

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4143562号
(P4143562)

(45) 発行日 平成20年9月3日 (2008.9.3)

(24) 登録日 平成20年6月20日 (2008.6.20)

(51) Int.Cl.

F I

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 B

B 4 1 M 5/50 (2006.01)

B 0 5 D 5/04

B 4 1 M 5/52 (2006.01)

B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y

B 0 5 D 5/04 (2006.01)**B 4 1 J 2/01 (2006.01)**

請求項の数 1 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2004-73304 (P2004-73304)
 (22) 出願日 平成16年3月15日 (2004.3.15)
 (65) 公開番号 特開2005-254769 (P2005-254769A)
 (43) 公開日 平成17年9月22日 (2005.9.22)
 審査請求日 平成18年9月20日 (2006.9.20)

(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 木下 周三
 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
 製紙株式会社内

審査官 藤原 伸二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 顔料インク用インクジェット記録材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基紙の両面をポリオレフィン樹脂層で被覆した樹脂被覆紙支持体上に、下層として平均二次粒子径が500nm以下の無機微粒子と樹脂バインダーからなるインク受容層(A)、上層としてインク受容層(B)の少なくとも2層を塗布して設けたインクジェット記録材料において、インク受容層(B)が最低成膜温度(MFT)が40未満である熱可塑性樹脂粒子からなり、インク受容層(B)の塗布時に40以上で乾燥し、且つ乾燥固形分量が0.2g/m²以下であることを特徴とする顔料インク用インクジェット記録材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は顔料インク用インクジェット記録材料に関し、基紙の両面をポリオレフィン樹脂層で被覆した樹脂被覆紙支持体上に、下層として平均二次粒子径が500nm以下の無機微粒子と樹脂バインダーからなるインク受容層(A)、上層としてインク受容層(B)の少なくとも2層を塗布して設けたインクジェット記録材料であって、インク吸収性、白紙光沢性が優れ、印字部のブロンジングが抑制された顔料インク用インクジェット記録材料に関するものである。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

近年、フォトライクな記録材料の要望が高まる中、益々光沢性が重要視されてきており、ポリオレフィン樹脂層被覆紙（紙の両面をポリエチレン等のポリオレフィン樹脂でラミネートしたもの）やポリエステルフィルム等の耐水性支持体上に無機超微粒子を主体とするインク受容層が塗布されたインクジェット記録材料が提案されている。

【 0 0 0 3 】

インクジェットプリンターは高品質化への工夫がなされており、画像の発色性と堅牢性を同時に満足させるために顔料インクによるフォト品質への取り組みが始まっている。顔料インクは、染料インクより耐光性や耐ガス性に対する堅牢性が高いことが知られていたが、発色性において染料インクに比べて見劣りするものが多かった。

10

【 0 0 0 4 】

そこで顔料インク中の色剤の分散粒子を微粒化すること、顔料インク色剤表面に樹脂を被覆すること等の提案により、発色性は改善され、発売されるに至っている。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、顔料インクで印字した際、正反射光色の色相変化が見られる（以下、ブロンジングと呼ぶ）問題がある。

【 0 0 0 6 】

支持体上に顔料、水溶性バインダーを含有するインク受容層を有し、かつ表層に熱可塑性微粒子を含有するインク記録媒体として、特開 2 0 0 3 - 4 8 3 7 1 号公報が開示されている。また、防水性支持体の少なくとも片面に該支持体に近い方から水溶性ポリマーよりなるインク受容層、熱可塑性有機樹脂微粒子からなる層を順次設けたインクジェット記録用シートとして、特開平 1 1 - 3 0 1 1 0 8 号公報が開示されている（特許文献 1、2）。

20

【 0 0 0 7 】

しかし、特許文献 1 の記録媒体ではブロンジングは改良されておらず、特許文献 2 の記録用シートではインク吸収性および白紙光沢性が不十分であり、満足できるものではなかった。

【特許文献 1】特開 2 0 0 3 - 4 8 3 7 1 号公報

【特許文献 2】特開平 1 1 - 3 0 1 1 0 8 号公報

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明の課題は、インク吸収性、白紙光沢性が優れ、印字部のブロンジングが抑制された顔料インク用インクジェット記録材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明の上記課題は、下記（１）、（２）の顔料インク用インクジェット記録材料によって達成された。

（１）基紙の両面をポリオレフィン樹脂層で被覆した樹脂被覆紙支持体上に、下層として平均二次粒子径が 5 0 0 n m 以下の無機微粒子と樹脂バインダーからなるインク受容層（Ａ）、上層としてインク受容層（Ｂ）の少なくとも 2 層を塗布して設けたインクジェット記録材料において、インク受容層（Ｂ）が最低成膜温度（M F T）が 4 0 未満である熱可塑性樹脂粒子からなり、インク受容層（Ｂ）の塗布時に 4 0 以上で乾燥し、且つ乾燥固形分量が 0 . 2 g / m²以下であることを特徴とする顔料インク用インクジェット記録材料。

40

（２）前記インク受容層（Ａ）を塗布後、前記インク受容層（Ｂ）が塗布されてなることを特徴とする前記（１）に記載の顔料インク用インクジェット記録材料。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明により、インク吸収性、白紙光沢性が優れ、印字部のブロンジングが抑制された

50

顔料インク用インクジェット記録材料が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

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材料は、基紙の両面をポリオレフィン樹脂層で被覆した樹脂被覆紙支持体上に、下層として平均二次粒子径が500nm以下の無機微粒子と樹脂バインダーからなるインク受容層(A)、上層としてインク受容層(B)の少なくとも2層を塗布して設けたインクジェット記録材料において、インク受容層(B)は最低成膜温度(MFT)が40未満である熱可塑性樹脂粒子からなる。ここで熱可塑性樹脂粒子とは媒質中に分散状態にあるポリマー微粒子のことであり、アクリル系エマルジョン、アクリル-スチレン系エマルジョン、酢酸ビニル-アクリル系エマルジョン、酢酸ビニル系エマルジョン、エチレン-酢酸ビニル系エマルジョン、塩素化ポリオレフィン系エマルジョン、エチレン-酢酸ビニル-アクリル等の多元共重合体エマルジョン、SBRラテックス、NBRラテックス、MBRラテックス、カルボキシル化SBRラテックス、カルボキシル化NBRラテックス、カルボキシル化MBRラテックス、水溶性ウレタン系樹脂、水溶性ポリエステル樹脂等が挙げられる。また熱可塑性樹脂粒子のモノマー組成、粒子径、重合度の異なる複数の重合体を混合して使用することもできる。

10

【0012】

本発明に使用する熱可塑性樹脂粒子は最低成膜温度(MFT)が40未満である。優れた白紙光沢性を得るためには、最低成膜温度(MFT)が30未満のものを用いるのが好ましい。最低成膜温度(MFT)とは熱可塑性樹脂粒子が結合して成膜するのに最低必要な温度を意味する。この最低成膜温度(MFT)は室井宗一著「高分子ラテックスの化学」(高分子刊行会1987年出版)等に記載されているように温度勾配板法により測定することができる。

20

【0013】

本発明に使用する熱可塑性樹脂粒子の粒子径は特に制限はないが、通常0.01 μ m~20 μ mの範囲にあるものが使用される。上記範囲内ではインク吸収性、白紙光沢性が優れる。

【0014】

本発明において、インク受容層(B)の塗布時には40以上で乾燥する。より優れた白紙光沢性を得るためには、50以上で乾燥するのが好ましい。

30

【0015】

本発明のインク受容層(B)の乾燥固形分量は0.2g/m²以下である。より優れたインク吸収性を得るためには、乾燥固形分量は0.05~0.1g/m²であることが好ましい。

【0016】

本発明で使用される支持体は基紙の両面をポリオレフィン樹脂層で被覆したポリオレフィン樹脂被覆紙であり、その支持体の厚みは100 μ m~300 μ mであることが好ましい。

【0017】

本発明の支持体を構成する基紙は特に制限はなく、一般的に用いられている紙が使用できるが、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。基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種類もしくは2種類以上混合して用いられる。この基紙には一般的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。

40

【0018】

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もよい。

【0019】

また、基紙は抄造中にまたは抄造後にカレンダー等にて圧力を印加して圧縮するなどし

50

た表面平滑性の良いものが好ましく、その坪量は $80 \text{ g/m}^2 \sim 250 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

【0020】

基紙の両面を被覆する樹脂被覆層には、例えば、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、ポリブデン、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およびそれらの混合物が使用され、各種の密度、熔融粘度指数（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。

【0021】

また、樹脂被覆層の樹脂中には、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。

10

【0022】

樹脂被覆紙支持体の製造方法としては、走行する基紙上にポリオレフィン樹脂を加熱熔融した状態で流延する、いわゆる押出コーティング法により製造され、基紙の両面が樹脂により被覆される。また、樹脂を基紙に被覆する前に基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。

20

【0023】

本発明の支持体は基紙の両面に樹脂被覆層を押出機で加熱熔融し、基紙とクーリングロールとの間にフィルム状に押出し、圧着、冷却して製造される。

【0024】

本発明に用いられる支持体には塗布性や界面の接着強度向上のために下引き層を設けても良い。この下引き層は、インク受容層が塗布される前に支持体の樹脂被覆層表面に塗布乾燥されたものである。この下引き層は、皮膜形成可能な水溶性ポリマーやポリマーラテックス等を主体に含有する。好ましくはゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース等の水溶性ポリマーであり、特に好ましくはゼラチンである。これらの水溶性ポリマーまたはポリマーラテックスの付着量は、 $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 2 \text{ g/m}^2$ が好ましい。更に下引き層には他に界面活性剤や硬膜剤を含有することが好ましい。また、下引き層を塗布する前にコロナ放電処理をすることが好ましい。

30

【0025】

本発明の下層であるインク受容層（A）は、平均二次粒子径が 500 nm 以下の無機微粒子を含有する。本発明の無機微粒子としては、合成シリカ、アルミナあるいはアルミナ水和物が好ましい。

【0026】

合成シリカは製造方法によって、気相法シリカあるいは湿式法シリカに大別される。本発明に用いられる合成シリカは、気相法シリカであっても湿式法シリカであっても良い。

40

【0027】

本発明のインク受容層（A）に含有する気相法シリカは、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およ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等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シリカは、日本アエロジル（株）からアエロジル、（株）トクヤマからQSタイプとして市販されており、入手することができる。

【0028】

本発明のインク受容層（A）に含有される気相法シリカの平均二次粒子径は 500 nm

50

以下である。より高いインク吸収性を得るためには、平均二次粒子径が30 nm ~ 300 nmで、平均一次粒子径は3 nm ~ 20 nmであることが好ましい。

【0029】

本発明の気相法シリカの平均一次粒子径は、一次粒子が判別できる程度まで分散された粒子の電子顕微鏡観察により一定面積内に存在する100個の粒子各々の投影面積に等しい円の直径を粒子の一次粒子径として求めた平均粒子径のことである。平均二次粒子径は、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。

【0030】

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。この方法で製造されたシリカ二次粒子は緩やかな凝集粒子となり、比較的粉碎し易い粒子が得られる。沈降法シリカとしては、例えば東ソー・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、ファインシールとして市販されている。

【0031】

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。この場合、熟成中に小さなシリカ粒子が溶解し、大きな粒子の一次粒子間に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、水澤化学(株)からミズカシルとして、グレースジャパン(株)からサイロジェットとして市販されている。

【0032】

本発明に用いられる沈降法シリカあるいはゲル法シリカは、通常、1 μm以上の平均二次粒子径を有している。本発明では、平均二次粒子径が500 nm以下になるまで粉碎される。好ましくは、平均時粒径が300 nm以下になるまで粉碎する。粉碎された沈降法シリカあるいはゲル法シリカの平均二次粒子径は、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。

【0033】

沈降法シリカあるいはゲル法シリカの粉碎工程は、分散媒にシリカ微粒子を添加し混合(予備分散)する一次分散工程と、該一次分散工程で得られた粗分散液中のシリカを粉碎する二次分散工程からなる。一次分散工程における予備分散は、通常のプロペラ攪拌、歯状ブレード型分散機、タービン型攪拌、ホモキサー型攪拌、超音波攪拌等で行うことができる。沈降法シリカあるいはゲル法シリカの粉碎方法としては、分散媒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。湿式分散機としては、ボールミル、ビーズミル、サンドグライNDER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、及び薄膜施回型分散機等を使用することができるが、本発明では特にビーズミル等のメディアミルが好ましく用いられる。

【0034】

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る。

【0035】

本発明のインク受容層(A)に用いられるコロイダルシリカの平均二次粒子径は500 nm以下である。コロイダルシリカの一次粒子が単分散状態である場合は、平均一次粒子径が500 nm以下であれば良い。一次粒子が凝集構造をとって二次粒子として安定に存在しているものを用いることもでき、その場合は平均二次粒子径が300 nm以下であり、平均一次粒子径が20 nm以下であることが好ましい。コロイダルシリカの平均二次粒子径は、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。

【0036】

本発明のインク受容層(A)に使用するコロイダルシリカは、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を加熱熟成して得られる二酸化珪素をコロイド状に水中に分散させたものであり、平均一次粒子径が数nm~100nm程度の湿式法合成シリカである。コロイダルシリカとしては、日産化学工業(株)社からスノーテックスST-20、ST-30、ST-40、ST-C、ST-N、ST-20L、ST-O、ST-OL、ST-S、ST-XS、ST-XL、ST-YL、ST-ZL、ST-OZL、ST-UP、ST-OUP、ST-PS-MO等が市販されている。

【0037】

本発明のインク受容層(A)に使用するコロイダルシリカは、光沢性を維持しつつ、インク吸収性を向上させるために平均一次粒子径の異なる2種類以上のコロイダルシリカを併用することができる。また、これら凝集構造をとっているコロイダルシリカとしては上記市販品中ST-UP、ST-OUP、ST-PS-MO等が挙げられる。

【0038】

上記コロイダルシリカは表面をカチオン性に修飾されていても良く、カチオン性に修飾するためにはポリエチレンジアミン、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体、そして1~3級アミノ基、4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーを用いることができる。

【0039】

アルミニウム化合物で表面を修飾されたコロイダルシリカを使用して良い。その場合、コロイダルシリカにアルミニウム化合物を添加し修飾させてもよいし、市販のアルミナ修飾コロイダルシリカをそのまま使用してもよい。アルミナ修飾コロイダルシリカとしてはST-AK、ST-AK-L、ST-AK-UP、ST-PS-M-AK等が日産化学工業(株)より市販されている。

【0040】

本発明のインク受容層(A)に含有されるアルミナの平均二次粒子径は500nm以下である。より高いインク吸収性を得るためには、平均二次粒子径が50nm~300nmで、平均一次粒子径が10nm~100nmであることが好ましい。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。アルミナの平均二次粒子径は、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。

【0041】

本発明のインク受容層(A)に含有されるアルミナ水和物は、 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ($n = 1 \sim 3$) の構成式で表せる。 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。

【0042】

本発明に使用するアルミナ水和物の平均二次粒子径は500nm以下である。より高いインク吸収性を得るためには、平均一次粒径が5nm~50nmであり、且つ平均アスペクト比(平均厚さに対する平均粒子径の比)が2以上の平板状の粒子を用いるのが好ましい。アルミナ水和物の平均二次粒子径は、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。

【0043】

本発明のインク受容層(A)には、透明性が高く、インクの高い浸透性が得られるという観点から親水性バインダーを選択して用いることが好ましい。親水性バインダーの使用にあたっては、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

10

20

30

40

50

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。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。

【 0 0 4 4 】

ポリビニルアルコールの中でも、ケン化度が 80 % 以上の部分ケン化または完全ケン化したものが好ましい。平均重合度 500 ~ 5000 のポリビニルアルコールが好ましい。

【 0 0 4 5 】

カチオン変性ポリビニルアルコールとは、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 4 6 】

本発明のインク受容層 (A) において、親水性バインダーと無機微粒子の混合比は、無機微粒子の種類によって好ましい範囲が適宜選択される。合成シリカに対しては、10 ~ 30 質量%用いるのが好ましく、特に 12 ~ 25 質量%用いるのが好ましい。アルミナまたはアルミナ水和物に対しては、5 ~ 25 質量%用いるのが好ましく、特に 7 ~ 15 質量%用いるのが好ましい。尚、コロイダルシリカに対しては、1 ~ 15 質量%用いるのが好ましく、特に 5 ~ 10 質量%用いるのが好ましい。

【 0 0 4 7 】

本発明のインク受容層には、皮膜の脆弱性を改良するために各種油滴を含有することができる。そのような油滴としては室温における水に対する溶解性が 0.01 質量%以下の疎水性高沸点有機溶媒 (例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等) や重合体粒子 (例えば、スチレン、ブチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等の重合性モノマーを一種以上重合させた粒子) を含有させることができる。そのような油滴は好ましくは親水性バインダーに対して 10 ~ 50 質量%の範囲で用いることができる。

【 0 0 4 8 】

本発明のインク受容層 (A) は、単層であっても 2 層以上あっても良い。インク受容層 (A) の乾燥固形分塗布量は、塗布する無機微粒子によって異なる。気相法シリカ単層の場合の乾燥固形分塗布量は、 $5 \text{ g/m}^2 \sim 30 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $10 \text{ g/m}^2 \sim 25 \text{ g/m}^2$ の範囲がより好ましい。アルミナおよびアルミナ水和物単層の場合の乾燥固形分塗布量は、 $10 \text{ g/m}^2 \sim 40 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $15 \text{ g/m}^2 \sim 35 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。気相法シリカと、アルミナおよびアルミナ水和物を重層する際の総乾燥固形分量は、 $10 \text{ g/m}^2 \sim 40 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $15 \text{ g/m}^2 \sim 35 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。コロイダルシリカ層を設ける場合は、気相法シリカ単層、アルミナおよびアルミナ水和物単層、気相法シリカとアルミナおよびアルミナ水和物の重層上に塗布することが好ましく、その場合のコロイダルシリカ層乾燥固形分塗布量は、 $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 3 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.3 \text{ g/m}^2 \sim 2 \text{ g/m}^2$ の範囲がより好ましい。コロイダルシリカ層を設ける際の気相法シリカ層、アルミナおよびアルミナ水和物層、気相法シリカとアルミナおよびアルミナ水和物の重層の乾燥固形分塗布量は、コロイダルシリカを設けない場合と同様であることが好ましい。

【 0 0 4 9 】

本発明において、インク受容層を設ける際の塗布方法は特に限定されないが、インク受容層 (A) を塗布後、インク受容層 (B) を塗布すること (以下、逐次塗布と呼ぶ) が好ましい。逐次塗布するとは、インク受容層 (A) の全固形分濃度が 50 質量%以上になった後、インク受容層 (B) 塗布液を塗布することである。より優れた白紙光沢性を得るためには、全固形分濃度が 80 質量%以上であることが好ましい。塗布方法としては、同時塗布、連続塗布、逐次塗布等がある。同時塗布の場合は、スライドビードコーター、カーテンコーター、エクストルージョンコーター等の塗布装置が使用できる。連続塗布、逐次塗布の場合は、上記の塗布装置との組み合わせや、エアナイフコーター、ロッドコーター、ブレードコーター、グラビアコーター等を上記の塗布装置と組みあわせて塗布するこ

10

20

30

40

50

とができる。本発明で同時塗布とは各層をほぼ同時に塗布することであり、連続塗布とは下層塗布後乾燥工程無しで短時間後（通常十秒程度以内）に連続で上層を塗布することである。

【0050】

本発明のインク受容層（A）においては、親水性バインダーと共に硬膜剤を含有するのが好ましい。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含む化合物、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ネート類、米国特許第3,017,280号、同2,983,611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第3,100,704号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第3,091,537号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、ほう酸及びほう酸塩の如き無機硬膜剤等があり、これらを1種または2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、特にほう酸あるいはほう酸塩が好ましい。硬膜剤の添加量はインク受容層を構成する親水性バインダーに対して、0.1～40質量％が好ましく、より好ましくは0.5～30質量％である。

【0051】

本発明において、全てのインク受容層には、更に、界面活性剤、硬膜剤の他に着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、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。

【0052】

以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。

【実施例1】

【0053】

<支持体の作製>

広葉樹晒クラフトパルプ（LBKP）と広葉樹晒サルファイトパルプ（LBSP）の1：1混合物をカナディアンスタンダードフリーネスで300mlになるまで叩解し、パルプスラリーを調製した。これにサイズ剤とアルキルケテンダイマーを対パルプ0.5質量％、強度剤としてポリアクリルアミドを対パルプ1質量％、カチオン化澱粉を対パルプ2質量％、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂を対パルプ0.5質量％添加し、水で希釈して1％スラリーとした。このスラリーを長網抄紙機で坪量170g/m²になるように抄造し、乾燥調湿して支持体の基紙とした。抄造した基紙の印字面側に密度0.918g/cm³の低密度ポリエチレン100質量％の樹脂に対して、10質量％のアナターゼ型チタンを均一に分散したポリエチレン樹脂組成物を320℃で熔融し、200m/分で厚さ30μmになるように押出し、微粗面加工されたクーリングロールで冷却しながら、インク受容層塗布面側の樹脂被覆層を設けた。反対面側には密度0.962g/cm³の高密度ポリエチレン樹脂70質量部と密度0.918g/cm³の低密度ポリエチレン樹脂30質量部のブレンド樹脂組成物を同様に320℃で熔融し、厚さ25μmになるようにクーリングロールで冷却しながら樹脂被覆層を設けた。

【0054】

上記支持体のインク受容層塗布面側に高周波コロナ放電処理を施した後、下記組成の下引き層をゼラチンが50mg/m²となるように塗布乾燥した。尚、以下、部とは固形分あるいは実質成分の質量部を表す。

【0055】

< 下引き層 >

石灰処理ゼラチン	1 0 0 部
スルフォコハク酸 - 2 - エチルヘキシルエステル塩	2 部
クロム明ばん	1 0 部
【 0 0 5 6 】	

上記支持体の下記組成のインク受容層 (A - 1) を乾燥固形分量が $25 \text{ g} / \text{m}^2$ になるようにスライドビード塗布装置で塗布し、5 3 0 秒間冷却後、インク受容層 (A - 1) の全固形分濃度の 8 0 質量 % までを 4 5 1 0 % R H で乾燥し、下記組成のインク受容層 (B - 1) を乾燥固形分量が $0.1 \text{ g} / \text{m}^2$ になるようにグラビア塗布装置で逐次塗布し、5 0 で乾燥した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカ微粒子の平均二次粒子径は 8 0 n m であった。

10

【 0 0 5 7 】

< インク受容層 (A - 1) >

気相法シリカ	1 0 0 部
ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー	3 部
(第一工業製薬 (株) 社製のシャロール D C 9 0 2 P 、分子量 9 0 0 0)	
ホウ酸	5 部
ポリビニルアルコール	2 3 部
(ケン化度 8 8 % 、平均重合度 3 5 0 0)	

【 0 0 5 8 】

20

< インク受容層 (B - 1) >

ボンコート 5 4 5 0	1 0 0 部
(大日本インキ化学工業 (株) 社製のスチレン - アクリル系エマルジョン , M F T : 2 0 , 粒子径 : $0.1 \mu \text{m}$)	

【 実施例 2 】

【 0 0 5 9 】

実施例 1 のインク受容層 (A - 1) を、下記方法で得た湿式シリカ分散液を用いた下記組成のインク受容層 (A - 2) に変更する以外は実施例 1 と同様にすることで実施例 2 の記録材料を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカ微粒子の平均二次粒子径は 1 0 0 n m であった。

30

【 0 0 6 0 】

< 湿式法シリカ分散液 >

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 , 0 0 0 、4 部) と沈降法シリカ (ニップシール V N 3 、平均二次粒子径 $23 \mu \text{m}$ 、1 0 0 部) を添加し、のこぎり歯状ブレード型分散機 (ブレード周速 $30 \text{ m} / \text{秒}$) を使用して予備分散液を作成した。次に得られた予備分散物をビーズミルに、直径 0.3 mm のジルコニアビーズ、充填率 8 0 容量 % 、円盤周速 $10 \text{ m} / \text{秒}$ の条件で 1 回通過させて、固形分濃度 3 0 質量 % 、平均二次粒子径 1 0 0 n m の湿式シリカ分散液を得た。

【 0 0 6 1 】

< インク受容層 (A - 2) >

湿式法シリカ分散液 (シリカの固形分として)	1 0 0 部
ほう酸	1 部
ポリビニルアルコール	1 5 . 5 部
(ケン化度 8 8 % 、平均重合度 3 5 0 0)	

【 実施例 3 】

【 0 0 6 2 】

実施例 1 のインク受容層 (A - 1) を、下記組成のインク受容層 (A - 3) に変更し、乾燥固形分量を $35 \text{ g} / \text{m}^2$ になるようにする以外は実施例 1 と同様にすることで実施例 3 の記録材料を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるアルミナ水和物粒子の平均二次粒子径は 8 0 n m であった。

50

【 0 0 6 3 】

< インク受容層 (A - 3) >

アルミナ水和物 1 0 0 部

(S A S O L 社製の D i s p e r a l . H P - 1 4)

硝酸 1 . 4 部

ホウ酸 0 . 2 部

ポリビニルアルコール 9 . 5 部

(ケン化度 8 8 %、平均重合度 3 5 0 0)

【 実施例 4 】

【 0 0 6 4 】

10

実施例 1 のインク受容層 (A - 1) を、支持体に近い方から順にインク受容層 (A - 1)、インク受容層 (A - 3)、および下記組成のインク受容層 (A - 4) に変更し、乾燥固形分量をインク受容層 (A - 1) が $10 \text{ g} / \text{m}^2$ 、インク受容層 (A - 3) が $20 \text{ g} / \text{m}^2$ 、インク受容層 (A - 4) が $1 \text{ g} / \text{m}^2$ となるようにする以外は実施例 1 と同様にする
ことで実施例 4 の記録材料を作製した。なお、電子顕微鏡観察による気相法シリカ、アルミナ水和物の平均二次粒子径は 80 nm であった。

【 0 0 6 5 】

< インク受容層 (A - 4) >

S T - A K - L 1 0 0 部

(日産化学工業製アルミナ修飾コロイダルシリカ 単分散粒子，平均一次粒子径： 50 nm) 20

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 1 部

【 実施例 5 】

【 0 0 6 6 】

実施例 1 のインク受容層 (B - 1) を下記組成インク受容層 (B - 2) に変更する以外は実施例 1 と同様にする
ことで実施例 5 の記録材料を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカの平均二次粒子径は 80 nm であった。

【 0 0 6 7 】

30

< インク受容層 (B - 2) >

ボンコート E C - 8 4 0 1 0 0 部

(大日本インキ化学工業 (株) 社製のアクリル系エマルジョン，M F T：20，粒子径： $0.4 \mu \text{m}$)

【 実施例 6 】

【 0 0 6 8 】

実施例 1 のインク受容層 (B - 1) を下記組成インク受容層 (B - 3) に変更する以外は実施例 1 と同様にする
ことで実施例 6 の記録材料を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカの平均二次粒子径は 80 nm であった。

【 0 0 6 9 】

40

< インク受容層 (B - 3) >

ボンコート E C - 9 1 6 0 1 0 0 部

(大日本インキ化学工業 (株) 社製の酢酸ビニル - アクリル系エマルジョン，M F T：9，粒子径： $0.3 \mu \text{m}$)

【 実施例 7 】

【 0 0 7 0 】

実施例 1 のインク受容層 (B - 1) を下記組成インク受容層 (B - 4) に変更する以外は実施例 1 と同様にする
ことで実施例 7 の記録材料を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカの平均二次粒子径は 80 nm であった。

【 0 0 7 1 】

50

< インク受容層 (B - 4) >

ボンコート E C - 2 3 1 0

1 0 0 部

(大日本インキ化学工業 (株) 社製の酢酸ビニル系エマルジョン , M F T : 1 6 , 粒子径 : 0 . 3 μ m)

【実施例 8】

【 0 0 7 2 】

実施例 1 のインク受容層 (B - 1) を下記組成インク受容層 (B - 5) に変更する以外は実施例 1 と同様にすることで実施例 8 の記録材料を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカの平均二次粒子径は 8 0 n m であった。

【 0 0 7 3 】

10

< インク受容層 (B - 5) >

エバディック E V - 1 5

1 0 0 部

(大日本インキ化学工業 (株) 社製のエチレン - 酢酸ビニル系エマルジョン , M F T : 0 , 粒子径 : 0 . 2 μ m)

【実施例 9】

【 0 0 7 4 】

実施例 1 のインク受容層 (B - 1) を下記組成インク受容層 (B - 6) に変更する以外は実施例 1 と同様にすることで実施例 9 の記録材料を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカの平均二次粒子径は 8 0 n m であった。

【 0 0 7 5 】

20

< インク受容層 (B - 6) >

ラックスター 5 2 1 5 A

1 0 0 部

(大日本インキ化学工業 (株) 社製のカルボキシル化スチレン - ブタジエンラテックス , M F T : 0 以下 , 粒子径 : 0 . 2 μ m)

【実施例 1 0】

【 0 0 7 6 】

実施例 1 のインク受容層 (B - 1) を下記組成インク受容層 (B - 7) に変更する以外は実施例 1 と同様にすることで実施例 1 0 の記録材料を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカの平均二次粒子径は 8 0 n m であった。

【 0 0 7 7 】

30

< インク受容層 (B - 7) >

ボンコート C G - 5 0 3 0

1 0 0 部

(大日本インキ化学工業 (株) 社製のアクリル - ウレタン系樹脂粒子 , M F T : 1 0 ~ 1 2 , 粒子径 : 0 . 2 μ m)

【実施例 1 1】

【 0 0 7 8 】

インク受容層 (B - 1) をグラビア塗布装置による逐次塗布方式から、スライドビード塗布装置でのインク受容層 (A - 1) との同時塗布方式に変更する以外は実施例 1 と同様にすることで、実施例 1 1 の記録材料を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカの平均二次粒子径は 8 0 n m であった。

40

【 0 0 7 9 】

(比較例 1)

インク受容層 (B - 1) を下記組成のインク受容層 (B - 8) に変更する以外は実施例 1 と同様にすることで比較例 1 の記録材料を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカの平均二次粒子径は 8 0 n m であった。

【 0 0 8 0 】

< インク受容層 (B - 8) >

ボンコート 5 3 9 1

1 0 0 部

(大日本インキ化学工業 (株) 社製のアクリル - スチレン系エマルジョン , M F T : 6 0 以上 , 粒子径 : 0 . 1 μ m)

50

【 0 0 8 1 】

(比較例 2)

インク受容層 (B - 1) をグラビア塗布装置で逐次塗布し、30 で乾燥する以外は、実施例 1 と同様にすることで比較例 2 の記録材料を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカの平均二次粒子径は 80 nm であった。

【 0 0 8 2 】

(比較例 3)

インク受容層 (B - 1) を乾燥固形分量が 0.5 g / m² になるようにする以外は実施例 1 と同様にすることで、比較例 3 の記録材料を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカの平均二次粒子径は 80 nm であった。

10

【 0 0 8 3 】

(比較例 4)

インク受容層 (B - 1) を塗布しないこと以外は、実施例 1 と同様にすることで比較例 4 の記録材料を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカの平均二次粒子径は 80 nm であった。

【 0 0 8 4 】

上記のように作製したインクジェット記録材料を用いて下記の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 5 】

< 白紙光沢性 >

20

白紙光沢性を目視評価した。

：写真用印画紙に近く非常に良好。

：写真用印画紙より若干劣るが実用上問題なし。

×：マット紙に近く悪い。

【 0 0 8 6 】

< インク吸収性 >

顔料インクを搭載したインクジェットプリンター (セイコーエプソン (株) 社製 P X - G 9 0 0) にて、C、M、Y、K、R、G、B をそれぞれ最大インク吐出量でベタ印字して、印字直後に P P C 用紙を印字部に重ねて軽く圧着し、P P C 用紙に転写したインク量の程度を目視で観察し、下記の基準で評価した。

30

：全く転写しない。

：やや転写する。

×：転写が大きく実使用不可。

【 0 0 8 7 】

< ブロンジング >

顔料インクを搭載したインクジェットプリンター (セイコーエプソン (株) 社製 P X - G 9 0 0) にて、C を最大インク吐出量でベタインクして、目視で観察し、下記の基準で評価した。

：若干確認できる。

：確認できるが、実用上問題なし。

×：はっきりと確認でき、実用不可。

40

【 0 0 8 8 】

【表 1】

	インク吸収性	白紙光沢性	ブロンジング	塗布方法
実施例1	◎	◎	◎	逐次
実施例2	◎	◎	◎	逐次
実施例3	◎	◎	◎	逐次
実施例4	◎	◎	◎	逐次
実施例5	◎	◎	◎	逐次
実施例6	◎	◎	○	逐次
実施例7	◎	◎	○	逐次
実施例8	◎	◎	○	逐次
実施例9	◎	◎	○	逐次
実施例10	◎	◎	○	逐次
実施例11	○	○	◎	同時
比較例1	◎	×	◎	逐次
比較例2	◎	×	◎	逐次
比較例3	×	◎	◎	逐次
比較例4	◎	○	×	—

【0089】

上記の結果から、本発明のインクジェット記録材料は、インク吸収性、白紙光沢性が優れ、印字部のブロンジングが抑制されていることが分かる。インク受容層（B）の最低成膜温度（MFT）が40 未満ではない比較例1は、白紙光沢性が満足できるものではなかった。インク受容層（B）の塗布時の乾燥温度が40 以上ではない比較例2は、白紙光沢性が満足できるものではなかった。インク受容層（B）の乾燥固形分量が0.2 g / m²以下ではない比較例3は、インク吸収性が満足できるものではなかった。インク受容層（B）を塗布していない比較例4は、ブロンジングが満足できるものではなかった。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-200649(JP,A)
特開2002-029147(JP,A)
特開平10-119422(JP,A)
特開2002-178629(JP,A)
特開2000-103043(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 - 5 / 5 2
B 4 1 J	2 / 0 1
B 0 5 D	5 / 0 4