

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4014554号  
(P4014554)

(45) 発行日 平成19年11月28日(2007.11.28)

(24) 登録日 平成19年9月21日(2007.9.21)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>B 4 1 M</b>	<b>5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 4 1 M 5/00 B
<b>B 4 1 M</b>	<b>5/50</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 5 D 5/04
<b>B 4 1 M</b>	<b>5/52</b>	<b>(2006.01)</b>	B 4 1 J 3/04 I O I Y
<b>B 0 5 D</b>	<b>5/04</b>	<b>(2006.01)</b>	
<b>B 4 1 J</b>	<b>2/01</b>	<b>(2006.01)</b>	

請求項の数 1 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2003-342115 (P2003-342115)
(22) 出願日	平成15年9月30日(2003.9.30)
(65) 公開番号	特開2005-104027 (P2005-104027A)
(43) 公開日	平成17年4月21日(2005.4.21)
審査請求日	平成17年9月16日(2005.9.16)

(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	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

審査官 藤井 勲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

顔料とバインダーからなる少なくとも1層の多孔質層を形成する第一の塗布後、その上に第二の塗布を行うインクジェット記録媒体の製造方法に於いて、該第二の塗布が第一の塗布による多孔質層が形成された後に、塗布の幅方向に均一に流出するためのスリットを持ち、スリットより流出した第2の塗布に供する塗液が液膜を形成し液膜の状態で塗布される塗布装置を用いて行われ、該第二の塗布に供する塗液が該多孔質層の空隙容量の90%を超えないよう、且つ空隙容量の40%以上に前計量された液量であり、該多孔質層と接触後1秒以内に実質的に全量が該多孔質層に吸収される事を特徴とする、インクジェット記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多孔質層の上に第二の塗布を行うインクジェット記録媒体の製造方法に於いて、下層に含まれる気体の影響を受けることなく、均一な第二の塗布を可能とするインクジェット記録媒体の製造方法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微粒子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、これら微粒子を主体として形成された多孔質層をインク受容層としたインクジェット記録材料の製造方法に於いて、微粒子を主体とする第一の塗布層を塗布すると同時、あるいは第一の塗布層が減率乾燥速度を示す前、あるいは第一の塗布層が乾燥し塗膜を形成した後、これらいずれかの段階において、架橋剤やインク染料定着剤あるいは保存性改良剤などを含む第二の塗布を行い、安定的にインクジェット記録材料を生産する方法が提案されている。（例えば、特許文献1等参照）

【0007】

しかしながら、本発明者らの検討によれば、この様な第一の塗布層と第二の塗布層を同時に塗布する場合には、塗液同士が接触することとなり、場合によっては、接触界面で凝集物が発生する場合があります。該凝集物が塗布面の故障の要因となる場合も多く、安定生産の意味合いから好ましくない場合もある事が判明した。また、第一の塗布層が減率乾燥速度を示す前に第二の塗布層を塗布する場合には、前述の凝集物の発生は抑制されるが、実際の生産工程に於いては、第一の塗布層の乾燥状態が塗布物の幅方向で異なる事、さらに第一の塗布層の塗布開始からの経過時間により乾燥状態が変化する事により、第二の塗布層が塗布される段階での第一の塗布層の乾燥状態が均一で無いため、特許文献1の実施例に開示されている浸漬法による第二の塗布は、第一の塗布層への浸透が均一ではなく、実際に出来上がった記録材料の特性が一定しないという問題がある事が判明した。また、第一の塗布層が乾燥し、塗膜を形成した後に第二の塗布を行う方法では、第一の塗布層が乾燥して形成した多孔質層内に空気が存在するため、実施例にて開示されているような、浸漬法による塗布では、多孔質層内に存在する空気が塗布物表面あるいは内部に泡として残留し、第二の塗液の塗布が不均一になる、乾燥後に泡の形状が記録材料表面に残り、外観を害するなどの問題がある事が判明した。泡の影響を排除するためには、浸漬中に表面に形成された泡をかき落とす手段が必要であり、さらに泡の部分を置換するため長時間浸漬

10

20

30

40

50

する事が必要となり、浸漬装置が大型化し好ましくない。

【0008】

また、第一の塗布を実施後、第二の塗布を同一塗布工程上で行い、第二の塗布を第一の塗布による塗層に空隙層が形成される減率乾燥部以降に実施し、第二の塗布に供する液量と塗布時の空隙層の含水量の合計量が、該空隙層の空隙容量の1.5倍以下に制限する方法を用いる事により、第一の塗布に供される塗液内に添加すると、塗布面がひび割れるなど、添加に問題のある添加剤を第二の塗布を用いて記録材料に付与し、故障のない記録材料を得る方法が提案されている。(特許文献2参照)

【0009】

該特許文献には、スプレーコーターのみが記載されており、該発明は実質的にスプレーコーターにて実施されると考えられる。 10

【0010】

スプレーコーターとは、文字通り塗液を多量の液滴として噴霧し塗布するコーターであり、プリント基板のレジスト塗布、得られた液滴の乾燥による粉体製造などに広く使われている方法である。インクジェットプリンタは、液滴を用いて記録するため、同様の液滴を噴霧するスプレーコーターを第二の塗布に用いる事は容易に想像出来る。

【0011】

しかしながら、本発明者らがスプレーコーターについて検討したところ、多孔質層への塗布に用いると、多孔質層の吸収容量以下である場合、液滴が迅速に吸収されるため、液滴同士の接触と結合が発生しないために塗膜そのものが形成されず、液滴が付着した形状が幾重にも重なる形状の塗液分布パターンとなり塗布が不均一になる事が判明した。 20

【0012】

従って、該特許文献において多孔質層の吸収容量以下の量を塗布している場合において、スプレーコーターにより付与される液滴は塗膜を形成し得ないので、実施例にて開示されている"湿潤膜厚"は、そもそも存在しないはずであり、仮に湿潤膜厚が存在すれば、吸収容量を超えていることとなり、実施例の内容と乖離する事も判明した。

【0013】

更に、該特許文献では、空隙容量をJ.TAPPI 51に規定される紙および板紙の液体吸収性試験方法(プリストー法)で測定したときの、接触時間が2秒における液体転移量をもって規定しているが、プリストー法による空隙容量測定は、表面の凹凸および横方向のじみにより、実際の空隙容量よりもかなり過大な数値となることが知られており、特に2秒という長い時間での接触では横方向のじみが甚大であり、実際の空隙容量とは大きく乖離した数値となり、該特許文献における空隙容量とは、実際の空隙容量とはかけ離れた数値であると思われる。 30

【特許文献1】特開2002-154269号公報

【特許文献2】特開2002-331745号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の課題は、多孔質層を形成する第一の塗布を行った後、多孔質層が形成されてから、多孔質層内に存在する気体の影響を受けず、均一なオーバーコートを行う方法であり、これにより高い品質を有するインクジェット記録媒体の製造方法を提供する事にある。 40

【課題を解決するための手段】

【0015】

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。

【0016】

(1)顔料とバインダーからなる少なくとも1層の多孔質層を形成する第一の塗布後、その上に第二の塗布を行うインクジェット記録媒体の製造方法に於いて、該第二の塗布が第一の塗布による多孔質層が形成された後に、塗布の幅方向に均一に流出するためのスリ 50

ットを持つ塗布装置を用いて行われ、該第二の塗布に供する塗液が該多孔質層の空隙容量の90%を超えないよう前計量された液量であり、該多孔質層と接触後1秒以内に実質的に全量が該多孔質層に吸収される事を特徴とする、インクジェット記録媒体の製造方法。

【0017】

(2) 該第二の塗布の塗液供給量が、該第一の塗布後、乾燥により該第二の塗布時点までに形成された空隙容量の90%を超えないことを特徴とする(1)に記載のインクジェット記録媒体の製造方法。

【0018】

(3) 該第二の塗布が、該第一の塗布における減率乾燥終了後に行われる事を特徴とする(1)あるいは(2)に記載のインクジェット記録媒体の製造方法。

10

【0019】

(4) 該第二の塗布が、該第一の塗布後、該塗布物が巻き取られるまでの間に実施される(1)から(3)の何れかに記載のインクジェット記録媒体の製造方法。

【0020】

(5) 該多孔質層が、平均一次粒径が100nm以下の無機微粒子、親水性バインダーからなる(1)から(4)何れかに記載のインクジェット記録媒体の製造方法。

【0021】

(6) 前記無機微粒子がアルミナ水和物、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(5)記載のインクジェット記録媒体の製造方法。

20

【発明の効果】

【0022】

本発明の製造方法によれば、第一の塗布により形成された多孔質層の上に第二の塗布を行う際、多孔質層中に含まれる空気等気体による泡の発生が無く、均一な塗布を行うことが可能となり、かつ第二の塗布に供される塗液に含まれる添加剤等の種類に限定される事無く、高品位なインクジェット記録媒体を得ることが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下本発明を詳細に説明する。本発明に於いては、多孔質層上への均一な第二の塗布(オーバーコート)を行う製造方法を提供するものであり、従来、顔料とバインダーからなる多孔質層上へオーバーコートする事は、多孔質層中に含まれる空気等気体の影響を受けるため非常に困難だと考えられていたが、本発明者らは鋭意研究を行った結果、請求項1に記載する如く、該第二の塗布が第一の塗布による多孔質層が形成された後に、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を用いて行われ、該第二の塗布に供する塗液が該多孔質層の空隙容量の90%を超えないよう前計量された液量であり、該多孔質層と接触後1秒以内に実質的に全量が該多孔質層に吸収される事を特徴とし可能とならしめた。

30

【0024】

本発明に於いては、第二の塗布に於ける計量位置が重要となる。一般的に塗布を行う場合には、塗布量を決定する必要がある、これを一般に計量と称し、後計量と前計量に大別

40

【0025】

後計量による塗布とは、塗布装置により目的塗布量より多量に塗布した後、例えばエアナイフの如く風圧を用いて吹き飛ばす、あるいはドクターブレード、ワイヤーロッドの如く機械的な接触によりかき落とす等の方法を用い、余剰分を排除する事により目的塗布量を得る事を示し、一般的にオーバーコートなど単層を塗布するばあいには、多量に塗液を付けてからかき落とすため、無塗布部が出来にくいなどの優れた特徴を持つ方法であるため、広く使用されている。しかしながら、本発明に於いては、第二の塗布に供される塗液が、エアナイフやワイヤーロッドなどの後計量での塗布量制御部分に到達するまでの間に、多孔質層中に吸収されてしまうため、後計量そのものが成立しにくいだけでなく

50

、有効成分の不均一性、泡の発生による故障をも誘発することを見出した。

【0026】

前計量による塗布とは、予め計量された塗液を塗布装置に供給して塗布を行う方法であり、塗布装置から押し出された時点で目的塗布量になっている為、塗布後に余剰分を排除する工程は存在しない。従って、多孔質層上など、吸収性の高い基材の上であっても、均一な塗布量を得ることが可能であり、本発明に於いては必須であることを見出した。

【0027】

また、第二の塗布に供される塗液の塗布量に関しても重要な因子があることを見出した。空隙容量の90%、すなわち多孔質層の吸収容量の90%を超える量の塗液を塗布した場合、多孔質層への吸収が遅く、多孔質層表面に塗液が残留し、これが多孔質内部の空気等の気体の排気を妨げるため、逃げ場の無い気体が表面に泡となり、該気泡周辺部において第二の塗布に供される塗液量が局所的に多くなり好ましくない。また、これら若干の塗液が会合し小数の大きな液滴に成長する場合もあり、局所的に塗布量が多くなるなどの好ましくない現象も観察された。好ましくは空隙容量の85%以下であり、特に好ましくは75%以下である。

10

【0028】

また、第二の塗布に供される塗液を塗布した後、該塗液に含まれる溶媒が1秒以内に実質的全量が多孔質層に吸収される事が必要である。1秒を超えて吸収される場合に於いては、塗布物に泡が散見される場合があり好ましくない。

【0029】

1秒以下の場合に泡が見られず塗布面が良好となる理由は明らかではないが、多孔質層内の空気等気体の相互結合速度に関係するのではないかと考えている。つまり、塗布された塗液が多孔質層の空隙容量の90%以下である場合、塗液が多孔質層内部に吸収つまり浸透するにつれ、空気等気体は表面が塗液で封鎖されているために表面に逃げる事が出来ず、そのため内部に残留する。実質的に全量が多孔質内に吸収された段階において、多孔質内に存在した空気等気体は、散在する比較的サイズの大きな空隙部分に圧縮されていると考えられ、1秒以下という短い時間で塗液が吸収された場合には、塗布表面全体を封鎖する塗液が存在しなくなった段階で、多孔質内部の溶媒で満たされていない空隙から外部に放出され、目に見える気泡とはならない。ところが、1秒以上かかる場合、この微細気泡同士が相互結合し、大きな気泡に成長し、突沸するか如く、塗布面を封鎖する塗液の液膜を破るため、泡として見える状態になると考えている。もちろんこの微細な気泡同士の結合は、1秒以下の領域においても行われていると思われるが、1秒前後で加速度的に成長するのではないかと推測している。

20

30

【0030】

該第二の塗布に供される塗液を塗布した後、該塗液に含まれる溶媒の実質的全量が多孔質層に吸収されるのに要する時間は、1秒以下が好ましく、特に好ましくは0.8秒以下であり、可及的すみやかに吸収されるのが好ましい。

【0031】

該第二の塗布に供される塗液中に水溶性の添加剤が含まれている場合には、該溶媒と共に、多孔質層中に吸収され添加される。また顔料等で有れば表面に残留する場合もある。

40

【0032】

本発明に於いて、塗液に含まれる溶媒の実質的全量が多孔質層に吸収されるとは、溶媒が吸収される事により、塗布された多孔質層表面に湿潤膜が存在しない事を言い、溶媒の実質的全量が多孔質層に吸収されるのに要する時間は、塗布後の表面反射率の測定、あるいは塗布直後の表面に物理的な接触を行い、湿潤膜の転写が発生し無いかどうかを持って測定される。

【0033】

表面反射率の測定をもって測定を行う場合、表面に湿潤膜が存在する領域と、溶媒の実質的全量が吸収された領域では、反射率が大きく異なる。例えば吸収されるのに要する時間が比較的長く1秒程度である場合、湿潤膜は安定に存在するため塗布直後の反射率は高

50

くなり、溶媒が多孔質に吸収されると反射率が相対的に低くなる。逆に、0.1秒程度で極めて高速に吸収される場合には、湿潤膜の表面が不安定であり波うっているため反射率は低く、溶媒が多孔質に吸収されると反射率が相対的に高くなる。従って、一定の塗速で塗布されている場合、塗布装置からの距離と反射率の変化を測定することで、吸収されるのに必要な時間を求めることが出来る。

【0034】

また、物理的な接触による湿潤膜の転写により測定する方法では、判別を行いやすくするため、同一の組成をもつモデル塗液に、吸光係数の極めて高い色素を添加し、表面にPPC用紙を接触させ色素の転写が発生するか否かで測定する事が出来る。一定の塗速で塗布されている場合、塗布装置からの距離と転写の有無を測定することで、吸収されるのに必要な時間を求めることが出来る。

10

【0035】

第二の塗布に供される塗液の液性について、多孔質層に1秒以下で吸収されるので有れば、特に規定はしないが、粘度は10mPa・s以下、表面張力は100mN/m以下が好ましい。

【0036】

本発明でいう多孔質層の空隙容量とは、水銀ポロシメーター（測定器名称 Autopore I 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。

20

【0037】

本発明に於いて使用される塗布装置中、第一の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。

【0038】

本発明に於いて使用される塗布装置中、第二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ター方式、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、カーテン方式等を用いる事が出来るがこれらは何れもスリットより流出した第2の塗布に供する塗液が液膜を形成し液膜の状態で塗布される塗布装置であり、そして前述した如く、前計量であることが必須である。

30

【0039】

従来、空気等気体を含む多孔質層上に塗布する場合、これら塗布面のほぼ全面を塗液にて封鎖する塗布方式は、泡の発生が予測あるいは観測されるため試みられることはなく、本発明において、塗布量を予め計量し、塗液をすみやかに多孔質層内に吸収させることにより、気泡の発生を完全に抑制することが可能となったため、初めて塗布面の均一性に優れたこれらの塗布方法を採用することが可能となった。

40

【0040】

これら、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について、塗布装置と塗布される多孔質層との間隔を100ミクロン以下にする事が好ましい。例えば、ロールをもちいて塗布装置と多孔質層との間隔を固定する方法や、塗布装置に多孔質層を押しつけ、塗布装置から出る塗液により形成される液膜にて間隙を形成する方法があり、公知の種々の方法を用いることが出来る。

【0041】

第二の塗液を塗布した後、塗液に含まれる溶媒の実質的全量が多孔質層に吸収されるまでの間、つまり湿潤膜が表面に残留している間、塗布面表面には、例えば風速20m/秒

50

を超えるような、強い風をあてないことが好ましい。これは、第二の塗布に供される塗液を安定に多孔質層へ浸透・吸収させるためである。

【0042】

本発明に於いて、第二の塗布を実施する段階での、第一の塗布により塗布された多孔質層の乾燥状態により、空隙容量は大きく変わり、ひいては第二の塗布における塗布量に変化する。

【0043】

乾燥工程は、第一の塗布により基材上に塗布された湿潤状態の塗膜を連続的に搬送しながら、その表面あるいは裏面、あるいは表裏双方より、特定の温度及び湿度条件に制御された乾燥風を吹き付けて乾燥させる。

10

【0044】

湿潤状態の塗膜の乾燥過程は、主に以下のように分類することができる。乾燥の初期は、恒率乾燥部と呼ばれ、乾燥初期の水や溶剤を多く持つインクジェット記録媒体では比較的自由的な水や溶剤が水や溶剤の蒸発潜熱を奪いながら蒸発していくため、多孔質層を有する面側の表面温度はほぼ一定である。この一定温度の期間を恒率乾燥部という。多孔質層の場合、恒率乾燥領域においても、多孔質層が表面より順次形成されるが、多孔質層細孔を通し、下の湿潤状態の塗膜から表面へ水分が供給され蒸散するため、塗膜中の水分移動と表面からの水分蒸発が一定しており、この状態に於いては、形成されている多孔質層の細孔内部は常に水や溶剤に満たされている状態であり、空隙は存在していない。

【0045】

20

恒率乾燥部が終了すると、減率乾燥部へ移行する。減率乾燥部では、表面より順次形成されてきた多孔質層が基材表面に達し、湿潤状態の塗膜から水や溶剤の供給が無くなり、細孔内部に含まれる水や溶剤の蒸発、および膨潤状態にある親水性バインダー部からの水分蒸発となり、表面より順次細孔内部の水や溶媒が消失し、空気等気体や水蒸気等で満たされた空隙が姿を現しはじめる。そのため、乾燥風の熱伝達効率が低下し、表面温度が上昇する。

【0046】

次いで、減率乾燥が終了すると、蒸発する水分や溶剤なくなり、乾燥風の温度とインクジェット記録媒体の表面温度が一致する領域に入る。この時点を、乾燥終了点と呼び、インクジェット記録媒体中の空隙が完成される。

30

【0047】

以上説明した恒率乾燥部、減率乾燥部及び乾燥終了点の確認方法としては、特に制限はないが、例えば、多孔質層を塗設した面の表面温度をモニターして、表面温度が一定である領域を恒率乾燥部、表面温度が上昇する領域を減率乾燥部及び乾燥温度と同一となった時点を、乾燥終了点として求めることができる。

【0048】

本発明に於いては、多孔質層の空隙容量の90%以下の塗布量の第二の塗布を行うことにより目的が達成されるため、空隙が形成されはじめる減率乾燥領域以降に塗布することが好ましい。幅方向に均一な塗布を行う塗布装置を用いる事が可能であるため、浸漬法で見られるような、減率乾燥域での幅方向での乾燥不均一が原因で発生する塗布量偏差も発生することはない。第二の塗布を行う際に、幅方向で最も少ない空隙容量を持つ部分を基本に塗布量を決定すればよい。

40

【0049】

特に好ましいのは、乾燥終了点以降に塗布する事である。多孔質層の空隙が完全に形成された乾燥終了点以降に塗布することにより、最大の塗布量を得ることが可能となり、添加剤を多量に添加したい場合等には、好ましい形態となる。

【0050】

また、減率乾燥領域で第二の塗布を行う場合には、第一の塗布後、塗布物が巻き取られるまでの間に実施されること、つまりオンラインにて二回塗布を行うことは当然であるが、乾燥終了点以降に塗布する場合には、同様にオンラインにて第一の塗布と第二の塗布を

50

行うばかりではなく、第一の塗布を実施後、一旦塗布紙を巻き取り、改めて第二の塗布を行うことも出来、第二の塗布を行う前に、例えば加温などのアニール処理をくわえることも出来る。特に、一旦塗布紙を巻き取り、改めて第二の塗布を行う場合には、同一の塗布装置を使用できる利点もある。

**【0051】**

本発明において、第二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。

**【0052】**

本発明の第二の塗布によりインクジェット記録媒体に供される添加剤としては、特に限定はされるものではなく、その目的に応じ広く使用することが出来る。例えば、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、デンプン、カゼインなどの水溶性天然高分子類、界面活性剤、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウムなどの無機顔料類、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂などの有機顔料類、多価金属塩類、4級アンモニウム塩類、各種の有機あるいは無機マツト剤類、各種ラテックスエマルジョン類、着色のための染料類あるいは顔料類、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの水溶性樹脂類、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマールなどの非水溶性樹脂類、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどの高沸点有機溶媒類、ジアミノスチルベン誘導体などの蛍光増白剤類、イソチラゾリノンなどの防腐剤類、酢酸ソーダ、リン酸バッファーなどの膜面pH調整剤類、インク染料定着剤、酸化チタンなどの光触媒類、各種金属の極微粒子類、など公知の各種添加剤を単独あるいは適宜混合して使用することが出来る。

**【0053】**

このように、本発明による第二の塗布においては、多孔質層の空隙容量の90%以下の塗布量であり、1秒以内に溶媒の実質的全量が多孔質層に吸収されるのであれば、あらゆる物質を多孔質層の中あるいは表面に均一に付与せしめることが可能となる。

**【0054】**

また、第二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。

**【0055】**

本発明による第二の塗布は、1回だけでも2回以上に分けて行うこともできる。つまり第二の塗布を行った後、第三の塗布に必要な空隙容量を確保するまで乾燥を行い、その後、第三の塗布を行うことが出来る。同様工程を繰り返すことにより、必要な回数の塗布を繰り返すことが出来るが、製造設備が大型化、煩雑化するという問題があるため、2回ないしは3回程度でとどめることが好ましい。

**【0056】**

本発明の第一の塗布に用いられる無機微粒子としては、平均一次粒径が100nm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。インク受容層には、無機微粒子を8g/m<sup>2</sup>以上含有するのが好ましく、10~40g/m<sup>2</sup>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。

**【0057】**

これらの無機微粒子は単独あるいは併用しても良く、インク受容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。

10

20

30

40

50



## 【0058】

本発明において、無機微粒子は、インク吸収層中の主たる割合、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。

## 【0059】

シリカには、湿式法によるものと気相法によるものがあり、本発明では双方とも好ましく使用できる。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ミクロンから10ミクロン位の一次粒子がシロキサン結合をした二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。

10

## 【0060】

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式会社からアエロジル、トクヤマ株式会社からQSタイプとして市販されており入手することができる。

20

## 【0061】

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は、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200m<sup>2</sup>/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。

30

## 【0062】

本発明のアルミナとしては酸化アルミニウムの型結晶である - アルミナが好ましく、中でも グループ結晶が好ましい。 - アルミナは一次粒子を10nm程度まで小さく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砕機等で微細粒子に粉砕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、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O (n=1~3)の構成式で表される。nが1の場合がペ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未満の場合が擬ペ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。

40

## 【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、5~50nmが好ましく、より高い光沢を得るためには、5~30nm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】

本発明の無機微粒子の平均粒径は、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

50

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。

【 0 0 6 6 】

本発明において、無機微粒子とともに用いられ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。

10

【 0 0 6 7 】

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。

【 0 0 6 8 】

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。

【 0 0 6 9 】

本発明は、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も有する化合物、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種以上組み合わせ用いることができる。

20

【 0 0 7 0 】

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 】

【 0 0 7 1 】

支持体として、LBKP(50部)とLBSP(50部)のパルプ配合からなる120g/m<sup>2</sup>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/m<sup>2</sup>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/m<sup>2</sup>塗布、クーリングロール処理して樹脂被覆紙を用意した。

40

【 0 0 7 2 】

上記樹脂被覆紙の支持体上に、下記組成の多孔質層用の塗液を調整し、気相法シリカの塗布量が固形分で25g/m<sup>2</sup>となるようにスライドブレード方式で塗布した。塗液の固形分濃度は10%とした。

【 0 0 7 3 】

< 多孔質層塗布液組成 >

50

気相法シリカ	1 0 0 部
(平均一次粒径 7 nm)	
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	4 部
ほう酸	5 部
ポリビニルアルコール	2 3 部
(ケン化度 88%、平均重合度 3500)	

## 【0074】

塗布した後、0 の冷却ゾーンを 30 秒間通過させ、表面温度を 5 まで下げた後、以下にある温度、露点の風を各 45 秒吹き付けながら乾燥させ、インクジェット記録媒体を作成した。

10

## 【0075】

ドライヤー 1	温度 30	露点 0
ドライヤー 2	温度 50	露点 0
ドライヤー 3	温度 50	露点 0
ドライヤー 4	温度 50	露点 0
ドライヤー 5	温度 50	露点 0
ドライヤー 6	温度 50	露点 0

恒率乾燥状態から減率乾燥状態への移行は、ドライヤー 4 の中程に行われ、乾燥終了点はドライヤー 5 の中程であった。つまり、ドライヤー 3 出口では恒率乾燥領域であり、塗膜中は水分で満たされており空隙は存在しない状態、ドライヤー 4 出口では一部空隙が存在する状態、ドライヤー 5 出口では空隙が完成された状態である。

20

## 【0076】

ドライヤー 5 の出口から採取されたサンプルを水銀ポロシメーター(測定器名称 Auto pore II 9220 製造者 micromeritics instrument corporation)を用い、多孔質層の細孔半径が 3 nm から 400 nm までの累積細孔容積を求め、これから平方メートルあたりの空隙容量を求めたところ、 $30 \text{ ml} / \text{m}^2$ であった。

## 【0077】

ドライヤー 4 出口でサンプルを採取し、含水率を測定したところ、 $12 \text{ g} / \text{m}^2$ の水分が含まれており、これより空隙容量は  $18 \text{ ml} / \text{m}^2$ であると求められた。ちなみにドライヤー 3 出口では、乾燥塗膜が形成されているように見えるが、塗膜の下部は塗液そのものであり、表面に接触すると湯葉状の膜が剥がれるような状態であり、空隙は存在しない状態であった。

30

## 【0078】

多孔質層の上に第二の塗布として、下記組成の第二塗布層塗液 - 1 を塗布した。塗布位置、塗布装置を替え、インクジェット記録媒体 1 ~ 9 を得た。塩基性ポリ水酸化アルミニウムは、耐光性が向上する添加剤である。なお、第二塗布層塗液 - 1 の粘度は BL 型粘度計を用いて測定した結果  $1.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  (液温 25 ) であった。

## 【0079】

< 第二塗布層塗液 - 1 >

塩基性ポリ水酸化アルミニウム

(商品名: ピュラケム WT、(株)理研グリーン製) 2 g

水 10 g

40

## 【0080】

< インクジェット記録媒体 1 >

塗布の幅方向に均一なスリット状の開口部を押しつけて塗布するスロットコーターを用い、ドライヤー 3 出口で塗布を行った。塗液はポンプを用い前計量し  $12 \text{ g} / \text{m}^2$ の塗布を行った。塗液は下の多孔質層に吸収されず、表面に湿潤塗膜が形成された。湿潤塗膜はドライヤー内にて乾燥したが、湿潤塗膜がドライヤー内の乾燥空気により乱され、塗布ムラが生じていた。

## 【0081】

50

## &lt; インクジェット記録媒体 2 &gt;

スロットコーターを用い、ドライヤー 4 出口で塗布を行った。塗液はポンプを用い前計量し  $12 \text{ g/m}^2$  の塗布を行った。塗液は下の多孔質層に 0.1 秒以下で急速に吸収された。

## 【 0082 】

## &lt; インクジェット記録媒体 3 &gt;

スロットコーターを用い、ドライヤー 5 出口で塗布を行った。塗液はポンプを用い前計量し  $12 \text{ g/m}^2$  の塗布を行った。塗液は下の多孔質層に 0.1 秒以下で急速に吸収された。

## 【 0083 】

## &lt; インクジェット記録媒体 4 &gt;

塗布の幅方向に均一なスリットから押し出された塗液が斜面を降下した後に塗布されるエクストルージョンダイコーターを用い、ドライヤー 5 出口で塗布を行った。塗液はポンプを用い前計量し  $12 \text{ g/m}^2$  の塗布を行った。塗液は下の多孔質層に 0.1 秒以下で急速に吸収された。

## 【 0084 】

## &lt; インクジェット記録媒体 5 &gt;

液滴が噴霧されるスプレーコーターを用い、ドライヤー 3 出口で塗布を行った。塗液はポンプを用い前計量し  $12.5 \text{ g/m}^2$  の塗布を行った。スプレーされた塗液は周辺に広がりロスがでるため、補償として  $0.5 \text{ g/m}^2$  増加せしめた。スプレーされた液滴は下の多孔質層に吸収されず、スプレーコーターにより供された液滴同士が結合し、湿潤塗膜が形成された。湿潤塗膜はドライヤー内にて乾燥したが、湿潤塗膜がドライヤー内の乾燥空気により乱され、塗布ムラが生じていた。

## 【 0085 】

## &lt; インクジェット記録媒体 6 &gt;

スプレーコーターを用い、ドライヤー 4 出口で塗布を行った。塗液はポンプを用い前計量し  $12.5 \text{ g/m}^2$  の塗布を行った。スプレーされた塗液は周辺に広がりロスがでるため、補償として  $0.5 \text{ g/m}^2$  増加せしめた。スプレーされた液滴は、急速に吸収され表面に湿潤塗膜は形成されなかった。

## 【 0086 】

## &lt; インクジェット記録媒体 7 &gt;

スプレーコーターを用い、ドライヤー 5 出口で塗布を行った。塗液はポンプを用い前計量し  $12.5 \text{ g/m}^2$  の塗布を行った。スプレーされた塗液は周辺に広がりロスがでるため、補償として  $0.5 \text{ g/m}^2$  増加せしめた。スプレーされた液滴は、急速に吸収され表面に湿潤塗膜は形成されなかった。

## 【 0087 】

## &lt; インクジェット記録媒体 8 &gt;

エアナイフコーターを用い、塗布量が  $12 \text{ g/m}^2$  となるようにエアナイフ風量を調整し、ドライヤー 3 出口で塗布を行った。エアナイフにより後計量され湿潤塗膜が形成された。湿潤塗膜はドライヤー内にて乾燥したが、湿潤塗膜がドライヤー内の乾燥空気により乱され、塗布ムラが生じていた。

## 【 0088 】

## &lt; インクジェット記録媒体 9 &gt;

エアナイフコーターを用い、ドライヤー 5 出口で塗布を行った。塗布量が  $12 \text{ g/m}^2$  となるようにエアナイフ風量の調整を試みたが、塗布量を  $27 \text{ g/m}^2$  以下にすることが出来ず、目的の塗布量を得ることは出来なかった。また、塗布ムラも観察された。

## 【 0089 】

多孔質層の上に第二の塗布として、下記組成の第二塗布層塗液 - 2 を、塗布量  $22 \text{ g/m}^2$  で塗布を行った。塗布位置、塗布装置を替え、インクジェット記録媒体 10 ~ 14 を得た。なお、第二塗布層塗液 - 2 の粘度は B L 型粘度計を用いて測定した結果  $1.2 \text{ mP}$

10

20

30

40

50

a・s (液温 25 )であった。

【0090】

<第二塗布層塗液 - 2 >

塩基性ポリ水酸化アルミニウム

(商品名：ピュラケムWT、(株)理研グリーン製) 2 g

水 20 g

【0091】

<インクジェット記録媒体 10 >

スロットコーターを用い、ドライヤー 3 出口で塗布を行った。塗液は下の多孔質層に吸収されず、表面に湿潤塗膜が形成された。湿潤塗膜はドライヤー内にて乾燥したが、湿潤塗膜がドライヤー内の乾燥空気により乱され、塗布ムラが生じていた。 10

【0092】

<インクジェット記録媒体 11 >

スロットコーターを用い、ドライヤー 4 出口で塗布を行った。塗液は下の多孔質層に大部分が吸収されたが、一部分が表面に湿潤塗膜として残留していた。湿潤塗膜はドライヤー内にて乾燥したが、湿潤塗膜がドライヤー内の乾燥空気により乱され、塗布ムラが生じていた。

【0093】

<インクジェット記録媒体 12 >

スロットコーターを用い、ドライヤー 5 出口で塗布を行った。塗液は下の多孔質層に 0.5 秒程度で急速に吸収された。 20

【0094】

<インクジェット記録媒体 13 >

スプレーコーターを用い、ドライヤー 4 出口で塗布を行った。塗液はポンプを用い前計量し、 $2.3 \text{ g/m}^2$ の塗布を行った。スプレーされた塗液は周辺に広がるため、予めロス分を追加したため、補償として  $1.0 \text{ g/m}^2$  増加せしめた。スプレーされた液滴は下の多孔質層に大部分吸収されたが、溢れた塗液によるまだら状の不均一な湿潤塗膜が形成された。湿潤塗膜はドライヤー内にて乾燥したが、湿潤塗膜がドライヤー内の乾燥空気により乱され、塗布ムラが生じていた。

【0095】

<インクジェット記録媒体 14 >

スプレーコーターを用い、ドライヤー 5 出口で塗布を行った。塗液はポンプを用い前計量し、 $2.3 \text{ g/m}^2$ の塗布を行った。スプレーされた塗液は周辺に広がるため、予めロス分を追加したため、補償として  $1.0 \text{ g/m}^2$  増加せしめた。スプレーされた液滴は下の多孔質層に吸収された。 30

【0096】

多孔質層の上に第二の塗布として、下記組成の第二塗布層塗液 - 3 を、塗布量  $3.2 \text{ g/m}^2$  で塗布を行った。塗布位置、塗布装置を替え、インクジェット記録媒体 15 ~ 17 を得た。なお、第二塗布層塗液 - 3 の粘度は B L 型粘度計を用いて測定した結果  $1.1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  (液温 25 )であった。 40

【0097】

<第二塗布層塗液 - 3 >

塩基性ポリ水酸化アルミニウム

(商品名：ピュラケムWT、(株)理研グリーン製) 2 g

水 30 g

【0098】

<インクジェット記録媒体 15 >

スロットコーターを用い、ドライヤー 3 出口で塗布を行った。塗液は下の多孔質層に吸収されず、表面に湿潤塗膜が形成された。湿潤塗膜はドライヤー内にて乾燥したが、湿潤塗膜がドライヤー内の乾燥空気により乱され、塗布ムラが生じていた。 50

## 【0099】

<インクジェット記録媒体16>

スロットコーターを用い、ドライヤー4出口で塗布を行った。塗液は下の多孔質層にある程度吸収されたが、多くが表面に湿潤塗膜として残留していた。湿潤塗膜はドライヤー内にて乾燥したが、湿潤塗膜がドライヤー内の乾燥空気により乱され、塗布ムラが生じていた。

## 【0100】

<インクジェット記録媒体17>

スロットコーターを用い、ドライヤー5出口で塗布を行った。塗液は下の多孔質層に大部分が吸収されたが、一部分が表面に湿潤塗膜として残留していた。湿潤塗膜はドライヤー内にて乾燥したが、湿潤塗膜がドライヤー内の乾燥空気により乱され、塗布ムラが生じていた。

10

## 【0101】

多孔質層の上に第二の塗布として、下記組成の第二塗布層塗液-4を、塗布量 $27\text{ g/m}^2$ で塗布を行った。塗布装置を替え、インクジェット記録媒体18および19を得た。なお、第二塗布層塗液-1の粘度はBL型粘度計を用いて測定した結果 $1.2\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (液温 $25^\circ\text{C}$ )であった。

## 【0102】

<第二塗布層塗液-4>

塩基性ポリ水酸化アルミニウム

(商品名:ピュラケムWT、(株)理研グリーン製)

2 g

水

25 g

20

## 【0103】

<インクジェット記録媒体18>

スロットコーターを用い、ドライヤー5出口で塗布を行った。塗液は下の多孔質層に0.8秒で急速に吸収された。

## 【0104】

<インクジェット記録媒体19>

エアナイフコーターを用い、塗布量が $27\text{ g/m}^2$ となるようにエアナイフ風量を調整し、ドライヤー5出口で塗布を行った。

30

## 【0105】

上記に記載された19種類のインクジェット記録媒体について、下記の評価を行った。尚、インクジェット記録には、セイコーエプソン(株)製PM-970Cカラープリンターを用いて、常温常湿下で印字を行った。その結果を表1に示す。

## 【0106】

<空隙容量に対する塗布量の比率>第二の塗布が実施される時点での空隙容量に対する塗布量の%を示す。表中の表記にて" "とは、該塗布位置で空隙容量を持っていないため、%表示をすることが出来ないことを示す。尚、インクジェット記録媒体9においては、エアナイフによる塗布量コントロールが出来ず、目標塗布量が空隙容量の40%であるのにもかかわらず、90%付着した。

40

## 【0107】

<吸収に要した時間>第二塗布層塗液が、多孔質層に吸収されるのに必要な時間を計測するため、計測用に食用色素青色2号を第二の塗布に供される塗液量の0.05wt%になる量を添加し、同一の塗布を行った。塗布装置により多孔質層に第二塗布層塗液が接触した位置より、順次多孔質層上にPPC用紙を接触させ、色素の転写の有無をしらべた。転写が有る場合には、吸収が未完了である事を示しており、転写が無くなった場合には吸収が完了した事を示している。これにより第二塗布層塗液が多孔質層に接触した位置(塗布位置)から吸収が完了するまでの距離を測定し、塗布速度より吸収に要する時間を計算により求めた。表中の表記にて"- "とは、空隙容量よりも塗布量が上回っているため、吸収が完了せず、湿潤塗膜あるいは湿潤部が多孔質層上に残っていることを示し、"測定

50

不能”とは塗布装置がスプレーコーターであって塗布位置が不明瞭であるため測定できない事、あるいはエアナイフコーターであってエアナイフ位置にてかき落とされるため、測定できない事を示す。

**【0108】**

<白紙塗布ムラ>白紙を斜光で観察し、第二の塗布に起因する塗布ムラが観察されないかどうかを評価した。

：塗布ムラは全く観察されない。

：若干の塗布ムラが散在する。

×：塗布ムラが観察される。

10

**【0109】**

<耐光性>マゼンタ単色ベタ印字を最高濃度で行い、各色の光学濃度を反射濃度計(GRETAG社SPECTROLINO)で測定した。濃度測定した試料を蛍光灯下(照度30,000lx)に10日間放置し、光学濃度を再測定し、残存率を百分率にて表した。この残存率が大きいほど、光による退色つまり耐光性が良いことを示しており、例えば100%であれば、全く退色していないこととなる。

**【0110】**

<耐光性ムラ>上記、蛍光灯下(照度30,000lx)に10日間放置されたサンプルのマゼンタ及びシアン印字領域の濃度ムラを目視にて判定した。これは、耐光性を付与するポリ水酸化アルミニウムの分布状態により優劣が発生し、塗布が均一で有れば濃度ムラは全く観察されないが、種々の要因により塗布が不均一で有る場合には部分毎に耐光性の差が発生するため、濃度ムラとして観察される。

20

：濃度ムラが全く観察されない。

：濃度ムラが若干観察される。

×：濃度ムラが大きい。

**【0111】**

【表 1】

試料	塗布方式	塗布量 (g/m <sup>2</sup> )	空隙容量 に対する 塗布量の 比率	多孔質 層への 吸収	吸収に要し た時間	白紙塗 布ムラ	耐光 性	耐光性 ムラ	備考
インクジェット 記録媒体1	スロット コーター	12	∞	無し	—	×	85%	×	比較例
インクジェット 記録媒体2	スロット コーター	12	67%	全量	0.1秒以下	○	90%	○	本発明
インクジェット 記録媒体3	スロット コーター	12	40%	全量	0.1秒以下	○	90%	○	本発明
インクジェット 記録媒体4	エクスト ルージョン	12	40%	全量	0.1秒以下	○	90%	○	本発明
インクジェット 記録媒体5	スプレー コーター	12	∞	無し	測定不能	×	85%	×	比較例
インクジェット 記録媒体6	スプレー コーター	12	67%	全量	測定不能	△	90%	×	比較例
インクジェット 記録媒体7	スプレー コーター	12	40%	全量	測定不能	△	90%	△	比較例
インクジェット 記録媒体8	エアナイフ コーター	12	∞	無し	—	×	90%	×	比較例
インクジェット 記録媒体9	エアナイフ コーター	27	90%	全量	測定不能	×	90%	×	比較例
インクジェット 記録媒体10	スロット コーター	22	∞	無し	—	×	85%	×	比較例
インクジェット 記録媒体11	スロット コーター	22	122%	大部分	—	△	90%	△	比較例
インクジェット 記録媒体12	スロット コーター	22	73%	全量	0.5秒	○	90%	○	本発明
インクジェット 記録媒体13	スプレー コーター	22	122%	大部分	測定不能	×	90%	×	比較例
インクジェット 記録媒体14	スプレー コーター	22	73%	全量	測定不能	△	90%	△	比較例
インクジェット 記録媒体15	スロット コーター	32	∞	無し	—	×	83%	×	比較例
インクジェット 記録媒体16	スロット コーター	32	178%	半分程度	—	×	85%	×	比較例
インクジェット 記録媒体17	スロット コーター	32	107%	大部分	—	△	90%	△	比較例
インクジェット 記録媒体18	スロット コーター	27	90%	全量	0.8秒	○	90%	○	本発明
インクジェット 記録媒体19	エアナイフ コーター	27	90%	全量	測定不能	×	90%	×	比較例

## 【0112】

表1の結果から明らかなように、本発明によるインクジェット記録媒体は、第二の塗布による白紙塗布ムラがなく、また、第二の塗布が均一に行われるため、耐光性ムラも見られず、耐光性も良好である。塗布方式によらず多孔質層への吸収が完全に行われないと、多孔質層表面に残留した塗液がドライヤー内の乾燥空気による影響を受け、塗布ムラとなる。

## 【0113】

塗布の幅方向に均一に流出するためのスリットを持たないスプレーコーターでは、一見塗布が均一に行われた様に見えるが、液滴が吸収されるため、液滴同士のレベリングによる塗布面に均一化が行われなため、第二の塗布により供された加剤の分布ムラがあり、これが耐光性ムラにつながっている。

## 【0114】

また、エアナイフによる後計量による塗布は、多孔質層がもつ吸収容量の90%未満に塗布量をコントロールが出来ないだけでなく、多孔質層がもつ吸収容量の90%にコントロールした場合に於いても、表面におびただしい塗布ムラも観察され、不適である。



## 【実施例 2】

## 【0115】

実施例 1 と同様、多孔質層の上に第二の塗布として、塗液粘度を変更した下記組成の第二塗布層塗液 - 5 ~ 7 をドライヤー 5 の出口にて塗布を行い、サンプル 1 ~ 3 を得た。

## 【0116】

< 第二塗布層塗液 - 5 >

カルボキシシルメチルセルロース

(商品名: セロゲン WS - A、(株)第一工業製薬 製) 0.1 g

青色 2 号 0.01 g

水 19.89 g

10

## 【0117】

第二塗布層塗液 - 5 の粘度は、BL 型粘度計で 17.5 mPa・s であった。

## 【0118】

< 第二塗布層塗液 - 6 >

カルボキシシルメチルセルロース

(商品名: セロゲン WS - A、(株)第一工業製薬 製) 0.04 g

青色 2 号 0.01 g

水 19.95 g

## 【0119】

第二塗布層塗液 - 6 の粘度は、BL 型粘度計で 7.2 mPa・s であった。

20

## 【0120】

< 第二塗布層塗液 - 7 >

カルボキシシルメチルセルロース

(商品名: セロゲン WS - A、(株)第一工業製薬 製) 0.01 g

青色 2 号 0.01 g

水 19.98 g

## 【0121】

第二塗布層塗液 - 5 の粘度は、BL 型粘度計で 3.5 mPa・s であった。

## 【0122】

上記に記載された 3 種類のサンプルについて、下記の評価を行った。その結果を表 2 に示す。各項目の内容は実施例 1 と同じである。

30

## 【0123】

## 【表 2】

試料	塗布方式	塗布量 (g/m <sup>2</sup> )	空隙容量 に対する 塗布量の 比率	多孔質 層への 吸収	吸収に要し た時間	塗液粘 度 (mPa· s)	白紙 塗布ム ラ	備考
サンプル1	スロット コーター	20	67%	全量	2.2秒	17.5	×	比較例
サンプル2	スロット コーター	20	67%	全量	1.0秒	7.2	○	本発明
サンプル3	スロット コーター	20	67%	全量	0.7秒	3.5	○	本発明

40

## 【0124】

表 2 の結果から明らかなように、本発明によるサンプルは、第二の塗布による白紙塗布ムラがない。塗液の吸収に要する時間が 2 秒のサンプルに於いては、塗布ムラとして泡跡も見られ、好ましくないものであった。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭58-193185(JP,A)  
特開平11-192777(JP,A)  
特開2001-113820(JP,A)  
特開2002-086890(JP,A)  
特開2002-160442(JP,A)  
特開2004-106379(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 4 1 M      5 / 0 0  
B 4 1 M      5 / 5 0  
B 4 1 M      5 / 5 2