57) 摘要

本发明涉及喷墨记录介质及其生产方法。一种喷墨记录介质,其具有透气性基材,和在所述透气性基材上依序设置的墨接收层和表面层,其中所述表面层通过以下步骤来形成:(1) 将包含第一无机颜料和粘结剂的涂布液施涂至墨接收层上,和(2) 将包含凝固剂和第二无机颜料的凝固液施涂于施涂的涂布液上,从而使涂布液进行凝固处理,接着,在包括所述涂布液和所述凝固液的涂层处于湿润状态的同时,将所述涂层与加热的铸涂滚筒压接,从而使涂层进行铸涂处理,所述第二无机颜料具有比上述第一无机颜料的折射率高 0.30 以上的折射率,并具有平均粒径 100nm 以下。

1. 一种喷墨记录介质,其包括透气性基材,和在所述透气性基材上依序设置的墨接收层和表面层,其中所述墨接收层包括无机颜料,其中所述表面层通过以下步骤(1)和(2)形成:

(1) 将包含第一无机颜料和粘结剂的涂布液施涂在所述墨接收层上的步骤,和

(2) 将包含凝固剂和第二无机颜料的凝固液施涂于施涂至所述墨接收层的所述涂布液上,从而使所述涂布液进行凝固处理,接着,在包括所述涂布液和所述凝固液的涂层处于湿润状态的同时,将所述涂层与加热的铸涂滚筒压接,从而使所述涂层进行铸涂处理的步骤,所述第二无机颜料具有比包含于所述涂布液中的所述第一无机颜料的折射率高 0.30 以上的折射率,并具有 100nm 以下的通过累积量法测量的平均二次粒径,和

其中所述表面层中第一无机颜料通过累积量法测量的平均二次粒径不小于所述墨接收层中所述无机颜料的平均二次粒径,和,所述表面层中第二无机颜料通过累积量法测量的平均二次粒径小于所述表面层中第一无机颜料的平均二次粒径。

2. 根据权利要求 1 所述的喷墨记录介质,其中所述第二无机颜料为选自氧化锆、氧化钛和氧化锌组成的组的至少一种颜料。

3. 根据权利要求 1 所述的喷墨记录介质,其中所述第二无机颜料的含量为 $0.4\text{g}/\text{m}^2$ 以上至 $1.2\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

4. 一种喷墨记录介质的生产方法,其包含:

在透气性基材上的包括无机颜料的墨接收层的制备步骤,和通过以下步骤(1)和(2)形成表面层的步骤:

(1) 将包含第一无机颜料和粘结剂的涂布液施涂至所述墨接收层上的步骤,和

(2) 将包含凝固剂和第二无机颜料的凝固液施涂于施涂至所述墨接收层上的所述涂布液上,从而使所述涂布液进行凝固处理,接着,在包括所述涂布液和所述凝固液的涂层处于湿润状态的同时,将所述涂层与加热的铸涂滚筒压接,从而使所述涂层进行铸涂处理的步骤,所述第二无机颜料具有比包含于所述涂布液中的所述第一无机颜料的折射率高 0.30 以上的折射率,并具有 100nm 以下的通过累积量法测量的平均二次粒径,

其中所述表面层中第一无机颜料通过累积量法测量的平均二次粒径不小于所述墨接收层中所述无机颜料的平均二次粒径,和,所述表面层中第二无机颜料通过累积量法测量的平均二次粒径小于所述表面层中第一无机颜料的平均二次粒径。

5. 根据权利要求 4 所述的生产方法,其中所述第二无机颜料为选自氧化锆、氧化钛和氧化锌组成的组的至少一种颜料。

6. 根据权利要求 4 所述的生产方法,其中所述第二无机颜料的含量为 $0.4\text{g}/\text{m}^2$ 以上至 $1.2\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

喷墨记录介质及其生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及喷墨记录介质及其生产方法。

背景技术

[0002] 作为喷墨记录介质的生产方法,已知使用氧化铝水合物和作为粘结剂的聚乙烯醇形成墨接收层,然后使该墨接收层进行铸涂处理 (cast treatment),从而赋予高光泽给该墨接收层。日本专利申请特开 2001-138628 公开了进行再润湿铸涂处理 (rewetcast treatment) 作为获得非常优良光泽的铸涂处理技术的发明。作为另一铸涂处理,凝固铸涂处理是已知的,公开了如在日本专利申请特开 H09-059897 中描述的该方法。

[0003] 近年来,不仅使用可溶于水的染料墨的打印,而且使用以分散于水中的形式的颜料墨的打印得以增加。特别地,当使用其中通过分散剂将颜料分散于水中的颜料墨进行打印时,因为施涂墨的打印区域具有比不施涂墨的未打印区域更高的光泽度,所以有时可能在打印区域和未打印区域之间发生光泽不均一。在此情况下,因为未打印区域的光泽度取决于记录介质,所以需要记录介质具有更高的光泽度以补偿光泽不均一。因此,作为使用铸涂方法开发更高光泽的方法,日本专利申请特开 2002-166645 公开了通过将细颗粒的胶体氧化硅添加至凝固铸涂处理用凝固液的方法。日本专利申请特开 2003-103914 公开了通过将阳离子聚烯丙胺添加至凝固液来改进光泽均一性的方法。

[0004] 另一方面,作为通过除了铸涂处理之外的其它方法实现高光泽度的方法,已知通过用细颗粒或树脂化合物顶涂 (overcoat) 墨接收层开发高光泽度的方法。日本专利申请特开 2005-246637 和日本专利申请特开 2003-048371 分别公开了通过用高折射率材料顶涂提高光泽度的方法和通过用树脂化合物顶涂来提高光泽度的方法。

发明内容

[0005] 在日本专利申请特开 2002-166645 的方法中,通过将胶体氧化硅添加至凝固液来改进光泽度。然而,根据该方法不能够获得充分令人满意的光泽度,当用颜料墨进行打印时,有时在打印区域和未打印区域之间可能发生光泽不均一。当为提高光泽度而增加胶态氧化硅的量时,所得记录介质没有显示充分适合于高速打印的墨吸收性。

[0006] 在通过日本专利申请特开 2003-103914 的方法获得的喷墨记录介质中,没有施加墨的未打印区域,即,打印介质本身的光泽均一性良好。然而,在该现有技术参考文件中公开的发明未使得记录介质本身的光泽度大幅提高,当用颜料墨进行打印时,有时在打印区域和未打印区域之间会发生光泽不均一。

[0007] 根据日本专利申请特开 2005-246637 和日本专利申请特开 2003-048371 的方法,实现了高光泽度。然而,发现所得记录介质没有显示足以适合于高速打印的墨吸收性。另外,当用在具有设置于透气性基材上的墨接收层的记录介质上进行打印时,不能实现与银盐照相相当的高图像清晰度。

[0008] 考虑到前述情况完成了本发明。换言之,本发明的目的在于提供一种喷墨记录介

质,当用颜料墨进行打印时,该喷墨记录介质具有在打印区域和未打印区域之间无光泽不均一的高光泽度,以及该喷墨记录介质的图像清晰度高且墨吸收性良好。

[0009] 在本发明的实施方案中,提供了包含透气性基材以及在该透气性基材上依序设置的墨接收层和表面层的喷墨记录介质,其中所述表面层通过以下步骤 (1) 和 (2) 来形成;(1) 将包含第一无机颜料和粘结剂的涂布液施涂至墨接收层上的步骤,和 (2) 将包含凝固剂和第二无机颜料的凝固液施涂在施涂至墨接收层的涂布液上从而使涂布液进行凝固处理,接着,在使包括涂布液和凝固液的涂层处于湿润状态的同时,将所述涂层和加热的铸涂滚筒 (casting drum) 压接,从而使涂层进行铸涂处理的步骤,所述第二无机颜料具有比所述第一无机颜料的折射率高 0.30 以上的折射率,并具有平均粒径 100nm 以下。

[0010] 在本发明的另一实施方案中,提供了喷墨记录介质的生产方法,其包括将包含第一无机颜料和粘结剂的涂布液施涂至位于透气性基材上的墨接收层上的步骤,和将包含凝固剂和第二无机颜料的凝固液施涂在施涂至墨接收层的涂布液上从而使涂布液进行凝固处理,接着,在使包括涂布液和凝固液的涂层处于湿润状态的同时,将所述涂层与加热的铸涂滚筒压接,从而使涂层进行铸涂处理的步骤,所述第二无机颜料具有比上述第一无机颜料的折射率高 0.30 以上的折射率,并具有平均粒径 100nm 以下。

[0011] 根据本发明,能够提供同时满足高光泽度和图像清晰度以及良好墨吸收性的喷墨记录介质。

[0012] 本发明的进一步特征将在以下示例性实施方案的描述中变得显而易见。

具体实施方式

[0013] 现将详细描述本发明的优选实施方案。

[0014] 下文中将详细描述根据本发明的喷墨记录介质。

[0015] 喷墨记录介质通过在透气性基材上依序设置墨接收层和表面层来构成。表面层包含第一无机颜料、粘结剂、凝固剂和第二无机颜料,并通过以下步骤 (1) 和 (2) 来形成:(1) 将包含第一无机颜料和粘结剂的涂布液施涂至墨接收层上的步骤,和 (2) 将包含凝固剂和第二无机颜料的凝固液施涂在施涂至墨接收层的涂布液上从而使涂布液进行凝固处理,接着,在使包括涂布液和凝固液的涂层处于湿润状态的同时,将所述涂层与加热的铸涂滚筒压接,从而使涂层进行铸涂处理的步骤,所述第二无机颜料具有比包含于涂布液中的第一无机颜料的折射率高 0.30 以上的折射率,并具有平均粒径 100nm 以下。

[0016] 换言之,表面层用以下方式来形成。首先在墨接收层上施涂涂布液,施涂包含第二无机颜料的凝固液从而使涂布液进行凝固处理。在进行凝固处理的包括涂布液和凝固液的涂层处于湿润状态的同时,将所述涂层与加热的铸涂滚筒压接,从而进行铸涂处理,由此形成表面层。

[0017] 因此,推测在表面层中,第一无机颜料在下方位置(墨接收层侧)存在,第二无机颜料在上方位置(表面层侧)存在。第二无机颜料具有比第一无机颜料的折射率高 0.30 以上的折射率。因此,所得喷墨记录介质能够具有高光泽度,还能够具有高图像清晰度,这是因为将其进行了铸涂处理。

[0018] 下文中将详细描述本发明中使用的材料。

[0019] 1. 透气性基材

[0020] 作为透气性基材,可以使用普通纸基材如无木纸 (wood freepaper)、中等纸或白板纸。在透气性基材上可以设置具有完全覆盖纤维素纤维或纹理的厚度的涂层。

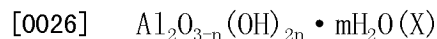
[0021] 2. 墨接收层

[0022] 对在墨接收层中使用的材料没有特别的限定。然而,在墨接收层用涂布液中有利地使用无机颜料、粘结剂和交联剂,这是因为在形成表面层时进行铸涂处理。从体积和裂纹的观点,墨接收层干燥后的涂布量有利地为 $25\text{g}/\text{m}^2$ 以上至 $45\text{g}/\text{m}^2$ 以下。当涂布量为 $25\text{g}/\text{m}^2$ 以上时,整个墨接收层能够具有充分的墨吸收性。当涂布量为 $45\text{g}/\text{m}^2$ 以下时,能够抑制裂纹的产生。下文中将详细描述墨接收层中使用的材料。

[0023] (无机颜料)

[0024] 作为无机颜料,有利地为白色颜料如轻质碳酸钙、碳酸镁、高岭土、硫酸钡、硅酸铝、硅酸镁、合成的无定形氧化硅、胶态氧化硅、湿式或干式硅溶胶,或者氧化铝水合物。其中,从墨吸收性的观点,有利地使用氧化硅或氧化铝水合物。具有通过累积量法 (cumulant method) 测量的平均粒径 (二次粒径) 为 100nm 至 500nm 的那些是有利的。

[0025] 作为氧化铝水合物,可以有利地使用由以下通式 (X) 表示的氧化铝水合物:



[0027] 其中, n 为 1、2 和 3 的任一个, m 为落入 0 至 10 (有利地为 0 至 5) 范围内的值,条件是 m 和 n 不同时为 0。在很多情况下, $m\text{H}_2\text{O}$ 表示水相,其不参与晶格的形成,而是可消除的。因此, m 可采用整数或除了整数之外的值。当加热该类型的材料时,在一些情况下 m 可达到 0 值。

[0028] 作为氧化铝水合物的晶体结构,根据热处理的温度,已知是无定形、三水铝石和勃姆石型。可以使用具有在这些中的任一种晶体结构的氧化铝水合物。其中,有利的氧化铝水合物为当通过 X 射线衍射法分析时显示勃姆石结构或无定形结构的氧化铝水合物。作为它们的具体实例,可以提及日本专利申请特开 H07-232473、日本专利申请特开 H08-132731、日本专利申请特开 H09-066664 和日本专利申请特开 H09-076628 中描述的氧化铝水合物。

[0029] 作为该氧化铝水合物,有利地使用在形成墨接收层时给出平均孔半径为 7.0nm 以上至 15.0nm 以下的那些氧化铝水合物。当墨接收层的平均孔半径落入该范围内时,墨接收层能够显示优良的墨吸收性和彩色显影性。如果墨接收层的平均孔半径小于上述范围,即使控制粘结剂如 PVA 相对于氧化铝水合物的量,在一些情况下也不可能实现充分的墨吸收性。如果墨接收层的平均孔半径大于上述范围,墨接收层的雾度变大,因此在一些情况下可能无法获得良好的彩色显影性。

[0030] 另外,在墨接收层中有利地基本不存在具有孔半径 25nm 以上的孔。如果 25nm 以上的孔存在,墨接收层的雾度变大,因此在一些情况下可能无法获得良好的彩色显影性。

[0031] 另外,平均孔半径和孔半径是使用 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 法由氮气吸附/脱附等温线求得,所述氮气吸附/脱附等温线通过将墨接收层进行经由氮吸附/脱附法的测量获得。特别地,平均孔半径是通过从在氮气脱附时测量的整个孔体积和比表面积计算而确定的值。

[0032] 为了如上所述在形成墨接收层时实现氧化铝水合物的平均孔半径,有利地使用具有 BET 比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上至 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下的氧化铝水合物。BET 比表面积更有利地为 $125\text{m}^2/\text{g}$ 以上至 $175\text{m}^2/\text{g}$ 以下。BET 法是通过气相吸附法来测量粉末表面积的方法,是

从吸附等温线测定 1g 样品所具有的总表面积即所述比表面积的方法。在 BET 法中,氮气通常用作吸附气体,最常使用从要吸附气体的压力或体积变化测量吸附量的方法。此时,Brunauer-Emmett-Teller 方程作为表示多分子吸附的等温线的等式是最著名的,被称为 BET 方程并广泛用于测量比表面积。根据 BET 法,通过求出基于 BET 方程的吸附量并将该值乘以由在表面处吸附的分子占据的面积来确定比表面积。

[0033] 氧化铝水合物的有利形状为平板状 (flat plate), 平均长径比 (aspect ratio) 为 3.0 以上至 10 以下, 平板 (flat planar) 表面的纵横比 (length-to-width ratio) 为 0.60 以上至 1.0 以下。另外, 长径比可以根据日本专利公开 H05-016015 中描述的方法来确定。更具体地, 通过颗粒的“直径”与“厚度”的比来表示长径比。此处使用的术语“直径”是指具有与颗粒投影面积相等的面积的圆直径 (当量圆直径), 所述直径通过经由显微镜或电子显微镜观察氧化铝水合物来获得。平板面的纵横比是指当以长径比相同的方式经由显微镜观察颗粒时平板面的最小直径与最大直径的比。

[0034] 如果使用具有在上述范围外的长径比的氧化铝水合物, 将要形成的墨接收层的孔分布范围在一些情况下可能变窄。因此, 在一些情况下可能难以产生具有控制得均一的粒径的氧化铝水合物。如果使用具有在上述范围外的纵横比的氧化铝水合物, 要形成的墨接收层的孔分布范围也同样变窄。

[0035] (粘结剂)

[0036] 使用的粘结剂的实例包括聚乙烯醇 (PVA)、氧化淀粉、醚化淀粉、磷酸-酯化淀粉、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、酪蛋白、明胶、大豆蛋白质、聚乙烯基吡咯烷酮、马来酸酐树脂、共轭聚合物如苯乙烯-丁二烯共聚物和甲基丙烯酸甲酯-丁二烯共聚物的胶乳、丙烯酸类聚合物如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯聚合物的胶乳、乙烯基聚合物如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的胶乳、三聚氰胺树脂、脲醛树脂、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的聚合物或共聚物树脂如聚甲基丙烯酸甲酯、聚氨酯树脂、不饱和聚酯树脂、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚乙烯醇缩丁醛和醇酸树脂。

[0037] 粘结剂可以单独或以其组合使用。其中, 最有利地使用 PVA。作为 PVA, 可以提及通过水解聚乙酸乙烯酯而获得的普通 PVA。此类 PVA 有利地具有平均聚合度 1,500 以上至 5,000 以下。其皂化度有利地为 70 以上至 100 以下。PVA 在墨接收层中的含量有利地为 5 质量份以上至 13 质量份以下, 基于每 100 质量份氧化铝水合物。该含量更有利地为 7 质量份以上至 12 质量份以下。

[0038] 除上述之外, 还可以使用改性 PVA 如其末端处进行阳离子改性的 PVA, 或者具有阴离子基团的阴离子改性 PVA。

[0039] (交联剂)

[0040] 对交联剂没有特别限定, 只要不损害本发明的效果即可。然而, 能够引起与 PVA 的交联反应从而导致固化的交联剂是有利的。具体地, 作为该交联剂, 硼酸是有利的。可用的硼酸交联剂的实例除了原硼酸 (H_3BO_3) 之外还包括偏硼酸和次硼酸 (hypoboric acid)。然而, 从所得涂布液随时间的稳定性和抑制裂纹发生的效果的观点, 有利地使用原硼酸。

[0041] 硼酸有利地在 5.0 质量份至 40 质量份的范围内使用, 基于每 100 质量份 PVA。如果其使用量超过该范围, 在一些情况下涂布液随时间的稳定性可能下降。更具体地, 由于在生产喷墨记录介质时长时间地使用涂布液, 因此当硼酸的含量过高时, 在一些情况下在生

产期间可能发生涂布液的粘度增加或凝胶产物 (gelled products) 的产生。结果,需要替换涂布液或清洁涂布机头 (coater head),因此生产率显著下降。另外,当该量超过上述范围时,点状表面缺陷易于在所得墨接收层上发生,因此在一些情况下可能无法获得均一且良好的光泽表面。

[0042] (pH 调节剂)

[0043] 可以向根据本发明的墨接收层用涂布液中添加例如任意以下酸作为 pH 调节剂: 甲酸、乙酸、乙醇酸 (glycolic acid)、草酸、丙酸、丙二酸、琥珀酸、己二酸、马来酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸、苯甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、戊二酸、葡糖酸、乳酸、天冬氨酸、谷氨酸、庚二酸、辛二酸、甲磺酸,以及无机酸如盐酸、硝酸和磷酸。

[0044] 一价酸有利地用于在水中分散氧化铝水合物。因此,在上述 pH 调节剂中,有利地使用有机酸如甲酸、乙酸、乙醇酸或甲磺酸,或者无机酸如盐酸或硝酸。

[0045] (添加剂)

[0046] 作为用于墨接收层用涂布液的添加剂,如果需要,可适合地添加阳离子聚合物、颜料分散剂、增稠剂和坚牢度改进剂 (fastness improver)。

[0047] 3. 表面层

[0048] 如上所述,本发明的表面层通过使用包含第一无机颜料和粘结剂的涂布液(下文中也称为表面层用涂布液)和用于凝固该涂布液的凝固液来形成。以下将详细描述各自表面层用涂布液和凝固液。

[0049] (表面层用涂布液)

[0050] 表面层用涂布液干燥后的涂布量有利地在 $5\text{g}/\text{m}^2$ 以上至 $40\text{g}/\text{m}^2$ 以下,更有利地在 $7\text{g}/\text{m}^2$ 以上至 $30\text{g}/\text{m}^2$ 以下的范围内。当涂布量为 $40\text{g}/\text{m}^2$ 以下时,所得表面层的表面难以产生裂纹。当涂布量为 $5\text{g}/\text{m}^2$ 以上时,能够形成令人满意的表面层。

[0051] 第一无机颜料

[0052] 表面层用涂布液中的第一无机颜料可以与墨接收层用涂布液中使用的无机颜料相同或不同。然而,为了更加改进所得喷墨记录介质的墨吸收性,表面层中第一无机颜料通过累积量法测量的平均粒径(二次粒径)有利地不小于墨接收层中无机颜料的平均粒径。第一无机颜料的折射率有利地为 1.10 以上至 2.70 以下。

[0053] 粘结剂

[0054] 对表面层用涂布液中的粘结剂没有特别限定。然而,作为粘结剂的实例,可以提及淀粉如氧化淀粉和酯化淀粉,纤维素衍生物如羧甲基纤维素、PVA、酪蛋白和明胶。

[0055] pH 调节剂

[0056] 在表面层用涂布液中可以使用与墨接收层用 pH 调节剂相同的 pH 调节剂。

[0057] 添加剂

[0058] 虽然对添加剂的添加没有特别的限定,但是在表面层用涂布液中可以适合地使用用于墨接收层的添加剂和交联剂,只要由此没有对本发明的效果施加不良的影响即可。

[0059] (凝固液)

[0060] 凝固剂

[0061] 作为凝固表面层用涂布液的凝固剂,可以使用硼化合物,或者铵盐如甲酸铵或硫酸铵。当使用 PVA 作为粘结剂时,有利地使用硼化合物作为凝固剂,这是因为它可以与 PVA

形成交联结构。

[0062] 可用的硼化合物的实例包括硼酸、硼酸盐（例如，原硼酸盐、 InBO_3 、 ScBO_3 、 YBO_3 、 LaBO_3 、 $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ 和 $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ ）、二硼酸盐（例如， $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ）、偏硼酸盐（例如， LiBO_2 、 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 、 NaBO_2 和 KBO_2 ）、四硼酸盐（例如， $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）和五硼酸盐（例如， $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 CsB_5O_5 ）。其中，有利地使用四硼酸钠（硼砂），这是因为能够迅速地引起交联反应。凝固液中的硼砂浓度有利地为 1.0 质量%以上至 4 质量%以下。作为硼化合物，不仅可以单独使用硼砂，还可以组合使用硼砂和硼酸。在此情况下，硼砂相对于硼酸的混合比（以质量计）有利地在 0.3/1 至 1.5/1 的范围内。

[0063] 第二无机颜料

[0064] 第二无机颜料有利地具有 100nm 以下通过累积量法测量的平均粒径（二次粒径），其中其平均粒径有利地小于表面层中第一无机颜料的平均粒径。另外，第二无机颜料具有这样的特性，其折射率比表面层中第一无机颜料的折射率高 0.30 以上。第二无机颜料的折射率有利地为 1.90 以上至 3.00 以下。此外，第一无机颜料和第二无机颜料的折射率为通过贝克线法 (Becke line method) 获得的值。

[0065] 将选自氧化锆、氧化钛和氧化锌组成的组的至少一种颜料有利地用作第二无机颜料。第二无机颜料的含量有利地为 $0.4\text{g}/\text{m}^2$ 以上至 $1.2\text{g}/\text{m}^2$ 以下。 $0.4\text{g}/\text{m}^2$ 以上的含量能够获得更高的光泽度，而 $1.2\text{g}/\text{m}^2$ 以下的含量能够获得非常优良的吸收性。为了抑制雾度从而改进图像质量，第二无机颜料通过累积量法测量的平均粒径有利地为 80nm 以下。在本发明中，对第二无机颜料的平均粒径并不特别限定，但有利地为 1nm 以上。凝固液中第二无机颜料的含量有利地为 0.8 质量%以上至 1.5 质量%以下。

[0066] 脱模剂

[0067] 也可以将脱模剂添加至凝固液中。作为脱模剂，有利的是具有熔点为 90°C 至 120°C 的那些。当脱模剂的熔点落入上述范围内时，其几乎与铸涂滚筒的金属表面温度相当。因此，能够通过凝固法的铸涂处理将作为脱模剂的功能发挥到极限。对脱模剂没有特别的限定，只要脱模剂具有上述性能即可。

[0068] （涂布液的涂布方法）

[0069] 下文中将描述墨接收层用涂布液和表面层用涂布液的涂布方法。通过使用例如以下涂布机的任一种的机内涂布 (on-machine coating) 或机外涂布 (off-machine coating) 来进行各涂布液的涂布，从而给出适合的涂布量。

[0070] 可以使用各种幕涂机、使用挤出系统的涂布机和使用滑动料斗 (slide hopper) 系统的涂布机。

[0071] 在涂布时，出于调节涂布液粘度的目的，还可以加热涂布液。还可以加热涂布机头。

[0072] 在干燥墨接收层用涂布液时，例如，可以使用热风干燥机如直线隧道式干燥机 (linear tunnel dryer)、拱式干燥机 (arch dryer)、空气悬环式干燥机 (air loop dryer) 或正弦曲线式空气浮选干燥机 (sine-curve air float dryer)。还可以适合地选择使用红外加热干燥机或利用微波的干燥机。

[0073] 在将墨接收层用涂布液施涂至透气性基材上之后，根据上述干燥方法干燥涂布液从而形成墨接收层。然后使用上述涂布机将表面层用涂布液施涂至墨接收层上。其后，施

涂凝固液从而使涂布表面进行凝固处理,在进行凝固处理的包含涂布液和凝固液的涂层表面处于湿润状态的同时,将所述涂层与加热的铸涂滚筒压接,由此干燥层压体。从而形成光泽表面。可以根据所期望的第二无机颜料的固体重量(solid weight)和足以固化涂层的量来适合地选择凝固液的施涂量,凝固液的施涂量有利地在 $40\text{g}/\text{m}^2$ 至 $80\text{g}/\text{m}^2$ 的范围内。

[0074] 在本发明中,铸涂处理的特定条件没有特别限定,但是有利地为如下:铸涂滚筒的加热温度有利地为 $85\text{--}100^\circ\text{C}$,在与铸涂滚筒压接时的压力有利地为 $50\text{--}100\text{kg}/\text{cm}$,线速度有利地为 $20\text{--}50\text{m}/\text{min}$ 。

[0075] 实施例

[0076] 实施例 1

[0077] <透气性基材的制备>

[0078] 用以下方式制备透气性基材。

[0079] 首先,制备以下组成的纸浆。

[0080] 液体浆(Pulp slurry) 100 质量份

[0081] 具有游离度(freeness)450ml CSF(加拿大标准游离度测定方法)的劳尔霍茨(Laulholz)漂白牛皮浆(LBKP) 80 质量份

[0082] 具有游离度 480ml CSF 的那德霍茨(Nadelholz)漂白牛皮纸浆(NBKP) 20 质量份

[0083] 阳离子化淀粉 0.60 质量份

[0084] 重质碳酸 10 质量份

[0085] 轻质碳酸钙 15 质量份

[0086] 烷基烯酮二聚体 0.10 质量份

[0087] 阳离子聚丙烯酰胺 0.030 质量份。

[0088] 然后,通过长网造纸机进行三段湿式压制由该纸浆制成纸,并将该纸通过多筒式干燥机干燥。然后,将所得纸通过施胶压榨机用氧化淀粉的水溶液浸渍从而给出固含量 $1.0\text{g}/\text{m}^2$,并干燥。其后,通过纸机压光机将纸整饰从而获得具有基重 $170\text{g}/\text{m}^2$,**Stöckigt**施胶度(**Stöckigt** sizing degree)100 秒,透气度 50 秒, Bekk 平滑度 30 秒和 Gurley 挺度 11.0mN 的透气性基材。

[0089] <第一无机颜料和第二无机颜料的平均粒径的测量方法>

[0090] 在用蒸馏水充分稀释的第一无机颜料和第二无机颜料的水分散液的状态下,借助于 ELS-Z1/Z2(由 Otsuka Electronics Co., Ltd. 制造)进行测量。将平均粒径作为由使用累积量法的分析计算出的值来表示。

[0091] <第一无机颜料和第二无机颜料的折射率的测量方法>

[0092] 通过贝克线法来测量第一无机颜料和第二无机颜料的折射率。

[0093] <各液体的制备>

[0094] 墨接收层用涂布液

[0095] 首先,将作为无机氧化铝水合物的氧化铝水合物 DisperalHP14(Sasol Co. 的产品)加入至纯水中,从而给出 30 质量%的浓度。然后,以相对于 100 质量份该氧化铝水合物为 1.5 质量份的比例添加甲磺酸,搅拌所得混合物从而获得溶胶。以氧化铝水合物的含量为 27 质量%的方式适合地稀释所得溶胶,由此获得溶胶 A。

[0096] 另一方面,将聚乙烯醇 PVA 235(Kuraray Co., Ltd. 的产品;平均聚合度:3,500,皂化度:88%)溶解于离子交换水中,从而获得具有固含量 8.0 质量%的 PVA 水溶液。以 PVA 相对于 100 质量份固体氧化铝水合物的比例为 9 质量份(以固体质量计)的方式,将由此制备的 PVA 溶液与上述制备的溶胶 A 混合。然后,以硼酸相对于固体氧化铝水合物的比例为 1.7 质量%(以固体质量计)的方式,将 3.0 质量%的硼酸水溶液与所得混合物混合,由此获得墨接收层用涂布液 A。涂布液 A 中氧化铝水合物通过累积量法测量的平均粒径(二次粒径)为 150nm。

[0097] 表面层用涂布液

[0098] 首先,将作为无机氧化铝水合物的氧化铝水合物 DisperalHP14(Sasol Co. 的产品;折射率:1.65)添加至纯水中,从而得到 30 质量%的浓度。然后,以相对于 100 质量份该氧化铝水合物为 1.5 质量份的比例添加甲磺酸,搅拌所得混合物从而获得溶胶。将所得溶胶以氧化铝水合物的含量为 27 质量%的方式适合地稀释,由此获得溶胶 A。

[0099] 另一方面,将聚乙烯醇 PVA 235(Kuraray Co., Ltd. 的产品;平均聚合度:3,500,皂化度:88%;粘结剂)溶解于离子交换水中,从而获得具有固含量 8.0 质量%的 PVA 水溶液。将由此制备的 PVA 溶液以 PVA 相对于 100 质量份固体氧化铝水合物的比例为 9 质量份(以固体质量计)的方式,与上述制备的溶胶 A 混合,由此获得表面层用涂布液 B。涂布液 B 中第一无机颜料(氧化铝水合物)通过累积量法测量的平均粒径(二次粒径)为 150nm。

[0100] 凝固液

[0101] 首先,将硼砂和硼酸添加至纯水中,从而得到分别为 1.0 质量%(硼砂)和 2.0 质量%(硼酸)的浓度。然后,添加氧化锆 Nanouse ZR-30BS(Nissan Chemical Industries, Ltd. 的产品;30%分散体,具有折射率 2.40 和平均粒径 6nm 的第二无机颜料),从而给出浓度 1.0 质量%。以相对于 100 质量份上述获得的混合物为 0.1 质量份的比例进一步添加脱模剂 PE-262(Chukyo Yushi Co., Ltd. 的产品),从而获得凝固液。

[0102] 涂布方法

[0103] 将涂布液 A 施涂至透气性基材上,以便给出干燥涂布量为 30g/m^2 ,然后干燥。之后,施涂涂布液 B 以便得到干燥涂布量为 10g/m^2 。然后在湿润状态下施涂凝固液以便得到施涂量为 60g/m^2 。在将涂布表面进行凝固处理后,在涂层表面处于湿润状态的同时,将所得涂层与具有表面温度 100°C 的铸涂滚筒压接,由此生产喷墨记录介质 1。

[0104] 实施例 2

[0105] 除了将实施例 1 中凝固液中的氧化锆改变为二氧化钛 TIO-W-5(IHIHARA SANGYO KAISHA, LTD. 的产品;30%分散液,具有折射率为 2.50 和平均粒径为 70nm 的第二无机颜料)之外,以与实施例 1 相同的方式生产喷墨记录介质 2。

[0106] 实施例 3

[0107] 除了将实施例 1 中凝固液中的氧化锆改变为氧化锌 FINEX-50(SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. 的产品;具有折射率 1.95 和平均粒径 20nm 的第二无机颜料的水分散液)之外,以与实施例 1 相同的方式生产喷墨记录介质 3。

[0108] 实施例 4

[0109] 除了将实施例 1 中添加至凝固液中的氧化锆的量改变为 0.8 质量%之外,以与实施例 1 相同的方式生产喷墨记录介质 4。

[0110] 实施例 5

[0111] 除了将实施例 1 中添加至凝固液中的氧化锆的量改变为 1.5 质量%之外,以与实施例 1 相同的方式生产喷墨记录介质 5。

[0112] 实施例 6

[0113] 除了将实施例 1 中添加至凝固液中的氧化锆的量改变为 0.7 质量%之外,以与实施例 1 相同的方式生产喷墨记录介质 6。

[0114] 实施例 7

[0115] 除了将实施例 1 中添加至凝固液中的氧化锆的量改变为 1.6 质量%之外,以与实施例 1 相同的方式生产喷墨记录介质 7。

[0116] 实施例 8

[0117] 将作为气相法氧化硅的 AEROSIL 130(Nippon Aerosil Co.,Ltd. 的产品;折射率:1.45)以 25 质量%的量添加至纯水中,并通过高压均化器来分散。然后以相对于 100 质量份该氧化硅分散液为 7 质量份的比例添加阳离子聚合物 PAS-J-81(Nitto BosekiCo.,Ltd. 的产品),并通过高压均化器来分散。然后,以 PVA 相对于 100 质量份固体氧化硅的比例为 20 质量份(以固体质量计)的方式,将与实施例 1 中制备的 PVA 235 水溶液相同的 PVA 235 水溶液与所得分散液混合,从而获得表面层用涂布液 C。涂布液 C 中第一无机颜料(气相法氧化硅)通过累积量法测量的平均粒径(二次粒径)为 150nm。

[0118] 除了将实施例 1 中表面层用涂布液 B 改变为涂布液 C 之外,以与实施例 1 相同的方式生产喷墨记录介质 8。

[0119] 比较例 1

[0120] 除了不将氧化锆添加于实施例 1 中的凝固液中之外,以与实施例 1 相同的方式生产喷墨记录介质 9。

[0121] 比较例 2

[0122] 除了将实施例 1 中凝固液中的氧化锆改变为胶态氧化硅 Snowtex-30C(Nissan Chemical Industries, Ltd. 的产品;30%分散液,折射率:1.45,平均粒径:10nm)之外,以与实施例 1 相同的方式生产喷墨记录介质 10。

[0123] 比较例 3

[0124] 将与实施例 1 制备的氧化锆分散液相同的氧化锆分散液添加至纯水中,然后,将 3.0 质量%的硼酸水溶液以相对于 100 质量份固体氧化锆为 3.0 质量份(以固体质量计)的比例,与所得混合物混合。然后,将与实施例 1 中制备的 PVA 235 水溶液相同的 PVA 235 水溶液用 PVA 以固体质量计相对于 100 质量份固体氧化锆的比例为 20 质量份的方式,与所得混合物进一步混合,稀释所得混合物从而制备涂布液 D。

[0125] 将涂布液 D 以氧化锆的涂布固体重量为 0.05g/m² 的方式,进一步施涂至喷墨记录介质 9,然后通过加热干燥机干燥,从而生产喷墨记录介质 11。

[0126] 比较例 4

[0127] 除了将实施例 8 中凝固液中的氧化锆改变为碳酸钙 Viscoexcel-30(SHIRAISHI KOGYO KAISHA, LTD. 的产品;折射率:1.59,平均粒径:30nm)之外,以与实施例 8 相同的方式生产喷墨记录介质 12。

[0128] 比较例 5

[0129] 除了不施涂实施例 1 中的涂布液 A, 施涂涂布液 B 从而给出干燥涂布量为 $40\text{g}/\text{m}^2$ 之外, 以与实施例 1 相同的方式生产喷墨记录介质 13。

[0130] < 第二无机颜料的含量 >

[0131] 通过使用比较例 3 的生产方法来测量第二无机颜料的含量。更具体地, 将已知第二无机颜料的含量的涂布液 D 以任意涂布量进一步施涂至喷墨记录介质 9 上。然后通过使用 XRF (由 Rigaku Industrial Corp. 制造; ZSXmini) 的表面层中第一无机颜料的 X 射线强度来标准化 (normalized) 第二无机颜料的 X 射线强度, 由此制备校准曲线。通过 XRF 测量各实施例和比较例中制备的样品, 从而使用该校准曲线确定第二无机颜料的含量。

[0132] < 光泽度 >

[0133] 对于上述生产的各喷墨记录介质的空白部, 借助于光泽计 (由 Nippon Denshoku K. K. 制造; VG2000) 测量 20° 光泽, 并根据以下评价标准来评价。

[0134] A: 20° 光泽为 45% 以上;

[0135] B: 20° 光泽为 40% 以上至小于 45%;

[0136] C: 20° 光泽为 30% 以上至小于 40%;

[0137] D: 20° 光泽为小于 30%。

[0138] < 图像清晰度 >

[0139] 对于上述生产的各喷墨记录介质的空白部, 在使用图像清晰度计 (image clarity meter) (由 Suga Test Instruments Co., Ltd. 制造; ICM-1T), 在入射角 60° 、受光角 (acceptance angle) 60° 和光梳宽度 (optical comb width) 2.0mm 的测量条件下确定 C 值, 并根据以下评价标准来评价。

[0140] A: C 值为 80% 以上;

[0141] B: C 值为 65% 以上至小于 80%;

[0142] C: C 值为小于 65%。

[0143] < 墨吸收性 >

[0144] 使用利用喷墨系统的照片打印机 (商品名: PIXUS iP8600, 由 Canon Inc. 制造), 将上述打印机专用的墨盒填充以颜料墨打印机 (商品名: PIXUS Pro 9500, 由 Canon Inc. 制造) 用墨。在各记录介质的记录表面上打印作为二次色的红色、绿色和蓝色的 0% 至 150% 任务 (duty) 的浓淡度区块 (gradation patches)。目视观察打印区域从而根据以下评价标准来评价各记录介质的墨吸收性。

[0145] A: 在 150% 任务下没有观察到珠状物 (beading);

[0146] B: 在 120% 任务下没有观察到珠状物;

[0147] C: 即使在 120% 任务下也观察到珠状物。

[0148] 对于实施例 1-8 和比较例 1-5 的喷墨记录介质, 将使用上述评价方法的评价结果总结于表 1 中。表 1 中, “-” 意指不能够确定折射率的差, 这是因为不含有第二颜料。

[0149] 表 1

[0150]

	第二无机颜料的 施涂量 (g/m ²)	(第一颜料的折射率)- (第二颜料的折射率)	光泽度	图像清晰度	墨吸收性
实施例 1	0.5	0.75	A	A	A
实施例 2	0.5	0.85	A	A	A
实施例 3	0.5	0.30	A	A	A
实施例 4	0.4	0.75	A	A	A
实施例 5	1.2	0.75	A	A	A
实施例 6	0.3	0.75	B	A	A
实施例 7	1.3	0.75	A	A	B
实施例 8	0.5	0.95	A	A	A
比较例 1	0		D	A	A
比较例 2	0.5	-0.20	C	A	A
比较例 3	0.05	0.75	A	C	C
比较例 4	0.5	-0.06	C	A	A
比较例 5	0.5	0.75	A	A	C

[0151] 从表 1 所示的结果显而易见,在实施例中,所有“光泽度”、“图像清晰度”和“墨吸收性”都分级为 A 或 B,显示出期望的效果。

[0152] 另一方面,如比较例 1、2 和 4 所示,当没有第二无机颜料添加至凝固液或添加具有低折射率的第二无机颜料时,在光泽度方面不能获得充分的效果。另外,当施涂包含第二无机颜料的涂布液从而不用铸涂处理而获得喷墨记录介质时,例如比较例 3,在图像清晰度和墨吸收性方面不能获得充分的效果。此外,当不设置墨接收层时,例如比较例 5,在墨吸收性方面不能获得充分的效果。

[0153] 虽然参照示例性实施方案描述了本发明,但是应理解为本发明不限于公开的示例性实施方案。以下权利要求的范围符合最宽的解释,从而包括全部此类的修改以及等同的结构和功能。