

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6900222号
(P6900222)

(45) 発行日 令和3年7月7日(2021.7.7)

(24) 登録日 令和3年6月18日(2021.6.18)

(51) Int.Cl. F 1
B 4 1 M 5/52 (2006.01) B 4 1 M 5/52 1 1 0

請求項の数 13 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2017-69285 (P2017-69285)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成29年3月30日(2017.3.30)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2018-52101 (P2018-52101A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成30年4月5日(2018.4.5)	(74) 代理人	100126240
審査請求日	令和2年3月26日(2020.3.26)		弁理士 阿部 琢磨
(31) 優先権主張番号	特願2016-78262 (P2016-78262)	(74) 代理人	100124442
(32) 優先日	平成28年4月8日(2016.4.8)		弁理士 黒岩 創吾
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72) 発明者	野口 哲朗
(31) 優先権主張番号	特願2016-186137 (P2016-186137)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(32) 優先日	平成28年9月23日(2016.9.23)	(72) 発明者	八田 直也
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 記録媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材と、該基材上に、該基材に近い側から順に、第1のインク受容層と、第2のインク受容層とを有する記録媒体であって、

該第1のインク受容層は、気相法シリカ、アルミナ、及びジルコニウム化合物を含有し、該第1のインク受容層中における該気相法シリカの含有量と該アルミナの含有量の質量比（気相法シリカの含有量：アルミナの含有量）が、40：60～60：40であり、かつ、該第1のインク受容層に含有される該ジルコニウム化合物の含有量が、該第1のインク受容層の全質量に対して、0.1質量%以上3.0質量%以下であって、

該第2のインク受容層は、気相法シリカ及びアルミナのうちのいずれか一方を少なくとも含有し、かつ、第2のインク受容層中に含有される無機粒子に対して、該気相法シリカを80質量%以上または該アルミナを80質量%以上含有し、

該第2のインク受容層の層厚が、0.5 μm以上1.5 μm以下であることを特徴とする記録媒体。

【請求項2】

該第2のインク受容層の層厚に対する、該第1のインク受容層の層厚が、10以上30以下である請求項1に記載の記録媒体。

【請求項3】

該第2のインク受容層の層厚に対する、該第1のインク受容層の層厚が、20以上30以下である請求項1に記載の記録媒体。

10

20

【請求項 4】

該ジルコニウム化合物は、酢酸ジルコニウムである請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の記録媒体。

【請求項 5】

該第 1 のインク受容層に含有されるアルミナが、アルミナ水和物である請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の記録媒体。

【請求項 6】

該第 1 のインク受容層がバインダーを含有する請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の記録媒体。

【請求項 7】

該第 1 のインク受容層が、該第 1 のインク受容層中に含有される該無機粒子に対して、該バインダーを 10.0 質量%以上 40.0 質量%以下含有する請求項 6 に記載の記録媒体。

【請求項 8】

該第 2 のインク受容層がバインダーを含有する請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の記録媒体。

【請求項 9】

該第 2 のインク受容層が、該第 2 のインク受容層中に含有される該無機粒子に対して、該バインダーを 5.0 質量%以上 30.0 質量%以下含有する請求項 8 に記載の記録媒体。

【請求項 10】

該第 2 のインク受容層が、該気相法シリカを含有し、かつ、該第 2 のインク受容層中に含有される該無機粒子に対して、該気相法シリカを 80 質量%以上含有する請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の記録媒体。

【請求項 11】

該第 1 のインク受容層中の該無機粒子の含有量が、該第 1 のインク受容層の全質量に対して 50 質量%以上 98 質量%以下である請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載の記録媒体。

【請求項 12】

該第 2 のインク受容層中の該無機粒子の含有量が、該第 2 のインク受容層の全質量に対して 50 質量%以上 98 質量%以下である請求項 1 乃至 11 のいずれか一項に記載の記録媒体。

【請求項 13】

該記録媒体は、該第 2 のインク受容層の上に、さらに第 3 のインク受容層を有しており、該第 3 のインク受容層は、該第 3 のインク受容層中の無機粒子に対してアルミナを 80 質量%以上含有し、かつ、該第 2 のインク受容層は、該第 2 のインク受容層中に含有される該無機粒子に対して、気相法シリカを 80 質量%以上含有する請求項 1 乃至 12 のいずれか一項に記載の記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は記録媒体に関する。

【背景技術】

【0002】

インクの吸収性及び得られる画像の画像濃度を向上するために、無機粒子を含有するインク受容層を有する記録媒体が用いられている。インク受容層は、無機粒子を含むインク受容層形成用塗工液を塗布後、塗布されたインク受容層形成用塗工液を乾燥させることによって形成することができる。しかしながら、このインク受容層形成用塗工液の塗布後の乾燥時において、形成されたインク受容層にひび割れが発生することがあった。

【0003】

このため、インク受容層形成用塗工液の塗布後の乾燥時の乾燥温度や乾燥風量を抑制して、ひび割れを抑制しながら乾燥させることを余儀なくされ、生産性が低下してしまうという課題があった。

【0004】

このようなインク受容層のひび割れを抑制するために、インク受容層に気相法シリカとアルミナを含有する記録媒体が提案されている（特許文献1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2001-1630号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、本発明者らの検討によると、特許文献1に記載の記録媒体では、ひび割れを改善することができたものの、画像濃度の低下や、記録媒体上に形成された画像が光を反射して金属光沢を放つという、いわゆるブロンズ現象が発生することがあった。

【0007】

したがって、本発明の目的は、インク受容層のひび割れを抑制しつつ、画像濃度を向上し、かつ、ブロンズ現象の発生を抑制することが可能な記録媒体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

20

【0008】

上記の目的は以下の本発明によって達成される。

【0009】

即ち、本発明にかかる記録媒体は、基材と、該基材上に、該基材に近い側から順に、第1のインク受容層と、第2のインク受容層とを有する記録媒体であって、該第1のインク受容層は、気相法シリカ、アルミナ、及びジルコニウム化合物を含有し、該第1のインク受容層中における該気相法シリカの含有量と該アルミナの含有量の質量比（気相法シリカの含有量：アルミナの含有量）が、40：60～60：40であり、かつ、該第1のインク受容層に含有される該ジルコニウム化合物の含有量が、該第1のインク受容層の全質量に対して、0.1質量%以上3.0質量%以下であって、該第2のインク受容層は、気相法シリカ及びアルミナのうちのいずれか一方を少なくとも含有し、かつ、第2のインク受容層中に含有される無機粒子に対して、該気相法シリカを80質量%以上または該アルミナを80質量%以上含有し、該第2のインク受容層の層厚が、0.5 μm 以上1.5 μm 以下であることを特徴とする。

30

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、インク受容層のひび割れを抑制しつつ、画像濃度を向上し、かつ、ブロンズ現象の発生を抑制することが可能な記録媒体を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

40

以下、好適な実施の形態を挙げて、本発明を詳細に説明する。

【0012】

本発明者らが鋭意検討したところ、インク受容層のひび割れを抑制するためには、インク受容層に無機粒子として含有される気相法シリカとアルミナとの間の凝集作用が有効であることを見出した。

【0013】

その理由は定かではないが、本発明者らは以下のように推測している。

【0014】

インク受容層形成用塗工液の塗布後の乾燥時に、インク受容層形成用塗工液が濃縮されることで、気相法シリカとアルミナとの間の粒子間距離が狭まり、気相法シリカとアルミ

50

ナの粒子同士の凝集が発生する。

【0015】

この凝集作用によって形成された気相法シリカとアルミナの凝集体は、インク受容層内において比較的大きな細孔を形成するため、乾燥時の毛管収縮力を弱めることができ、その結果、インク受容層のひび割れが抑制されることが考えられる。

【0016】

そして、気相法シリカの含有量とアルミナの含有量の質量比が40：60～60：40のように同程度の量で含有される場合に、この凝集作用が最大となり、インク受容層のひび割れが発生しにくくなることがわかった。

【0017】

一方、上記のように、気相法シリカとアルミナを含有するインク受容層は、画像濃度が低下しやすいことがわかった。本発明者らの検討によると、この画像濃度の低下は、気相法シリカとアルミナの凝集体によって形成される比較的大きな細孔が光を散乱してしまうことが原因であると推測している。すなわち、この光の散乱により、インク受容層の透明性が低下し、その結果、記録媒体上に形成された画像の画像濃度も低下するものと考えられる。

【0018】

また、気相法シリカとアルミナを含有するインク受容層がブロンズ現象が発生しやすい原因に関しての詳細は不明であった。しかしながら、インク受容層内に気相法シリカとアルミナがそれぞれ同程度の量で含有される場合に、記録媒体に付与されたインク中の色材の凝集が記録媒体上で生じやすく、この色材の凝集がブロンズ現象の発生と関係していると本発明者らは推測している。

【0019】

インク受容層のひび割れを抑制しつつ、画像濃度の低下を向上し、かつ、ブロンズ現象の発生を抑制することができる記録媒体について本発明者らは鋭意検討を行い、本発明に至った。

【0020】

本発明において、上記複数の課題を高度に両立して解決できるメカニズムに関して、本発明者らは以下のように推測している。

【0021】

本発明にかかる記録媒体は、基材と、該基材上に、該基材に近い側から順に、第1のインク受容層と、第2のインク受容層とを有している。そして、第1のインク受容層は、気相法シリカとアルミナを含有し、かつ、該第1のインク受容層中における該気相法シリカの含有量と該アルミナの含有量の質量比（気相法シリカの含有量：アルミナの含有量）が、40：60～60：40である。インク受容層の一部の層（第1のインク受容層）に含有される気相法シリカとアルミナの質量比を40：60～60：40とすることで、例えば一種類のみの無機粒子で形成されたインク受容層と比較して、インク受容層のひび割れを抑制することが可能となる。

【0022】

一方、第2のインク受容層は、第2のインク受容層中に含有される無機粒子に対して、気相法シリカを80質量%以上またはアルミナを80質量%以上含有することから気相法シリカとアルミナとの凝集作用が小さい。このため、気相法シリカとアルミナの凝集体による光散乱に起因する第2のインク受容層の透明性の低下が抑制され、高い画像濃度を得られる。

【0023】

さらに、第1のインク受容層は、ジルコニウム化合物を含有する。ジルコニウム化合物は、第1のインク受容層に含有される気相法シリカ、アルミナが有する水酸基に対して相互作用することが可能である。このため、インク受容層のひび割れの発生がより高度に抑制されたと推定される。

【0024】

同時に、ジルコニウム化合物はバインダーと相互作用することによって、記録媒体にインクの1発目の着弾後に生じるインク受容層中のバインダーの、インク中の液媒体による膨潤作用を抑制し、2発目以降の着弾後のインク受容層のインク吸収性を向上させる。このことによって、インク中の色材分子がインク受容層の最表面で浸透阻害されて堆積し、堆積された色材分子同士が凝集することによるブロンズ現象の発生を抑制できると考えられる。

【0025】

以上のメカニズムのように、記録媒体の各構成が相乗的に効果を及ぼし合うことによって、本発明では、インク受容層のひび割れを抑制しつつ、画像濃度を向上し、かつ、ブロンズ現象の発生を抑制することを達成することが可能となる。

10

【0026】

[記録媒体]

本発明の記録媒体は、基材と、第1のインク受容層と、第2のインク受容層とを有する。また、本発明の記録媒体は、更に第3のインク受容層を有していてもよい。第3のインク受容層を有する場合、記録媒体は、基材に近い側から順に、第1のインク受容層、第2のインク受容層、第3のインク受容層を有する。本発明にかかる記録媒体は、インクジェット記録方法に用いるインクジェット用記録媒体であることが好ましい。

【0027】

以下、本発明の記録媒体を構成する各成分について、それぞれ説明する。

【0028】

20

<基材>

基材としては、基紙のみから構成されるものや、基紙と樹脂層を有するもの、即ち、基紙が樹脂で被覆されているものが挙げられる。本発明においては、基紙と樹脂層を有する基材を用いることが好ましい。その場合、樹脂層は、基紙の片面のみに設けられていてもよいが、両面に設けられていることが好ましい。

【0029】

(基紙)

基紙は、木材パルプを主原料とし、必要に応じてポリプロピレンなどの合成パルプや、ナイロンやポリエステルなどの合成繊維を加えて抄紙される。木材パルプとしては広葉樹晒クラフトパルプ(LBKP)、広葉樹晒サルファイトパルプ(LBSP)、針葉樹晒クラフトパルプ(NBKP)、針葉樹晒サルファイトパルプ(NBSP)、広葉樹溶解パルプ(LDP)、針葉樹溶解パルプ(NDP)、広葉樹未晒クラフトパルプ(LUKP)、針葉樹未晒クラフトパルプ(NUKP)などが挙げられる。これらは、必要に応じて1種又は2種以上を用いることができる。木材パルプの中でも短繊維成分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPを用いることが好ましい。パルプとしては、不純物の少ない化学パルプ(硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ)が好ましい。また、漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも好ましい。紙基材中には、サイズ剤、白色顔料、紙力増強剤、蛍光増白剤、水分保持剤、分散剤、柔軟化剤などを適宜添加してもよい。

30

【0030】

本発明において、基紙の厚さは、50 μm 以上130 μm 以下であることが好ましく、更には、90 μm 以上120 μm 以下であることがより好ましい。尚、本発明において、基紙の厚さは、以下の方法で算出する。まず、記録媒体の断面をマイクロトームで切り出し、その断面を走査型電子顕微鏡で観察する。そして、基紙の任意の100点以上の厚さを測定し、その平均値を基紙の厚さとする。尚、本発明におけるその他の層の厚さも同様の方法で算出するものとする。

40

【0031】

本発明において、基紙のJIS P 8118で規定される紙密度は、0.6 g/cm^3 以上1.2 g/cm^3 以下であることが好ましい。更には、0.7 g/cm^3 以上1.2 g/cm^3 以下であることがより好ましい。

【0032】

50

(樹脂層)

本発明において、基紙が樹脂で被覆されている場合は、樹脂層は基紙の表面の一部を被覆するように設けられていればよい。具体的には、樹脂層の被覆率が70%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましく、更には、100%であること、即ち、基紙の表面の全面が樹脂層で被覆されていることが特に好ましい。ここで樹脂の被覆率とは、(樹脂層で被覆された基紙の表面の面積) / (基紙の表面の全面積) を意味する。

【0033】

また、本発明において、樹脂層の層厚は、20 μm 以上60 μm 以下であることが好ましく、更には、樹脂層の層厚は、35 μm 以上50 μm 以下であることがより好ましい。樹脂層を基紙の両面に設ける場合は、両面の樹脂層の層厚がそれぞれ上記範囲を満足することが好ましい。

10

【0034】

樹脂層に用いられる樹脂としては、熱可塑性樹脂が好ましい。熱可塑性樹脂としては、アクリル樹脂、アクリルシリコン樹脂、ポリオレフィン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体などが挙げられる。これらの中でも、ポリオレフィン樹脂を用いることが好ましい。本発明において、ポリオレフィン樹脂とは、モノマーとしてオレフィンを用いた重合体を意味する。具体的には、エチレン、プロピレン、イソブチレンなどの単重合体や共重合体が挙げられる。ポリオレフィン樹脂は、必要に応じて1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、ポリエチレンを用いることが好ましい。ポリエチレンとしては、低密度ポリエチレン(LDPE)や高密度ポリエチレン(HDPE)を用いることが好ましい。

20

【0035】

本発明において、樹脂層は、不透明度や白色度や色相を調整するために、白色顔料や蛍光増白剤や群青などを含有してもよい。中でも、不透明度を向上することができるため、白色顔料を含有することが好ましい。白色顔料としては、ルチル型又はアナターゼ型の酸化チタンが挙げられる。本発明において、樹脂層中の白色顔料の含有量は、3 g/m^2 以上30 g/m^2 以下であることが好ましい。尚、樹脂層を基紙の両面に設ける場合は、2つの樹脂層中の白色顔料の合計の含有量が、上記範囲を満足することが好ましい。また、樹脂層中の、白色顔料の含有量は、樹脂の含有量に対して、25質量%以下であることが好ましい。25質量%より大きいと、白色顔料の分散安定性が十分に得られない場合がある。

30

【0036】

<インク受容層>

インク受容層は、インク受容層形成用塗工液を基材上に塗布し、塗布されたインク受容層形成用塗工液を乾燥することによって得られる。インク受容層形成用塗工液は、無機粒子およびバインダーを含み、必要に応じて顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、界面活性剤、離型剤、浸透剤、着色顔料、着色染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防黴剤、耐水化剤、染料定着剤、硬化剤、耐候材料等を含むことができる。

40

【0037】

本発明において、インク受容層は、基材に近い側から順に、第1のインク受容層と、第2のインク受容層とを有する。また、本発明にかかるインク受容層は、前記第1及び第2のインク受容層以外に、別のインク受容層を更に有していてもよく、2層以上の複数層から構成されていてもよい。例えば、記録媒体が、更に第3のインク受容層を有しており、基材に近い側から順に、第1のインク受容層、第2のインク受容層、第3のインク受容層を有していてもよい。また、インク受容層は、上記基材の片面のみに設けられてもよく、両面に設けられてもよい。基材の片面における、インク受容層の層厚は、15 μm 以上60 μm 以下であることが好ましく、更には、30 μm 以上45 μm 以下であることがより好ましい。

50

【0038】

尚、本発明におけるインク受容層の層厚とは、絶乾時の層厚であり、走査電子顕微鏡を用いて断面を4点測定した平均値である。本発明では、層厚を測定する対象を四角形とし、四隅から四角形の重心方向に1 cm離れた部分を4点としている。

【0039】

第2のインク受容層の層厚に対する、第1のインク受容層の層厚（第1のインク受容層の層厚／第2のインク受容層の層厚）は、10以上30以下であることが好ましい。この範囲を満たすことによって、インク受容層のひび割れを更に抑制することができる。

【0040】

第2のインク受容層の層厚は、0.5 μm以上3.0 μm以下であることが好ましい。第2のインク受容層の層厚が上記範囲内であることで、インク受容層のひび割れを更に抑制することが可能である。

10

【0041】

また、第1のインク受容層の層厚は、20.0 μm以上40.0 μm以下であることが好ましく、20.0 μm以上28.0 μm以下であることがより好ましい。第1のインク受容層の層厚が上記範囲内であることで、インク受容層のインク吸収性を損ねず、かつひび割れを更に抑制することが可能である。

【0042】

本発明にかかるインク受容層は、第2のインク受容層のさらに上、または第2のインク受容層と第1のインク受容層との間、或いは第1のインク受容層と基材との間に、本発明の効果の効果を大きく妨げない範囲であれば層を設けてもよい。この層の層厚は、0.01 μm以上2.0 μm以下とすることが好ましく、0.3 μm以上2.0 μm以下とすることがより好ましい。

20

【0043】

（第1のインク受容層）

第1のインク受容層は、無機粒子としてアルミナと気相法シリカを含有する。また、第1のインク受容層中における気相法シリカの含有量とアルミナの含有量の質量比（気相法シリカの含有量：アルミナの含有量）は40：60～60：40である。

【0044】

気相法シリカの含有量とアルミナの含有量の質量比が、上記範囲内にあることで、インク受容層のひび割れを抑制することができる。

30

【0045】

また、第1のインク受容層は、さらにジルコニウム化合物を含有する。ジルコニウム化合物を含有することによって、インク受容層のひび割れと、ブロンズ現象の発生を抑制することができる。さらに、第1のインク受容層に含まれるジルコニウム化合物の含有量は、第1のインク受容層の全質量に対して、0.1質量%以上3.0質量%以下である。第1のインク受容層に含まれるジルコニウム化合物の含有量が上記範囲内であることで、ブロンズ現象の発生とインク受容層のひび割れを更に抑制することが可能となる。

【0046】

第1のインク受容層は、さらにバインダーを含有していてもよい。また、第1のインク受容層は、第1のインク受容層中に含有される無機粒子に対して、バインダーを10.0質量%以上40.0質量%以下含有することが好ましく、12.0質量%以上30.0質量%以下含有することがより好ましい。バインダーの含有量が上記範囲内であることで、インク受容層のひび割れをさらに抑制しつつ、インク吸収性を高めることができる。

40

【0047】

（第2のインク受容層）

第2のインク受容層は、第2のインク受容層中に含有される無機粒子に対して気相法シリカを80質量%以上またはアルミナを80質量%以上含有する。気相法シリカまたはアルミナの含有量が上記範囲内であることで、気相法シリカとアルミナの凝集体による画像濃度の低下を抑制することができる。また、第2のインク受容層は、第2のインク受容層

50

中に含有される無機粒子に対して気相法シリカを80質量%以上100質量%以下またはアルミナを80質量%以上100質量%以下含有することが好ましい。

【0048】

また、第2のインク受容層は、インク受容層のひび割れをさらに抑制するためにジルコニウム化合物を含有してもよい。

【0049】

第2のインク受容層は、さらにバインダーを含有していてもよい。また、第2のインク受容層は、第2のインク受容層中に含有される無機粒子に対して、バインダーを5.0質量%以上30.0質量%以下含有していることが好ましく、7.0質量%以上25.0質量%以下含有していることがより好ましい。バインダーの含有量が上記範囲内であること

10

【0050】

第2のインク受容層の層厚に対する、第1のインク受容層の層厚（（第1のインク受容層の層厚）／（第2インク受容層の層厚））は、インク受容層のひび割れ抑制及び画像濃度の向上の観点から、10以上30以下であることが好ましい。

【0051】

また、第2のインク受容層の層厚は、画像濃度の向上、ブロンジングの抑制及びインク受容層のひび割れの抑制の観点から、0.5～3.0 μmであることが好ましい。

【0052】

なお、第2のインク受容層は、第2のインク受容層中に含有される無機粒子に対して気相法シリカを80質量%以上含有することが、アルミナを80質量%以上含有することよりも、よりインク吸収性を向上させることができるため好ましい。

20

【0053】

（第3のインク受容層）

記録媒体は、第2のインク受容層の上に、さらに第3のインク受容層を有していてもよい。

【0054】

記録媒体が第3のインク受容層を有する場合、第3のインク受容層は、第3のインク受容層中に含有される無機粒子に対してアルミナを80質量%以上含有することが好ましい。また、第3のインク受容層は、第3のインク受容層中に含有される無機粒子に対してアルミナを80質量%以上100質量%以下含有することがより好ましい。

30

【0055】

第3のインク受容層が第3のインク受容層中に含有される無機粒子に対してアルミナを80質量%以上含有し、かつ、第2のインク受容層が第2のインク受容層中に含有される無機粒子に対して気相法シリカを80質量%以上含有することが好ましい。第3のインク受容層におけるアルミナの含有量及び第2のインク受容層における気相法シリカの含有量が上記範囲内である場合、特に高い光沢度を得ることができる。

【0056】

これは、第3のインク受容層のアルミナが第2のインク受容層の気相法シリカよりも屈折率が高いことに起因しているものと本発明者らは推測している。具体的には、この屈折率の違いによって、（1）第3のインク受容層表面での反射光量が高まる効果、及び（2）第3のインク受容層と第2のインク受容層の境界での界面反射が発生する効果が得られ、その結果、光沢度が高くなったと本発明者らは推測している。

40

【0057】

本発明において、第3のインク受容層は、無機粒子に対してバインダーを10.0質量%以上30.0質量%以下含有していることがひび割れ抑制の観点から好ましく、7.0質量%以上25.0質量%以下含有していることがより好ましい。

【0058】

以下、インク受容層に含有することができる材料について、それぞれ説明する。

【0059】

50

(無機粒子)

本発明において、インク受容層中に含有される無機粒子の平均一次粒子径は、50 nm以下が好ましい。更には、1 nm以上30 nm以下がより好ましく、3 nm以上20 nm以下が特に好ましい。本発明において、無機粒子の平均一次粒子径は、電子顕微鏡によって観察したときの無機粒子の一次粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径の数平均粒子径である。このとき少なくとも100点以上で測定を行う。

【0060】

本発明において、無機粒子は、分散剤によって分散されている状態で、インク受容層形成用の塗工液に用いられることが好ましい。分散状態での無機粒子の平均二次粒子径は1 nm以上1000 nm以下が好ましく、更には、10 nm以上500 nm以下がより好ましく、50 nm以上300 nm以下が特に好ましい。尚、分散状態での無機粒子の平均二次粒子径は、動的光散乱法により測定することができる。

10

【0061】

本発明において、インク受容層中の無機粒子の含有量(質量%)は、インク受容層の全質量に対して、50質量%以上98質量%以下であることが好ましく、更には、70質量%以上96質量%以下であることがより好ましい。

【0062】

インク受容層に含有される無機粒子としては、気相法シリカとアルミナ以外にも、例えば、コロイダルシリカ、二酸化チタン、ゼオライト、カオリン、タルク、ハイドロタルサイト、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウムなどが挙げられる。これらの無機粒子は、必要に応じて1種又は2種以上を用いることができる。

20

【0063】

インク受容層に含有されるアルミナとしては、アルミナ水和物や気相法アルミナ等を挙げることができるが、特にアルミナ水和物は画像濃度が高いインク受容層を得られることから好適に用いられる。

【0064】

アルミナ水和物としては、
一般式(X): $Al_2O_3 - n(OH)_{2n} \cdot mH_2O$ (一般式(X)中、nは0、1、2、又は3であり、mは0以上10以下、好ましくは0以上5以下である。ただし、mとnは同時に0にはならない。)により表されるものを好適に用いることができる。尚、 mH_2O は、多くの場合、結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相を表すものであるため、mは整数でなくてもよい。また、アルミナ水和物を加熱するとmは0となり得る。

30

【0065】

本発明においてアルミナ水和物は、公知の方法で製造することができる。具体的には、アルミニウムアルコキシドを加水分解する方法、アルミン酸ナトリウムを加水分解する方法、アルミン酸ナトリウムの水溶液に、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウムの水溶液を加えて中和する方法などが挙げられる。

【0066】

アルミナ水和物の結晶構造としては、熱処理する温度に応じて、非晶質、ギブサイト型、ペーサイト型が知られている。尚、アルミナ水和物の結晶構造は、X線回折法によって分析することができる。本発明においては、これらの中でも、ペーサイト型のアルミナ水和物又は非晶質のアルミナ水和物が好ましい。具体例としては、特開平7-232473号公報、特開平8-132731号公報、特開平9-66664号公報、特開平9-76628号公報などに記載されたアルミナ水和物や、市販品としてはDisperal HP14、HP18(以上、サソール製)などを挙げることができる。これらのアルミナ水和物は、必要に応じて1種又は2種以上を用いることができる。

40

【0067】

また、本発明において、アルミナ水和物のBET法で求められる比表面積が100 m²

50

／g 以上 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $125\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $175\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。ここで BET 法とは、試料表面に大きさの分かっている分子やイオンを吸着させて、その吸着量から、試料の比表面積を測定する方法である。本発明においては、試料に吸着させる気体として、窒素ガスを用いる。

【0068】

また、気相法アルミナとしては、 γ -アルミナ、 α -アルミナ、 δ -アルミナ、 θ -アルミナ、 χ -アルミナなどを挙げることができる。これらの中でも、画像の光学濃度やインク吸収性の観点から、 γ -アルミナを用いることが好ましい。気相法アルミナの具体例としては、AEROXIDE；Alu C、Alu 130、Alu 65（以上、EVONIK 製）などを挙げることができる。

10

【0069】

本発明において、気相法アルミナの BET 法で求められる比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。また、 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。

【0070】

また、気相法アルミナの平均一次粒子径は、 5 nm 以上が好ましく、 11 nm 以上がより好ましい。また、 30 nm 以下が好ましく、 15 nm 以下がより好ましい。

【0071】

本発明に用いられるアルミナは、分散剤として一価の酸と混合し、分散された分散液の状態で使用することができる。分散状態でのアルミナの粒子径は、 50 nm 以上 300 nm 以下であることがより好ましい。尚、分散状態でのアルミナの粒子径は、動的光散乱法により測定することができる。

20

【0072】

インク受容層に含有されるシリカは、その製法により湿式法と乾式法（気相法）に大別される。湿式法としては、ケイ酸塩の酸分解により活性シリカを生成し、これを適度に重合させ凝集沈降させて含水シリカを得る方法が知られている。一方、乾式法（気相法）としては、ハロゲン化珪素の高温気相加水分解による方法（火炎加水分解法）や、ケイ砂とコークスを電気炉中でアークによって加熱還元気化し、これを空気で酸化する方法（アーク法）によって無水シリカを得る方法が知られている。

【0073】

本発明においては、乾式法（気相法）により得られるシリカ（気相法シリカ）を用いる。これは、気相法シリカは、比表面積が特に大きいので、インクの吸収性が特に高く、かつインク受容層の透明性を付与でき、良好な画像濃度が得られるためである。具体的に、気相法シリカとしては、アエロジル（日本アエロジル製）、レオロシール QS タイプ（トクヤマ製）などが挙げられる。

30

【0074】

本発明において、気相法シリカの BET 法による比表面積は $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $350\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。

【0075】

本発明において、気相法シリカは、分散剤によって分散されている状態で、インク受容層形成用塗工液に用いられることが好ましい。

40

【0076】

気相法シリカは、分散剤及び媒染剤としてのカチオン性ポリマーと混合し、分散された分散液の状態で使用することができる。分散状態での気相法シリカの粒子径は、 50 nm 以上 300 nm 以下であることがより好ましい。

【0077】

カチオン性ポリマーの例としてはポリエチレンイミン系樹脂、ポリアミン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアミドエピクロルヒドリン系樹脂、ポリアミンエピクロルヒドリン系樹脂、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン系樹脂、ポリジアリルアミン系樹脂、ジ

50

シアンジアミド縮合物等が挙げられる。

【0078】

これらのカチオン性ポリマーは、それぞれ単独で用いても良く、2種以上を併用して用いてもよい。

【0079】

気相法シリカと分散剤との混合後は、分散機を用いて細粒化することで平均粒子径50～300nmの分散液とすることができる。分散機としては、高速回転分散機や媒体攪拌型分散機（ボールミル、サンドミルなど）、超音波分散機、コロイドミル分散機、高圧ホジナイザーなど、従来公知の各種分散機を使用できる。

【0080】

なお、アルミナ分散液、気相法シリカ分散液は、必要に応じてシランカップリング剤等の表面改質剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、界面活性剤、離型剤、浸透剤、着色顔料、着色染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防黴剤、耐水化剤、架橋剤、耐候材料等の添加剤とを含むことができる。

【0081】

無機粒子の分散媒は、水、有機溶媒、又はこれらの混合溶媒を用いることができる。特に水が好ましい。

【0082】

本発明において、アルミナ、シリカを混合して使用する際には、アルミナ分散液とシリカ分散液を混合して使用する方法が好適に用いられる。

【0083】

（バインダー）

本発明においてインク受容層を形成するために含有させるバインダーとしては、例えば、酸化澱粉、エーテル化澱粉、リン酸エステル化澱粉などの澱粉誘導体；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などのセルロース誘導体；カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、及びポリビニルアルコール、並びに、それらの誘導体；ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸樹脂、スチレンーブタジエン共重合体、メチルメタクリレートーブタジエン共重合体などの共役重合体ラテックス；アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体などのアクリル系重合体ラテックス；エチレンー酢酸ビニル共重合体などのビニル系重合体ラテックス；上記の重合体のカルボキシル基などの官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス；カチオン基を用いて上記重合体をカチオン化したもの；カチオン性界面活性剤を用いて上記重合体の表面をカチオン化したもの；カチオン性バインダー下で上記重合体を構成するモノマーを重合し、重合体の表面にバインダーを分布させたもの；カチオン性コロイド粒子の懸濁分散液中で上記重合体を構成するモノマーを重合し、重合体の表面にカチオン性コロイド粒子を分布させたもの；メラミン樹脂、尿素樹脂などの熱硬化合成樹脂などの水性バインダー；ポリメチルメタクリレートなどのアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルの重合体及び共重合体；ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂などの合成樹脂が挙げられる。これらのバインダーは、必要に応じて1種又は2種以上を用いることができる。

【0084】

上記したバインダーの中でも、ポリビニルアルコールやポリビニルアルコール誘導体を用いることが好ましい。ポリビニルアルコール誘導体としては、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタールなどが挙げられる。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号公報に記載されているような、第1～3級アミノ基または第4級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖又は側鎖中に有するポリビニルアルコールが好ましい。

【0085】

ポリビニルアルコールのけん化度としては、80mol%以上100mol%以下が好

10

20

30

40

50

ましく、85mol%以上98mol%以下がより好ましい。尚、けん化度とは、ポリ酢酸ビニルをけん化してポリビニルアルコールを得た際の、けん化反応によって生じた水酸基のモル数の割合であり、本発明においては、JIS-K6726の方法で測定した値を用いるものとする。

【0086】

また、ポリビニルアルコールの平均重合度は、2,000以上が好ましく、2,000以上5,000以下がより好ましい。尚、本発明において平均重合度は、JIS-K6726の方法で求めた粘度平均重合度を用いるものとする。

【0087】

インク受容層用塗工液を調製する際は、バインダーやバインダー誘導体を水溶液として使用することが好ましい。その際、水溶液中のバインダー及びバインダー誘導体の固形分の含有量は、3質量%以上20質量%以下が好ましい。

【0088】

(ジルコニウム化合物)

本発明に用いられるジルコニウム化合物としては、特に限定されず種々の化合物が使用できるが、例えば、酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム化合物、塩基性炭酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、炭酸ジルコニウム・アンモニウム、炭酸ジルコニウム・カリウム、硫酸ジルコニウム、フッ化ジルコニウム化合物等が挙げられる。

【0089】

特に酢酸ジルコニウムがインク受容層形成用塗工液への混和性、インク吸収性の観点から好ましい。酢酸ジルコニウム水溶液は例えば、第一稀元素化学工業(株)からZA-30等が市販されている。

【0090】

また、ジルコニウム化合物は、インク受容層形成用塗工液への均一な混和性観点から、水溶性ジルコニウム化合物であることが好ましい。

【0091】

本発明の記録媒体は、ジルコニウム以外の他の金属化合物を含んでもよい。ジルコニウム以外の金属としては、リチウム、チタン、クロム、マンガン、ナトリウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム等を挙げる事ができる。これらの金属化合物は水溶性化合物として添加する事が好ましい。

【0092】

(架橋剤)

本発明において、インク受容層は更に架橋剤を含有することが好ましい。架橋剤としては、例えば、アルデヒド系化合物、メラミン系化合物、イソシアネート系化合物、ジルコニウム系化合物、アミド系化合物、アルミニウム系化合物、ホウ酸、及びホウ酸塩などが挙げられる。これらの架橋剤は、必要に応じて1種又は2種以上を用いることができる。特にバインダーとしてポリビニルアルコールやポリビニルアルコールの誘導体を用いる場合は、上記した架橋剤の中でも、ホウ酸やホウ酸塩を用いることが好ましい。

【0093】

ホウ酸としては、オルトホウ酸(H_3BO_3)、メタホウ酸、次ホウ酸などが挙げられる。ホウ酸塩としては、上記ホウ酸の水溶性の塩が好ましい。例えば、ホウ酸のナトリウム塩やカリウム塩などのホウ酸のアルカリ金属塩；ホウ酸のマグネシウム塩やカルシウム塩などのホウ酸のアルカリ土類金属塩；ホウ酸のアンモニウム塩などが挙げられる。これらの中でも、オルトホウ酸を用いることが、塗工液の経時安定性とひびわれの発生を抑制する効果の観点から好ましい。

【0094】

架橋剤の使用量は、製造条件などに応じて適宜調整することができる。本発明においては、インク受容層中の架橋剤の含有量は、バインダーの含有量に対して、1.0質量%以上50質量%以下が好ましく、5質量%以上40質量%以下がより好ましい。

【0095】

(その他の添加剤)

本発明において、インク受容層は、これまで述べてきたもの以外のその他の添加剤を含有してもよい。具体的には、pH調整剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、界面活性剤、離型剤、浸透剤、着色顔料、着色染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防黴剤、耐水化剤、染料定着剤、硬化剤、耐候材料などが挙げられる。

【0096】

<下塗り層>

本発明においては、基材とインク受容層との密着性を向上する目的で、基材とインク受容層との間に、下塗り層を設けてもよい。下塗り層は、水溶性ポリエステル樹脂、ゼラチン、バインダーなどを含有することが好ましい。下塗り層の層厚は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

10

【0097】

<バックコート層>

本発明においては、基材のインク受容層が設けられる面とは反対側の面に、ハンドリング性、搬送適性、多数枚積載での連続印字時の耐搬送擦過性を向上する目的でバックコート層を設けてもよい。バックコート層は、白色顔料やバインダーなどを含有することが好ましい。バックコート層の層厚は、乾燥塗工量が、 $1\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $25\text{g}/\text{m}^2$ 以下となるようにすることが好ましい。

20

【0098】

[記録媒体の製造方法]

本発明において、記録媒体を製造する方法は、特に限定されないが、インク受容層形成用塗工液を調製する工程、及び、インク受容層形成用塗工液を基材に塗工する工程を有する記録媒体の製造方法が好ましい。以下、記録媒体の製造方法について説明する。

【0099】

<基材の作製方法>

本発明において、基紙の作製方法としては、一般的に用いられている抄紙方法を適用することができる。抄紙装置としては、例えば長網抄紙機、丸網抄紙機、円胴、ツインワイヤーなどが挙げられる。基紙の表面平滑性を高めるために、抄紙工程中又は抄紙工程後に、熱及び圧力を加えて表面処理してもよい。具体的な表面処理方法としては、マシンカレンダーやスーパーカレンダーといったカレンダー処理が挙げられる。

30

【0100】

基紙の上に樹脂層を設ける方法、即ち、基紙を樹脂で被覆する方法としては、溶融押出法、ウェットラミネーション、ドライラミネーションなどが挙げられる。中でも、基紙の片面又は両面に溶融した樹脂を押し出しコーティングする溶融押出法が好ましい。例えば、搬送されてきた基紙と、押出ダイから押し出された樹脂を、ニップローラと冷却ローラとの間のニップ点において接触させ、ニップで圧着することで樹脂層を基紙上にラミネートする方法(押出コーティング方法ともいう)が広く採用されている。溶融押出法により、樹脂層を設ける際には、基紙と樹脂層の接着がより強固となるように、前処理を施してもよい。前処理としては、硫酸クロム酸混液による酸エッチング処理、ガス炎による火炎処理、紫外線照射処理、コロナ放電処理、グロー放電処理、アルキルチタネートなどのアンカーコート処理などが挙げられる。中でも、コロナ放電処理が好ましい。また、樹脂層に白色顔料を含有する場合は、樹脂と白色顔料を混合したもので、基紙を被覆すればよい。

40

【0101】

上記のようにして作製した基材を、インク受容層を形成する前に、巻芯にロール状に巻き取る工程を有することが好ましい。巻芯は、直径が 50mm 以上 300mm 以下のものが好ましく用いられる。また、巻き取る際の張力としては、 $50\text{N}/\text{m}$ 以上 $800\text{N}/\text{m}$ 以下が好ましい。尚、巻き取る際の張力は、巻き始めから巻き終わりまで一定でもよい。また、巻き始めの圧力集中を緩和するために、巻き始めから巻き終わりにかけて徐々に張

50

力を低下させてもよい。

【0102】

＜インク受容層の形成方法＞

本発明の記録媒体において、基材上にインク受容層を形成する方法としては、例えば以下の方法を挙げることができる。まず、インク受容層形成用塗工液を調製する。そして、基材上に上記インク受容層形成用塗工液を塗工及び乾燥することで、本発明の記録媒体を得ることができる。

【0103】

インク受容層形成用塗工液の塗工には、公知の塗工方式を用いることができる。例えば、スロットダイ方式、スライドホッパー方式、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挙げられる。第1のインク受容層用及び第2のインク受容層用の塗工液は、逐次塗工で塗工、乾燥する他、同時多層塗工を行ってもよい。特にスライドホッパー方式やカーテン方式による同時多層塗工は、生産性が高く好ましい方法である。

【0104】

尚、塗工時に、塗工液を加温してもよい。また、塗工後の乾燥方法としては、熱風乾燥機を使用する方法や、赤外線、加熱ドライヤー、マイクロ波などを利用した乾燥機を使用する方法などが挙げられる。熱風乾燥機としては、直線トンネル乾燥機、アーチドライヤー、エアループドライヤー、サインカーブエアフロートドライヤーが挙げられる。

【実施例】

【0105】

以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明する。本発明は、その要旨を超えない限り、下記の実施例によって何ら限定されるものではない。尚、以下の実施例の記載において、「部」とあるのは特に断りのない限り質量基準である。

【0106】

〔記録媒体の作製〕

＜基材の作製＞

カナダ標準濾水度が450mLCSFのLBKP80部、カナダ標準濾水度が480mLCSFのNBKP20部、カチオン化澱粉0.60部、重質炭酸カルシウム10部、軽質炭酸カルシウム15部、アルキルケテンダイマー0.10部、カチオン性ポリアクリルアミド0.030部を混合し、固形分の含有量が3.0質量%となるように水を加えて、紙料を得た。次いで、紙料を長網抄紙機で抄造し、3段のウェットプレスを行った後、多筒式ドライヤーで乾燥した。その後、サイズプレス装置で乾燥後の固形分が1.0g/m²となるように酸化澱粉水溶液を含浸、乾燥させ、更に、マシンカレンダー仕上げをした。この手順によって、坪量が170g/m²、ステキヒトサイズ度100秒、透気度50秒、ベック平滑度30秒、ガーレー剛度11.0mN、層厚が100μmの基紙を作製した。次いで、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部とからなる樹脂組成物を、乾燥塗工量が25g/m²となる様に、基紙の片面に塗工した。尚、この面を基材の表面とする。更に、低密度ポリエチレンを、基紙のもう一方の面に塗工することで、基材を得た。

【0107】

＜インク受容層形成用塗工液の調製＞

・アルミナ（アルミナ水和物）分散液1の調製

イオン交換水498部に対して、酢酸2部を添加した。この酢酸水溶液をホモキサー（特殊機化工業株式会社製、商品名：T.K.ホモミクサーMARKII2.5型）で3000rpmの回転条件で攪拌しながら、アルミナ水和物（商品名：DISPERALHP14、サソール社製）100部を少量ずつ添加した。

【0108】

終了後もそのまま30分間攪拌し、酢酸により解膠されたアルミナ分散液1を得た。

【0109】

このときのアルミナ分散液 1 中の固形分濃度は 23 質量%であった。

【0110】

・アルミナ（気相法アルミナ）分散液 2 の調製

イオン交換水 498 部に対して、酢酸 1.5 部を添加した。この酢酸水溶液をホモミキサー（特殊機化工業株式会社製、商品名：T. K. ホモミクサー MARK II 2.5 型）で 3000 rpm の回転条件で攪拌しながら、気相法アルミナ（商品名：AEROXIDE Alu C（EVONIK 製））100 部を少量ずつ添加した。

終了後もそのまま 30 分間攪拌し、酢酸により解膠されたアルミナ分散液 2 を得た。このときのアルミナ分散液 2 中の固形分濃度は 23 質量%であった。

【0111】

・気相法シリカ分散液の調製

イオン交換水 333 部に対して、カチオン性ポリマー（シャロール DC902P、第一工業製薬社製）4.0 部を添加した。このカチオン性ポリマー水溶液をホモミキサー（特殊機化工業社製、商品名：T. K. ホモミクサー MARK II 2.5 型）で 3000 rpm の回転条件で攪拌しながら気相法シリカ（商品名：AEROSIL 300、EVONIK 社製）100 部を少量ずつ添加した。添加終了後、イオン交換水で希釈を行い、さらに高圧ホジナイザー（ナノマイザー、吉田機械興業社製）で 2 回処理を行い、気相法シリカ分散液を得た。このときの気相法シリカ分散液中の固形分濃度は 20 質量%であった。

【0112】

・湿式法シリカ分散液の調製

イオン交換水 333 部に対して、カチオン性ポリマー（シャロール DC902P、第一工業製薬社製）4.0 部を添加した。このカチオン性ポリマー水溶液をホモミキサー（特殊機化工業社製、商品名：T. K. ホモミクサー MARK II 2.5 型）で 3000 rpm の回転条件で攪拌しながら湿式法シリカ（商品名：ニップジェル BY-601、東ソー・シリカ社製）100 部を少量ずつ添加した。添加終了後、イオン交換水で希釈を行い、湿式法シリカ分散液を得た。このときの湿式法シリカ分散液中の固形分濃度は 20 質量%であった。

【0113】

・各種分散液及び水溶液

下記表 1 に記載の市販の分散液及び水溶液を用意した。

【0114】

【表 1】

表 1

各種分散液及び水溶液	製品名	固形分濃度 (質量%)
コロイダルシリカ分散液	CARTACOAT K303C、クラリアント製	30
硝酸ジルコニウム水溶液	ジルコゾール ZN、第一稀元素化学工業製	25
酸塩化ジルコニウム水溶液	ジルコゾール ZC-2、第一稀元素化学工業製	35
酢酸ジルコニウム水溶液	ジルコゾール ZA-30、第一稀元素化学工業製	30
ポリ塩化アルミニウム水溶液	HAP25、理研グリーン製	25
カチオン性ポリマー水溶液	シャロール DC902P、第一工業製薬製	50
ポリビニルアルコール水溶液	PVA235、クラレ製	8
オルトホウ酸水溶液	Borax、U.S.Borax 製	5

【0115】

・第 1 のインク受容層形成塗工液の調製（塗工液 A1～A3、A5～A20）

上記の分散液及び水溶液を、固形分の含有量が下記表 2 の値となるように混合することで、塗工液 A1～A3、A5～A20 を得た。

【0116】

【表 2】

表2										
第1のインク 受容層形成用 塗工液	無機粒子				ポリビニル アルコール	オルト ホウ酸	添加剤		合計部数 (質量部)	第1のインク受容層の 全質量に対する ジルコニウム化合物 の含有量 (質量%)
	シリカ		アルミナ				種類	含有量 (質量部)		
	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)						
塗工液A1	気相法 シリカ	50	アルミナ 水和物	50	18	2.5	酢酸 ジルコニウム	0.5	121.0	0.41
塗工液A2	気相法 シリカ	40	アルミナ 水和物	60	18	2.5	酢酸 ジルコニウム	0.5	121.0	0.41
塗工液A3	気相法 シリカ	60	アルミナ 水和物	40	18	2.5	酢酸 ジルコニウム	0.5	121.0	0.41
塗工液A5	気相法 シリカ	50	アルミナ 水和物	50	18	2.5	酢酸 ジルコニウム	1.5	122.0	1.23
塗工液A6	気相法 シリカ	50	アルミナ 水和物	50	18	2.5	酢酸 ジルコニウム	2	122.5	1.63
塗工液A7	気相法 シリカ	50	アルミナ 水和物	50	18	2.5	硝酸 ジルコニウム	0.5	121.0	0.41
塗工液A8	気相法 シリカ	50	アルミナ 水和物	50	18	2.5	酸塩化 ジルコニウム	0.5	121.0	0.41
塗工液A9	気相法 シリカ	50	気相法 アルミナ	50	18	2.5	酢酸 ジルコニウム	0.5	121.0	0.41
塗工液A10	気相法 シリカ	70	アルミナ 水和物	30	21	2.9	酢酸 ジルコニウム	0.5	124.4	0.40
塗工液A11	気相法 シリカ	100	-	0	23	3.2	酢酸 ジルコニウム	0.5	126.7	0.39
塗工液A12	気相法 シリカ	30	アルミナ 水和物	70	13	1.8	酢酸 ジルコニウム	0.5	115.3	0.43
塗工液A13	-	0	アルミナ 水和物	100	10	1.4	酢酸 ジルコニウム	0.5	111.9	0.45
塗工液A14	コロイダル シリカ	50	アルミナ 水和物	50	18	2.5	酢酸 ジルコニウム	0.5	121.0	0.41
塗工液A15	湿式法 シリカ	50	アルミナ 水和物	50	18	2.5	酢酸 ジルコニウム	0.5	121.0	0.41
塗工液A16	気相法 シリカ	50	アルミナ 水和物	50	18	2.5	-	0	120.5	0
塗工液A17	気相法 シリカ	50	アルミナ 水和物	50	18	2.5	ポリ塩化 アルミニウム	0.5	121.0	0.41
塗工液A18	気相法 シリカ	50	アルミナ 水和物	50	18	2.5	カチオン性 ポリマー	0.5	121.0	0.41
塗工液A19	気相法 シリカ	50	アルミナ 水和物	50	18	2.5	酢酸 ジルコニウム	0.1	120.6	0.08
塗工液A20	気相法 シリカ	50	アルミナ 水和物	50	18	2.5	酢酸 ジルコニウム	4	124.5	3.21

【0117】

・第2のインク受容層形成用塗工液の調製（塗工液B1～B2、B4～B11）

上記の分散液及び水溶液を、固形分の含有量が下記表3の値となるように混合することで、塗工液B1～B2、B4～B11を得た。

【0118】

なお、表2及び3に記載の気相法シリカ、コロイダルシリカ、及び湿式法シリカを含有する塗工液を作製するために、上記の気相法シリカ分散液、コロイダルシリカ分散液、及び湿式法シリカ分散液をそれぞれ用いた。また、表2及び3に記載のアルミナ水和物、及び気相法アルミナを含有する塗工液を作製するために、上記のアルミナ分散液1、及びアルミナ分散液2をそれぞれ用いた。

【0119】

10

20

30

【表 3】

表3

第2及び第3の インク受容層 形成用塗工液	無機粒子				ポリビニル アルコール 含有量 (質量部)	オルト ホウ酸 含有量 (質量部)
	シリカ		アルミナ			
	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)		
塗工液B1	気相法 シリカ	100	-	0	23	3.2
塗工液B2	-	0	アルミナ 水和物	100	10	1.4
塗工液B4	気相法 シリカ	80	アルミナ 水和物	20	22	3
塗工液B5	気相法 シリカ	20	アルミナ 水和物	80	12	1.6
塗工液B6	-	0	気相法 アルミナ	100	12	1.6
塗工液B7	コロイダル シリカ	100	-	0	10	1.4
塗工液B8	湿式法 シリカ	100	-	0	30	1.4
塗工液B9	気相法 シリカ	50	アルミナ 水和物	50	18	2.5
塗工液B10	気相法 シリカ	75	アルミナ 水和物	25	21	2.9
塗工液B11	気相法 シリカ	25	アルミナ 水和物	75	13	1.8

【0120】

・インク受容層形成用塗工液の塗布・乾燥

上記基材上に、表2及び3に記載の通りに調製した第1のインク受容層形成用塗工液および第2のインク受容層形成用塗工液を、基材に近い側から、第1のインク受容層、第2のインク受容層という順にそれぞれのインク受容層が形成されるように塗工した。また、記録媒体が第3のインク受容層を更に有する場合は、第1、第2、及び第3のインク受容層形成用塗工液を、基材に近い側から、第1のインク受容層、第2のインク受容層、第3のインク受容層の順にそれぞれのインク受容層が形成されるように塗工した。

【0121】

このとき、それぞれの塗工液の乾燥塗工量 (g/m^2) が下記表4及び5に記載の値となるように調整した。また、塗工方法としては、多層スライドホッパー型塗工装置による同時多層塗工法を用い、第1及び第2のインク受容層形成用塗工液、または、第1、第2、及び第3のインク受容層形成用塗工液を同時に塗工した。更に、第1および第2のインク受容層形成用塗工液、または、第1、第2、及び第3のインク受容層形成用塗工液を塗工後、これらの塗工液を120℃の熱風で乾燥し、記録媒体1～2、5～15、18～45をそれぞれ得た。

【0122】

【表 4】

表4

		第1のインク受容層			第2のインク受容層			第3のインク受容層		
		塗工液	塗工量	層厚	塗工液	塗工量	層厚	塗工液	塗工量	層厚
			g/m ²	μm		g/m ²	μm		g/m ²	μm
実施例1	記録媒体1	A1	25	32	B1	1	1.5	—	—	—
実施例2	記録媒体2	A1	25	32	B2	1.5	1.5	—	—	—
実施例5	記録媒体5	A2	25	34	B1	1	1.5	—	—	—
実施例6	記録媒体6	A3	25	30	B1	1	1.5	—	—	—
実施例7	記録媒体7	A1	25	32	B4	1	1.4	—	—	—
実施例8	記録媒体8	A1	25	32	B5	1.5	1.5	—	—	—
実施例9	記録媒体9	A1	25	32	B6	1.5	1.5	—	—	—
実施例10	記録媒体10	A1	25	32	B1	3.3	5.0	—	—	—
実施例11	記録媒体11	A1	25	32	B1	2	3.0	—	—	—
実施例12	記録媒体12	A1	25	32	B1	0.8	1.2	—	—	—
実施例13	記録媒体13	A1	25	32	B1	0.65	1.0	—	—	—
実施例14	記録媒体14	A1	25	32	B1	0.35	0.5	—	—	—
実施例15	記録媒体15	A1	25	32	B1	0.2	0.3	—	—	—
実施例18	記録媒体18	A5	25	32	B1	1	1.5	—	—	—
実施例19	記録媒体19	A6	25	32	B1	1	1.5	—	—	—
実施例20	記録媒体20	A7	25	32	B1	1	1.5	—	—	—
実施例21	記録媒体21	A8	25	32	B1	1	1.5	—	—	—
実施例22	記録媒体22	A9	25	32	B1	1	1.5	—	—	—
実施例23	記録媒体23	A1	25	32	B1	1	1.5	B2	1.5	1.5
実施例24	記録媒体24	A1	25	32	B1	1	1.5	B1	1	1.5
実施例25	記録媒体25	A1	25	32	B2	1.5	1.5	B1	1	1.5
実施例26	記録媒体26	A1	25	32	B1	1	1.5	B5	1.5	1.5
実施例27	記録媒体27	A1	25	32	B1	1	1.5	B4	1	1.5
比較例1	記録媒体28	A10	25	35	B1	1	1.5	—	—	—
比較例2	記録媒体29	A11	25	37	B1	1	1.5	—	—	—
比較例3	記録媒体30	A12	25	29	B1	1	1.5	—	—	—
比較例4	記録媒体31	A13	25	25	B1	1	1.5	—	—	—
比較例5	記録媒体32	A14	25	22	B1	1	1.5	—	—	—
比較例6	記録媒体33	A15	25	37	B1	1	1.5	—	—	—
比較例7	記録媒体34	A1	25	32	B7	2	1.3	—	—	—
比較例8	記録媒体35	A1	25	32	B8	1	1.5	—	—	—
比較例9	記録媒体36	A1	25	32	—	0	0	—	—	—
比較例10	記録媒体37	—	0	0	B1	28	40.0	—	—	—
比較例11	記録媒体38	A1	25	32	B9	1	1.3	—	—	—
比較例12	記録媒体39	A16	25	32	B1	1	1.5	—	—	—
比較例13	記録媒体40	A1	25	32	B10	1	1.4	—	—	—
比較例14	記録媒体41	A1	25	32	B11	1.5	1.6	—	—	—
比較例15	記録媒体42	A17	25	32	B1	1	1.5	—	—	—
比較例16	記録媒体43	A18	25	32	B1	1	1.5	—	—	—
比較例17	記録媒体44	A19	25	32	B1	1	1.5	—	—	—
比較例18	記録媒体45	A20	25	32	B1	1	1.5	—	—	—

【 0 1 2 3 】

【表 5】

表 5

		第1のインク受容層/ 第2のインク受容層 層厚比
実施例1	記録媒体1	21.3
実施例2	記録媒体2	21.3
実施例5	記録媒体5	22.7
実施例6	記録媒体6	20.0
実施例7	記録媒体7	22.9
実施例8	記録媒体8	21.3
実施例9	記録媒体9	21.3
実施例10	記録媒体10	6.4
実施例11	記録媒体11	10.7
実施例12	記録媒体12	26.7
実施例13	記録媒体13	32.0
実施例14	記録媒体14	64.0
実施例15	記録媒体15	106.7
実施例18	記録媒体18	21.3
実施例19	記録媒体19	21.3
実施例20	記録媒体20	21.3
実施例21	記録媒体21	21.3
実施例22	記録媒体22	21.3
実施例23	記録媒体23	21.3
実施例24	記録媒体24	21.3
実施例25	記録媒体25	21.3
実施例26	記録媒体26	21.3
実施例27	記録媒体27	21.3
比較例1	記録媒体28	23.3
比較例2	記録媒体29	24.7
比較例3	記録媒体30	19.3
比較例4	記録媒体31	16.7
比較例5	記録媒体32	14.7
比較例6	記録媒体33	24.7
比較例7	記録媒体34	24.6
比較例8	記録媒体35	21.3
比較例9	記録媒体36	—
比較例10	記録媒体37	0
比較例11	記録媒体38	24.6
比較例12	記録媒体39	21.3
比較例13	記録媒体40	22.9
比較例14	記録媒体41	20.0
比較例15	記録媒体42	21.3
比較例16	記録媒体43	21.3
比較例17	記録媒体44	21.3
比較例18	記録媒体45	21.3

【0124】

(実施例1～2、5～15、18～27、および、比較例1～18)

得られた記録媒体1～2、5～15、18～45を用いて、下記の評価1～4をそれぞれ行った。

【0125】

10

20

30

40

50

評価結果を表 6 に示す。

【0126】

[評価]

下記の各評価項目（20°光沢度を除く）の評価基準のAA～Bを好ましいレベルとし、C及びDを許容できないレベルとした。尚、下記の各評価において、記録媒体への画像の記録には、インクジェット記録装置であるPIXUS MP990（キヤノン製）を用いた。このインクジェット記録装置に装着されるインクカートリッジとしては、BCI-321（キヤノン製）を用いた。また、画像の記録条件は、温度：23℃、相対湿度：50%とした。尚、上記インクジェット記録装置では、解像度600dpi×600dpiで1/600インチ×1/600インチの単位領域に約11ngのインクを1滴付与する条件で記録された画像を、記録デューティが100%であると定義するものである。

10

【0127】

（評価1：インク受容層のひび割れの評価）

得られた記録媒体のインク受容層の表面を観察し、インク受容層のひび割れの状態を以下の基準で評価した。評価結果を表 5 に示す。

【0128】

・評価基準

AA：ひび割れが認められなかった。

A：ルーペで確認したところ、肉眼で確認できないほどの微小なひび割れが認められた。

B：肉眼で確認できる大きさのひび割れがインク受容層の一部認められた。

C：肉眼で確認できる大きさのひび割れがインク受容層の全面に多数認められた。

D：大きなひび割れが無数にあり、インク受容層の一部が基材から剥がれている。

20

【0129】

（評価2：画像濃度の評価）

得られた記録媒体のインク受容層が形成されている側の表面に、インクジェット記録装置（キヤノン株式会社製、商品名：MP990）を用いて、光沢プロ プラチナグレード、色補正なしモードにてブラックのベタ印字を行った。画像が形成された記録媒体の表面の光学濃度を光学反射濃度計（X-Rite社製、商品名：530分光濃度計）を用いてそれぞれ測定した。評価結果を表 5 に示す。

【0130】

・評価基準

AA：光学濃度が2.30以上であった。

A：光学濃度が2.20以上2.30未満であった。

B：光学濃度が2.10以上2.20未満であった。

C：光学濃度が2.00以上2.10未満であった。

D：光学濃度が2.00未満であった。

30

【0131】

（評価3：ブロンズ現象の評価）

得られた記録媒体のインク受容層が形成されている側の表面に、インクジェット記録装置（キヤノン株式会社製、商品名：MP990）を用いて、光沢プロ プラチナグレード、色補正なしモードにてシアンベタ印字を行った。そして、ブロンズ現象発生の状態を、それぞれ以下の評価基準に基づき目視にて評価した。評価結果を表 5 に示す。

40

【0132】

・評価基準

AA：ブロンズ現象の発生は認められなかった。

A：僅かに反射光に赤みが認められた。

B：反射光に赤みが認められた。

C：金属光沢調のブロンズ現象が発生した。

D：金属光沢調のブロンズ現象が発生し、かつベタ印字部の光沢が低下していた。

【0133】

50

(評価4：20°光沢度の評価)

得られた記録媒体の記録面（インク受容層（および最表層）を作製した面）の20°光沢度をJIS-Z8741に記載の方法で、それぞれ測定した。装置は、日本電色工業（株）製VG2000（商品名）を用いた。20°光沢度が10%以上あれば、光沢写真用紙として好ましい光沢を有するが、高いほどより高品位である。

【0134】

【表6】

表6

		評価			
		ひび割れ	画像濃度	ブロンズ現象	光沢度(%)
実施例1	記録媒体1	AA	AA	AA	16
実施例2	記録媒体2	AA	AA	AA	25
実施例5	記録媒体5	A	AA	AA	16
実施例6	記録媒体6	A	AA	AA	15
実施例7	記録媒体7	AA	B	AA	13
実施例8	記録媒体8	AA	A	AA	25
実施例9	記録媒体9	AA	B	AA	22
実施例10	記録媒体10	B	AA	AA	16
実施例11	記録媒体11	A	AA	AA	16
実施例12	記録媒体12	AA	A	A	16
実施例13	記録媒体13	AA	B	A	16
実施例14	記録媒体14	AA	B	A	17
実施例15	記録媒体15	AA	B	B	16
実施例18	記録媒体18	A	AA	AA	16
実施例19	記録媒体19	B	A	AA	16
実施例20	記録媒体20	B	A	B	15
実施例21	記録媒体21	B	B	B	16
実施例22	記録媒体22	B	AA	AA	16
実施例23	記録媒体23	AA	AA	AA	36
実施例24	記録媒体24	AA	AA	AA	16
実施例25	記録媒体25	AA	AA	AA	25
実施例26	記録媒体26	AA	A	AA	33
実施例27	記録媒体27	AA	A	AA	13
比較例1	記録媒体28	C	AA	AA	16
比較例2	記録媒体29	D	AA	AA	15
比較例3	記録媒体30	A	AA	C	15
比較例4	記録媒体31	AA	AA	C	16
比較例5	記録媒体32	AA	D	D	16
比較例6	記録媒体33	C	D	AA	16
比較例7	記録媒体34	AA	D	D	19
比較例8	記録媒体35	AA	C	AA	3
比較例9	記録媒体36	AA	D	D	15
比較例10	記録媒体37	D	AA	B	16
比較例11	記録媒体38	AA	D	C	15
比較例12	記録媒体39	C	B	C	14
比較例13	記録媒体40	AA	C	C	17
比較例14	記録媒体41	AA	C	D	22
比較例15	記録媒体42	AA	B	D	15
比較例16	記録媒体43	AA	B	D	15
比較例17	記録媒体44	C	B	D	16
比較例18	記録媒体45	D	B	AA	17

【0135】

表6からわかるように、本発明の要件を満たす記録媒体1～2、5～15、18～27

10

20

30

40

50

は、インク受容層のひび割れが抑制され、高い画像濃度が得られ、かつ、ブロンズ現象の発生を抑制していた。また、第2のインク受容層が、第2のインク受容層中に含有される無機粒子に対して気相法シリカを80質量%以上含有する場合は、アルミナを80質量%以上含有する場合と比較して光沢度が低いことがわかる（例えば、実施例1と実施例2の比較）。一方、第2のインク受容層が気相法シリカを80質量%以上含有する場合において、さらに第3のインク受容層を有し、該第3のインク受容層がアルミナを80質量%以上含有する場合には、特に高い光沢度を有することがわかる（実施例23、26）。

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2016-78261(P2016-78261)

(32)優先日 平成28年4月8日(2016.4.8)

(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(72)発明者 荒木 和彦
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

(72)発明者 田中 有佳
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

(72)発明者 竹田 翔一
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

審査官 福田 由紀

(56)参考文献 特開2002-225423(JP, A)

特開2014-159111(JP, A)

特開2005-104028(JP, A)

特開2015-107641(JP, A)

特開2011-240700(JP, A)

特開2006-192639(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/52