

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3831527号
(P3831527)

(45) 発行日 平成18年10月11日(2006.10.11)

(24) 登録日 平成18年7月21日(2006.7.21)

(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 4 1 J 3/04 1 O 1 Y

B 4 1 M 5/52 (2006.01)

B 4 1 J 2/01 (2006.01)

請求項の数 1 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平10-201890
 (22) 出願日 平成10年7月16日(1998.7.16)
 (65) 公開番号 特開平11-301108
 (43) 公開日 平成11年11月2日(1999.11.2)
 審査請求日 平成15年10月23日(2003.10.23)
 (31) 優先権主張番号 特願平10-40339
 (32) 優先日 平成10年2月23日(1998.2.23)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(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 芦田 哲也
 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
 (72) 発明者 石丸 智子
 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 野田 定文

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

耐水性支持体の少なくとも片面に該支持体に近い方からインク受容層、熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層を順次設けたインクジェット記録用シートに印字後、該インクジェット記録用シートを加熱することにより熱可塑性樹脂粒子を含有する層を加熱緻密化するインクジェット記録用シートにおいて、該熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層が、最低成膜温度が100 未満の熱可塑性有機樹脂粒子と最低成膜温度が110 以上の熱可塑性有機樹脂粒子を含むことを特徴とするインクジェット記録用シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、主として水性インクを使用するインクジェット記録用シート及びこれを用いたインクジェット画像形成方法に関し、特に画像の鮮明性、解像性と均一性に優れるばかりでなくインクジェット記録シートの光沢も高く、さらに印字後の耐水性にも優れたインクジェット記録用シート及びこれを用いたインクジェット画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録は、騒音がなく、高速印字が可能であり、端末プリンターなどに採用され近年急速に普及している。また、複数のインクノズルを使用することにより、多

色記録を行うことも容易であり、各種のインクジェット記録方式による多色インクジェット記録が行われている。特にコンピューターにより作成した文字や各種図形及び写真等の画像情報のハードコピー作成装置として、複雑な画像を迅速で正確に形成することができるインクジェットプリンターの利用が注目されている。更に、これらコンピューターで作成した画像情報をインクジェットプリンターにより透明な記録用シートに記録し、これをOHP（オーバーヘッドプロジェクター）等の原稿としても利用されている。また、近年特に注目されているインクジェットプリンターの利用分野としては、写真に近い画質が要求される印刷分野におけるカラー版下の用途やデザイン部門でのデザインイメージのアウトプットと大型のインクジェットプロッターを用いて簡便に作成することができる大判のポスター、ディスプレイ、旗等である。さらに、近年デジタルカメラに代表される様にデジタル写真画像が身近になりこれらの画像を安価なインクジェットプリンターで出力する試みがなされており、写真専用のモードやインクを具備したインクジェットプリンターも発売されてきている。

10

【0003】

インクジェット記録用のインクとしては、安全性、記録特性の面から、主に水と多価アルコールを主成分とするインクが使用され、インクが目詰り防止および吐き出し特性向上等が図られている。

【0004】

インクジェット記録方式に使用される記録用シートとしては、従来、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非晶質シリカ等の顔料とポリビニルアルコール等の水溶性バインダーからなる多孔質のインク吸収層を設けてなる記録用シートが使用されてきた。

20

【0005】

しかし、これら従来の記録用シートを高い解像性、光沢さらに耐水性が求められる屋内外の大判展示ポスター等に用いた場合にはいくつかの大きな問題点があった。すなわち、これら従来の記録シートを用いて印字すると、インクのにじみが大きく、かつ光沢が低いばかりでなく支持体である紙自身が水に弱いために特に屋外使用で問題となる耐水性が低く、使用に耐えるものではなかった。

【0006】

さらに、支持体を紙の替りにポリエチレンテレフタレート樹脂等からなるフィルムを用いた場合は支持体自体の耐水性はあるが、光沢を有するインク吸収層として一般に水溶性高分子が用いられていることからこのインク吸収層に耐水性が無く、そのためにこのインク吸収層が水に溶けて流れ落ちる為に使用できない等の欠点があった。また、フィルムベースの上に従来から用いられてきた非晶質シリカ等の顔料とポリビニルアルコール等の水溶性バインダーやラテックス等のバインダーからなる多孔質のインク吸収層を設けた場合は前述した水溶性高分子からなる層よりは耐水性は高いものの塗層表面の強度が弱く、わずかな衝撃でも塗層が剥がれるばかりでなく光沢も著しく低くものであった。さらに、インクが不透明なインク吸収層に深く浸透してしまい印字の解像性が著しく低下してしまい使用できないのが現状である。

30

【0007】

このような問題点を解決するために、高い印字の解像性と光沢性を持つインク吸収層を設けた記録用シートが多数提案されている。例えば、特開昭60-168651号ではポリビニルアルコールとポリアクリル酸系水溶性高分子の使用が、特開昭60-262685号ではヒドロキシエチルセルロースの使用が、特開昭61-181679号ではカルボキシメチルセルロースとポリエチレンオキサイドの混合物の使用が、特開昭61-193879号では水溶性セルロースとポリビニルピロリドンの混合物の使用が、特開昭62-263084号では特定pHのゼラチン水溶液から形成された受容層が、また特開平1-146784号ではゼラチンと界面活性剤の混合物の使用がそれぞれ提案されている。しかしながら、これらの水溶性ポリマーを主体に含有する記録用シートは、印字解像性、光沢は高いものの耐水性は全く無かった。

40

50

【 0 0 0 8 】

また、非晶質シリカ等の顔料と特定のバインダーにより耐水性、印字性を改良した記録シートも多数提案されている。例えば、特開平 6 - 3 2 0 4 6 号、特開平 6 - 1 4 3 8 0 号、特開平 7 - 3 2 7 2 5 号、特開平 7 - 1 4 9 0 3 7 号、特開平 8 - 3 4 1 6 0 号は何れも顔料と特定バインダー、特定化合物の組み合わせが提案されている。が、これらは高い耐水性を達成しているものの何れの配合も光沢はなく、また表面強度、印字性も満足できる物ではなかった。

【 0 0 0 9 】

特定のポリマーと必要に応じて第二、第三成分を組み合わせることにより耐水性、光沢性を改良した記録シートも多数提案されている。例えば、特開平 7 - 2 4 2 0 5 3 号では水溶性ポリアミドの使用が、特開平 7 - 3 1 4 8 8 4 号では変性ポリエステル、変性ポリウレタンの使用が、特開平 8 - 1 0 4 0 5 5 号、特開平 8 - 1 5 6 3 9 7 号、特開平 9 - 1 7 5 0 0 8 号ではポリビニルアセタールの使用が、特開平 8 - 1 9 7 8 3 5 号、特開平 9 - 1 7 5 0 0 3 号では特定ポリエステル樹脂の使用が、さらに特開平 8 - 2 0 7 4 2 8 号、特開平 8 - 3 3 7 0 4 6 号、特開平 9 - 1 1 0 9 3 9 号、特開平 9 - 1 7 5 0 0 1 号、特開平 9 - 1 9 3 5 3 2 号では組成が特定されたポリマーの使用が提案されている。が、これらは確かに光沢は改善されているが、耐水性を満足させれば印字性が悪化し、印字性を満足させれば耐水性が悪化してしまい実使用として満足できるものではなかった。

【 0 0 1 0 】

さらに、インク吸収層を架橋剤で架橋させて耐水化する、光もしくは高エネルギー線を照射して架橋することにより耐水化を改良した記録シートが多数提案されている。例えば、特開平 8 - 6 7 0 6 4 号、特開平 8 - 6 7 0 6 5 号、特開平 9 - 1 1 6 0 5 号、特開平 9 - 1 5 6 2 0 3 号では架橋剤をインク吸収層中に含む記録シートが、特開平 7 - 3 0 9 0 6 3 号、特開平 9 - 7 1 0 4 0 号では光架橋された樹脂の使用が、特開平 7 - 2 3 7 3 4 7 号、特開平 8 - 5 8 2 2 6 号では電子線硬化性樹脂の使用が提案されている。が、これらは確かに耐水性は改善されているが、インクの吸収性が悪く印字性が低下してしまい使用できる物ではなかった。

【 0 0 1 1 】

多孔質の顔料を主体に含有するインク吸収層とその上に樹脂層を配置して印字後に樹脂層を緻密化する記録用紙及び記録方法も多数提案されている。特公平 2 - 3 1 6 7 3 号では顔料層と熱溶融層の組み合わせが、特開平 8 - 2 0 9 0 号、特開平 9 - 1 0 4 1 6 3 号、特開平 9 - 1 0 4 1 6 4 号では顔料層にアルミナ水和物を用いて、熱溶融層との組み合わせの配合が提案されている。確かに、これらの組み合わせにより耐水性、光沢性は向上しているがまだ十分とは言えず、さらに印字性に関しては印字がくすむ、インクが溢れる、インクがにじむ等の欠点が完全には改善されていなかった。特に、充分なる耐水性を得ようとすれば、記録シート表面の耐傷性が低下するという問題があった。

【 0 0 1 2 】

【 発明が解決しようとする課題 】

従って、本発明の目的は、高い光沢を維持しながら耐水性および耐傷性を改良することである。

【 0 0 1 3 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明の目的は、耐水性支持体の少なくとも片面に該支持体に近い方からインク受容層、熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層を順次設けたインクジェット記録用シートに印字後、該インクジェット記録用シートを加熱することにより熱可塑性樹脂粒子を含有する層を加熱緻密化するインクジェット記録用シートにおいて、該熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層が、最低成膜温度が 1 0 0 未満の熱可塑性有機樹脂粒子と最低成膜温度が 1 1 0 以上の熱可塑性有機樹脂粒子を含むことを特徴とするインクジェット記録用シートによって達成された。

【 0 0 1 4 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

多孔質の顔料を主体に含有するインク吸収層の上に樹脂層を配置し、印字後に樹脂層を加熱緻密化して耐水性を施すことは知られている。しかしながら、これらの多孔質の顔料層と熱可塑性樹脂層を組み合わせた記録シートは、高い光沢、耐水性および耐傷性を同時に十分に満足するものではなかった。

【0015】

本発明において、熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層は最表層に設けることが好ましく、印字後これらの樹脂層を100～140 程度に加熱することによって、高光沢で耐水性及び耐傷性に優れた画像を形成することができる。

10

【0016】

本発明における熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層は、最低成膜温度が100 未満の熱可塑性有機樹脂粒子と最低成膜温度が110 以上の熱可塑性有機樹脂粒子を含むことを特徴とする。最低成膜温度とは熱可塑性有機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。この最低成膜温度は室井宗一著「高分子ラテックスの化学」(1997年)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出来る。

【0017】

本発明に於いて、MFTが60 以上100 未満の範囲にある熱可塑性有機樹脂粒子のみを用いた場合は光沢、皮膜の均一性は高いものの皮膜の強度が低く表面が容易に傷ついてしまい商品としての価値が落ちてしまうばかりでなく著しい場合には皮膜に発生した傷から水が進入して耐水性までも低下させる場合がある。また、MFTが100 以上150 未満の範囲にある熱可塑性有機樹脂粒子のみを用いた場合には皮膜の強度は高いものの光沢、皮膜の均一性は劣る。従って、光沢、耐水性、皮膜の均一性、表面強度の全てを満足させるには、MFTが60 以上100 未満の範囲にある熱可塑性有機樹脂粒子と、100 以上150 未満、好ましくは110 以上150 未満の範囲にある熱可塑性有機樹脂粒子を混合して用いることが重要である。MFTの異なる2種類の樹脂の添加量の重量比は、前者1に対して後者0.1～1.5の範囲が適当であり、好ましくは前者1に対して後者0.3～1.2の範囲である。

20

【0018】

本発明における最低成膜温度が100 未満の熱可塑性有機樹脂粒子と最低成膜温度が110 以上の熱可塑性有機樹脂粒子の粒径は特に制限はないが通常0.01μmから20μmの範囲にある物が使用される。熱可塑性有機樹脂粒子の粒径が0.01μmより小さい場合はインク上層に密な層を形成してしまいインクの吸収性が悪化したり、ひび割れたりする。熱可塑性有機樹脂粒子の粒径が20μmを超える場合にはインクの吸収性は良好であるが、熱可塑性有機樹脂粒子を加熱緻密化する際に十分な緻密性が得られず光沢が低下したり、耐水性が低下したりすることから好ましくない。さらに均一な皮膜を得るために粒径が0.1μmから10μmの熱可塑性有機樹脂粒子がより好ましく用いられる。

30

【0019】

本発明における最低成膜温度が100 未満の熱可塑性有機樹脂粒子と最低成膜温度が110 以上の熱可塑性有機樹脂粒子としては、皮膜性、皮膜強度、皮膜光沢、皮膜形成性等の点からポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレン、ポリ四フッ化エチレン、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのオレフィン単独または共重合体あるいはこれらの誘導体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム、NBRゴムなどを用いることができる。またアイオノマー樹脂を用いることも好ましい。

40

【0020】

アイオノマー樹脂は、主成分をなすオレフィン(共有結合)の長鎖間にイオン結合(架橋)を導入して得られる樹脂であり、イオン架橋の陰イオン部としてカルボキシル基が、

50

また陽イオン部としてアルカリ金属、アルカリ土類金属、さらにはZn等の金属が利用されている熱可塑性樹脂である。このアイオノマー樹脂の具体的なものは、エチレンやプロピレン等のオレフィンに、、・不飽和カルボン酸またはそのエステルを共重合させた後、得られた共重合体のカルボキシル基の水素またはエステルの全部あるいは一部を、Na、K、Mg、Zn等の金属イオンで置換させることによって得られる。

【0021】

エチレン系アイオノマー樹脂としては、エチレン/メタクリル酸共重合体、エチレン/アクリル酸共重合体、エチレンアクリル酸共重合体/スチレングラフト共重合体等が挙げられ、金属イオンとしては、Na、K、Mg、Zn等が挙げられる。エチレン系アイオノマー樹脂は、例えば特公昭46-25624号公報、特開昭61-9403号公報等に記載されている公知の製法によって得られ、公知の技術によって水分散化され水性ディスパージョン等の形となる。アイオノマー樹脂の粒子径は0.01~20μm、好ましくは0.1~10μmの範囲である。

10

【0022】

このようなアイオノマー樹脂の例として、三井デュポンポリケミカル社製、ハイミランH-1652(商標)、同AM-6004(商標)、同AM-7902-1(商標)、同H-1601(商標)、三井化学社製ケミパールS(商標)シリーズ等がある。

【0023】

インクジェット記録用シートのインク受容層にアイオノマー樹脂を用いる例として、特開平8-290655号、同平10-6640号公報に記載されている。これらは、帯電防止性や印字性を改良するもので、本発明の耐水性と耐傷性を向上させるものではない。

20

【0024】

本発明において、熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層は、最低成膜温度が100未満の熱可塑性有機樹脂粒子と最低成膜温度が110以上の熱可塑性有機樹脂粒子のほかに熱溶融物質であるカルナバワックス、オーキュリーワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、木ろう、みつろう、ラノリン、鯨ろう、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムなどの天然ワックスおよびその誘導体、ソルピタンステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、グリセリンステアレート、ポリオキシエチレンステアレートなどの界面活性剤、ラウリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸鉛、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、メチルヒドロキシステアレート、グリセロールモノヒドロキシステアレートなどの高級脂肪酸あるいはその金属塩、アミドエステルなどの誘導体を熱可塑性有機樹脂粒子を加熱緻密化する際の皮膜性向上、見かけの最低成膜温度低下を目的として適宜加えてもよい。

30

【0025】

本発明において、熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層には、塗布後の皮膜性を得るために、微量の水溶性バインダーまたはMFTの低い(例えば30以下)ポリマーラテックスを含有させてもよい。その含有量は、熱可塑性樹脂粒子に対して1~20重量%程度で、好ましくは1~10重量%である。バインダーの含有量が多くなると、耐水性が著しく低下するので好ましくない。好ましい水溶性バインダーとしては、ポリビニアルコールが挙げられる。

40

【0026】

本発明において、熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層には不定形多孔質シリカ、炭酸カルシウム、タルク、クレー、カオリン、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウムなどの無機顔料、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナなどのコロイド状無機微粒子、熱硬化性有機樹脂粒子などを適宜加えてもよい。

【0027】

本発明の記録シートにおいて、インク受容層の組成は特に限定されず、水溶性ポリマー

50

を主成分とするインク受容層でも、または多孔質の顔料を主成分とするインク受容層であってもよい。本発明の記録シートにおいて、インク受容層に用いられる水溶性ポリマーとしては、常温常圧にて水に溶解するポリマーは全て使用できるがインク吸収性、インク着色性、光沢等のインクジェット記録に求められる性能を考慮に入れるとゼラチン、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸の中から1種もしくは2種以上の水溶性ポリマーを組み合わせる用いるのが好ましい。

【0028】

本発明に用いられる水溶性ポリマーの中で特にゼラチンが好ましく用いられる。用いられるゼラチンとしては、動物のコラーゲンを原料としたゼラチンであれば何れでも使用できるが、豚皮、牛皮、牛骨を原料としたコラーゲンを原料としたゼラチンが好ましい。さらにゼラチンの種類としては特に制限はないが、石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、ゼラチン誘導体（例えば特公昭38-4854号、同昭39-5514号、同昭40-12237号、同昭42-26345号、米国特許第2525753号、同第2594293号、同第2614928号、同第2763639号、同第3118766号、同第3132945号、同第3186846号、同第3312553号、英国特許第861414号、同第1033189号等に記載のゼラチン誘導体）を単独またはそれらを組み合わせて用いることができる。また、ゼラチンのゼリー強度（PAGI法、ブルーム式ゼリー強度計による）としては、150g以上、特に200g以上であることが好ましい。

【0029】

本発明において好ましく用いられるゼラチン以外の水溶性ポリマーの中で水溶性ビニルポリマーとしてはポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸が最も好ましく用いられるが、ポリビニルピリジニウムハライド、各種変性ポリビニルアルコール等のビニルホルマールおよびその誘導体（特開昭60-145879号、同昭60-220750号、同昭61-143177号、同昭61-235182号、同昭61-235183号、同昭61-237681号、同昭61-261089号参照）、ポリジメチルアクリルアミド、ポリジメチルアミノアクリレート、アクリル酸メタクリル酸共重合体塩、ポリメタクリル酸ソーダ、アクリル酸ビニルアルコール共重合体塩等のアクリル基を含むポリマー（特開昭60-168651号、同昭62-9988号参照）、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（特開昭61-32787号、同昭61-237680号、同昭61-277483号参照）等も好ましく用いられる。

【0030】

本発明において好ましく用いられる水溶性セルロース誘導体としてはメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒ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等の水溶性セルロース誘導体を挙げることができる。これら水溶性セルロース誘導体の中でもインク受容性やドット再現性さらには印字部のベタ付き防止性の点からカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロースがさらに好ましい。

【0031】

インク受容層に用いられる水溶性ポリマーは、上述したものが挙げられるが、また、多孔質の顔料としては、公知の有機、無機の顔料が用いられる。一般的には、無機微粒子が用いられている。例えば、湿式法により製造される多孔質シリカ、気相法により製造される微細シリカ、微細アルミナ水和物、気相法により製造される微細アルミナ、コロイダルシリカ等が好ましく用いられる。この中でも、特開昭60-204390号公報に記載されているような、気相法によって製造された一次粒子の平均粒径が5～50nmの微細シリカが好ましく用いられる。インク受容層が主に無機微細粒子によって形成される場合は、塗装強度を向上させる目的でバインダーが加えられる。バインダーとしてはゼラチン、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール誘導体、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸等の各種水溶性ポリマーの他にS

10

20

30

40

50

B R、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンアクリル酸共重合体、エチレンアクリル酸エステル共重合体、スチレンアクリル酸共重合体、アクリル酸エステル、塩化ビニル、スチレン等の高分子ラテックス等も用いられる。これらバインダーの中でもポリビニルアルコールまたはポリビニルアルコール誘導体が最も好ましく用いられる。

【0032】

本発明において、インク受容層にはバインダーに加えてドット再現性を向上させる目的で界面活性剤を添加することができる。用いられる界面活性剤はアニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系のいずれのタイプでもよく、また低分子のものでも高分子のものでもよい。1種もしくは2種以上界面活性剤をインク受容層塗液中に添加するが、2種以上の界面活性剤を組み合わせる場合は、アニオン系のものとカチオン系のものとを組み合わせることは好ましくない。界面活性剤の添加量はインク受容層を構成するバインダー100gに対して0.001g～5gが好ましく、より好ましくは0.01～3gである。

10

【0033】

本発明において、インク受容層は、耐水性、ドット再現性を向上させる目的で適当な硬膜剤で硬膜することができる。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3288775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3635718号記載の如き反応性のオレフィンを含む化合物、米国特許第2732316号記載の如きN-メチロール化合物、米国特許第3103437号記載の如きイソシアナート類、米国特許第3017280号、同第2983611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第3100704号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第3091537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ルアルデヒド類、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、カリ明ばん、硫酸ジルコニウムの如き無機硬膜剤等があり、これらを1種または2種以上組み合わせることはできる。硬膜剤の添加量はインク受容層を構成する水溶性ポリマー100gに対して0.01g～10gが好ましく、より好ましくは0.1～5gである。

20

【0034】

本発明において、更に、インク受容層と熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層には上記の無機顔料、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。

30

【0035】

本発明において、インク受容層と熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の割合(重量比)は、インク受容層/熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層(重量比)を10/2～1/1にするのが好ましい。

【0036】

本発明において、インク受容層の塗布量としては3～40g/m²が好ましく、5～30g/m²がさらに好ましい。インク受容層の塗布量が3g/m²よりも少ないとインクが溢れてしまい見苦しい画像となる。インク受容層の塗布量が30g/m²を超えるとインクの吸収性は問題無いものの水溶性ポリマーを用いたインク受容層の場合は低湿度もしくは高湿度に於いてシートのカール特性が著しく悪化する。また、無機微細粒子を用いたインク受容層の場合はインクが沈み込んでしまい不鮮明な画像しか得られないばかりか、折れ割れ性が悪化してプリンターでの搬送中にひびが発生場合がある。さらに、熱可塑性樹脂粒子を加熱緻密化した後でも切片からの水の進入が起こりやすく耐水性が十分でなくなる。

40

【0037】

本発明において、熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の塗布量としては、1～15g/m²が好ましい。熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の塗布量が1g/m²未満では加熱緻密

50

化した際の皮膜が十分でなく光沢、耐水性が悪化する。また、 15 g/m^2 を超えて多い場合には、印字性が悪化するばかりでなく皮膜にひびが入りやすくなり結果として耐水性、光沢も悪化する。

【0038】

本発明におけるインク受容層は一旦ゲル状態にせしめた後、低温で乾燥する所謂コールドドライ法により乾燥されるのが好ましい。これはバインダーのゾル、ゲル化現象を利用し、均質な膜面を形成すべく、低温で乾燥する方法である。乾燥の過程は、原崎勇次著「コーティング工学」(昭和46年度、朝倉書店)、278~281頁に記載されているように材料予熱期間、単位時間当りの溶媒の蒸発量、即ち溶媒の蒸発速度が一定である乾燥プロセスの恒率乾燥期間、その後に溶媒の蒸発速度が徐々に低下して、蒸気がほとんどなくなる(つまり、塗膜がほぼ外気の温湿条件下における平衡含水率となる。)までの乾燥プロセスの減率乾燥期間の3つのプロセスに分けられ、さらに必要により調湿期間を設けることもある。通常は約5~8%位の平衡含水率に達した時乾燥完了となるが、乾燥行程中の膜面の温度(この温度を表面湿球温度と称する)を低くすれば、均質な塗膜となり、良質のインク受容層となる。インク受容層塗液を塗布した後、表面湿球温度が塗液のゲル化温度以下で塗布層を冷却セット(ゲル化)し、その後も塗液のゲル化温度以下の温度で受容層を徐々に乾燥させる。溶媒が蒸発し固形分濃度が上昇した後は、セット戻りを起こさない程度に温度を上昇させて乾燥させてもよい。

【0039】

本発明におけるインク受容層塗液の塗布方法としては、通常用いられている塗布方法(例えば、スライドリップ方式、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)が用いられるが、インク受容層と熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層を一度に設けることができる点でスライドリップ方式、カーテン方式がさらに好ましく用いられる。

【0040】

本発明において、インク記録シートはインク受容層と最低成膜温度が100未満の熱可塑性有機樹脂粒子と最低成膜温度が110以上の熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の2層構成であるが、さらに本発明におけるインク受容層をさらに多層構成にしてもかまわない。一般にはインク受容層をインク吸収層、インク定着層、耐水層、インク透過層等の機能を持たせた層を必要に応じて配置することにより多層化した層構成にする。インク吸収層の多層構成の例としては、特開昭57-89954号、同60-224578号、同61-12388号に記載されたものが挙げられる。

【0041】

本発明において用いられる耐水性支持体としては、透明な支持体も不透明な支持体も用いることができる。透明な支持体としては、従来公知のものがいずれも使用でき、例えばポリエステル樹脂、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、セルロイド等のフィルムもしくは板およびガラス板等が挙げられ、これらの中でもポリエチレンテレフタレートからなるフィルムが最も好ましく用いられる。

【0042】

このような透明な耐水性支持体はその厚さが約10~200 μm 程度のものであることが好ましい。

【0043】

不透明な耐水性支持体としては、合成紙、樹脂被覆紙、顔料入り不透明フィルム、発砲フィルム等の従来公知のものがいずれも使用できる。光沢、平滑性の点から樹脂被覆紙、各種フィルムがより好ましいが、手触り感、高級感から写真用支持体に類似の樹脂被覆紙と白色度と強度が高い顔料入りのポリエチレンテレフタレートからなるフィルムがさらに好ましく用いられる。

【0044】

本発明において好ましく用いられる耐水性支持体としての樹脂被覆紙を構成する原紙は

10

20

30

40

50

、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。

【 0 0 4 5 】

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。

【 0 0 4 6 】

また、原紙の厚味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 $30 \sim 250 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

【 0 0 4 7 】

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およびこれらの混合物であり、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。

【 0 0 4 8 】

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るものが好ましい。

【 0 0 4 9 】

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、走行する原紙上にポリオレフィン樹脂の場合は、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、グラビアコーター、ブレードコーターなど一般に用いられるコーター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（表面）は、その用途に応じて光沢面、マット面などを有し、特に光沢面が優位に用いられる。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、被覆樹脂層の厚味としては特に制限はないが、一般に $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚味に表面または表裏両面にコーティングされる。

【 0 0 5 0 】

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る含有せしめることができる。

【 0 0 5 1 】

本発明におけるインクジェット記録用シートを加熱により熱可塑性有機粒子を加熱緻密化処理してインクジェット画像を得るインクジェット画像形成方法としては熱可塑性有機粒子の最低成膜温度以上の温度で行えばよく、その加熱手段としては特に制限はない。具

10

20

30

40

50

体的には熱風を直接当てる、アイロンを当てる、大判プリンター出力画像の後処理によく使われているラミネーター等の加熱ロールの間を通す、写真の乾燥等に用いられる加熱鏡面ドラムに密着させるフェロタイプ乾燥器を用いる等の方法が挙げられる。これらの方法の中でも均一に大判が加熱処理できることから加圧されたロールの間を通すことにより加熱緻密化することができるラミネーターを用いる方法がより好ましく、さらに、該加圧ロールにより加えられる圧力が面圧として1～20 Kg f / 平方cmであることが好ましい。面圧が1 Kg f / 平方cmよりも小さい場合は圧のかかり方が不均一になる、熱の伝わり方が不均一になる等の不具合より表面の光沢不足、耐水性不足が発生するために好ましくない。また、20 Kg f / 平方cmを越えるような圧をかけた場合には熱可塑性有機粒子を加熱緻密化した際に圧がかかりすぎることにより表面が荒れて光沢が下がる、インクジェット記録用シート自身が熱圧により変形するために好ましくない。

10

【0052】

【実施例】

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。なお、部とあるのは重量部を意味する。

【0053】

実施例1

下記に示した樹脂被覆紙支持体上に、下記に示すインク受容層塗液と熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層を多層エクストルージョン法によりインク受容層の固形分塗布量が10 g / m²、熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の固形分塗布量が5 g / m²になるように各々の塗液量を調整して同時塗布した後、直ちに10秒間冷却セットし、それから徐々に温度が高い乾燥ゾーンを通過させ、表面湿球温度が30以下になるように乾燥ゾーンの温湿度をコントロールして、参考例のインクジェット記録用シート1を作製した。

20

【0054】

樹脂被覆紙；

L B K P (50部) と L B S P (50部) のパルプ配合からなる120 g / 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25 g / m²塗布し、裏面に高密ポリエチレン (50部) と低密度ポリエチレン (50部) からなる樹脂組成物を25 g / m²塗布してなる樹脂被覆紙。

【0055】

30

インク受容層の液組成；

石灰処理ゼラチン (8 % 水溶液)	49部
カルボキシメチルセルロース (8 % 水溶液)	49部
ジ - 2 - エチルヘキシルスルホコハク酸ソーダ (1 % 水溶液)	2部

【0056】

熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の液組成；

エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (10 % 水分散液)	100部
最低成膜温度：90、粒径：5 μm	

【0057】

< 参考例の記録シート2の作製 >

40

インク受容層と熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の塗液組成を下記に示すようにした以外前記記録シート1と同様にして作製した。

【0058】

インク受容層の液組成；

石灰処理ゼラチン (8 % 水溶液)	49部
ポリビニルピロリドン (K - 30) (8 % 水溶液)	49部
ジ - 2 - エチルヘキシルスルホコハク酸ソーダ (1 % 水溶液)	2部

【0059】

熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の液組成；

エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (10 % 水分散液)	100部
--------------------------------	------

50

最低成膜温度：90、粒径：5 μm

【0060】

<参考例の記録シート3の作製>

熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の液組成を下記に示すようにした以外は前記記録シート1と同様にして作製した。

【0061】

熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の液組成；

エチレン-酢酸ビニル共重合体（10%水分散液） 100部

最低成膜温度：50、粒径：5 μm

【0062】

<参考例の記録シート4の作製>

熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の液組成を下記に示すようにした以外は前記記録シート1と同様にして作製した。

【0063】

熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の液組成；

エチレン-アクリル酸エステル共重合体（10%水分散液） 100部

最低成膜温度：135、粒径：1 μm

【0064】

<参考例の記録シート5の作製>

熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の液組成を下記に示すようにした以外は前記記録シート1と同様にして作製した。

【0065】

熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の液組成；

エチレン-酢酸ビニル共重合体（10%水分散液） 100部

最低成膜温度：90、粒径：0.01 μm

【0066】

<参考例の記録シート6の作製>

熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の液組成を下記に示すようにした以外は前記記録シート1と同様にして作製した。

【0067】

熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の液組成；

エチレン-酢酸ビニル共重合体（10%水分散液） 100部

最低成膜温度：90、粒径：20 μm

【0068】

<参考例の記録シート7の作製>

インク受容層と熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の固形分塗布量を各々インク受容層の固形分塗布量が10 g/m²、熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の固形分塗布量が1 g/m²になるようにした以外は前記記録シート1と同様にして作製した。

【0069】

<参考例の記録シート8の作製>

インク受容層と熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の固形分塗布量を各々インク受容層の固形分塗布量が8 g/m²、熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の固形分塗布量が8 g/m²になるようにした以外は前記記録シート1と同様にして作製した。

【0070】

<参考例の記録シート9の作製>

耐水性支持体として白色ポリエチレンテレフタレートフィルム（ICI社メリネックス社製97 μm）を使用した以外は前記記録シート1と同様にして作製した。

【0071】

<比較例1>

前記記録シート1で用いた樹脂被覆紙上に、前記記録シート1で用いた熱可塑性有機樹

10

20

30

40

50

脂粒子を含有する層を塗布し、さらにその上に同じく前記記録シート１で用いたインク受容層を各々エクストルージョン法により塗布した。固形分塗布量は全て前記記録シート１と同一にした。

【００７２】

< 比較例２ >

支持体として１４３ｇ／ｍ^２の上質紙を用いた以外は前記記録シート１と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

【００７３】

< 比較例３ >

前記記録シート１で用いた樹脂被覆紙上に、前記記録シート１で用いた熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層だけを同じ固形分塗布量で塗布した。 10

【００７４】

< 比較例４ >

前記記録シートで用いた樹脂被覆紙上に、前記記録シート１で用いたインク受容層だけを同じ固形分塗布量で塗布した。

【００７５】

< 比較例５ >

インク受容層の液組成を下記に示すようにした以外は前記記録シート１と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。尚、インク受容層の固形分塗布量は実施例１と同様に１０ｇ／ｍ^２とした。 20

【００７６】

インク受容層の液組成

多孔質シリカ顔料 S Y - ４４５（３０％水分散液） ５０部

日本サイリシア製

P V A １１７（１０％水溶液） ３０部

クラレ製

【００７７】

上記の如くして得られた各シートについて、N o v a j e t P R O（E N C A D社製）インクジェット大判プリンターに染料インク（G Aインク）を用いて評価画像を印字した。作成した印字物を十分乾燥させた後、大型ラミネータ（富士フイルム社製M - ３６）を用い、印字物をポリエステルフィルムで挟みながら２本の加熱ローラを通すことによって加熱緻密化処理を施した。尚、加熱緻密化処理時の面圧は１５K g f / 平方c mで、加熱温度は１２０ あった。この加熱緻密化処理を施した試料について下記の品質試験を行い、表１に示す結果を得た。 30

【００７８】

ベタ印字部ムラ：Y、M、C、R、G、B、K各色を濃度１００％の設定で３c m × ５c mの大きさに出力し画像部を目視で観察し、各色の印字部に認められるムラの有無を判定した。画像の鮮明性、解像性を示す指標の一つである。評価基準は以下の通りである。

【００７９】

：問題点がなく非常に優れている。 40

：優れている。

：使用が可能である。

×：劣る。

【００８０】

にじみ：単色もしくは重色を連続で記録して、隣接する印字部が相互もしくは片方に流れ出しが生じていないかを目視判定した。画像の鮮明性、解像性を示す指標の一つである。評価基準は以下の通りである。

【００８１】

：問題点がなく非常に優れている。

：優れている。 50

：使用が可能である。

×：劣る。

【0082】

光沢：加熱緻密化処理を施したインクジェット記録紙シートの表面の60度光沢を測定し平均値を算出した。数値が高いほど光沢が高く好ましい。

【0083】

耐水性：評価画像の印字と加熱緻密化処理を施したインクジェット記録紙シートを室温で水に24時間浸析させ画像のニジミ、水への溶け出しによる濃度低下を目視判定した。評価基準は以下の通りである。

【0084】

：ニジミ、濃度低下は全く無く画像の変化は認められない。

：わずかに濃度が低下したが画像は保たれている。

×：インクが溶け出し画像が崩れた。

【0085】

【表1】

試料	ベタ印字部ムラ	にじみ	光沢	耐水性
参考例1	◎	◎	90	○
参考例2	◎	◎	90	○
参考例3	○	○	88	○
参考例4	◎	◎	90	△
参考例5	○	△	96	○
参考例6	◎	◎	80	△
参考例7	◎	◎	75	△
参考例8	○	○	93	○
参考例9	◎	◎	94	○
比較例1	◎	◎	60	×
比較例2	×	×	30	×
比較例3	×	×	90	×
比較例4	◎	◎	90	×
比較例5	×	×	65	○

【0086】

上記結果から明らかなように、参考例のインクジェット記録用シートはいずれの評価項目においても良好な結果が得られた。

【0087】

実施例2

実施例1の記録シート1に用いた樹脂被覆紙支持体上に、下記に示すインク受容層塗液と熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層を多層エクストルージョン法によりインク受容層の固形分塗布量が25 g/m²、熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の固形分塗布量が8 g/m²になるように各々の塗液量を調整して同時塗布した後、直ちに10秒間冷却セットし、それから徐々に温度が高い乾燥ゾーンを通過させ、表面湿球温度が30以下になるように乾燥ゾーンの温湿度をコントロールして本発明のインクジェット記録用シート1を作製した。

【0088】

インク受容層の液組成；

気相法シリカ（一次粒子径12nm）/200V日本アエロジル社製（10%水溶液） 69部

10

20

30

40

50

ポリビニルアルコール / P V A 1 1 7 クラレ社製 (1 0 % 水溶液) 2 9 部
 ジ - 2 - エチルヘキシルスルホコハク酸ソーダ (1 % 水溶液) 2 部

【 0 0 8 9 】

熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の液組成 ;

エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (1 0 % 水分散液) 1 0 0 部

最低成膜温度 : 9 0 、粒径 : 7 μ m (ケミパール V - 2 0 0 三井化学製)

ポリプロピレンワックス (1 0 % 水分散液) 1 0 0 部

最低成膜温度 : 1 4 2 、粒径 : 1 μ m (ケミパール W P - 1 0 0 三井化学製)

ポリビニルアルコール / P V A 1 1 7 クラレ社製 (1 0 % 水溶液) 1 0 部

【 0 0 9 0 】

上記のように作成したインクジェット記録用シートに後述する各種試験方法に従って印字を行った後、富士写真フィルム社製大型ラミネーター M - 3 6 を用いて上下を 1 0 0 μ m のポリエチレンテレフタレートフィルムでインクジェット記録用シートを挟みながら 2 本の加熱ロールの間を通すことによって加熱緻密化処理を施した。尚、加熱緻密化処理時の面圧は 1 5 K g f / 平方 c m で、加熱温度は 1 2 0 であった。

【 0 0 9 1 】

< 本発明の記録シート 2 の作製 >

インク受容層の塗液組成を下記に示すようにし、さらにインク受容層の固形分塗布量を 1 0 g / m² にした以外は前記本発明の記録シート 1 と同様にして作製した。

【 0 0 9 2 】

インク受容層の液組成 ;

石灰処理ゼラチン (8 % 水溶液) 4 9 部

ポリビニルピロリドン (K - 3 0) (8 % 水溶液) 4 9 部

ジ - 2 - エチルヘキシルスルホコハク酸ソーダ (1 % 水溶液) 2 部

【 0 0 9 3 】

< 本発明の記録シート 3 の作製 >

インク受容層の塗液組成を下記に示すようにし、さらにインク受容層の固形分塗布量を 1 0 g / m² にした以外は前記本発明の記録シート 1 と同様にして作製した。

【 0 0 9 4 】

インク受容層の液組成 ;

石灰処理ゼラチン (8 % 水溶液) 4 9 部

カルボキシメチルセルロース (8 % 水溶液) 4 9 部

ジ - 2 - エチルヘキシルスルホコハク酸ソーダ (1 % 水溶液) 2 部

【 0 0 9 5 】

< 本発明の記録シート 4 の作製 >

熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の液組成を下記に示すようにした以外は前記本発明の記録シート 1 と同様にして作製した。但し、加熱緻密化処理時の加熱温度は 1 1 0 に設定した。

【 0 0 9 6 】

熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の液組成 ;

エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (1 0 % 水分散液) 1 0 0 部

最低成膜温度 : 9 0 、粒径 : 7 μ m (ケミパール V - 2 0 0 三井化学製)

ポリエチレンワックス (1 0 % 水分散液) 1 0 0 部

最低成膜温度 : 1 1 5 、粒径 : 7 μ m (ケミパール W - 3 0 8 三井化学製)

ポリビニルアルコール / P V A 1 1 7 クラレ社製 (1 0 % 水溶液) 1 0 部

【 0 0 9 7 】

< 本発明の記録シート 5 >

耐水性支持体として白色ポリエチレンテレフタレートフィルム (I C I 社メリネックス社製 9 7 μ m) を使用した以外は前記本発明の記録シート 1 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 8 】

< 本発明の記録シート 6 >

加熱緻密化する際の面圧を 3 K g f / 平方 c m に変更した以外は前記 本発明の記録シート 1 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

【 0 0 9 9 】

< 本発明の記録シート 7 >

加熱緻密化する際の面圧を 0 . 4 K g f / 平方 c m に変更した以外は前記 本発明の記録シート 1 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

【 0 1 0 0 】

< 本発明の記録シート 8 >

加熱緻密化する際の面圧を 2 5 K g f / 平方 c m に変更した以外は前記 本発明の記録シート 1 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

【 0 1 0 1 】

< 比較例 6 >

前記 本発明の記録シート 1 で用いた樹脂被覆紙上に、前記 本発明の記録シート 1 で用いた熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層を塗布し、さらにその上に前記 本発明の記録シート 1 で用いたインク受容層を各々エクストルージョン法により塗布した。固形分塗布量は全て前記記録シート 1 0 と同一にした。

【 0 1 0 2 】

< 比較例 7 >

支持体として 1 4 3 g / m² の上質紙を用いた以外は前記 本発明の記録シート 1 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

【 0 1 0 3 】

< 比較例 8 >

前記 本発明の記録シート 1 で用いた樹脂被覆紙上に、前記 本発明の記録シート 1 で用いた熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層だけを同一固形分量で塗布した。

【 0 1 0 4 】

< 比較例 9 >

前記 本発明の記録シート 1 で用いた樹脂被覆紙上に、前記 本発明の記録シート 1 で用いたインク受容層だけを同一固形分量で塗布した。

【 0 1 0 5 】

< 参考例 1 0 >

熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の液組成を下記に示すようにした以外は前記 本発明の記録シート 1 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

【 0 1 0 6 】

熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の液組成；

エチレン - 酢酸ビニル共重合体 (1 0 % 水分散液) 1 0 0 部

最低成膜温度： 9 0 、粒径： 7 μ m (ケミパール V - 2 0 0 三井化学製)

ポリビニルアルコール / P V A 1 1 7 クラレ社製 (1 0 % 水溶液) 5 部

【 0 1 0 7 】

< 比較例 1 0 >

熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の液組成を下記に示すようにした以外は前記 本発明の記録シート 1 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

【 0 1 0 8 】

熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の液組成；

ポリプロピレンワックス (1 0 % 水分散液) 1 0 0 部

最低成膜温度： 1 4 2 、粒径： 1 μ m (ケミパール W P - 1 0 0 三井化学製)

ポリビニルアルコール / P V A 1 1 7 クラレ社製 (1 0 % 水溶液) 5 部

【 0 1 0 9 】

上記の如くして得られた各シートについて、 N o v a j e t P R O (E N C A D 社製

10

20

30

40

50

）インクジェット大判プリンターに染料インク（G A インク）を用いて評価画像を印字した。作成した印字物を十分乾燥させた後、加熱緻密化処理を施した試料について下記の品質試験を行い、表 2 に示す結果を得た。

【 0 1 1 0 】

光沢：加熱緻密化処理を施したインクジェット記録紙シートの表面の 6 0 度光沢を測定し平均値を算出した。数値が高いほど光沢が高く好ましい。

【 0 1 1 1 】

耐水性：評価画像の印字と加熱緻密化処理を施したインクジェット記録紙シートを室温で水に 2 4 時間浸析させ画像のニジミ、水への溶け出しによる濃度低下を目視判定した。評価基準は以下の通りである。

【 0 1 1 2 】

：ニジミ、濃度低下は全く無く画像の変化は認められない。

：わずかに濃度が低下したが画像は保たれている。

×：インクが溶け出し画像が崩れた。

【 0 1 1 3 】

耐傷性：評価画像の印字と加熱緻密化処理を施したインクジェット記録紙シートを木綿の布でこすり表面の傷つき程度を目視判定した。評価基準は以下の通りである。

【 0 1 1 4 】

：傷が全く認められない。

：傷がわずかに認められるが、実用上全く問題なし。

：傷は認められるが実用上使用可のレベルである。

×：傷が全面にあり、画像が崩れ実用上使用不可のレベルである。

【 0 1 1 5 】

【表 2】

試料	光沢	耐水性	耐傷性
本発明 1	8 2	○	○
本発明 2	9 0	○	○
本発明 3	9 0	○	○
本発明 4	8 4	○	△～○
本発明 5	8 5	○	○
本発明 6	8 0	○	○
本発明 7	6 0	△	△
本発明 8	6 5	△	△～○
比較例 6	2 2	×	×
比較例 7	2 9	×	△～○
比較例 8	9 0	×	△～○
比較例 9	4 5	×	○
参考例 1 0	8 2	○	×
比較例 1 0	1 9	×	×

【 0 1 1 6 】

表 2 の結果からも明らかなように、本発明は高光沢で耐水性及び耐傷性に優れている。

【 0 1 1 7 】

実施例 3

実施例 1 の記録シート 1 に用いた樹脂被覆紙支持体上に、下記に示すインク受容層塗液と熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層を多層エクストルージョン法によりインク受容層の

10

20

30

40

50

固形分塗布量が 25 g/m^2 、熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の固形分塗布量が 8 g/m^2 になるように各々の塗液量を調整して同時塗布した後、直ちに 10 秒間冷却セットし、それから徐々に温度が高い乾燥ゾーンを通過させ、表面湿球温度が 30 以下になるように乾燥ゾーンの温湿度をコントロールして参考例のインクジェット記録用シート 11 を作製した。

【0118】

インク受容層の液組成；

気相法シリカ（一次粒子径 12nm）/ 200V 日本アエロジル社製（10% 水溶液） 69 部
 ポリビニルアルコール / PVA 117 クラレ社製（10% 水溶液） 29 部
 ジ - 2 - エチルヘキシルスルホコハク酸ソーダ（1% 水溶液） 2 部

10

【0119】

熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の液組成；

アイオノマー（10% 水分散液） 100 部
 最低成膜温度：94、粒径：0.5 μm （ケミパール S - 300 三井化学製）
 ポリビニルアルコール / PVA 117 クラレ社製（10% 水溶液） 5 部

【0120】

< 本発明の記録シート 9 >

熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の液組成を下記に示すようにした以外は前記参考例の記録シート 11 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

【0121】

20

熱可塑性有機樹脂粒子を含有する層の液組成；

アイオノマー（10% 水分散液） 100 部
 最低成膜温度：94、粒径：0.5 μm （ケミパール S - 300 三井化学製）
 ポリプロピレンワックス（10% 水分散液） 50 部
 最低成膜温度：142、粒径：1 μm （ケミパール WP - 100 三井化学製）
 ポリビニルアルコール / PVA 117 クラレ社製（10% 水溶液） 7.5 部

【0122】

< 参考例の記録シート 12 >

インク受容層の液組成を下記に示すようにした以外は前記参考例の記録シート 11 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

30

【0123】

インク受容層の液組成；

石灰処理ゼラチン（8% 水溶液） 49 部
 カルボキシメチルセルロース（8% 水溶液） 49 部
 ジ - 2 - エチルヘキシルスルホコハク酸ソーダ（1% 水溶液） 2 部

【0124】

< 本発明の記録シート 10 >

インク受容層の液組成を下記に示すようにした以外は前記本発明の記録シート 9 と同様にしてインクジェット記録シートを作製した。

【0125】

40

インク受容層の液組成；

石灰処理ゼラチン（8% 水溶液） 49 部
 ポリビニルピロリドン（K - 30）（8% 水溶液） 49 部
 ジ - 2 - エチルヘキシルスルホコハク酸ソーダ（1% 水溶液） 2 部

【0126】

< 比較例の記録シート 11 >

前記参考例の記録シート 11 で用いた樹脂被覆紙上に、下記に示すインク受容層を固形分量 10 g/m^2 で 1 層のみ塗布した。

【0127】

インク受容層の液組成；

50

アイオノマー（１０％水分散液）

２４３部

最低成膜温度：９４、粒径：０．５μm（ケミパールＳ－３００三井化学製）

ポリビニルアルコール／ＰＶＡ１１７クラレ社製（１０％水溶液） １００部

【０１２８】

上記の如くして得られた各記録シートを実施例１に準じて、印字及び加熱処理し、光沢、耐水性及び耐傷性を試験した。更に、印字後のインク吸収性も下記基準で評価した。その結果を表３に示す。

：印字面にインクが全く溢れていない。

：印字面にインクが僅かに溢れている。

×：印字面に多くのインクが溢れている。

10

【０１２９】

【表３】

試料	光沢	耐水性	耐傷性	インク吸収性
参考例１１	８２	○	○	○
本発明９	８２	○	◎	○
参考例１２	９０	○	○	△
本発明１０	９０	○	◎	△
比較例１１	８０	×	△	×

20

【０１３０】

上記結果より、インク受容層の上に、アイオノマー樹脂を含有する層を設けることによって、光沢、インク吸収性、耐水性に優れ、更に耐傷性を向上させることができる。

【０１３１】

【発明の効果】

本発明により、光沢も高く、さらに印字後の耐水性及び耐傷性にも優れたインクジェット記録用シートを提供出来る。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭63-034176(JP,A)
特開昭62-271780(JP,A)
特開昭62-271781(JP,A)
特開昭62-196175(JP,A)
特開平01-182081(JP,A)
特開昭62-183383(JP,A)
特開昭59-222381(JP,A)
特開平08-002090(JP,A)
特開平07-257016(JP,A)
特開平08-142498(JP,A)
特開平08-132726(JP,A)
特開平11-005361(JP,A)
特開平10-315448(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/00-5/52