

(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2004-276363

(P2004-276363A)

(43) 公開日 平成16年10月7日(2004.10.7)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 4 1 M 5/00	B 4 1 M 5/00	2 C 0 5 6
B 0 1 F 17/00	B 0 1 F 17/00	2 H 0 8 6
B 0 1 F 17/52	B 0 1 F 17/52	4 D 0 7 5
B 0 5 D 5/04	B 0 5 D 5/04	4 D 0 7 7
B 4 1 J 2/01	B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 24 頁)		

(21) 出願番号 特願2003-69587 (P2003-69587)

(22) 出願日 平成15年3月14日 (2003.3.14)

(71) 出願人 000001270

コニカミノルタホールディングス株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目6番1号

(72) 発明者 菊地 雅子

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 遠藤 喜芳

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 坂井 智彦

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 鈴木 隆行

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用紙の製造方法及びインクジェット記録用紙

(57) 【要約】

【課題】特に生産性が高く、高い光沢性を有し、インク吸収容量が大きく、塗布面にひびわれや塗布すじの故障がないインクジェット記録用紙の製造方法及びその製造方法で製造されたインクジェット記録用紙を提供する。

【解決手段】支持体上に少なくとも1層のインク受容層を有するインクジェット記録用紙の製造方法において、インク受容層の少なくとも1層が顔料粒子を粉碎分散した微粒子とバインダーと分散剤を含有してなり、該顔料粒子を粉碎分散する際に、分散の途中で分散物中の顔料に対する分散剤濃度（質量％）が少なくとも1回以上変化することを特徴とするインクジェット記録用紙の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に少なくとも 1 層のインク受容層を有するインクジェット記録用紙の製造方法において、インク受容層の少なくとも 1 層が顔料粒子を粉碎分散した微粒子とバインダーと分散剤を含有してなり、該顔料粒子を粉碎分散する際に、分散の途中で分散物中の顔料に対する分散剤濃度（質量％）が少なくとも 1 回以上変化することを特徴とするインクジェット記録用紙の製造方法。

【請求項 2】

支持体上に少なくとも 1 層のインク受容層を有するインクジェット記録用紙の製造方法において、インク受容層の少なくとも 1 層が顔料粒子を粉碎分散した微粒子とバインダーと分散剤を含有してなり、該顔料粒子を粉碎分散する際に、到達分散粒径における分散剤の飽和吸着量に対して 75 質量％以上 125 質量％以下の分散剤の存在下で分散する工程を含むことを特徴とするインクジェット記録用紙の製造方法。 10

【請求項 3】

支持体上に少なくとも 1 層のインク受容層を有するインクジェット記録用紙の製造方法において、インク受容層の少なくとも 1 層が顔料粒子を粉碎分散した微粒子とバインダーと分散剤を含有してなり、該顔料粒子を粉碎分散する際に、分散の途中で分散物中の顔料に対する分散剤濃度が少なくとも 1 回以上変化すること、かつ、到達分散粒径における分散剤の飽和吸着量に対して 75 質量％以上 125 質量％以下の分散剤の存在下で分散する工程を含むことを特徴とするインクジェット記録用紙の製造方法。 20

【請求項 4】

前記顔料粒子がシリカであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

【請求項 5】

前記シリカが湿式法で製造されたシリカであることを特徴とする請求項 4 記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

【請求項 6】

少なくともサンドミル分散機を用いて顔料粒子を粉碎分散することを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項記載のインクジェット記録用紙の製造方法。 30

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれか 1 項記載のインクジェット記録用紙の製造方法により製造されたことを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項 8】

顔料粒子を粉碎分散して得られた微粒子分散物の平均粒子径が 120～350 nm であることを特徴とする請求項 7 記載のインクジェット記録用紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット記録用紙の製造方法及びその製造方法で製造されたインクジェット記録用紙に関し、詳しくは、生産性が高く、高い光沢性を有し、インク吸収容量が大きく、塗布面にひびわれや塗布すじ等の故障がないインクジェット記録用紙の製造方法及びその製造方法で製造されたインクジェット記録用紙に関する。 40

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて紙などの記録シートに付着させ、画像・文字などの記録を行うものであるが、比較的高速、低騒音、多色化が容易である等の利点を有しており、近年急速に普及してきている。写真等の高画質印刷にも用いられており、特に、高平滑性の支持体上に微粒子と親水性ポリマーを含み 50

、微小な空隙を有する層を設けた空隙型の記録用紙は、高光沢であって、鮮やかな発色を示し、インク吸収性及び乾燥性に優れていることから最も写真画質に近いものの一つになりつつある。

【0003】

このような微粒子と親水性ポリマーを含む空隙型のインクジェット記録用紙において、写真画質を達成するために要求される高い光沢性は、微粒子の粒径をコントロールすることにより実現され则认为られており、従来から数多くの提案がなされている。

【0004】

例えば、特開平10-181190号公報（特許文献1）には、顔料をカチオン樹脂含有中で粉碎分散し凝集体平均粒径を500nm以下とした顔料を含有するインクジェット記録用紙が、また特開平10-181191号公報（特許文献2）には、平均粒径300nm以下の微粒子顔料分散液にカチオン樹脂を添加して、増粘・凝集させた後、平均凝集粒径が1μm以下になるように粉碎分散した顔料を含有するインクジェット記録用紙が記載されている。しかしながら、これらは写真画質に要求される高い光沢性や発色性を満足するものではなかった。

【0005】

また、特開平10-272833号公報（特許文献3）には、圧力式ホモジナイザーを用いて粉碎した平均粒径10nm～300nmの微粒子を含有する分散液を塗布して得られたインクジェット記録用紙が記載されているが、圧力式は高濃度の粉碎分散には適さず、所望の粒径まで分散するのに多大な時間を必要とするので生産性が悪かった。

【0006】

【特許文献1】

特開平10-181190号公報（第2頁、第3～6頁）

【0007】

【特許文献2】

特開平10-181191号公報（第2頁、第3～6頁）

【0008】

【特許文献3】

特開平10-272833号公報（第2頁、第3～5頁）

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、特に生産性が高く、高い光沢性を有し、インク吸収容量が大きく、塗布面にひびわれや塗布すじの故障がないインクジェット記録用紙の製造方法及びその製造方法で製造されたインクジェット記録用紙を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、下記構成により達成される。

【0011】

1. 支持体上に少なくとも1層のインク受容層を有するインクジェット記録用紙の製造方法において、インク受容層の少なくとも1層が顔料粒子を粉碎分散した微粒子とバインダーと分散剤を含有してなり、該顔料粒子を粉碎分散する際に、分散の途中で分散物中の顔料に対する分散剤濃度（質量%）が少なくとも1回以上変化することを特徴とするインクジェット記録用紙の製造方法。

【0012】

2. 支持体上に少なくとも1層のインク受容層を有するインクジェット記録用紙の製造方法において、インク受容層の少なくとも1層が顔料粒子を粉碎分散した微粒子とバインダーと分散剤を含有してなり、該顔料粒子を粉碎分散する際に、到達分散粒径における分散剤の飽和吸着量に対して75質量%以上125質量%以下の分散剤の存在下で分散する工程を含むことを特徴とするインクジェット記録用紙の製造方法。

【0013】

3. 支持体上に少なくとも1層のインク受容層を有するインクジェット記録用紙の製造方法において、インク受容層の少なくとも1層が顔料粒子を粉碎分散した微粒子とバインダーと分散剤を含有してなり、該顔料粒子を粉碎分散する際に、分散の途中で分散物中の顔料に対する分散剤濃度が少なくとも1回以上変化すること、かつ、到達分散粒径における分散剤の飽和吸着量に対して75質量%以上125質量%以下の分散剤の存在下で分散する工程を含むことを特徴とするインクジェット記録用紙の製造方法。

【0014】

10

4. 前記顔料粒子がシリカであることを特徴とする前記1～3のいずれか1項記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

【0015】

5. 前記シリカが湿式法で製造されたシリカであることを特徴とする前記4記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

【0016】

6. 少なくともサンドミル分散機を用いて顔料粒子を粉碎分散することを特徴とする前記1～5のいずれか1項記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

【0017】

7. 前記1～6のいずれか1項記載のインクジェット記録用紙の製造方法により製造されたことを特徴とするインクジェット記録用紙。 20

【0018】

8. 顔料粒子を粉碎分散して得られた微粒子分散物の平均粒子径が120～350nmであることを特徴とする前記7記載のインクジェット記録用紙。

【0019】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のインクジェット記録用紙の製造方法は、顔料粒子を粉碎分散した微粒子とバインダーと分散剤を含有する塗布液を塗布・乾燥することによりインク受容層を形成するものであり、本発明のインクジェット記録用紙は、支持体上に顔料粒子を粉碎分散した微粒子とバインダーと分散剤を含有する塗布液を塗布・乾燥することにより得られるインク受容層を有するものである。 30

【0020】

本発明で使用する顔料粒子としては、例えばシリカ、炭酸カルシウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー等の他、各種の天然又は合成の無機微粒子を使用することが出来るが、中でもシリカは低い屈折率を有するため、透明性が要求されるインクジェット記録用紙のインク受容層を形成するのに好ましく用いられる。

【0021】

シリカとしては、通常湿式法で合成されたシリカ（湿式法シリカ）、コロイダルシリカ、気相法で合成されたシリカ（気相法シリカ）が好ましく用いられるが、中でも湿式法シリカは、微粒子分散物の固形分濃度を高くすることが可能となることから、高い生産性を実現できる。塗布液中の含水量も少なくできることから、乾燥時の膜の収縮率も少なく、クラック（ひび割れ）等の塗布故障も低減できる。本発明で好ましく用いられる湿式法シリカは、例えば（株）トクヤマ、日本シリカ工業（株）等より市販されており、特にBET式比表面積が150～350m²/g、コールターカウンター法により測定した粉碎分散前の平均凝集粒子径が1.0～2.8μmである湿式法シリカを用いることで、より高い光沢性、発色性、インク吸収性を実現できる。 40

【0022】

このような顔料粒子を用いて写真画質並の高い光沢性を実現するためには、顔料粒子を粉碎分散した微粒子分散物を用いてインク受容層を形成する必要があるが、この時分散剤の 50

存在下で粉碎分散するのが一般的である。

【0023】

本発明の分散剤とは、微粒子表面に吸着して分散物を安定化させる働きをするものなら何でも良いが、微粒子が本発明で好ましく用いられるシリカの場合、シリカ表面をカチオン処理するカチオン変性剤を分散剤として用いることが好ましい。

【0024】

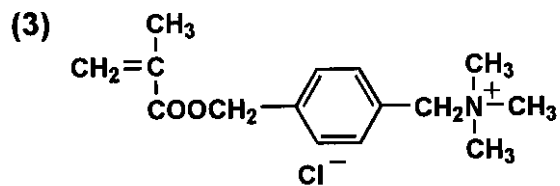
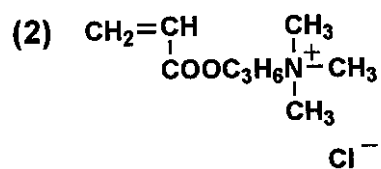
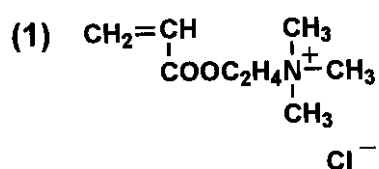
前記カチオン変性剤としては、無機金属塩やカチオン性ポリマー等が挙げられる。無機金属塩の具体例としては、酸化アルミニウム水和物、酸化ジルコニウム水和物、酸化スズ水和物等の無機金属酸化物水和物や、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、酢酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、塩化スズ等の水溶性無機金属塩が挙げられる。前記カチオン性ポリマーとしては、好ましくは第4級アンモニウム塩基を有するポリマーであり、特に好ましくは第4級アンモニウム塩基を有するモノマーの単独重合体または他の共重合し得る1または2以上のモノマーとの共重合体である。

【0025】

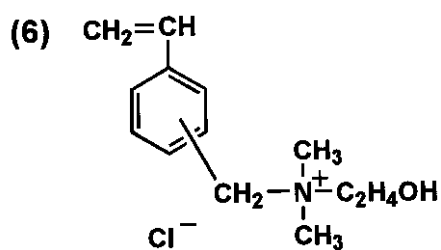
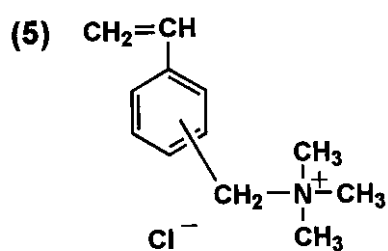
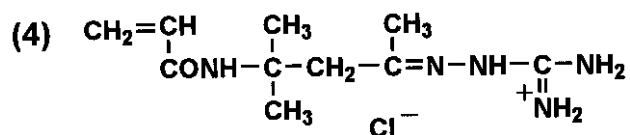
第4級アンモニウム塩基を有するモノマーの例としては例えば以下の例を挙げることが出来る。

【0026】

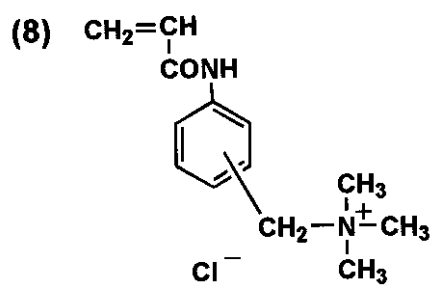
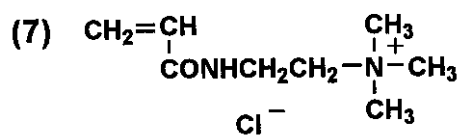
【化1】



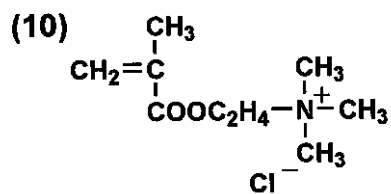
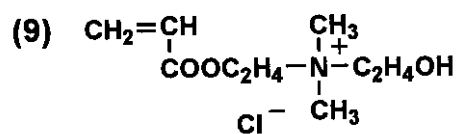
10



20



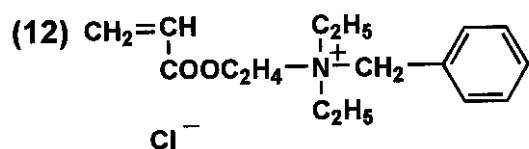
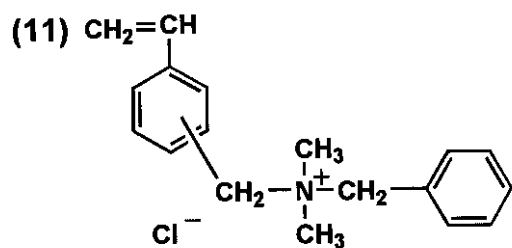
30



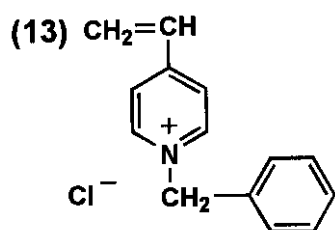
40

【 0 0 2 7 】

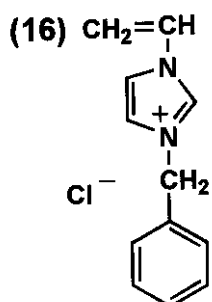
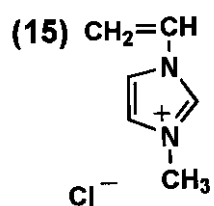
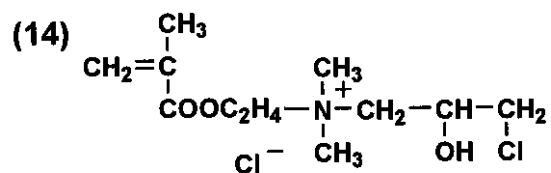
【 化 2 】



10



20



30

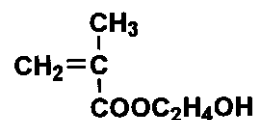
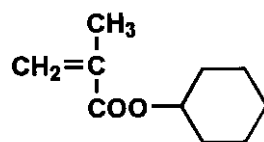
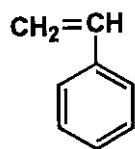
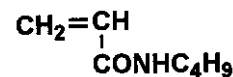
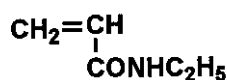
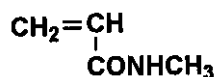
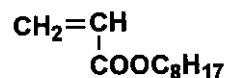
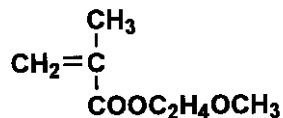
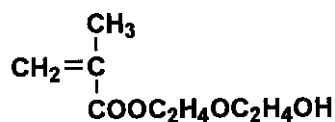
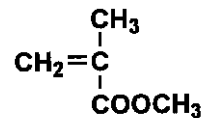
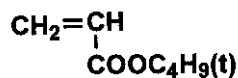
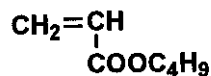
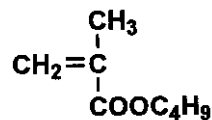
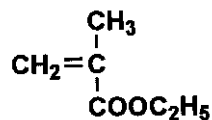
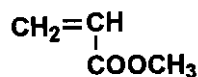
40

【 0 0 2 8 】

上記第4級アンモニウム塩基を有するモノマーと共重合し得るモノマーはエチレン性不飽和基を有する化合物であり、例えば以下の具体例を挙げることが出来る。

【 0 0 2 9 】

【 化 3 】



10

20

【0030】

特に第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーが共重合体である場合、カチオン性モノマーの比率は10モル%以上が好ましく、より好ましくは20モル%以上、特に好ましくは30モル%以上である。

30

【0031】

第4級アンモニウム塩基を有するモノマーは単一でも2種類以上であっても良い。

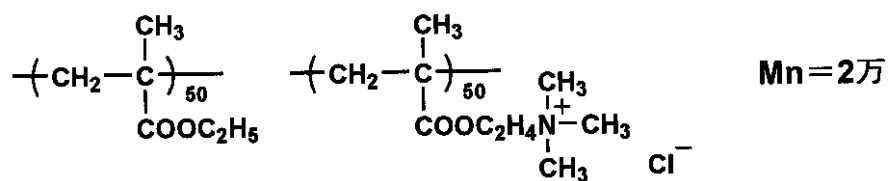
【0032】

以下に本発明に用いることができるカチオン性ポリマーの具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

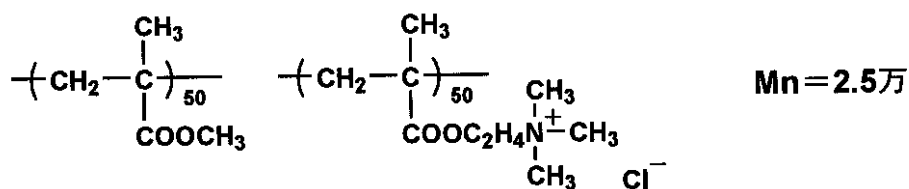
【0033】

【化4】

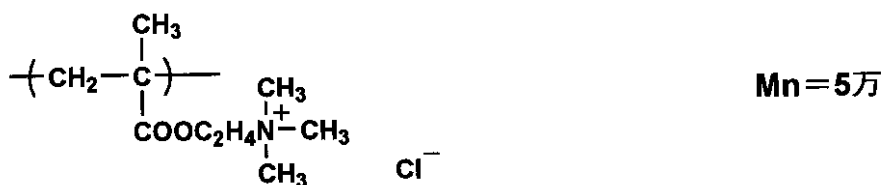
P-1



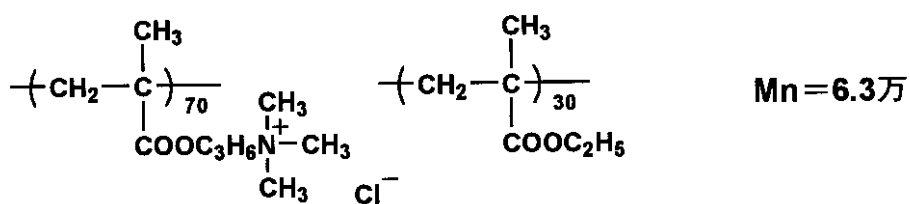
P-2



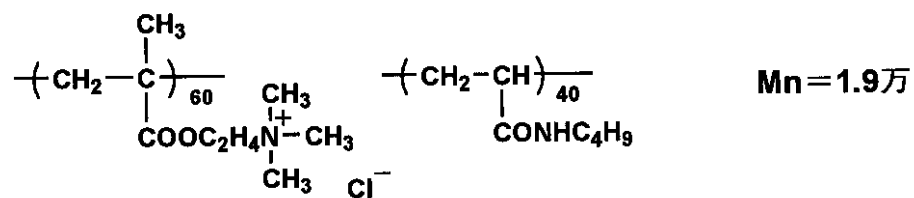
P-3



P-4



P-5



【 0 0 3 4 】

【 化 5 】

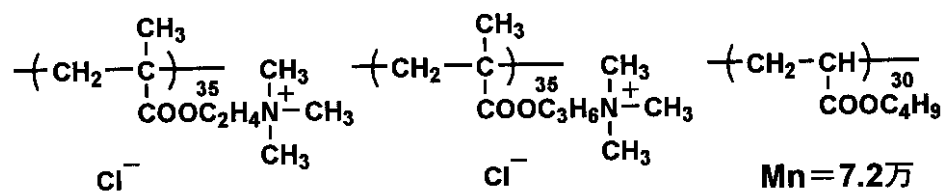
10

20

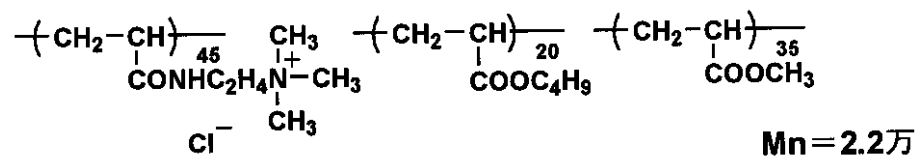
30

40

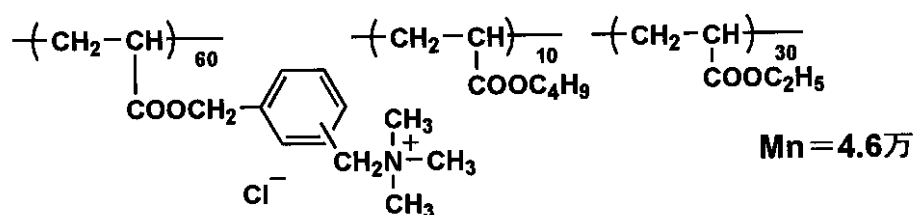
P-6



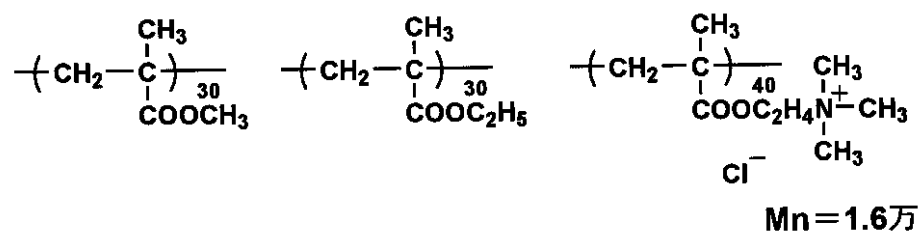
P-7



P-8



P-9



P-10



【 0 0 3 5 】

【 化 6 】

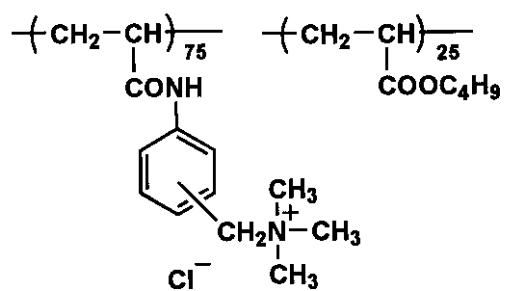
10

20

30

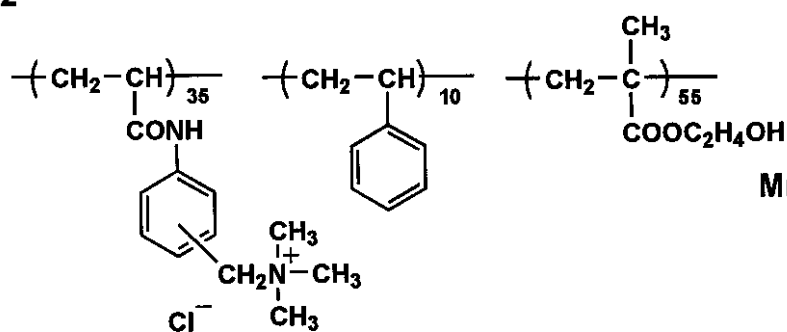
40

P-11

**Mn=5.6万**

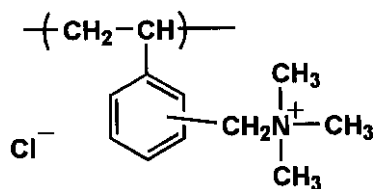
10

P-12

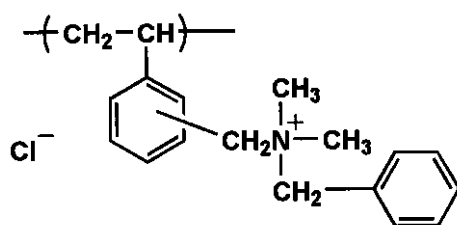
**Mn=3.2万**

20

P-13

**Mn=2.4万**

P-14

**Mn=1.9万**

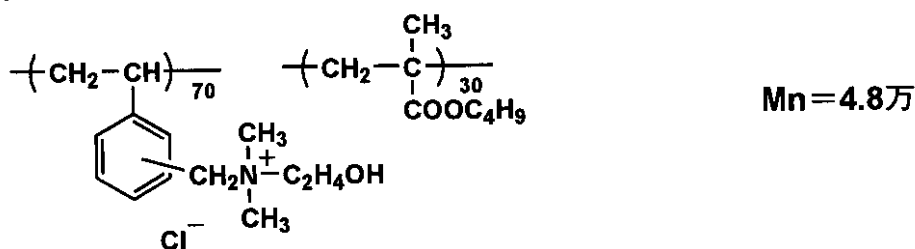
30

【 0 0 3 6 】

【 化 7 】

40

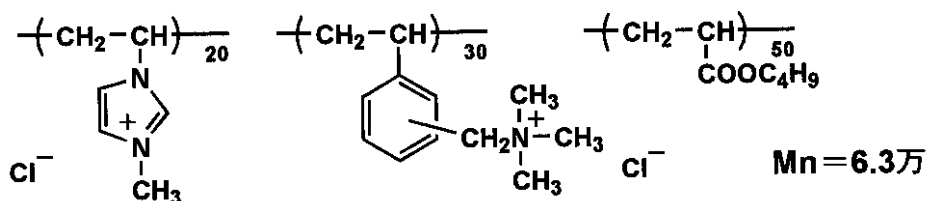
P-15



P-16



P-17



【0037】

上記第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーは第4級アンモニウム塩基のために水溶性が一般に高い。共重合する第4級アンモニウム塩基を含まないモノマーの組成や比率によっては、水に十分に溶解しないことはあるが、水混和性有機溶媒と水との混合溶媒に溶解させることにより、溶解し得るものであれば本発明に使用できる。

【0038】

ここで水混和性有機溶媒とは、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノールなどのアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどのグリコール類、酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類など、水に対して通常10%以上溶解し得る有機溶媒を言う。この場合、有機溶媒の使用量は水の使用量以下であることが好ましい。

【0039】

本発明に用いるカチオン性ポリマーは数平均分子量が10万以下であることが好ましい。ここで数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーから求められたポリエチレングリコール値に換算した値である。

【0040】

数平均分子量が10万を越える場合には、カチオン性ポリマーの溶液を表面がアニオン性であるシリカ微粒子を含有する分散液に添加した際に凝集物の発生が激しく、またその後

10

20

30

40

50

分散処理を施しても均一な分散液に成りにくく、粗大粒子が多数存在してしまうので均一な分散液に成りにくい。このようなカチオン性ポリマーとシリカ微粒子を含有する複合微粒子分散液を使用してインクジェット記録用媒体を作製した場合、高い光沢性が得られにくい。特に好ましい数平均分子量は5万以下である。また数平均分子量の下限はインクの耐水性の点から通常2000以上である。

【0041】

本発明の請求項1または3の発明において、顔料粒子を粉碎分散する際に、分散の途中で分散物中の顔料に対する分散剤濃度（質量％）が少なくとも1回以上変化することを特徴とする。予め分散剤を含む水性媒体中に顔料を混合し分散した後、同じ分散剤を追加添加してさらに分散を行った場合も本発明に含まれる。分散中に、顔料に対する分散剤濃度（質量％）が変化する回数は、1回以上であれば何回でも良いが、2回以上変化させることが好ましく、分散の進行に合わせて少しずつ変化させてもよい。しかしながら、分散剤を追加添加する回数が多すぎると行程が煩雑複雑になることから2～5回変化させることが好ましい。

10

【0042】

また、本発明の請求項2または3の発明において、顔料粒子を粉碎分散する際に、到達分散粒径における分散剤の飽和吸着量に対して75％以上120％以下の分散剤の存在下で分散する工程を含むことを特徴とする。前記到達分散粒径は、分散の途中で顔料に対する分散剤濃度（質量％）が変化しない場合には、最終的に得られた微粒子分散物の分散粒径を意味する。分散の途中で顔料に対する分散剤濃度（質量％）を変化させる場合には、濃度をさらに変化させる直前の分散粒径と最終分散粒径のどちらにおける分散剤の飽和吸着量に対しても該当するが、特に、最終分散粒径における分散剤の飽和吸着量に対して75％以上120％以下の分散剤の存在下で分散する工程を含むことが好ましい。

20

【0043】

顔料粒子を粉碎分散すると顔料微粒子の粒径が変化するため、系全体での微粒子の表面積は分散が進行するのに伴い増加する。表面積の増加に伴い、分散系を安定化させるために必要な分散剤の量も増加する。我々は鋭意検討した結果、最終的な到達粒径において必要となる分散剤量を分散の開始から予め加えるよりも、分散の進行に伴い、分散剤を追加添加して加えた方が、より短時間で所望の分散粒径が得られることを発見した。さらに、効率良く分散を進めるためには、目標とする分散粒径における分散剤の飽和吸着量に対して75％以上125％以下の分散剤の存在下で分散することが重要であることを発見した。分散剤の量がこの範囲内であれば、分散剤の不足による粘度上昇も少なく、分散剤が過剰であることによるエネルギーロスも少なく、効率良く分散することが可能である。

30

【0044】

本発明において、分散剤の顔料粒子への飽和吸着量を求めるには、分散剤の添加量を変化させた時の、吸着前後の溶液相における分散剤の濃度変化を調べれば良い。顔料粒子分散物の赤外吸収スペクトル変化を調べる方法、顔料粒子分散物及び上澄み溶液のGPC（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー）から求める方法、上澄み溶液の紫外～可視吸収スペクトルや赤外吸収スペクトルの変化を調べる方法などが挙げられる。上澄み溶液は、顔料粒子分散物から遠心分離機により顔料粒子を沈降させる方法などにより得ることができる。

40

【0045】

粉碎分散工程としては、予備分散工程と本分散工程を有し、予備分散工程で粉碎分散粒径として1000nm以下にすることが好ましい。予備分散工程と本分散工程で、顔料に対する分散剤濃度（質量％）が異なることが好ましい。予備分散に用いる分散機としては、連続式が生産効率上好ましく、ローラミルタイプ、ニーダータイプ、ピンミキサータイプ、連続式攪拌型分散機が好ましい。必要に応じて複数の分散機を用いてもよい。連続式の場合、湿式法シリカと水性媒体を分散機に連続的に供給しながら粉碎分散処理すると同時に、分散機内で製造された分散物を連続的に分散機より吐出し、粗分散物を得ることが好ましい。本分散工程では、最終的な平均粒径を決定する工程であり、用いることのできる

50

分散機として、高圧ホモジナイザー、湿式メディア型粉碎機（サンドミル、ボールミル）、連続式高速攪拌型分散機、超音波分散機等が挙げられる。中でもサンドミルが好ましく、高濃度の予備分散液を短時間で効率よく粉碎分散でき、粗大粒子を低減させるのに効果大きい。サンドミルに用いるメディアとしてはジルコニア製が好ましく、大きさは0.1～1.0 mmが好ましい。周速としては、5～15 m/secが好ましい。

【0046】

粉碎分散する際の顔料濃度として、生産効率とハンドリング性を考え20%以上50%以下が好ましく、更に好ましくは25%以上40%以下である。

【0047】

粉碎分散された顔料微粒子は、粗大粒子数を制御する工程を経ても良い。方法としては、遠心分離による方法、フィルターによる方法等を用いることができる。遠心分離の方法としてクレテック社製のマイクロカット等が利用できる。フィルターとしては、日本ポール（株）製のプロファイル、アドバンテック東洋（株）製のTCPD等が挙げられる。

10

【0048】

粉碎分散して最終的に得られた微粒子分散物の平均粒子径は120 nm～350 nmであることが好ましい。平均粒子径が120 nmより小さいとインク吸収性が劣化することがある。また、350 nmより大きいと光沢度が悪くなることがある。ここでの平均粒子径は、malvern社製の光子相関法ゼータサイザー1000HSで測定した値であり、微粒子分散物を顔料濃度で約0.5%に希釈した後、超音波洗浄器で100 W、28 kHzの条件で5分間超音波処理を行った直後に測定した時のZave.の値である。

20

【0049】

前記工程を経て得られた微粒子分散物をバインダーと混合し、支持体上に塗布・乾燥しインク受容層が形成される。

【0050】

前記微粒子分散物をバインダーと混合した後、フィルターで再度処理するのが好ましい。

【0051】

粉碎分散する際に顔料と混合する水性媒体には、各種の添加剤を添加することが出来る。

【0052】

例えば、硬膜剤、ノニオン性またはカチオン性の各種の界面活性剤（但し、アニオン性界面活性剤は凝集物を形成するために好ましくない）、消泡剤、ノニオン性の親水性ポリマー（例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリルアミド、各種の糖類、ゼラチン、プルラン等）、ノニオン性またはカチオン性のラテックス分散液、水混和性有機溶媒（例えば、酢酸エチル、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、アセトンなど）、無機塩類、pH調整剤など、必要に応じて適宜使用することが出来る。

30

【0053】

微粒子分散物を調製する際のpHは、顔料の種類や各種添加剤等により広範に変化し得るが、一般的にはpHが1～8であり、特に2～7が好ましい。

【0054】

本発明に係るバインダーとしては、水溶性ポリマーが好ましく、例えばゼラチン（酸処理ゼラチンが好ましい）、ポリビニルピロリドン（平均分子量が約20万以上が好ましい）、プルラン、ポリビニルアルコールまたはその誘導体、カチオン変性ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール（平均分子量が10万以上が好ましい）、ヒドロキシエチルセルロース、デキストラン、デキストリン、水溶性ポリビニルブチラール等を挙げることができ、これらの水溶性ポリマーはインク受容層の親水性バインダーとして機能し、単独で使用しても良く、2種以上を併用しても良い。

40

【0055】

特に好ましい親水性バインダーは、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。

【0056】

50

本発明に用いられるポリビニルアルコールは平均重合度が300～4000のものが好ましく、特に平均重合度が1000以上のものから得られる皮膜は、脆弱性が良好であることからより好ましい。

【0057】

また、ポリビニルアルコールのケン化度は70～100%のものが好ましく、80～100%のものが特に好ましい。

【0058】

また、カチオン変性ポリビニルアルコールは、カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

【0059】

カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えばトリメチルー（2-アクリルアミド-2，2-ジメチルエチル）アンモニウムクロライド、トリメチルー（3-アクリルアミド-3，3-ジメチルプロピル）アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、N-（3-ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミド、ヒドロキシルエチルジメチル（3-メタクリルアミド）アンモニウムクロライド、トリメチルー（3-メタクリルアミドプロピル）アンモニウムクロライド、N-（1，1-ジメチルー3-ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド等が挙げられる。

【0060】

カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して0.1～10モル%が好ましく、より好ましくは0.2～5モル%である。またカチオン変性ポリビニルアルコールの重合度は通常500～4000、好ましくは1000～4000である。更に、カチオン変性ポリビニルアルコールのケン化度は通常60～100モル%、好ましくは70～99モル%である。

【0061】

本発明に係るインクジェット記録用紙において、高光沢性で高い空隙率を皮膜の脆弱性を劣化させずに得るために、前記水溶性ポリマーが硬膜剤により硬膜されていることが好ましい。

【0062】

硬膜剤は、一般的には前記水溶性ポリマーと反応し得る基を有する化合物あるいは水溶性ポリマーが有する異なる基同士の反応を促進するような化合物であり、水溶性ポリマーの種類に応じて適宜選択して用いられる。

【0063】

硬膜剤の具体例としては、例えば、エポキシ系硬膜剤（例えば、ジグリシジルエチルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1，4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1，6-ジグリシジルシクロヘキサン、N，N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル等）、アルデヒド系硬膜剤（例えば、ホルムアルデヒド、グリオキサール等）、活性ハロゲン系硬膜剤（例えば、2，4-ジクロロ-4-ヒドロキシ-1，3，5-ス-トリアジン等）、活性ビニル系化合物（例えば、1，3，5-トリシアクリロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビスビニルスルホニルメチルエーテル等）、ほう酸、その塩、ほう砂、アルミ明礬等が挙げられる。

【0064】

水溶性ポリマーとして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を使用する場合には、ほう酸、その塩またはエポキシ系硬膜剤から選ばれる硬膜剤を使用するのが好ましい。

【0065】

最も好ましいのはほう酸またはその塩から選ばれる硬膜剤である。ほう酸またはその塩としては、硼素原子を中心原子とする酸素酸およびその塩のことを指し、具体的にはオルトほう酸、二ほう酸、メタほう酸、四ほう酸、五ほう酸、八ほう酸またはそれらの塩が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0066】

上記硬膜剤の使用量は水溶性ポリマーの種類、硬膜剤の種類、シリカ粒子の種類、水溶性ポリマーに対する比率等により変化するが、通常水溶性ポリマー1g当たり5～500mg、好ましくは10～300mgである。

【0067】

上記硬膜剤は、インク受容層としての空隙層を形成する塗布液を塗布する際に、空隙層を形成する塗布液中及び／または空隙層に隣接するその他の層を形成する塗布液中に添加してもよく、あるいは予め硬膜剤を含有する塗布液を塗布してある支持体上に、該空隙層を形成する塗布液を塗布する。さらには空隙層を形成する硬膜剤非含有の塗布液を塗布乾燥後に硬膜剤溶液をオーバーコートするなどして空隙層に硬膜剤を供給することもできる。好ましくは製造上の効率の観点から、空隙層を形成する塗布液またはこれに隣接する層を形成する塗布液中に硬膜剤を添加して、空隙層を形成するのと同時に硬膜剤を供給するのが好ましい。

10

【0068】

本発明で特に好ましいのは顔料としてシリカを使用し、親水性バインダーとしてポリビニルアルコールまたは変性ポリビニルアルコールを用いる場合である。この場合、シリカ表面のシラノール基とビニルアルコールの水酸基が弱い水素結合を行い、軟凝集体が形成されて空隙率が高く成りやすい。

【0069】

本発明で用いられる上記親水性バインダーとシリカの比率は、シリカ／バインダー樹脂の固形分の質量比が5～9の範囲であることが好ましい。この比率よりもバインダー樹脂が多い場合、インク吸収容量が低くなりインク溢れが問題となる。この比率よりもバインダー樹脂が少ない場合にはひびわれが発生しやすくなる。

20

【0070】

水溶性ポリマーを前記微粒子分散物に添加混合する方法は、水溶性ポリマーの水溶液を分散液に攪拌しながらバッチ内で添加する方法や、微粒子分散物と水溶性ポリマーを連続的にスタチックミキサー等の混合機で混合する方法が挙げられる。

【0071】

本発明に好ましく用いられる水溶性ポリマー、特にポリビニルアルコールは、重合度が高い為、溶解性が悪く、ダマが出来やすい、更に溶解時間がかかるため、生産効率上、品質上問題がある。

30

【0072】

溶解温度を100℃以上にすることで、溶解時間が短縮できてダマがなくなる。溶解温度は、100℃以上150℃以下が好ましく、更に好ましくは110℃以上130℃以下である。あまり温度を上げると、構造が破壊され、強いては、空隙率をダウンさせる。100℃以上での溶解は、熱源として、電気、オイル、加圧蒸気等を用いることが出来る。生産効率上、連続的に溶解するのが好ましく、例えばノリタケ製溶解システムを用いることが出来る。溶解温度が低いと、ダマが完全に溶解しきれず、ひび割れの原因になる。

【0073】

本発明のインクジェット記録用媒体の支持体としては、従来公知の紙支持体、プラスチック支持体（透明支持体）、複合支持体など適宜使用できるが、より高い濃度で鮮明な画像を得るためには支持体中にインク液が浸透しない疎水性支持体を用いるのが好ましい。

40

【0074】

透明支持体としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ジアセテート系樹脂、トリアセテート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリイミド系樹脂、セロハン、セルロイド等の材料からなるフィルム等が挙げられ、中でもOHPとして使用されたときの輻射熱に耐える性質のものが好ましく、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。このような透明な支持体の厚さとしては、10～200μmが好ましい。透明支持体のインク受容層側およびバック層側には公知の下引き層を設けることが、インク受容層やバック層と支持体の接着性の観点から好ましい。

50

【0075】

また、透明である必要のない場合に用いる支持体としては、例えば、基紙の少なくとも一方に白色顔料等を添加したポリオレフィン樹脂被覆層を有する樹脂被覆紙（いわゆるRCペーパー）、ポリエチレンテレフタレートに白色顔料を添加してなるいわゆるホワイトペットが好ましい。

【0076】

支持体上に塗布する方法は公知の方法から適宜選択して行うことが出来る。好ましい方法は、塗布液を支持体上に塗設し乾燥してインクジェット記録用紙が得られる方法である。この場合、2層以上を同時に塗布することもでき、特に全ての親水性バインダー層を1回の塗布で済ます同時塗布が好ましい。

10

【0077】

塗布方式としては、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布法あるいは米国特許第2,681,294号公報記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法が好ましく用いられる。

【0078】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。尚、実施例中の「%」は、特に断りのない限り「質量%」を示す。

【0079】

20

実施例1

（分散液1-1の調製）

市販湿式法シリカ（トクヤマ（株）製、商品名：K-41、比表面積 $330\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均凝集粒子径 $1.8\text{ }\mu\text{m}$ 、沈降法シリカ）を水性媒体と一緒に連続式ピンミキサー（粉研パウテック社製、フロージェットミキサー300型、以下FJMと称す）で連続的に分散した。その後、高速回転式連続分散機（太平洋機工社製、フローファインミルFM25、以下FMと称す）で分散して予備分散液を連続的に得た。FJM、FMの周速は 30 m/sec で行った。上記水性媒体とは、水にホウ酸とP-9を含有させたものをいう。ホウ酸はシリカ質量に対して2.7%、P-9（分散剤）はシリカ質量に対して8%になるようにした。予備分散液中のシリカ濃度は25%にした。

30

【0080】

上記の方法で得られた予備分散液をサンドミル分散機（アシザワ社製、RL-125）で分散した。サンドミルの分散条件は 0.5 mm ジルコニアビーズ、充填率80%、周速 7 m/sec で滞留時間 4 min で2パスで処理し分散した。このときのシリカ微粒子の平均粒子径は 370 nm であった。

【0081】

（分散液1-2の調製）

水性媒体中のP-9の量をシリカ質量に対して4%になるようにした以外は、分散液1-1と同じ条件で予備分散液を得た。得られた予備分散液にP-9を添加し、P-9の量がシリカ質量に対して8%になるようにして均一に攪拌混合してから、サンドミル分散機で分散液1-1と同じ条件で2パスで処理し分散した。このときのシリカ微粒子の平均粒子径は 290 nm であった。

40

【0082】

（分散液1-3の調製）

分散液1-2と同じ条件で予備分散液を得た後、得られた予備分散液にP-9を添加し、P-9の量がシリカ質量に対して6%になるようにして均一に攪拌混合してから、サンドミル分散機で分散液1-1と同じ条件で1パスで処理し分散した。得られた分散液にさらにP-9を添加し、P-9の量がシリカ質量に対して8%になるようにして均一に攪拌混合してから、サンドミル分散機で1パス目と同じ条件でさらに1パスで処理し分散した。最終的に得られた分散液のシリカ微粒子の平均粒子径は 240 nm であった。

50

【0083】

(記録用紙1-1~3の作製)

分散液1-1~3のそれぞれにポリビニルアルコール溶液(10%、クラレ社製:PVA235)を、シリカ/ポリビニルアルコールの固形分の質量比が6になるように混合して、塗布液1-1~3を作製した。両面をポリエチレンで被覆した紙支持体(厚みが220μmでインク受容層面のポリエチレン中にはポリエチレンに対して13質量%のアナターゼ型酸化チタンを含有)に、塗布液1-1~3をそれぞれ40℃でスライドホッパーを用いて塗布し、塗布直後に0℃に保たれた冷却ゾーンで20秒間冷却した後、25℃の風(相対湿度RHが15%)で60秒間、45℃の風(RH25%)で60秒間、50℃の風(RH25%)で60秒間、順次乾燥し、20~25℃・40~60%RHの雰囲気下で2分間調湿して、それぞれの塗布液1-1~1-3に対応する記録用紙1-1~1-3を得た。 10

【0084】

得られた記録用紙1-1~3について、以下の項目を評価した。

(ひび割れ)

塗布面の0.3m²当たりのひび割れ箇所数を目視でカウントした。ひび割れ箇所数は、通常10箇所以下であれば実用上問題ないと考えられる。

【0085】

(インク溢れ耐性)

セイコーエプソン社製のインクジェットプリンター、PM750Cを使用して、マゼンタのベタ印字を行い、目視にてインク溢れの状態を観察し、下記評価基準にて評価した。この評価は、インク吸収容量(空隙量)の評価となる。 20

○ 溢れ無し

△ 若干溢れはあるが実用上問題なし

× 実用上問題有り

(光沢度)

日本電色工業株式会社製変角光度計(VGS-1001DP)を用いて、75°光沢度を測定した。この値が45%以上であればフォトライクな記録用媒体として有効である。

【0086】

以上の結果を表1に示す。 30

【0087】

【表1】

インクジェット 記録用紙No.	分散液										インクジェット記録用紙の評価			備考
	No.	シリカ※1			シリカに対するP-9の濃度※2				シリカの 最終の分散粒径 (nm)	ひび割れ	インク溢れ	光沢度 (%)		
		種類	初期の粒径 (μm)	濃度 (質量%)	予備 分散	本分散								
						1 回目パス	2 回目パス							
1-1	1-1	K-41	1.8	25%	8%	8%	8%		370	15	△	26	比較	
1-2	1-2	K-41	1.8	25%	4%	8%	8%		290	8	○	42	本発明	
1-3	1-3	K-41	1.8	25%	4%	6%	8%		240	2	○	50	本発明	

10

20

30

40

50

【0088】

※1：シリカは、市販湿式法シリカ（トクヤマ（株）製、商品名：K-41、比表面積 $330\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均凝集粒子径 $1.8\text{ }\mu\text{m}$ 、沈降法シリカ）

※2：シリカに対するP-9（本発明に係る分散剤：カチオン性ポリマーの例示化合物P-9）の濃度（質量%）

表1から、分散の途中で分散液中のシリカに対するP-9の濃度（質量%）を変化させて作製した分散液を用いた本発明の記録用紙は、ひび割れが少なく、インク溢れ耐性が優れ（インク吸収性が良好で）、かつ光沢が高いことがわかる。

【0089】

実施例 2

(分散液 2-1 の調製)

ディゾルバー型攪拌機を具備したバッチに水性媒体を入れ、ディゾルバーを周速 10 m/sec で回転しながら、市販湿式法シリカ（トクヤマ（株）製、商品名：X-37、比表面積 $275 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均凝集粒子径 $2.6 \mu\text{m}$ 、沈降法シリカ）を少量ずつ添加した。前記水性媒体は、水にホウ酸と P-9 を、ホウ酸はシリカ質量に対して 2.7%、P-9 は 1.2% になるように添加した液であり、このときのシリカ濃度は 2.5% とした。シリカ添加終了後 10 分間攪拌を続けて予備分散液を得た。

【0090】

得られた予備分散液をバッチ式ビーズミルを用いて周速 8 m/sec で 60 分間分散して分散液 2-1 を得た。この時、ビーズは 0.5 mm ジルコニアビーズを用い、ビーズの量は体積で分散液と同量とした。分散後のシリカ微粒子の平均粒子径は 213 nm であった。

10

【0091】

〈飽和吸着量の定量 1〉

前記分散液 2-1 を乾燥や蒸発が無いような密閉容器内で 25℃ で 1 時間攪拌した。その後、分散液 5 g に水を加えて 10 倍に希釈した液に遠心分離を 15000 rpm で 10 分間行い、シリカ粒子を沈降させて上澄み溶液を得た。カチオンポリマーは 200~300 nm の UV 領域に吸収を持つことから、この吸光度を測定して上澄み溶液中の P-9 の量を求め、シリカに対する吸着量を求めた。シリカ 1 g 当りの P-9 の吸着量は 0.110 g であった。

20

【0092】

前記分散液 2-1 にさらに P-9 を加え、同じ方法でシリカに対する吸着量を求めたが、シリカ 1 g 当りの P-9 の吸着量は 0.110 g であり変化しなかったことから、P-9 のシリカ 1 g 当りの飽和吸着量は 0.110 g であることがわかった。

【0093】

(分散液 2-2 の調製)

水性媒体中の P-9 をシリカ質量に対して 1.4% にした以外は、分散液 2-1 と同じ方法で予備分散液を作製し、バッチ式ビーズミルを用いて分散液 2-1 と同じ条件で 150 分間分散した。分散後のシリカ微粒子の平均粒子径は 220 nm であった。

30

【0094】

この分散液に対する P-9 のシリカ 1 g 当りの飽和吸着量を、〈飽和吸着量の定量 1〉と同じ方法で求めたところ、0.107 g であった。

【0095】

(分散液 2-3 の調製)

水性媒体中の P-9 をシリカ質量に対して 8% にした以外は、分散液 2-1 と同じ方法で予備分散液を作製し、バッチ式ビーズミルを用いて分散液 2-1 と同じ条件で 30 分間分散した。得られた分散液の粘度は、分散液 2-1、分散液 2-2 と比較して高かった。分散後のシリカ微粒子の平均粒子径は 217 nm であった。

40

【0096】

この分散液に対する P-9 のシリカ 1 g 当りの飽和吸着量を、〈飽和吸着量の定量 1〉と同じ方法で測定した。吸着量が飽和するまで、P-9 を加える量を変化させて、何度か測定を行った。その結果、この分散液に対する P-9 の飽和吸着量は 0.108 g であった。

【0097】

(分散液 2-4 の調製)

水性媒体中の P-9 をシリカ質量に対して 8% にした以外は、分散液 2-1 と同じ方法で予備分散液を作製し、バッチ式ビーズミルを用いて分散液 2-1 と同じ条件で分散した。10 分間分散後、分散を続けながら P-9 をシリカ質量に対して合計 1.2% になるように

50

添加し、さらに30分分散した。分散後の平均粒子径は208nmであった。

【0098】

この分散液に対するP-9のシリカ1g当りの飽和吸着量を、〈飽和吸着量の定量1〉と同じ方法で求めたところ、0.113gであった。

【0099】

(記録用紙2-1~4の作製)

分散液2-1~4のそれぞれにポリビニルアルコール溶液(10%、クラレ社製:PVA235)を、(シリカの質量/ポリビニルアルコールの固形分の質量)の比が6になるように混合して、塗布液2-1~4を作製した。両面をポリエチレンで被覆した紙支持体(厚みが220μmでインク受容層面のポリエチレン中にはポリエチレンに対して13質量%のアナターゼ型酸化チタンを含有)に、塗布液2-1~4をそれぞれ40℃でスライドホッパーを用いて塗布し、塗布直後に0℃に保たれた冷却ゾーンで20秒間冷却した後、25℃の風(相対湿度RHが15%)で60秒間、45℃の風(RH25%)で60秒間、50℃の風(RH25%)で60秒間、順次乾燥し、20~25℃・40~60%RHの雰囲気下で2分間調湿して、それぞれの塗布液2-1~2-4に対応する記録用紙2-1~2-4を得た。

【0100】

得られた記録用紙2-1~4について、実施例1と同じ項目を評価した。また、塗布すじの有無を目視にて観察した。

【0101】

結果を表3に示す。

【0102】

【表2】

10

20

分散液									
インク ジェット 記録用紙 No.	No.	シリカ※3			シリカに対するP-9の濃度※4		分散剤P-9の		シリカの最終の 分散粒径 (nm)
		種類	初期の粒径 (μm)	濃度 (質量%)	予備分散	本分散	飽和吸着量 (g/g)	添加量/飽和吸着量 (%)	
2-1 (本発明)	2-1	X-37	2.6	25%	12% 10分間	12% 60分間	0.110	109	213
2-2 (比較)	2-2	X-37	2.6	25%	14% 10分間	14% 150分間	0.107	13	220
2-3 (比較)	2-3	X-37	2.6	25%	8% 10分間	8% 30分間	0.108	74	217
2-4 (本発明)	2-4	X-37	2.6	25%	8% 10分間	12% 30分間	0.113	106	208

10

20

30

40

【0103】

※3：シリカは、市販湿式法シリカ（トクヤマ（株）製、商品名：X-37、比表面積 $275\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均凝集粒子径 $2.6\text{ }\mu\text{m}$ 、沈降法シリカ）

※4：シリカに対するP-9（本発明に係る分散剤：カチオン性ポリマーの例示化合物P-9）の濃度（質量%）

【0104】

【表3】

インクジェット 記録用紙No.	インクジェット記録用紙の評価			
	塗布すじ	ひび割れ (箇所の数)	インク溢れ耐性	光沢度 (%)
2-1 (本発明)	なし	4	○	56
2-2 (比較)	なし	17	△	22
2-3 (比較)	あり	24	×	30
2-4 (本発明)	なし	2	○	61

10

【0105】

表2、表3から、分散後のシリカ微粒子へのP-9の飽和吸着量に対して75%以上125%以下のP-9の存在下で分散して作製した分散液を用いた本発明の記録用紙は、分散時間が短く、塗布すじやひび割れ等の塗布故障がなく、インク溢れ耐性が優れ（インク吸収性が良好で）、かつ光沢が高いことがわかる。

20

【0106】

【発明の効果】

本発明により、特に生産性が高く、高い光沢性を有し、インク吸収容量が大きく、塗布面にひびわれや塗布すじの故障がないインクジェット記録用紙の製造方法及びその製造方法で製造されたインクジェット記録用紙を提供できた。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA04 FC06
2H086 BA15 BA31 BA33 BA35 BA41
4D075 BB16X CA35 CB04 DA04 DB18 DB33 DB36 DB38 DB43 DB48
DB53 DC27 EA06 EA10 EB07 EB19 EB22 EB37 EB56 EC01
EC03 EC31 EC53 EC54
4D077 AA08 AB04 AC05 DB06X DD14Y DD18Y DD19Y DE02Y DE04Y DE09Y
DE17Y DE24Y