

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-231095

(P2005-231095A)

(43) 公開日 平成17年9月2日(2005.9.2)

(51) Int.C1.⁷

F 1

テーマコード(参考)

B 41 M 5/00

B 41 M 5/00

B

2 C 056

B 41 J 2/01

B 41 J 3/04

1 O 1 Y

2 H 086

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願2004-40876 (P2004-40876)

(22) 出願日

平成16年2月18日 (2004.2.18)

(71) 出願人 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 志野 成樹

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

F ターム(参考) 2C056 EA04 FC06

2H086 BA14 BA15 BA19 BA33 BA35
BA36 BA46

(54) 【発明の名称】 インクジェット用記録材料

(57) 【要約】

【課題】本発明の課題は、インク受容層が無機微粒子とバインダーからなる空隙構造を有するインクジェット用記録材料において、従来の技術では到達し得ない、極めて高い光沢を持つインクジェット用記録材料を提供するものである。

【解決手段】耐水性支持体上に1層以上のインク受容層と表層を有するインクジェット用記録材料において、該インク受容層が無機微粒子とバインダーからなる空隙構造を有し、該表層の50質量%以上がアンチモン酸亜鉛からなる事を特徴とするインクジェット用記録材料。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

耐水性支持体上に1層以上のインク受容層と表層を有するインクジェット用記録材料において、該インク受容層が無機微粒子とバインダーからなる空隙構造を有し、該表層の50質量%以上がアンチモン酸亜鉛からなる事を特徴とするインクジェット用記録材料。

【請求項 2】

該表層の厚みd (nm)と該表層を構成するアンチモン酸亜鉛等および空隙率から計算される該表層の体積平均屈折率nを掛け合わせた値、いわゆる光学的厚みが200nm以下であることを特徴とする、請求項1に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項 3】

該アンチモン酸亜鉛の平均一次粒子径が80nm以下であり、平均粒径が200nm以下であることを特徴とする、請求項1あるいは2に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項 4】

前記インク受容層を構成する無機微粒子が平均一次粒子径100nm以下のアルミナ水和物、気相法シリカ、湿式法シリカから選ばれる何れか一つあるいは混合物であることを特徴とする請求項1から3いずれかに記載のインクジェット用記録材料。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、インク受容層が無機微粒子とバインダーからなる空隙構造を有するインクジェット用記録材料に関するものであり、詳しくは、従来の技術では到達し得ない、極めて高い光沢を持つインクジェット用記録材料に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

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設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号公報等に開示のごとく、シリカ等の含珪素顔料を水系バインダーと共に紙支持体に塗設して得られる記録材料が提案されている。

【0005】

また、特公平3-56552号、特開平2-188287号、同平10-81064号、同平10-119423号、同平10-175365号、同平10-193776号、同10-203006号、同10-217601号、同平11-20300号、同平11-20306号、同平11-34481号公報等には、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)を用いることが開示されている。また、特開平2-276671号、同平3-67684号、同平3-251488号、同平4-67986号、同平4-263983号、同平5-16517号公報等には、アルミナ水和物を用いることが開示されている。これら気相法シリカやアルミナ水和物は、一次粒子の平均粒径が数nm～数十nmの超微粒子顔料であり、高い光沢感とインク吸収性が得られるという特徴がある。近年、フォトライクの記録材料が要望される中、益々写真に近い質感・風合いや光沢感が重要視されてきており、写真と同じポリオレフィン樹脂被覆紙(原紙の両面にポリエ

チレン等のポリオレフィン樹脂を被覆したもの)等の耐水性支持体上にこれら超微粒子顔料を主体とするインク受容層の塗設された記録材料が多く提案されている。

【0006】

また、インク受容層の層構成に対して種々の提案が成されており、例えば高光沢を目指した提案として、特開平6-183131号、特開平6-183134号、特開平7-101142号、特開平9-183267号、特開平10-71762号、特開平10-166715号、特開20000-33769号、特開20000-37944号、同20000-108505号、同20000-280609号、同2001-10212号、同2001-353957、同2003-237223号公報等には、コロイダルシリカを主体とする光沢層を最表層に設ける事が開示されており、それなりの光沢向上効果が示されているが、残念ながら光沢面を持つ銀塩写真には及ばないのが実状であり、銀塩写真を凌駕するような更なる光沢の向上が製品の優位化のために望まれていた。

【0007】

また、支持体上に空隙構造のインクジェット受像層を有するインクジェット用記録材料であって、少なくとも片方の面に金属アンチモン酸塩を含有する層を少なくとも1層有することを特徴とするインクジェット用記録材料が開示されている。(特許文献1参照)

【0008】

該特許文献は、金属アンチモン酸塩の導電性を利用した、医療用フィルム画像記録材料の帯電防止に用いたものである事、支持体に近い層に含有することが好ましいとの記載がある事等、以下に述べる本発明とは使用素材は類似だが、その使用方法および目的、原理は全く異なるものである。

【特許文献1】特開2003-182206号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の課題は、インク受容層が無機微粒子とバインダーからなる空隙構造を有するインクジェット用記録材料において、従来の技術では到達し得ない、極めて高い光沢を持つインクジェット用記録材料を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、この課題を解決するため研究を行った結果、以下の方法をもって本発明を完成するに至った。

【0011】

(1) 耐水性支持体上に1層以上のインク受容層と表層を有するインクジェット用記録材料において、該インク受容層が無機微粒子とバインダーからなる空隙構造を有し、該表層の50質量%以上がアンチモン酸亜鉛からなる事を特徴とするインクジェット用記録材料。

【0012】

(2) 該表層の厚みd(nm)と該表層を構成するアンチモン酸亜鉛等および空隙率から計算される該表層の体積平均屈折率nを掛け合わせた値、いわゆる光学的厚みが200nm以下であることを特徴とする、(1)に記載のインクジェット用記録材料。

【0013】

(3) 該アンチモン酸亜鉛の平均一次粒子径が80nm以下であり、平均粒径が200nm以下であることを特徴とする、(1)あるいは(2)に記載のインクジェット用記録材料。

【0014】

(4) 前記インク受容層を構成する無機微粒子が平均一次粒子径100nm以下のアルミナ水和物、気相法シリカ、湿式法シリカから選ばれる何れか一つあるいは混合物であることを特徴とする(1)から(3)いずれかに記載のインクジェット用記録材料。

【発明の効果】

10

20

30

40

50

【0015】

本発明によれば、従来の技術で達成することが出来ない、極めて光沢の高いインクジェット用記録材料を得ることが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下本発明を詳細に説明する。本発明におけるインクジェット用記録材料は、耐水性支持体上に1層以上のインク受容層と表層を有し、該インク受容層が無機微粒子とバインダーからなる空隙構造を有し、該表層の50質量%以上がアンチモン酸亜鉛からなることを特徴とする。

【0017】

本発明者らは、インク受容層が無機微粒子とバインダーからなる空隙構造を有するインクジェット用記録材料の上に設ける表層を検討中、金属酸化物あるいは金属硫化物の表層を設けることにより、高い光沢が発現することを見出し、特にアンチモン酸亜鉛を50質量%以上含む表層を設けることにより、高い光沢を設けることが可能であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0018】

無機微粒子とバインダーからなる空隙構造を有するインク受容層の場合、インク受容層はインクを吸収することが必要であるため50%以上の空隙が存在する。この空隙部分は屈折率1として作用し、該無機微粒子自体の屈折率は1.5程度であるため、インク受容層自体の屈折率は1.1~1.3程度まで低くなる。そのため、表面の屈折率で決定される表面反射率は原理的に低いものであった。本発明に於いては、アンチモン酸亜鉛を50質量%以上含む表層により高光沢を得ることが出来る。これはアンチモン酸亜鉛が示す2前後の高い屈折率により、表面反射率が向上するためである。また、塗布方法によっては、高屈折率の表層と相対的に低屈折率のインク受容層との界面に自由端反射面が形成される場合があり、この場合界面にて位相反転しない反射が生じ、この反射が表面からの反射に加味されることにより、表面反射率つまり光沢が更に向上する。

【0019】

該表層の厚みd(nm)と該表層を構成するアンチモン酸亜鉛類および空隙率から計算される該表層の体積平均屈折率nを掛け合わせた値、いわゆる光学的厚みが200nm以下である事が好ましく、これは前述した自由端反射面が存在する場合に、界面で反射する光と表面から反射する光との干渉が可視光領域に発生しないための条件であり、自由端反射面が存在しない場合にはこの限りではないが、インク透過性の面からはできるだけ薄いことが好ましい。

【0020】

このように、本発明は光学的な原理に基づく高光沢発現であるが、従来一切試みられることはなかった。これは、本発明に用いられる高屈折率の素材は可視光散乱の非常に大きい材料であり、従来白色顔料として用いられるものであった事から、インクジェット用記録材料のインク受容層および表層に求められる低ヘイズ性とはまったく相容れないものであり、検討される事がなかったのだと思われる。

【0021】

本発明に於いて、表層は、染料インクであれば染料インクそのもの、顔料インクであれば表面にとどまる顔料以外の溶媒成分が、可及的速やかにインク受容層に移動する際に抵抗とならないことが必要である。そのため、表層には適度な空隙が必要であり、そのためこの空隙率は20%以上ある事が好ましく、特に好ましくは30%~70%である。

【0022】

本発明の表層に用いられるアンチモン酸亜鉛は、光学的に出来る限り透明であることが好ましく、そのため平均一次粒子径は80nm以下であることが好ましい。

【0023】

本発明の表層に用いられるアンチモン酸亜鉛は、安全性の観点から五酸化アンチモンを用いたアンチモン酸亜鉛である事が好ましい。

【0024】

本発明に好ましく用いられるアンチモン酸亜鉛は、好ましくは0.8~1.2のZnO/Sb₂O₅モル比に亜鉛化合物とコロイダル五酸化アンチモンを混合した後、(コロイダル五酸化アンチモンが五酸化アンチモンゾルである場合は、五酸化アンチモンゾルと亜鉛化合物を混合し、更に乾燥した後、)好ましくは500~1100で焼成することにより製造することができる。

【0025】

本発明に好ましく用いられるアンチモン酸亜鉛を製造するのに用いられる上記亜鉛化合物としては、水酸化亜鉛、酸化亜鉛、亜鉛の無機酸塩及び亜鉛の有機酸塩からなる群より選ばれた少なくとも1種の亜鉛化合物が好ましい。亜鉛の無機酸塩としては、炭酸亜鉛、塩基性炭酸亜鉛、硝酸亜鉛、塩化亜鉛、硫酸亜鉛等が挙げられる。また、亜鉛の有機酸塩としては、ギ酸亜鉛、酢酸亜鉛、シュウ酸亜鉛等が挙げられる。これらの亜鉛化合物は工業薬品として市販されている物を用いることができるが、水酸化亜鉛や酸化亜鉛を用いる場合は、光学的な透明性を持たせるために1次粒子径が80nm以下のものが好ましい。特に焼成により揮散する酸を持った塩、すなわち炭酸塩、有機酸塩が好ましく、これらは一種または数種混合して使用することができる。

【0026】

また、本発明に好ましく用いられるアンチモン酸亜鉛を製造するのに用いられる上記コロイダル酸化アンチモンは、光学的な透明性を持たせるために1次粒子径が80nm以下の五酸化アンチモンである。五酸化アンチモンは公知の方法、例えば三酸化アンチモンを酸化する方法(特公昭57-11848号)、アンチモン酸アルカリをイオン交換樹脂で脱アルカリする方法(米国特許第4,110,247号)、アンチモン酸ソーダを酸処理する方法(特開昭60-41536号、特開昭62-182116号)などにより製造することができる。

【0027】

コロイダル酸化アンチモンとしては、難燃剤用途として市販されている五酸化アンチモンゾル、超微粒子五酸化アンチモン粉末等を使用することができる。

【0028】

本発明においては、好ましくは0.8~1.2のZnO/Sb₂O₅モル比に、上記亜鉛化合物と五酸化アンチモンゾル或いはその乾燥物を混合した後一旦乾燥することが好ましい。本発明において上記亜鉛化合物と五酸化アンチモンゾルの混合物(スラリー)の乾燥はスプレードライヤー、ドラムドライヤー、箱型熱風乾燥器、真空乾燥器、凍結乾燥器などにより、通常500以下で行うことができる。

【0029】

焼成は通常500~1100、好ましくは550~900で通常0.5時間~50時間、好ましくは2時間~20時間で行われ、固相反応により、アンチモン酸亜鉛となる。

【0030】

焼成して得られたアンチモン酸亜鉛は、粒子同士が焼結しているため、二次粒子として数μmにおよぶ粒子となっており、そのままで光学的に不透明である。そのため本発明に使用するのには不適であり、ビーズミル、高圧ホモジナイザーなど公知の方法により、平均粒径が200nm以下となるまで分散することが好ましい。

【0031】

本発明に於いて、実際の膜厚と屈折率の積としてなる光学的厚みとして、200nm以下を規定しているのにもかかわらず、該分散物が平均粒径として200nmを許容することは、一見矛盾するように思われるが、一次粒子同士の結合による二次粒子は測定上の見かけの大きさであること、塗布時に高いせん断力がかかることで、二次粒子そのものの変形あるいは分断が発生するため、平均粒径よりも薄い表層を構成する事が可能であり、なんら矛盾とはならない。

【0032】

10

20

30

40

50

アンチモン酸亜鉛の分散物は、日産化学工業（株）より”セルナックス”という商品名で水性ゾル、有機溶媒ゾルの形で市販されている。

【0033】

表層を構成する無機微粒子の平均一次粒子径は後述する電子顕微鏡観察で得られ、二次粒子を含む平均粒径は測定解析法にキュムラント法を採用した動的光散乱法を用い、液中の流体力学的平均粒径として測定される。また測定解析法にヒストグラム法を採用した動的光散乱法による粒度分布において、400 nm 以上の粒子は少ないことが好ましい。

【0034】

本発明は、光学的な光沢発現であるため、各層の屈折率も重要な因子となる。下層あるいは表層の屈折率は、下層あるいは表層を構成する成分各々の屈折率に対し、下層あるいは表層に対する各々の体積分率を乗じたものの総和として求められる。表層あるいは下層が多孔質層である場合は、空隙も構成成分として計算に加える。例えば、下層の構成成分が、屈折率 1.5 の無機微粒子 30 体積% と、屈折率 1.50 のポリマー 10 体積% と空隙が 60 体積% である場合、多孔質層全体の屈折率は $1.50 \times 0.30 + 1.50 \times 0.1 + 1.00 \times 0.60 = 1.20$ となる。空隙の体積% が本計算において重要な因子となるが、これは塗布層の構成のみならず、塗布方式や乾燥など様々な因子により変化する。従って空隙の体積% は、記録材料の断面を電子顕微鏡観察し平均厚み d を求め、空隙の体積% を 0 と仮定し各成分の体積から導かれる理論的な膜厚に対する比率から、空隙の体積% を算出することが必要である。表層の厚みが不均一な場合においても、それらを全て含んだ平均厚み d を用いる事が必要である。また光学的測定器を用いることによっても下層あるいは表層の屈折率を求めることは可能であり、例えばエリプソメーターを用いることで測定することも出来る。

【0035】

該表層を構成する無機微粒子として、アンチモン酸亜鉛以外の無機粒子を含んでいても良い。また、必要に応じバインダーを含んでも良いが、アンチモン酸亜鉛を 50 質量% 以上含んでいることが必要である。

【0036】

該表層を構成するアンチモン酸塩以外の無機微粒子としては、重質および軽質炭酸カルシウム（屈折率 1.49 ~ 1.60）、炭酸マグネシウム（屈折率 1.50）、カオリン（屈折率 1.55）、焼成クレー（屈折率 1.60）、タルク（屈折率 1.57）、ケイ酸カルシウム（屈折率 1.50 ~ 1.60）、シリカ（屈折率 1.40 ~ 1.50）、水酸化アルミニウム（屈折率 1.53）、硫酸バリウム（屈折率 1.63）、酸化マグネシウム類（屈折率 1.64 ~ 1.74）、ルチル型二酸化チタン（屈折率 2.76）、アナターゼ型二酸化チタン（屈折率 2.52）、酸化亜鉛（屈折率 2.0）、硫化亜鉛（屈折率 2.4）、鉛白（屈折率 2.0）、酸化アンチモン類（屈折率 2.09 ~ 2.29）、チタン酸鉛（屈折率 2.70）、チタン酸カリウム（屈折率 2.68）、酸化ジルコン（屈折率 2.40）、酸化セリウム（屈折率 2.2）、酸化ハフニウム（屈折率 1.95）、五酸化タンタル（屈折率 2.1）、酸化イットリウム（屈折率 1.87）、酸化クロム（屈折率 2.5）、酸化スズ、ATO、ITO 等があり、これらは単独あるいは混合して用いることが可能であり、これらの複合酸化物あるいは複合硫化物等についても広く用いることが出来る。酸化チタン、酸化亜鉛等光触媒活性をもつ無機微粒子の場合には、無機微粒子表面に極めて薄く、シリカ、アルミナ、ホウ素などによる触媒活性抑制のための被覆が行われていることが好ましい。これらの無機微粒子は、光学的に透明であることが必要であり、そのため、本発明のアンチモン酸亜鉛と同様に、平均一次粒子径 80 nm 以下、平均粒径 200 nm 以下であることが好ましい。

【0037】

本発明の表層に必要に応じ用いられるバインダーとしては、石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、酵素処理ゼラチン、ゼラチン誘導体、各種ケン化度のポリビニルアルコール、カルボキシ変性、カチオン変性及び両性のポリビニルアルコール及びそれらの誘導体、酸化澱粉、カチオン化澱粉、エーテル化澱粉等の澱粉類、カルボキシメチルセルロース、ヒ

10

20

30

40

50

ドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ビスコース等のセルロース誘導体、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、ポリアクリル酸ソーダ、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルエーテル、アルキルビニルエーテル・マレイン酸共重合体、スチレン・マレイン酸共重合体、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリアミド樹脂等の水溶性樹脂、ビニルポリマー系ラテックスとして、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル等の単独重合体やアクリル、酢酸ビニル、塩化ビニル等の共重合体、合成ゴム系ラテックスとして、ポリイソブチレン、クロロブレンゴム、ポリブタジエンゴム等の単独重合体やスチレン・ブタジエン、アクリロニトリル・ブタジエン、メチルメタクリレート・ブタジエン、アクリル酸エステル等の共重合体等を挙げる事が出来る。10

【0038】

本発明に用いられる耐水性支持体としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、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、セロハン、セルロイド等のプラスチック樹脂フィルム、および紙の少なくとも片面にポリオレフィン樹脂をラミネートした樹脂被覆紙が挙げられる。本発明に用いられる耐水性支持体の厚みは、約50～300μm程度が好ましい。

【0039】

本発明において好ましく用いられる樹脂被覆紙を構成する原紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、より好ましくは例えば写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成するパルプとしては天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を1種もしくは2種以上混合して用いられる。この原紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。20

【0040】

さらに、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面塗布されていてもよい。

【0041】

また、原紙の厚みに関しては特に制限はないが、紙を抄造中または抄造後カレンダー等にて圧力を印加して圧縮するなどした表面平滑性の良いものが好ましく、その坪量は30～250g/m²が好ましい。ただし、原紙の密度は剛直性のためには1.10g/cm³以下、好ましくは0.6～1.05g/cm³である。密度が小さすぎると樹脂被覆を行っても均一な表面平滑性が得られにくい。30

【0042】

樹脂被覆紙の樹脂としては、ポリオレフィン樹脂や電子線で硬化する樹脂を用いることができる。ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレン・プロピレン共重合体などのオレフィンの2つ以上からなる共重合体及びこれらの混合物であり、各種の密度、溶融粘度指数（メルトインデックス）のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。40

【0043】

また、樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、イルガノックス1010、イルガノックス1076などの酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせて加えるのが好ましい。

【0044】

本発明において好ましく用いられる支持体である樹脂被覆紙は、ポリオレフィン樹脂の場合は、走行する原紙上に加熱溶融した樹脂を流延する、いわゆる押出コーティング法により製造され、そのおもて面または両面が樹脂により被覆される。また、電子線により硬化する樹脂の場合は、グラビアコーティング、ブレードコーティングなど一般に用いられるコーティングにより樹脂を塗布した後、電子線を照射し、樹脂を硬化させて被覆する。また、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことが好ましい。支持体のインク受容層が塗布される面（おもて面）は、その用途に応じて光沢面、マット面などに加工される。裏面に樹脂を被覆する必要はないが、カール防止の点から樹脂被覆したほうが好ましい。裏面は通常無光沢面であり、表面あるいは必要に応じて表裏両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性処理を施すことができる。また、樹脂被覆層の厚みとしては特に制限はないが、一般に片面 5 ~ 50 μm の厚みに表面または表裏両面にコーティングされる。

10

【0045】

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、顔料、界面活性剤などを適宜組み合わせて含有せしめることができる。また、支持体とインク受容層との接着性や親和性を向上させるために支持体に顔料、親水性バインダー、ラテックス、硬化剤等を適宜含有した下塗り層を設けても良い。

20

【0046】

本発明の下層に用いられる顔料としては、平均一次粒子径が 100 nm 以下であり、シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等公知の各種無機微粒子が挙げられるが、特にシリカ、アルミナ水和物が好ましい。下層には、無機微粒子を 8 g / m² 以上含有するのが好ましく、10 ~ 40 g / m² の範囲で用いるのがより好ましい。この範囲より少ないと、インク吸収性が劣る。親水性バインダーは、無機微粒子に対して 40 質量 % 以下、好ましくは 35 質量 % 以下であり、特に 10 ~ 25 質量 % が好ましい。

20

【0047】

これら下層を構成する無機微粒子は単独あるいは併用しても良く、下層を複数層の構成として、各層に最適な無機微粒子を適宜用いても良い。

30

【0048】

本発明において、下層を構成する無機微粒子は、下層中の主たる割合、すなわち全固形分に対して無機微粒子を 50 質量 % 以上、好ましくは 60 質量 % 以上、より好ましくは 65 質量 % 以上含有することが好ましい。

40

【0049】

非晶質合成シリカは、製造法によって湿式法シリカ、気相法シリカ、及びその他に大別することができる。湿式法シリカは、さらに製造方法によって沈降法シリカ、ゲル法シリカ、ゾル法シリカに分類される。沈降法シリカは珪酸ソーダと硫酸をアルカリ条件で反応させて製造され、粒子成長したシリカ粒子が凝集・沈降し、その後濾過、水洗、乾燥、粉碎・分級の行程を経て製品化される。沈降法シリカとしては、例えば日本シリカ（株）からニップシールとして、（株）トクヤマからトクシールとして市販されている。ゲル法シリカは珪酸ソーダと硫酸を酸性条件下で反応させて製造する。熟成中に微小粒子は溶解し、他の一次粒子どうしを結合するように再析出するため、明確な一次粒子は消失し、内部空隙構造を有する比較的硬い凝集粒子を形成する。例えば、日本シリカ（株）からニップゲルとして、グレースジャパン（株）からサイロイド、サイロジエットとして市販されている。ゾル法シリカは、コロイダルシリカとも呼ばれ、ケイ酸ソーダ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を加熱熟成して得られ、例えば日産化学工業（株）からスノーテックスとして市販されている。

【0050】

50

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エロジル（株）からエロジル、（株）トクヤマからQ S タイプとして市販されており入手することができる。

【0051】

本発明に特に好ましく用いられる気相法シリカの一次粒子の平均粒径は、5～30nmが好ましく、より高い光沢を得るために、15nm以下が好ましい。更に好ましくは一次粒子の平均粒径が5～15nmでかつBET法による比表面積が200m²/g以上のものを用いることである。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。

【0052】

本発明には、気相法シリカをカチオン性化合物の存在下で、該気相法シリカの平均二次粒子径が500nm以下、好ましくは10～300nm、更に好ましくは20～200nmに分散したものが使用できる。分散方法としては、通常のプロペラ攪拌、タービン型攪拌、ホモミキサー型攪拌等で気相法シリカと分散媒を予備混合し、次にポールミル、ビーズミル、サンドグラインダー等のメディアミル、高圧ホモジナイザー、超高压ホモジナイザー等の圧力式分散機、超音波分散機、及び薄膜旋回型分散機等を使用して分散を行うことが好ましい。本発明でいう平均二次粒子径とは、得られた記録材料のインク受容層を電子顕微鏡で観察することにより、観察される分散された凝集粒子の粒子径の平均値を求めたものである。

【0053】

本発明に特に好ましく用いられる湿式法シリカの一次粒子の平均粒径は3～50nmが好ましく、かつ平均凝集粒子径が5～50μmである事が好ましい。これをカチオン性化合物の存在下で平均二次粒子径500nm以下、好ましくは20～200nm程度まで微粉碎した湿式法シリカ微粒子を使用することが好ましい。

【0054】

通常の方法で製造された湿式法シリカは、1μm以上の平均凝集粒子径を有するため、これを微粉碎して使用する。粉碎方法としては、水性媒体中に分散したシリカを機械的に粉碎する湿式分散法が好ましく使用できる。この際、分散液の初期粘度上昇が抑制され、高濃度分散が可能となり、粉碎・分散効率が上昇してより微粒子に粉碎することができるところから、吸油量が210ml/100g以下、平均凝集粒子径5μm以上の沈降法シリカを使用することが好ましい。高濃度分散液を使用することによって、記録用紙の生産性も向上する。吸油量は、JIS K-5101の記載に基づき測定される。

【0055】

本発明の平均二次粒子径が500nm以下の湿式法シリカ微粒子を得る具体的な方法としては、まず水中でシリカ粒子とカチオン性化合物を混合（添加はどちらが先であっても、また同時でもよい）してもよく、又それぞれの分散液あるいは水溶液を混合してもよく、のこぎり歯状ブレード型分散機、プロペラ羽根型分散機、またはローターステーター型分散機等の分散装置の少なくとも1つを用いて予備分散液を得る。必要であれば更に適度の低沸点溶剤等を添加してもよい。シリカ予備分散物の固形分濃度は高い方が好ましいが、あまり高濃度になると分散不可能となるため、好ましい範囲としては15～40質量%、より好ましくは20～35質量%である。次に、より強い機械的手段を与えることによって平均二次粒子径が500nm以下の湿式法シリカ微粒子分散液が得られる。機械的手

段としては公知の方法が採用でき、例えば、ボールミル、ビーズミル、サンドグラインダー等のメディアミル、高圧ホモジナイザー、超高压ホモジナイザー等の圧力式分散機、超音波分散機及び薄膜旋回型分散機等を使用することができる。

【0056】

上記気相法シリカ及び湿式法シリカの分散に使用するカチオン性化合物としては、カチオン性ポリマーまたは水溶性金属化合物を使用できる。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、アルキルアミン重合物、特開昭59-20696号、同昭59-33176号、同昭59-33177号、同昭59-155088号、同昭60-11389号、同昭60-49990号、同昭60-83882号、同昭60-109894号、同昭62-198493号、同昭63-494710号、同昭63-115780号、同昭63-280681号、同平1-40371号、同平6-234268号、同平7-125411号、同平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。特に、カチオン性ポリマーとしてジアリルアミン誘導体が好ましく用いられる。分散性および分散液粘度の面で、これらのカチオンポリマーの分子量は2,000~10万程度が好ましく、特に2,000~3万程度が好ましい。

【0057】

水溶性金属化合物としては、例えば水溶性の多価金属塩が挙げられ、中でもアルミニウムもしくは周期律表4A族金属（例えばジルコニウム、チタン）からなる化合物が好ましい。特に好ましくは水溶性アルミニウム化合物である。水溶性アルミニウム化合物としては、例えば無機塩としては塩化アルミニウムまたはその水和物、硫酸アルミニウムまたはその水和物、アンモニウムミヨウバン等が知られている。さらに、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知られており、好ましく用いられる。

【0058】

前記塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物とは、主成分が下記の一般式1、2、または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。

【0059】

$[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$	一般式1	
$[Al(OH)_3]_nAlCl_3$	一般式2	
$Al_n(OH)_mCl_{(3n-m)}$	$0 < m < 3n$	一般式3

【0060】

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（Pahō）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。

【0061】

本発明に用いられる周期表4A族元素を含む水溶性化合物としては、チタンまたはジルコニウムを含む水溶性化合物がより好ましい。チタンを含む水溶性化合物としては、塩化チタン、硫酸チタンが挙げられる。ジルコニウムを含む水溶性化合物としては、酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、塩基性炭酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、乳酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウム・アンモニウム、炭酸ジルコニウム・カリウム、硫酸ジルコニウム、フッ化ジルコニウム化合物等が挙げられる。本発明において、水溶性とは常温常圧下で水に1質量%以上溶解することを目安とする。

【0062】

本発明のアルミナとしては酸化アルミニウムのα型結晶であるα-アルミナが好ましく、中でもγグループ結晶が好ましい。γ-アルミナは一次粒子を10nm程度まで小さく

10

20

30

40

50

することが可能であるが、通常は、数千から数万 nm の二次粒子結晶を超音波や高圧ホモジナイザー、対向衝突型ジェット粉碎機等で微細粒子に粉碎したものが好ましく使用出来る。

【0063】

本発明で好ましく使用されるアルミナ水和物は、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1 \sim 3$) の構成式で表される。 n が 1 の場合がベーマイト構造のアルミナ水和物を表し、 n が 1 より大きく 3 未満の場合が擬ベーマイト構造のアルミナ水和物を表す。アルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミニウム塩のアルカリによる中和、アルミン酸塩の加水分解等の公知の製造方法により得られる。

【0064】

本発明に用いられるアルミナ水和物の一次粒子の平均粒径は、5 ~ 50 nm が好ましく、より高い光沢を得るために、5 ~ 30 nm で平均アスペクト比 (平均厚さに対する平均粒径の比) が 2 以上の平板状の粒子を用いるのが好ましい。

【0065】

本発明に用いられる上記のアルミナ、及びアルミナ水和物は、酢酸、乳酸、ギ酸、硝酸等の公知の分散剤によって分散された分散液の形態から使用される。

【0066】

本発明における表層あるいは下層を構成する無機微粒子の平均一次粒子径は、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 個の一次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求められる。本発明のアルミナ水和物の一次粒子の平均粒径は、平板状の場合は平面状態で測定される。平板状アルミナ水和物の平均厚さは、アルミナ水和物をフィルム上に塗布したシートの断裁面の観察より得られ、アルミナ水和物のアスペクト比は平均厚みに対する平均粒径の比で得られる。

【0067】

本発明において、下層を構成する無機微粒子とともに用いられる下層を構成する親水性バインダーとしては、公知の各種バインダーを用いることができるが、透明性が高くインクのより高い浸透性が得られる親水性バインダーが好ましく用いられる。親水性バインダーの使用に当たっては、親水性バインダ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、この観点から比較的室温付近で膨潤性の低い親水性バインダーが好ましく用いられる。特に好ましい親水性バインダ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。

【0068】

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 200 ~ 5000 のものが好ましい。

【0069】

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 ~ 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。

【0070】

本発明は、下層を構成する上記親水性バインダーと共に必要に応じ硬膜剤を用いることもできる。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

10

20

30

40

50

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架橋剤等があり、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。

【0071】

本発明において下層には更に、界面活性剤、着色染料、着色顔料、インク色剤の定着剤、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。

【0072】

本発明に於いて、表層と下層は同時重層塗布しても良いし、先に述べたように表層と下層の界面に自由端反射面を設けるために、下層が塗布され空隙構造が形成された後に表層を塗布する、所謂、逐次塗布を行っても良い。これは、下層の空隙構造が形成されることで、表面に均一な平面が形成され、その上に表層を塗布することで、均一な平面の上に表層が形成されるため、下層と表層の界面を作成することが出来るためである。同時重層塗布の場合には、下層と上層が共に湿潤状態で塗布されるため、乾燥工程中に下層と上層との間に若干ながら混合が生じ、下層と表層との間に明確な界面が形成することは困難であるが、界面からの反射が寄与しないだけで、表層からの反射率は向上するため、高い光沢を得ることが出来る。

【0073】

逐次塗布において、下層の空隙構造は、下層が塗布され乾燥が進む中で、所謂、減率乾燥工程以降において空隙が形成される。空隙が形成された後であれば、下層と同一ライン上で表層を塗布しても良いし、あるいは完全に乾燥させ一旦ロールとして巻き取った後、あらためて表層を塗布しても良い。同一ライン上で表層を塗布する場合に特に好ましいのは、乾燥終了点以降に塗布する事である。

【0074】

また、表層を形成する塗液の塗布量は、下層に形成されている空隙容量の90%以下であることが好ましい。下層の空隙容量の90%以下の量に表層の塗布量を制限することにより、表層の塗液中の溶媒あるいは溶媒に溶解している成分は、極めて迅速に下層に移行し、これにより表層の塗液は極めて迅速に脱水され、表面にはバインダーとアンチモン酸亜鉛を含む無機微粒子からなる表層、あるいはアンチモン酸亜鉛を含む無機微粒子のみからなる表層を形成することが出来る。

【0075】

本発明でいう空隙容量とは、水銀ポロシメーター（測定器名称 Autopore II 9220 製造者 micromeritics instrument corporation）を用い測定・処理された、多孔質層部分における細孔半径3nmから400nmまでの累積細孔容積（mL/g）に、多孔質層の塗布固形分（g/平方メートル）を乗ずる事で、単位面積（平方メートル）当たりの数値として求める事が出来る。

【0076】

本発明に於いて下層と表層を同時に塗布する同時重層塗布に用いられる塗布装置は、複数のスリットを持つ、スライドビード方式、カーテン方式等、公知の塗布装置を挙げることが出来る。

【0077】

本発明に於いて使用される塗布装置中、逐次塗布における下層塗布に用いられる塗布装置については、公知の塗設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ある。

【0078】

本発明に於いて使用される塗布装置中、表層の塗布に用いられる塗布装置については、塗布の幅方向に均一に流出するためのスリットを持つ塗布装置、例えばスロットコーティング方式、スリットを持つエクストルージョン方式としてのスライドビード方式、カーテン方式、あるいは小径の斜線グラビアをリバースかつキッスタッチで使用するマイクログラビア方式の塗布装置等を挙げることが出来る。

10

20

30

40

50

【0079】

本発明において、表層の塗布に使用される塗液の溶媒として、目的に応じ、種々の溶媒を用いる事が出来る。本発明に於いては、溶媒は特に限定される事はなく、添加剤に応じ、水、メタノール、エタノール、ジエチレングリコール等の有機溶媒、および水との混合物、あるいは、必要に応じ、キシレン、エーテルなども使用することが出来る。

【0080】

また、表層の塗布そのものを安定に行うために、フッ素系界面活性剤、アセチレンジオール系界面活性剤、アセチレンアルコール、低級アルコール類等を必要に応じて含有することが出来る。本発明に於いては、塗布装置の先端部分にて既に多孔質層への吸収が開始されており、また多孔質層への吸収性を向上させる効果も有ることから、特に、動的な表面張力を下げる界面活性剤類、アルコール類の添加により好ましい結果を得ることが出来る。

10

【0081】

以下実施例によって本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0082】

支持体として、LBKP(50部)とLBS(50部)のパルプ配合からなる120g/m²の基紙の表面に低密度ポリエチレン(70部)と高密度ポリエチレン(20部)と酸化チタン(10部)からなる樹脂組成物を溶融押し出しにより25g/m²塗布し、クーリングロール処理により樹脂被覆層面の中心線平均粗さを1.0μmとし、裏面に高密度ポリエチレン(50部)と低密度ポリエチレン(50部)からなる樹脂組成物を溶融押し出しにより25g/m²塗布、クーリングロール処理してポリオレフィン樹脂被覆紙を用意した。

20

【0083】

上記ポリオレフィン樹脂被覆紙表面に高周波コロナ放電処理を施した後、下記組成のプライマー層をゼラチンが50mg/m²(約0.05μm)となるように塗布乾燥して支持体を作製した。

30

【0084】

<プライマー層>

石灰処理ゼラチン	100部
スルフォコハク酸-2-エチルヘキシリエステル塩	2部
クロム明ばん	10部

【0085】

上記支持体表面上に、下記組成を含有する下層用の塗液1を調整し、スライドビード方式で塗布、乾燥を行い、下層のみからなるインクジェット用記録材料1~3を作成した。乾燥は、塗布後直ちに紙面温度が0~5℃になるように冷却し、その後10~50℃のドライヤーを用いて行った。なお、部とは顔料を100質量部とした時の各成分の質量部を表し、塗布量とは乾燥後の固形分質量を示す。

40

【0086】

<気相法シリカ分散液>

水に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(分子量9,000)4部と気相法シリカ(平均一次粒子径7nm、比表面積300m²/g)100部を添加し予備分散液を作製した後、高圧ホモジナイザーで処理して、固形分濃度20%の気相法シリカ分散液を製造した。

【0087】

<下層組成-1>

気相法シリカ分散液	(シリカ固形分として)100部
ほう酸	5部
ポリビニルアルコール	23部

50

(ケン化度 88%、平均重合度 3500)

固形分塗布量 25 g / m²

【0088】

本塗液を塗布して得られたインクジェット用記録材料1の断面を観察した所、厚みは38 μmであり、気相法シリカの真比重を2、ポリビニルアルコールの比重を1.2、その他の比重を1として計算すると、空隙率は61%となり、計算された屈折率は1.16であった。なお、シリカ微粒子の平均二次粒子径は80 nm、空隙容量は23 ml / m²であった。

【0089】

上記インクジェット用記録材料1上に、下記組成を含有する表層用の塗液1~6を調整し、表1の組み合わせに基づき、キッスタイルの小径ロールを用いたマイクログラビア方式で塗布を行い、インクジェット用記録材料2~7を得た。下記各々の表層用の塗液を、塗布量として18 g / m²となるように調整し、塗布ロール種類、塗布ロール回転数、塗布速度を最適化し、目的塗布量をインクジェット用記録材料1上に塗設した。塗布後5秒間は乾燥風を当てる事なく塗布装置内を走行させた後、60°の温風をあてて乾燥を行った。なお、部数は固形分での値であり、平均粒径は動的光散乱法により測定された値を示す。

【0090】

<表層組成-1>

アンチモン酸亜鉛 100 部 20

(Z330H 日産化学工業株式会社製)

平均一次粒子径 20 nm 平均粒径 99 nm)

固形分塗布量 0.2 g / m²

【0091】

本塗液を塗布して得られたインクジェット用記録材料2の断面を観察した所、表層の厚みは85 nmであり、空隙率は53%、計算された屈折率は1.47であった。

【0092】

<表層組成-2>

アンチモン酸亜鉛 100 部 30

(Z330H 日産化学工業株式会社製)

平均一次粒子径 20 nm 平均粒径 99 nm)

固形分塗布量 0.4 g / m²

【0093】

本塗液を塗布して得られたインクジェット用記録材料3の断面を観察した所、表層の厚みは160 nmであり、空隙率は50%、計算された屈折率は1.50であった。

【0094】

<表層組成-3>

アンチモン酸亜鉛 80 部 40

(Z330H 日産化学工業株式会社製)

平均一次粒子径 20 nm 平均粒径 99 nm)

コロイダルシリカ 20 部

(PL-3L 扶桑化学工業株式会社製)

平均一次粒子径 35 nm 平均粒径 40 nm)

固形分塗布量 0.2 g / m²

【0095】

本塗液を塗布して得られたインクジェット用記録材料4の断面を観察した所、表層の厚みは100 nmであり、空隙率は48%、計算された屈折率は1.41であった。

【0096】

<表層組成-4>

アンチモン酸亜鉛 50 部 50

(Z 3 3 0 H 日産化学工業株式会社製
平均一次粒子径 2 0 n m 平均粒径 9 9 n m)

コロイダルシリカ 5 0 部

(P L - 3 L 扶桑化学工業株式会社製
平均一次粒子径 3 5 n m 平均粒径 4 0 n m)

固形分塗布量 0 . 2 g / m²

【 0 0 9 7 】

本塗液を塗布して得られたインクジェット用記録材料 5 の断面を観察した所、表層の厚みは 1 3 0 n m であり、空隙率は 4 6 %、計算された屈折率は 1 . 3 3 であった。

【 0 0 9 8 】

< 表層組成 - 5 >

コロイダルシリカ 1 0 0 部

(S T - A K - L 日産化学工業株式会社製
平均一次粒子径 4 5 n m 平均粒径 9 9 n m)

固形分塗布量 0 . 2 g / m²

【 0 0 9 9 】

本塗液を塗布して得られたインクジェット用記録材料 6 の断面を観察した所、表層の厚みは 1 7 0 n m であり、空隙率は 4 1 %、計算された屈折率は 1 . 2 6 であった。

【 0 1 0 0 】

< 表層組成 - 6 >

コロイダルシリカ 1 0 0 部

(S T - A K - L 日産化学工業株式会社製
平均一次粒子径 4 5 n m 平均粒径 9 9 n m)

固形分塗布量 0 . 1 g / m²

【 0 1 0 1 】

本塗液を塗布して得られたインクジェット用記録材料 7 の断面を観察した所、表層の厚みは 9 0 n m であり、空隙率は 4 4 %、計算された屈折率は 1 . 2 5 であった。

【 0 1 0 2 】

2 層からなるスライドビード方式により、上記の下層組成 - 1 と下記の表層組成 - 7 あるいは 8 の同時重層塗布を行い、乾燥し、インクジェット用記録材料 8 および 9 を得た。

【 0 1 0 3 】

< 表層塗液組成 - 7 >

アンチモン酸亜鉛 1 0 0 部

(Z 3 3 0 H 日産化学工業株式会社製
平均一次粒子径 2 0 n m 平均粒径 9 9 n m)

ポリビニルアルコール 4 部

(ケン化度 8 8 %、平均重合度 3 5 0 0)

界面活性剤 0 . 1 部

固形分塗布量 0 . 5 0 g / m²

【 0 1 0 4 】

本塗液を塗布して得られたインクジェット用記録材料 8 の断面を観察した所、表層と下層の界面がおよそ 1 0 0 n m にわたり混合しており、表層として確認できる厚みは 1 2 0 n m 程度であった。

【 0 1 0 5 】

< 表層塗液組成 - 8 >

コロイダルシリカ 1 0 0 部

(S T - A K - L 日産化学工業株式会社製
平均一次粒子径 4 5 n m 平均粒径 9 9 n m)

ポリビニルアルコール 4 部

(ケン化度 8 8 %、平均重合度 3 5 0 0)

10

20

30

40

50

界面活性剤 0.1部
固形分塗布量 0.50g/m²

【0106】

本塗液を塗布して得られたインクジェット用記録材料9の断面を観察した所、表層と下層の界面がおよそ300nmにわたり混合しており、表層として確認できる厚みは300nm程度であった。

【0107】

表層と下層の界面が明確に形成されている、インクジェット用記録材料2～7について、屈折率と厚みを掛け合わせた光学的厚みを表1に記載した。

【0108】

<20#光沢>

得られた各インクジェット用記録材料について、白紙光沢を鏡面光沢度測定方法（JIS-Z8741）に基づく20度鏡面光沢（Gs20#）を光沢計（日本電色工業（株）製VGS-1D）を用いて測定した結果を表1に記載した。

【0109】

<干渉色の有無>

得られた各インクジェット用記録材料について、表層の干渉が原因で発生する干渉色の有無を目視で観察し、その結果を表1に記載した。

【0110】

<インク吸収性>

市販のインクジェットプリンター（エプソン社製、PM-880C）にてレッド、ブルー、グリーン、ブラックのベタ印字を行い、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た。下記の基準で評価した。

：転写しない。

：印字部全体に薄い転写が観察される。

×：印字部全体に濃い転写が観察される。

【0111】

【表1】

試料	表層塗液組成	表層塗布方式	表層屈折率	光学的厚み	20°光沢	干渉色の有無	インク吸収性	備考
インクジェット用記録材料1	-	-	-	-	15	-	○	比較例
インクジェット用記録材料2	1	マイクログラビア	1.47	125nm	90	無し	○	本発明
インクジェット用記録材料3	2	マイクログラビア	1.5	240nm	55	若干有り	○	本発明
インクジェット用記録材料4	3	マイクログラビア	1.41	141nm	65	無し	○	本発明
インクジェット用記録材料5	4	マイクログラビア	1.33	173nm	50	無し	○	本発明
インクジェット用記録材料6	5	マイクログラビア	1.26	215nm	40	ほぼ無し	○	比較例
インクジェット用記録材料7	6	マイクログラビア	1.25	113nm	30	無し	○	比較例
インクジェット用記録材料8	7	スライドビード同時重層塗布	-	-	50	無し	○	本発明
インクジェット用記録材料9	8	スライドビード同時重層塗布	-	-	25	無し	○	比較例

【0112】

10

20

30

40

50

表1の結果から明らかなように、本発明の如く、アンチモン酸亜鉛を50質量%以上用いた場合、20#光沢が50以上という高い光沢を得ることが出来る。従来技術で構成されたインクジェット用記録材料9や、表層と下層の界面が自由端反射面を形成している場合に於いても、アンチモン酸亜鉛を用いない場合にはインクジェット用記録材料5あるいは6の如く若干低い光沢しか得ることが出来ない。