

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4047537号
(P4047537)

(45) 発行日 平成20年2月13日 (2008. 2. 13)

(24) 登録日 平成19年11月30日 (2007. 11. 30)

(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 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-395835 (P2000-395835)
 (22) 出願日 平成12年12月26日 (2000. 12. 26)
 (65) 公開番号 特開2002-192831 (P2002-192831A)
 (43) 公開日 平成14年7月10日 (2002. 7. 10)
 審査請求日 平成16年6月25日 (2004. 6. 25)

前置審査

(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 中谷 華枝
 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 徳永 幸雄
 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 菅野 芳男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

耐水性支持体の一方の面にのみ印字に供するためのインク受容層を有し、該支持体の他方の面に印字に供しない裏塗層を有するインクジェット記録材料において、該インク受容層は、無機微粒子と親水性バインダーを含有しており、該無機微粒子は全固形分に対して50重量%以上、該親水性バインダーは無機微粒子に対して35重量%以下、且つ、全固形分の塗布量が10 g / m²を超えるインク受容層であり、該裏塗層は、親水性バインダー及びポリマーラテックスから選ばれるバインダーを主たる割合で含有するか又は該バインダーと主たる割合のコロイダルシリカとを含有し、且つ、全固形分の塗布量が10 g / m²以下の裏塗層であり、前記裏塗層および前記インク受容層の膜面pHが共に3.5～5.5の範囲で、且つ、裏塗層の膜面pHと前記インク受容層の膜面pHとの差が1.0以内であることを特徴とするインクジェット記録材料。

【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材料に関し、更に詳しくは、フォトライクな高い光沢を有し、インク吸収性に優れ、かつ印字後の色相にバラツキのないインクジェット記録材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録方式に使用される記録材料として、通常の紙やインクジェット記録用紙と称される支持体上に非晶質シリカ等の顔料を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材料が知られている。

【0003】

例えば、特開昭55-51583号、同56-157号、同57-107879号、同57-107880号、同59-230787号、同62-160277号、同62-184879号、同62-183382号、及び同64-11877号公報等の開示のごとく、シリカ等の含珪素顔料を水系バインダーと共に紙支持体に塗布して得られる記録材料が提案されている。

【0004】

また、特公平3-56552号、特開平2-188287号、同平10-81064号、同平10-119423号、同平10-175365号、同平10-193776号、同10-203006号、同10-217601号、同平11-20300号、同平11-20306号、同平11-34481号公報等公報には、気相法による合成シリカ微粒子（以降、気相法シリカと称す）を用いることが開示されている。この気相法シリカは、一次粒子の平均粒径が数nm～数十nmの超微粒子であり、高い光沢が得られるという特徴がある。近年、フォトライクの記録シートが要望される中、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被覆紙（紙の両面にポリエチレン等のポリオレフィン樹脂を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気相法シリカを主体とするインク受容層が塗設された記録材料が提案されている。

【0005】

一方、インクジェット記録材料の裏面には、カール防止や搬送性向上を目的として裏塗層を設けることが行われている。特に上記した耐水性支持体を用いた場合はインク受容層とのカールバランスを保つためや帯電防止のため、あるいは製造工程やプリンタ・内での搬送性改良を目的として、通常、裏塗層が設けられている。

【0006】

インクジェット記録シートは、プリンター等で印字後、印字面と裏面が接触した状態で一時的に保管される場合や、あるいはプリンタ・等で連続的に印字した後、印字面と裏面が重ね合わされた状態で一時的に放置される場合がある。

【0007】

上記のような状況下で、裏面と接触状態で重ね合わされた記録シートと、そうでない記録シートの間に、印字画像の色相に振れが生じるという問題があった。また、裏面と接触状態で重ね合わされた記録シートの中でも、重ね合わされた時間によっ印字画像の色相に振れが生じる場合があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、プリンタ・等で印字する際、連続印字を含め、すべての印字物について印字後の色相にバラツキがないインクジェット記録材料を提供することにある。本発明の他の目的は、オリジナル画像の色再現性、耐水性及び光沢に優れたインクジェット記録材料を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、耐水性支持体の一方の面にのみ印字に供するためのインク受容層を有し、該支持体の他方の面に印字に供しない裏塗層を有するインクジェット記録材料において、該インク受容層は、無機微粒子と親水性バインダーを含有しており、該無機微粒子は全固形分に対して50重量%以上、該親水性バインダーは無機微粒子に対して35重量%以下、且つ、全固形分の塗布量が 10 g/m^2 を超えるインク受容層であり、該裏塗層は、親水性バインダー及びポリマーラテックスから選ばれるバインダーを主たる割合で含有するか又は該バインダーと主たる割合のコロイダルシリカとを含有し、且つ、全固形分の塗布量が 10 g/m^2 以下の裏塗層であり、前記裏塗層および前記インク受容層の膜面p

10

20

30

40

50

Hが共に3.5～5.5の範囲で、且つ、裏塗層の膜面pHと前記インク受容層の膜面pHとの差が1.0以内であることを特徴とするインクジェット記録材料によって達成された。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の好ましいインクジェット記録材料は、無機微粒子によって皮膜中に形成された空隙にインクを吸収させるものであり、高いインク吸収性を発現させるためには空隙容量を高める必要がある。このため、支持体上には比較的多量の無機微粒子を塗布する必要がある、また、親水性バインダー量は空隙率を高めるために減量することが好ましい。

10

【0011】

本発明に用いられる無機微粒子としては、シリカ、アルミナ等公知の各種微粒子が挙げられるが、特にシリカが好ましい。インク受容層に、無機微粒子は 10 g/m^2 以上、特に $10\sim30\text{ g/m}^2$ の範囲で用いるのがより好ましい。この範囲より少ないと、インク吸収性が劣る。親水性バインダー量は、無機微粒子に対して35重量%以下であり、特に10～30重量%が特に好ましい。

【0012】

本発明において、無機微粒子はインク受容層中に主たる割合、すなわちインク受容層の全固形分に対して無機微粒子を50重量%以上、好ましくは60重量%以上、より好ましくは65重量%以上含有する。

20

【0013】

合成シリカには、湿式法によるものと気相法によるものがある。湿式法シリカとしては、

1 ケイ酸ナトリウムの酸などによる複分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾル、または 2 このシリカゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、 3 シリカゾルをゲル化させ、その生成条件を変えることによって数ミクロンから10ミクロン位の一次粒子がシロキサン結合をした三次元的な二次粒子となったシリカゲル、更には 4 シリカゾル、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム等を加熱生成させて得られるもののようなケイ酸を主体とする合成ケイ酸化合物等がある。

【0014】

気相法シリカは、湿式法に対して乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シリカは日本アエロジル株式会社からアエロジル、トクヤマ株式会社からQSタイプとして市販されており入手することができる。

30

【0015】

本発明では、特に気相法シリカが好ましい。本発明に特に好ましく用いられる気相法シリカの一次粒子の平均粒径は、30nm以下が好ましく、より高い光沢を得るためには、15nm以下が好ましい。更に好ましくは一次粒子の平均粒径が3～15nm（特に3～10nm）でかつBET法による比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上（好ましくは $250\sim500\text{ m}^2/\text{g}$ ）のものを用いることである。本発明で云うBET法とは、気相吸着法による粉体の表面積測定法の一つであり、吸着等温線から1gの試料の持つ総表面積、即ち比表面積を求める方法である。通常吸着気体としては、窒素ガスが多く用いられ、吸着量を被吸着気体の圧、または容積の変化から測定する方法が最も多く用いられている。多分子吸着の等温線を表すのに最も著名なものは、Brunauer、Emmett、Tellerの式であってBET式と呼ばれ表面積決定に広く用いられている。BET式に基づいて吸着量を求め、吸着分子1個が表面で占める面積を掛けて、表面積が得られる。

40

【0016】

本発明において、無機微粒子とともに用いられる親水性バインダーとしては、公知の各種バインダーを用いることができるが、透明性が高くインクのより高い浸透性が得られる親

50

水性バインダーが好ましく用いられる。親水性バインダーの使用に当たっては、親水性バインダーがインクの初期の浸透時に膨潤して空隙を塞いでしまわないことが重要であり、この観点から比較的室温付近で膨潤性の低い親水性バインダーが好ましく用いられる。特に好ましい親水性バインダーは完全または部分ケン化のポリビニルアルコールまたはカチオン変性ポリビニルアルコールである。

【 0 0 1 7 】

ポリビニルアルコールの中でも特に好ましいのは、ケン化度が80%以上の部分または完全ケン化したものである。平均重合度200～5000のものが好ましい。

【 0 0 1 8 】

また、カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭61-10483号に記載されているような、第1～3級アミノ基や第4級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖あるいは側鎖中に有するポリビニルアルコールである。

【 0 0 1 9 】

本発明は、上記親水性バインダーと共に架橋剤（硬膜剤）を用いることが好ましい。架橋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ナート類、米国特許第3,017,280号、同2,983,611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第3,100,704号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第3,091,537号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアリデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、ほう酸及びほう酸塩の如き無機架橋剤等があり、これらを1種または2種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、特にほう酸またはほう酸塩が好ましい。

【 0 0 2 0 】

本発明のインク受容層は、カチオン性化合物を含有するのが好ましい。カチオン性化合物としては、例えばカチオン性ポリマーや水溶性金属化合物が挙げられる。カチオン性ポリマーとしては、ポリエチレンイミン、ポリジアリルアミン、ポリジアルキルジアリルアミン、ポリアリルアミン、アルキルアミン重合体、アルキルアミンエピクロルヒドリン重合体、特開昭59-20696号、同59-33176号、同59-33177号、同59-155088号、同60-11389号、同60-49990号、同60-83882号、同60-109894号、同62-198493号、同63-49478号、同63-115780号、同63-280681号、特開平1-40371号、同6-234268号、同7-125411号、同10-193776号公報等に記載された1～3級アミノ基、4級アンモニウム塩基を有するポリマーが好ましく用いられる。これらのカチオンポリマーの分子量は、5,000以上が好ましく、更に5,000～10万程度が好ましい。

【 0 0 2 1 】

これらのカチオン性ポリマーの使用量は無機微粒子に対して1～10重量%、好ましくは2～7重量%である。

【 0 0 2 2 】

本発明において、インク受容層及び裏塗層の膜面pHは、J.TAPPI紙パルプ試験方法N0.49に記載の方法に従って、上記膜面上に蒸留水を滴下し、30秒後に測定した表面pHである。

【 0 0 2 3 】

本発明においてインク受容層の膜面pHは3.5～5.5である。この膜面pHにすることによって、オリジナル画像の印字再現性や印字後の耐水性に優れていることが判った

10

20

30

40

50

。即ち、インク受容層の膜面 pH が 3 . 5 より低い場合は、オリジナル画像の色相が忠実に再現されず、また、インク受容層側の膜面 pH が 5 . 5 より高いと耐水性が劣る。この現象は、特に気相法シリカを用いたときに顕著である。

【 0 0 2 4 】

インク受容層の pH は、塗布液の段階で調整するのが好ましいが、塗布液の pH と塗布乾燥された状態での膜面 pH とは必ずしも一致しないため、塗布液と膜面 pH との関係を予め実験等によって求めておくことが所定の膜面 pH にするために必要である。インク受容層塗布液の pH は、酸またはアルカリを適当に組み合わせで行われる。酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸、酢酸、クエン酸、コハク酸等の有機酸が用いられ、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、アンモニア水、炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、または弱アルカリとして、酢酸ナトリウム等の弱酸のアルカリ金属塩が用いられる。

10

【 0 0 2 5 】

本発明のインク受容層は、更に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 . 0 1 重量 % 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 1 0 ~ 5 0 重量 % の範囲で用いることができる。

20

【 0 0 2 6 】

本発明において、インク受容層に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 1 0 0 g に対して 0 . 0 0 1 ~ 5 g が好ましく、より好ましくは 0 . 0 1 ~ 3 g である。

【 0 0 2 7 】

本発明において、インク受容層には更に、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

【 0 0 2 8 】

本発明に用いられる支持体としては耐水性支持体が好ましい。耐水性支持体としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、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、セルロイド等のプラスチック樹脂フィルム、及び紙の両面にポリオレフィン樹脂をラミネートした樹脂被覆紙が挙げられる。本発明に用いられる耐水性支持体の厚みは、約 5 0 ~ 3 0 0 μ m 程度が好ましい。

【 0 0 2 9 】

本発明において好ましく用いられる樹脂被覆紙を構成する原紙は、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。

40

【 0 0 3 0 】

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 3 1 】

また、原紙の厚み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

50

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30～250 g/m²が好ましい。

【0032】

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及びこれらの混合物であり、各種の密度、溶融粘度指数（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。

【0033】

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の

【0034】

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、樹脂被覆層の厚みとしては特に制限はないが、一般に5～50 μmの厚みに表面または表裏両面にコーティングされる。

【0035】

本発明のインクジェット記録材料は、支持体の裏面（インク受容層の反対面）にpH3.5～5.5の裏塗層を有する。裏塗層には無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダーやポリマーラテックスのバインダー、硬化剤、顔料、界面活性剤などを適宜組み合わせ含有せしめることができる。本発明における裏塗層の1つの態様は、バインダーを全固形分の主たる割合、即ち50～100重量%の範囲で含有する。無機帯電防止剤としては、コロイダルシリカが好ましく用いられる。本発明の裏塗層の別の態様は、帯電防止剤としてのコロイダルシリカを全固形分の主たる割合、即ち50重量%以上用い、バインダーとともに含有する。親水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、多糖類等があるが、中でもポリビニルアルコールが好ましい。裏塗り層に求められる他の性能として、印字後印字面と重ね合わせたときに、裏塗り層に印字面のインクの溶剤が転写しないことが必要である。裏塗り層にインク中の溶剤が転写することによって、ヘーズ（透明性）が悪化したり、搬送性や加筆性が低下する場合がある。この点において、親水性バインダーとしてのゼラチンは、インク中の溶剤が裏書きしやすく好ましくない。従って、ゼラチンを用いる場合は、裏塗り層の全固形分に対して50重量%以下、好ましくは30重量%以下の範囲で用いる。

【0036】

裏塗り層に用いられるポリマーラテックスとしては、各種ポリマーラテックスが挙げられる。例えば、アクリル系ラテックスとしては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、

10

20

30

40

50

ヒドロキシアルキル基等のアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル類、アクリルニトリル、アクリルアミド、アクリル酸及びメタクリル酸等の単独重合体または共重合体、あるいは上記モノマーと、スチレンスルホン酸やビニルスルホン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、ビニルメチルエーテル、酢酸ビニル、スチレン、ジビニルベンゼン等との共重合体が挙げられる。

【0037】

オレフィン系ラテックスとしては、ビニルモノマーとジオレフィン類のコポリマーからなるポリマーが好ましく、ビニルモノマーとしてはスチレン、アクリルニトリル、メタクリルニトリル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル等が好ましく用いられ、ジオレフィン類としてはブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。

10

【0038】

上記したポリマーラテックスは、組成、分散剤等によって、酸性～アルカリ性まで、いろんなpHのものが存在するので、設定された膜面pHに応じて適宜選択する必要がある。

【0039】

本発明は、裏塗層の膜面pHとインク受容層の膜面pHとの差が1.0以内である。両者の膜面pHの差を小さくすることによって、印字後の色相のバラツキが小さくなり、常に一定の印字品質が得られることが判った。カラー画像の印字において、特にシアンの色相が振れやすくカラー画像の色再現性を低下させていたが、本発明によって解消することができる。前述したように、インク受容層の膜面pHを3.5～5.5にして、更に裏塗

20

り層の膜面pHをインク受容層に近づけることによって、オリジナル画像の色再現性と耐水性が向上し、加えて色相のバラツキが防止できる。

【0040】

裏塗層の膜面pHの調整は、前述したインク受容層の膜面pHと同様に行うことができる。

【0041】

本発明は、裏塗層の固形分量（全乾燥塗布量）が、0.1g/m²以上の場合に好適である。このように比較的厚みの大きな裏塗層を設けると、接触するインク受容層に対して影響が大きくなるため、本発明による膜面pHの設定が重要な意味を持つ。特に裏塗層の固形分量が0.2g/m²以上のときに有効である。上限は、10g/m²程度である。

30

【0042】

本発明において、インク受容層及び裏塗層の塗布方法は、特に限定されず、公知の塗布方法を用いることができる。例えば、スライドビード方式、カーテン方式、エクストルージョン方式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ロッドバーコーティング方式等がある。

【0043】

本発明のインクジェット記録材料は、インク受容層を2層以上設けてもよく、また、これらのインク受容層の下方、中間あるいは上方に、支持体との接着改良やインク受容層の保護のために、下塗層、中間層、保護層、膨潤層等を設けてもよい。本発明のインク受容層の膜面pHは、インク受容層の上に保護層や膨潤層等を塗設した場合、それらを含んだ表面pHを意味する。

40

【0044】

【実施例】

実施例1

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、部とは固形分重量部を意味する。

【0045】

支持体として、LBKP（50部）とLBSP（50部）のパルプ配合からなる120g/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、表面側に18g/m²、裏面側に25g/m²

50

塗布してなる樹脂被覆紙を用意した。

【 0 0 4 6 】

上記支持体の一方の面（表面）に下記組成のインク受容層塗液を、他方の面（裏面）に下記組成の裏塗層塗液を塗布、乾燥してインクジェット記録シートを作成した。尚、インク受容層及び裏塗層の膜面 pH が表 1 のようになるように調整した。

【 0 0 4 7 】

< インク受容層 >

気相法シリカ 19 g / m^2

（平均一次粒径7nm、BET法による比表面積 $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）

アルキルアミンエピクロルヒドリン重縮合物 0.6 g / m^2

（カチオン性ポリマー、重量平均分子量約 7 千）

ポリビニルアルコール 4.7 g / m^2

（商品名：PVA235、（株）クラレ製、ケン化度88%、平均重合度3500）

ほう酸 0.7 g / m^2

界面活性剤 0.06 g / m^2

（商品名：SWAM AM-2150、日本サーファクタント製）

【 0 0 4 8 】

< 裏塗層 >

コロイダルシリカ 0.22 g / m^2

ポリマーラテックス 0.05 g / m^2

界面活性剤 0.01 g / m^2

【 0 0 4 9 】

裏塗層のコロイダルシリカ及びポリマーラテックスは、設定 pH に応じて適宜使い分けた。コロイダルシリカは、日産化学（株）社製のスノーテックス - O あるいはスノーテックス - C、ポリマーラテックスは大日本インキ（株）社製のボンコートAN-155あるいは同社製ボンコートAN-170（両者共アクリル系ラテックス）を用いた。

【 0 0 5 0 】

【表 1】

記録シート	インク受容層 膜面 pH	裏塗層 膜面 pH	備考	
1	3.5	3.5	本発明	
2	3.5	4.5	本発明	
3	3.5	5.5	比較	
4	3.5	6.5	比較	
5	4.5	3.5	本発明	
6	4.5	4.5	本発明	
7	4.5	5.5	本発明	
8	4.5	6.5	比較	

【 0 0 5 1 】

表 1 に示す各々のインクジェット記録シートについて、プリンター（セイコーエプソン社製PM-800C）を用いて、カラー画像を C M Y K インクで 20 枚連続印字を行った後、イン

10

20

30

40

50

ク受容層と裏塗層が接触するように20枚重ねたまま2時間放置し、1枚目(最下)と20枚目(最上)の画像を評価した。画像評価は、最も変化しやすいCのベタ画像(濃度1以上)について、JIS-Z8722で規定される測定方法に従い、JIS-Z8730に規定される、明度指数 L^* 、知覚色度指数 a^* 及び b^* の値を、濃度計(GRETAG社製のSpectrolino)で測定し、下記数1で表される E_{ab}^* 値を求めた。 E_{ab}^* 値が小さいほど色相の変化が小さいことを表す。

【0052】

【数1】

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_A^* - L_B^*)^2 + (a_A^* - a_B^*)^2 + (b_A^* - b_B^*)^2}$$

10

【0053】

数1中、 L_A^* 、 a_A^* 及び b_A^* は、20枚目の測定値であり、 L_B^* 、 a_B^* 及び b_B^* は、1枚目の測定値である。

【0054】

上記試験の結果、本発明はいずれも E_{ab}^* 値が0.5以下であり、色相の振れは確認できなかったが、比較はいずれも E_{ab}^* 値が1.5を越えており、色相の振れがあった。

【0055】

実施例2

20

実施例1と同様にして、インクジェット記録シートを作成した。但し、インク受容層と裏塗り層の膜面pHの組み合わせを表2のようにした。

【0056】

【表2】

記録シート	インク受容層 膜面pH	裏塗り層 膜面pH	備考
9	2.5	2.5	比較
10	3.5	3.5	本発明
11	4.5	4.5	本発明
12	5.5	5.5	本発明
13	6.5	6.5	比較

30

【0057】

40

上記記録シートについて、オリジナル画像の色再現性、光沢、及び耐水性の評価を以下の方法で実施した。

<オリジナル画像の色再現性>

実施例1と同様にしてカラー画像を印字を印字し、オリジナル画像と印字画像の色相を比較した。

<光沢>

未プリントの記録シート表面の光沢を目視で評価した。

<耐水性>

35 80%(RH)の条件下に2日間放置した後、細線画像の滲みを評価した。

【0058】

50

上記評価の結果、比較の記録シート9は、オリジナル画像の色再現性（特にCの発色性の変化）に劣り、光沢も低いものであった。本発明の記録シート10、11、及び12は、オリジナル画像の色再現性、光沢、耐水性において優れていた。比較の記録シート13は、耐水性が低く、光沢も本発明の記録シートに対して劣っていた。また、本発明の中でも、記録シート10と11が耐水性及び光沢の面で記録シート13より更に優れており、インク受容層の膜面pHは3.5～5.5がより好ましいことが判る。

【0059】

実施例3

厚み175 μmのポリエチレンテレフタレートフィルム支持体上に、下記のインク受容層と裏塗り層を塗布した。尚、インク受容層と裏塗り層の膜面pHが表3のようになるよう

10

【0060】

<インク受容層>

気相法シリカ

18 g / m²

（平均一次粒径12nm、BET法による比表面積200m²/g）

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

0.6 g / m²

（カチオン性ポリマー、重量平均分子量約9千）

ポリビニルアルコール

4.5 g / m²

（商品名：PVA235、（株）クラレ製、ケン化度88%、平均重合度3500）

ほう酸

0.6 g / m²

20

界面活性剤

0.06 g / m²

（商品名：SWAM AM-2150、日本サーファクタント製）

【0061】

<裏塗り層>

ポリビニルアルコール

4.0 g / m²

（商品名：PVA235、（株）クラレ製、ケン化度88%、平均重合度3500）

ほう酸

0.7 g / m²

界面活性剤

0.06 g / m²

（商品名：SWAM AM-2150、日本サーファクタント製）

【0062】

30

【表3】

記録シート	インク受容層 膜面 pH	裏塗り層 膜面 pH	備考
14	3.5	3.5	本発明
15	3.5	4.5	本発明
16	3.5	5.5	比較
17	3.5	6.5	比較
18	4.5	2.5	比較
19	4.5	3.5	本発明
20	4.5	4.5	本発明
21	4.5	5.5	本発明
22	4.5	6.5	比較

10

20

【0063】

上記記録シートについて、実施例1と同様にしてCべた画像の E_{*ab} 値を求めた。その結果、本発明はいずれも E_{*ab} 値が0.5以下であるが、比較はいずれも E_{*ab} 値が1.5を越えていた。

【0064】

【発明の効果】

上記の結果から明らかなように、本発明はインク受容層と裏塗り層の膜面 pH の差を 1.0 以内 にすることにより、印字画像の色相にバラツキのない高性能なインクジェット記録材料を実現することができる。

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 11 - 034484 (JP, A)
特開平 11 - 020302 (JP, A)
特開 2000 - 296669 (JP, A)
特開 2000 - 085243 (JP, A)
特開平 10 - 175364 (JP, A)
特開 2002 - 154264 (JP, A)
特開 2001 - 353961 (JP, A)
特開 2001 - 301314 (JP, A)
特開 2002 - 052811 (JP, A)
特開平 11 - 342668 (JP, A)
特開平 07 - 179030 (JP, A)
特開 2002 - 036714 (JP, A)
特開平 11 - 020306 (JP, A)
特開 2000 - 006513 (JP, A)
特開平 11 - 334199 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/00