

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4224446号
(P4224446)

(45) 発行日 平成21年2月12日(2009.2.12)

(24) 登録日 平成20年11月28日(2008.11.28)

(51) Int.Cl.

F 1

B 4 1 M 5/00 (2006.01)
 B 4 1 M 5/50 (2006.01)
 B 4 1 M 5/52 (2006.01)
 B 4 1 J 2/01 (2006.01)

B 4 1 M 5/00
 B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y

請求項の数 2 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2004-279291 (P2004-279291)
 (22) 出願日 平成16年9月27日 (2004.9.27)
 (65) 公開番号 特開2005-153504 (P2005-153504A)
 (43) 公開日 平成17年6月16日 (2005.6.16)
 審査請求日 平成18年10月24日 (2006.10.24)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-375113 (P2003-375113)
 (32) 優先日 平成15年11月5日 (2003.11.5)
 (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 石黒 秀明
 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 砂田 和彦
 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】 インクジェット用記録材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に無機微粒子と親水性バインダーを含有する少なくとも2層のインク受容層を塗設したインクジェット用記録材料において、支持体に近いインク受容層Aが気相法シリカ及び湿式法シリカを水性媒体中で平均二次粒子径500nm以下に粉碎した微粒子を夫々含有し、支持体から離れたインク受容層Bが気相法シリカまたはアルミナ系微粒子を含有することを特徴とするインクジェット用記録材料。

【請求項 2】

支持体上に無機微粒子と親水性バインダーを含有する少なくとも2層のインク受容層を塗設したインクジェット用記録材料において、支持体に近いインク受容層Aが気相法シリカ及び湿式法シリカを水性媒体中で平均二次粒子径500nm以下に粉碎した微粒子を夫々含有し、支持体から離れたインク受容層Bが気相法シリカまたはアルミナ系微粒子を含有し、インク受容層Bの親水性バインダー(b)/無機微粒子(p)の質量比が、インク受容層Aの親水性バインダー(b)/無機微粒子(p)の質量比の同等以下であることを特徴とするインクジェット用記録材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット用記録材料に関し、特にフォトライクな高い光沢と発色性を有し、保存時の画像滲みの少ないインクジェット用記録材料に関する。

【背景技術】

【0002】

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、同昭56-157号、同昭57-107879号、同昭57-107880号、同昭59-230787号、同昭62-160277号、同昭62-184879号、同昭62-183382号、及び同昭64-11877号公報等に開示のごとく、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。また、特開平9-286165号(特許文献1)、同平10-181190号公報には、沈降法シリカ凝集体を機械的手段で10~300nmに粉碎したシリカ微粒子を用いることが開示されている。しかしながら、上記した公報に開示された記録材料では、本発明が目的とするフォトライクな記録材料に求められる表面光沢及び発色性において、十分満足するまでには至っていなかった。

10

【0004】

一方、インク受容層を2層構成にして、上層に比較的光沢の高い層を設けた記録材料が提案されている。例えば、特開平3-215080号、同平7-89220号、同平7-117335号、同2000-37944号公報等には、光沢発現層としてコロイダルシリカ含有層を上層に設けることが提案されており、特開平6-55829号、同平7-89216号公報には、上層にアルミナあるいはアルミナ水和物を含有する層を設けた記録材料が提案されている。特開2001-80204号(特許文献2)公報には、粉碎非晶質合成シリカを下層に含有し、上層に気相法シリカを含有する層を設けた記録材料が提案されており、特開2001-277712号(特許文献3)公報には、粉碎したゲル法シリカを下層に含有し、上層に気相法シリカあるいはアルミナを含有する層を設けた記録材料が提案されている。しかしながら、これら高光沢で発色性に優れ、かつ染料インクで印字後、保存中に発生する色滲みの少ないインクジェット用記録材料を目指した材料にも欠点が有った。その欠点とはひび割れ等の故障が増えることである、発生機構は定かでないが、乾燥収縮速度の異なる2層を重層塗布することにより発生すると推定している。

20

【0005】

30

一方、本発明に密接に関連する技術として特開2003-211824号(特許文献4)公報に沈降法シリカと気相法シリカを混合使用する技術が開示されている。しかしながらここに開示されていることは塗液を高濃度化して低コストのインクジェット記録材料を提供することであり、重層塗布に伴う故障回避については何ら示唆開示されていない。

【特許文献1】特開平9-286165号公報(第2頁~第5頁)

【特許文献2】特開2001-80204号公報(第6頁~第9頁)

【特許文献3】特開2001-277712号公報

【特許文献4】特開2003-211824号公報(請求項1)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0006】

本発明の第1の目的は、高光沢でインク吸収性および発色性に優れ、かつ染料インクで印字後、保存中に発生する色滲みと、重層塗布に伴い增加する塗布故障の少ないインクジェット用記録材料を提供することであり、本発明の第2の目的は、上記目的に加え更に、高湿環境下での高速印字でもモットリングの発生のないインクジェット記録材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

1. 支持体上に無機微粒子と親水性バインダーを含有する少なくとも2層のインク受容層を塗設したインクジェット用記録材料において、支持体に近いインク受容層Aが気相法

50

シリカ及び湿式法シリカを水性媒体中で平均二次粒子径 500 nm 以下に粉碎した微粒子を夫々含有し、支持体から離れたインク受容層 B が気相法シリカまたはアルミナ系微粒子を含有することを特徴とするインクジェット用記録材料。

2. 支持体上に無機微粒子と親水性バインダーを含有する少なくとも 2 層のインク受容層を塗設したインクジェット用記録材料において、支持体に近いインク受容層 A が気相法シリカ及び湿式法シリカを水性媒体中で平均二次粒子径 500 nm 以下に粉碎した微粒子を夫々含有し、支持体から離れたインク受容層 B が気相法シリカまたはアルミナ系微粒子を含有し、インク受容層 B の親水性バインダー (b) / 無機微粒子 (p) の質量比が、インク受容層 A の親水性バインダー (b) / 無機微粒子 (p) の質量比の同等以下であることを特徴とするインクジェット用記録材料。

10

【発明の効果】

【0008】

本発明の第 1 の発明によれば、高光沢でインク吸収性および発色性に優れ、かつ染料インクで印字後、保存中に発生する色滲みと、重層塗布に伴い増加する塗布故障の少ないインクジェット用記録材料が得られ、本発明の第 2 の発明によれば、上記効果に加え更に、高湿環境下での高速印字におけるモットリングの発生が防止されたインクジェット用記録材料を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明を詳細に説明する。

20

本発明に用いられる支持体としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、セロファン、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のフィルム、樹脂被覆紙等の耐水性支持体、上質紙、アート紙、コート紙、キャスト塗被紙等の吸水性支持体等が用いられる。好ましくは耐水性支持体が用いられる。特にこれらの支持体の厚みは、約 50 ~ 250 μm 程度のものが好ましく使用される。

【0010】

非晶質合成シリカは、製造法によって気相法シリカ、湿式法シリカ、及びその他に大別することができる。気相法シリカは、乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって製造される。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おり、日本エロジル（株）からエロジル、（株）トクヤマから Q S タイプとして市販されている。

30

【0011】

本発明で使用出来る湿式法シリカは、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。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、水澤化学工業（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。

40

【0012】

本発明のインク受容層 A に用いられる湿式法シリカ粒子は、平均一次粒子径 50 nm 以下、好ましくは 3 ~ 40 nm が、しかも沈降法シリカ粒子が特に好ましい。尚、本発明で言う平均一次及び二次粒子径は電子顕微鏡（SEM と TEM）で観察する公知の方法に基づくものである。本発明に於ける湿式法シリカの吸油量は、120 ~ 210 ml / 100 g の範囲が好ましく、更に 160 ~ 210 ml / 100 g の範囲が特に好ましい。吸油量

50

は、JIS K - 5101の記載に基づき測定される。

【0013】

本発明のインク受容層Aには平均二次粒子径が500nm以下になるまで粉碎された湿式法シリカを含有する。通常の方法で製造された湿式法シリカは、1μm以上の平均二次粒子径を有するため、これを微粉碎して使用する。粉碎方法としては、水性媒体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、サンドグラインダー等のメディアミル、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の使用が好ましい。

【0014】

本発明の湿式法シリカの粉碎は、カチオン性化合物の存在下で行うことが好ましい。水中に分散されたシリカにカチオン性化合物を添加すると凝集物が発生することが多いが、これを粉碎処理することによって、水のみに分散するよりも高濃度分散が可能となり、その結果分散効率が上昇し、より微粒子に粉碎することができる。更に、高濃度分散液を使用することによって、塗布液調製時に塗布液の高濃度化が可能になり、生産効率が向上する等の利点がある。特にこの際平均二次粒子径が5μm以上の湿式法シリカを使用すると、初期の凝集物発生による粘度上昇が抑制され、より高濃度での分散が可能となるため、さらに有利である。平均二次粒子径の上限は特に無いが、通常湿式法シリカの平均二次粒子径は200μm以下である。

【0015】

カチオン性化合物としては、カチオン性ポリマーまたは水溶性金属化合物を使用できる。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、ポリアリルアミン、アルキルアミン重合物、特開昭59-20696号、同昭59-33176号、同昭59-33177号、同昭59-155088号、同昭60-11389号、同昭60-49990号、同昭60-83882号、同昭60-109894号、同昭62-198493号、同昭63-49478号、同昭63-115780号、同昭63-280681号、同平1-40371号、同平6-234268号、同平7-125411号、同平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。特に、カチオン性ポリマーとしてジアリルアミン誘導体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、2,000~10万程度が好ましく、特に2,000~3万程度が好ましい。分子量が10万よりも大きくなると、分散液が高粘度となりすぎるため好ましくない。

【0016】

水溶性金属化合物としては、例えば水溶性の多価金属塩が挙げられる。カルシウム、バリウム、マンガン、銅、コバルト、ニッケル、アルミニウム、鉄、亜鉛、チタン、ジルコニウム、クロム、マグネシウム、タングステン、モリブデンから選ばれる金属の水溶性塩が挙げられる。具体的には例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガンニ水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅(II)二水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアノ酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、p-フェノールスルホン酸亜鉛、塩化チタン、硫酸チタン、乳酸チタン、酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、塩化酸化ジルコニウム八水和物、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストリん酸n水和物、12タングストケイ酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドりん酸n水和物

10

20

30

40

50

等が挙げられる。

【0017】

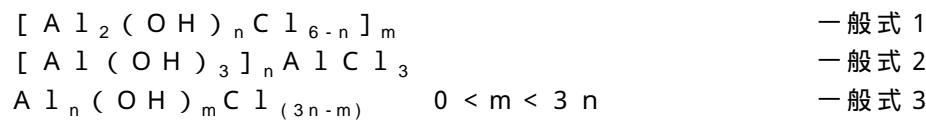
上記の水溶性多価金属化合物の中でも、アルミニウムもしくは周期律表4A族金属（例えばジルコニウム、チタン）からなる化合物が好ましい。特に好ましくは水溶性アルミニウム化合物である。水溶性アルミニウム化合物としては、例えば無機塩としては塩化アルミニウムまたはその水和物、硫酸アルミニウムまたはその水和物、アンモニウムミヨウバン等が知られている。さらに、無機系の含アルミニウムカチオンポリマーである塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物が知られており、好ましく用いられる。

【0018】

前記塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物とは、主成分が下記の一般式1、2、または3で示され、例えば $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$ 、 $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$ 、 $[Al_{13}(OH)_{34}]^{5+}$ 、 $[Al_{21}(OH)_{60}]^{3+}$ 、等のような塩基性で高分子の多核縮合イオンを安定に含んでいる水溶性のポリ水酸化アルミニウムである。

10

【0019】



【0020】

これらのものは多木化学（株）よりポリ塩化アルミニウム（PAC）の名で水処理剤として、浅田化学（株）よりポリ水酸化アルミニウム（Paho）の名で、また、（株）理研グリーンよりピュラケムWTの名で、また他のメーカーからも同様の目的を持って上市されており、各種グレードの物が容易に入手できる。

20

【0021】

本発明に用いられる周期表4A族元素を含む水溶性化合物としては、チタンまたはジルコニウムを含む水溶性化合物がより好ましい。チタンを含む水溶性化合物としては、塩化チタン、硫酸チタンが挙げられる。ジルコニウムを含む水溶性化合物としては、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、塩基性炭酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、乳酸ジルコニウム、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。本発明に於いて、水溶性とは常温常圧下で水に1質量%以上溶解することを目安とする。

30

【0022】

本発明の平均二次粒子径が500nm以下の湿式法シリカ微粒子を得る具体的な方法としては、まず水中にシリカ及びカチオン性ポリマー及び／またはカチオン性金属化合物の少なくとも1種を添加し、のこぎり歯状ブレード型分散機、プロペラ羽根型分散機、またはローターステーター型分散機等の分散装置の少なくとも1つを用いて予備分散液を得る。必要であれば更に適度の低沸点溶剤等を添加してもよい。カチオン性ポリマーまたは水溶性金属化合物の量は、シリカに対して0.5～20質量%、好ましくは2～10質量%である。この範囲にすることによって、シリカ予備分散液の粘度が高くなりすぎず、固形分濃度を高くする事ができる。本発明のシリカ予備分散物の固形分濃度は高いほうが好ましいが、あまり高濃度になると分散不可能となるため、好ましい範囲としては20～60質量%、より好ましくは30～50質量%である。

40

【0023】

上記の方法で得られたシリカ予備分散物をビーズミルで粉碎処理する。ビーズミルとは、内部に搅拌装置を有する容器中にビーズを内填し、容器中に液状物を入れて搅拌装置を回転させてビーズ同士を衝突させることで液状物にせん断力を与えて処理する装置である。ビーズの粒径は0.1～10mmが一般的であるが、好ましくは0.2～1mm、より好ましくは0.3～0.6mmである。ビーズにはガラスビーズ、セラミックビーズ、金属ビーズ等が有るが、耐摩耗性及び分散効率からはジルコニアビーズ等のセラミックビーズが好ましい。また、容器中のビーズの添加充填率は一般的には40～80容量%であ

50

り、好ましくは55～80容量%である。上記分散条件によって、シリカ分散物を効率良く、粗粒残存や凝集物発生もなく、平均二次粒子径が500nm以下に粉碎することが可能である。予備分散物を連続で処理する場合で通し回数が1回では粗粒が残りやすい場合には、2回以上処理するほうが好ましい。本発明では粗粒が出来ない範囲で濃度が高い方が、塗布液の高濃度化が可能になり好ましい。本発明のシリカ分散物の固形分濃度の好ましい範囲としては20～60質量%、より好ましくは30～50質量%である。市販のビーズミルとしては浅田鉄工社製のナノミル、アイメックス社製のウルトラビスコミル、及びマツボー社製のアミュラー型OBミル、シンマルエンターブライゼス社製のダイノミル等が挙げられる。

【0024】

10

本発明のインク受容層Aには上述の湿式法シリカに加えて気相法シリカが用いられる。両者の使用比率としては質量比で30対70から70対30の範囲が好ましい。インク受容層Aに湿式法シリカと気相法シリカを混合使用する理由は、湿式法シリカのみの場合と比較してインク受容層Aとインク受容層Bを重層塗布し乾燥した時の表面故障特にひび割れが著しく軽減されるためである。

【0025】

本発明のインク受容層A及び本発明の実施態様の一つとしてインク受容層Bに含有される気相法シリカの平均一次粒子径は50nm以下が好ましく、より好ましくは5～30nmである。気相法シリカをインク受容層に用いるに際し、凝集粒子径を300nmまで高圧ホモジナイザーやメディアミルを用いて微細化するのが好ましい。

20

【0026】

インク受容層Aに使用される湿式法シリカと気相法シリカは同時分散、同時粉碎しても良いが、別々に処理して夫々最適の平均二次粒子径とする方が有利であることが多い。

【0027】

本発明の実施態様の一つとしてインク受容層Bに含有されるアルミナ系微粒子は、酸化アルミニウムやその含水物であり、結晶質でも非晶質でもよく、不定形や、球状、板状等の形態を有しているものが使用される。両者の何れかを使用してもよいし、併用してもよい。

【0028】

30

本発明に用いることの出来る酸化アルミニウム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。 - アルミナは一次粒子を10nm程度まで小さくすることが可能であるが、通常は、数千から数万nmの二次粒子結晶を超音波や高圧ホモジナイザー、対向衝突型ジェット粉碎機等で50～300nm程度まで粉碎したものが好ましく使用出来る。

【0029】

本発明に用いることの出来る酸化アルミニウム含水物は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1 \sim 3$) の構成式で表される。 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、アルミニン酸塩の加水分解等の公知の製造方法により得られる。

40

【0030】

本発明に用いることの出来るアルミナ、及びアルミナ水和物の一次粒子の平均粒径とは、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粒径として求められる。本発明の沈降法シリカ、アルミナ、及びアルミナ水和物の二次粒子の平均粒径は希薄分散液をレーザー回折 / 散乱式粒度分布測定装置で測定して得られる。

【0031】

本発明において、インク受容層A及びBで気相法シリカ、湿式法シリカ、アルミナ、アルミナ水和物等の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。

【0032】

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。

【0033】

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。

【0034】

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有する化合物、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、硫酸ジルコニアム、ほう酸、ほう酸塩、ほう砂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、ほう砂またはほう酸塩が好ましい。本発明で使用されるほう酸は、オルトほう酸、メタほう酸、次ほう酸等が、ほう酸塩としてはそれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

【0035】

下層にポリビニルアルコールと硬膜剤としてほう酸またはほう酸塩を使用することによって、良好な表面光沢、高いインク吸収性が得られ、印字後の滲みが小さくなる。ほう酸またはほう酸塩を添加することによって、下層中の微少なひび割れが抑制され、これが上層の表面光沢にまで影響し、高い表面光沢を有する記録材料になると考えられる。

【0036】

本発明のインク受容層Aにおいて、気相法シリカと湿式法シリカ微粒子の合計量と親水性バインダーの含有比率（質量比）は、好ましくは70:30~95:5であり、さらに好ましくは80:20~92:8である。上記範囲にすることによって、高いインク吸収性と表面光沢が得られる。また、本発明のインク受容層Aにおいて、ポリビニルアルコールに対する、ほう酸またはほう酸塩の含有率は、0.02~5.0質量%で、特に0.5~3.5質量%が好ましい。

【0037】

本発明の実施態様の一つとしてインク受容層Bに気相法シリカが含有される場合は、気相法シリカ微粒子と親水性バインダーの含有比率（質量比）は、好ましくは75:25~95:5であり、さらに好ましくは80:20~92:8である。

【0038】

本発明の実施態様の一つとしてインク受容層Bにアルミナ系微粒子が含有される場合は、アルミナ系微粒子と親水性バインダーの含有比率（質量比）は、好ましくは70:30~95:5であり、さらに好ましくは80:20~92:8である。上記範囲にすることによって、高い表面光沢、十分な表面強度、及び良好なインク吸収性が得られる。

10

20

30

40

50

【0039】

本発明のインク受容層Bにおいて、ポリビニルアルコールに対する、ほう酸またはほう酸塩の含有率は、0.005～50質量%で、特に0.01～20質量%が好ましい。

【0040】

本発明の実施に於いてインク受容層Bは必要に応じて、気相法シリカとアルミナ系微粒子を混合使用しても良いが、その混合比率、他の成分との比率或いは濃度によっては凝集を起こしたり、塗液のポットライフに制限を受けることがあるので十分な注意を要する。

【0041】

インク受容層Aの乾燥塗布量の範囲は、8～40g/m²であり、好ましくは10～30g/m²である。この範囲は、インク吸収性、発色性、及び印字後の滲みの面で好ましい。また、インク受容層Bの乾燥塗布量の範囲は、0.5～18g/m²の範囲が好ましく、1～10g/m²の範囲がより好ましく、1～5g/m²の範囲が特に好ましい。上記範囲は、表面光沢性、発色性、及び印字後の滲みの面で好ましい。10

【0042】

インク受容層Aとインク受容層Bの乾燥塗布量の合計は12～45g/m²であり、好ましくは15～30g/m²である。上記範囲は、インク吸収性及びインク受容層の強度の面で好ましい。

【0043】

本発明の第2の発明では、インク受容層A及びBにおける、親水性バインダー(b)/無機微粒子(p)の質量比の関係において、インク受容層Bの質量比がインク受容層Aの質量比に対して同等以下とする。特にインク受容層Bの質量比がインク受容層Aの質量比より小さいのが好ましい。これによって、高光沢でインク吸収性および発色性に優れ、かつ染料インクで印字後、保存中に発生する色滲みと、重層塗布に伴い増加する塗布故障の少ないという効果に加え更に、高湿環境下での高速印字におけるモットリングの発生が防止されたインクジェット用記録材料が得られる。特に上記質量比の関係は、インク受容層Bに気相法シリカを用いた場合に効果的である。また更に、インク受容層Bの乾燥塗布量が1～5g/m²と少量の場合に、インク受容層Bの上記質量比を小さくしてもひび割れの発生が抑制され、かつモットリングが効果的に改良される。20

【0044】

本発明の第2の発明について更に詳細に説明すると、インク受容層Aの無機微粒子である気相法シリカと湿式法シリカの合計量pに対する親水性バインダーbの質量比(b/p)は、5～25質量%の範囲が好ましく、10～23質量%の範囲がより好ましく、更に13～21質量%の範囲が好ましい。また、インク受容層Bの気相法シリカ量pに対する親水性バインダーbの質量比は、5～22質量%の範囲が好ましく、10～20質量%の範囲が好ましく、特に13～19質量%の範囲がより好ましい。インク受容層AとBの上記質量比の関係において、好ましくはインク受容層Bの質量比がインク受容層Aの質量比より0.5質量%以上小さいことが好ましく、1質量%以上小さいことがより好ましい。30

【0045】

本発明のインク受容層各層は、耐水性改良目的等で更にカチオン性化合物を含有するのが好ましい。カチオン性化合物の例としては、湿式法シリカの粉碎の説明で挙げたカチオン性ポリマー、及び水溶性金属化合物が挙げられる。特に、分子量5,000～10万程度のカチオン性ポリマー、及びアルミニウムもしくは周期律表4A族金属(例えばジルコニアム、チタン)からなる化合物が好ましい。カチオン性化合物は一種類を使用しても、複数の化合物を併用しても良い。40

【0046】

本発明では、下層として平均二次粒子径が500nm以下まで粉碎した湿式法シリカと気相法シリカを混合使用し、上層として気相法シリカ、アルミナまたはアルミナ水和物を使用することで、ひび割れ等の故障の少ない、白紙光沢性及び発色性が良好で、印字後の滲みが少ないインクジェット用記録材料が得られる。また、湿式法シリカは原料価格が安く、比較的容易に分散することができ、また本発明の方法では高濃度分散可能であること50

ことから、生産性の面でも他のシリカを使用するよりも有利である。

【0047】

本発明において、各層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。

【0048】

本発明において、インク受容層は、インク受容層A、B以外に層を設けてもよいが、その場合にはインク浸透性を損なわない層であることが必要である。例えば、耐傷性を改良する目的で、インク受容層上にコロイダルシリカを主体とした保護層をインク吸収性を低下させない程度、固形分で5g/m²程度以下で設けても良い。コロイダルシリカの一般的な一次粒子の平均粒径は5~100nm程度であり、平均粒径が10~500nm程度の二次粒子を形成しているほうがインク吸収性からは好ましい。市販の球状のものとして日産化学工業社製、スノーテックス20等、触媒化成工業社製、カタロイドUSB等が挙げられ、鎖状のものとして日産化学工業社製、スノーテックスUP等が挙げられ、パールネットレス状のものとして日産化学工業社製、スノーテックスPS-M等が使用出来る。また、コロイダルシリカの表面がカチオン性に修飾されたコロイダルシリカも好ましく使用でき、なかでもアルミニウム化合物により表面をカチオン性に修飾されていることが好ましい。アルミナ修飾コロイダルシリカとしては日産化学工業社製、スノーテックスAK-L、スノーテックスAK-UP、スノーテックスPS-M-AK等が挙げられる。

【0049】

本発明において、インク受容層を構成している各層の塗布方法は、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、ケッドバーコーティング方式等がある。

【0050】

本発明では、スライドビード方式等のようなインク受容層A、B等のインク受容層を構成する各層を乾燥工程を設けないで殆ど同時に塗布することにより各層に要求される特性が効率よく得られ、生産効率の点からも好ましい。即ち、各層を湿潤状態で積層することで各層に含有される成分が下層へ浸透しにくいので乾燥後も各層の成分構成が良く保たれるためと予想される。

【0051】

フィルム支持体、樹脂被覆紙にインク受容層の塗布液を塗布する場合、塗布に先立って、好ましくはコロナ放電処理、火炎処理、紫外線照射処理、プラズマ処理等が行われる。

【0052】

本発明は、支持体、特に耐水性支持体であるフィルムや樹脂被覆紙を使用する場合には、インク受容層を設ける面上に天然高分子化合物や合成樹脂を主体とするプライマー層を設けるのが好ましい。該プライマー層の上に、本発明の無機微粒子含有のインク受容層を塗布した後、冷却し、比較的低温で乾燥することによって、更にインク受容層の透明性が向上する。

【0053】

支持体上に設けられるプライマー層はゼラチン、カゼイン等の天然高分子化合物や合成樹脂を主体とする。係る合成樹脂としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニリデン、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリスチレン、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。

【0054】

上記プライマー層は、支持体上に0.01~5μmの膜厚(乾燥膜厚)で設けられる。好ましくは0.05~5μmの範囲である。

【0055】

本発明における支持体には筆記性、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

10

20

30

40

50

機帶電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、顔料、硬化剤、界面活性剤などを適宜組み合わせて含有せしめることができる。

【0056】

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。尚、部及び%は質量部、質量%を示す。

【実施例1】

【0057】

<ポリオレフィン樹脂被覆紙支持体の作製>

広葉樹晒クラフトパルプ(LBKP)と針葉樹晒サルファイトパルプ(NBSP)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300m¹になるまで叩解し、パルプスラリーを調製した。これにサイズ剤として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1.0質量%、カチオン化澱粉を対パルプ2.0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、水で希釀して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、乾燥調湿してポリオレフィン樹脂被覆紙の原紙とした。抄造した原紙に、密度0.918g/cm³の低密度ポリエチレン100重量%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で溶融し、200m/minで厚さ35μmになるように押出コーティングし、微粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆した。もう一方の面には密度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で溶融し、厚さ30μmになるように押出コーティングし、粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆した。
10
20

【0058】

上記ポリオレフィン樹脂被覆紙表面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て支持体を作成した。

【0059】

<下引き層>

石灰処理ゼラチン	100部	
スルフォコハク酸-2-エチルヘキシリエステル塩	2部	
クロム明ばん	10部	30

【0060】

<シリカ分散液1>

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9,000、4部)と気相法シリカ(平均一次粒子径7nm、100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20m/s)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圧力ホモジナイザーに、40MPaの条件で1回通過させて、固体分濃度20質量%、平均二次粒子径150nmのシリカ分散液1を得た。

【0061】

<シリカ分散液2>

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9,000、4部)と沈降法シリカ(平均一次粒子径15nm、平均二次粒子径18μm、吸油量180ml/100g、100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20m/s)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、直徑0.3mmのジルコニアビーズ、充填率80容量%、円盤周速10m/sの条件で1回通過させて、固体分濃度30質量%、平均二次粒子径200nmのシリカ分散液2を得た。
40

【0062】

<シリカ分散液3>

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9,000、4部)と沈降法シリカ(平均一次粒子径18nm、平均二次粒子径2μm、吸油量200ml
50

/ 100 g、100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20m/秒)を使用して固形分濃度30質量%、平均二次粒子径1.8μmのシリカ分散液3を作成した。

【0063】

上記支持体に下記組成インク受容層A、B層塗布液を、乾燥塗布量がインク受容層Aが20g/m²、インク受容層Bが4g/m²になるように、スライドビード塗布装置で同時塗布し、乾燥した。インク受容層Aが支持体に近い下層、インク受容層Bが上層である。塗布後の乾燥条件は、5°で30秒間冷却後、全固形分濃度が90質量%までを45°10%RHで乾燥し、次いで35°10%RHで乾燥した。

【0064】

<インク受容層A塗布液>

シリカ分散液1	75部
シリカ分散液2	50部
ほう酸	1部
ポリビニルアルコール	4.5部
(ケン化度88%、平均重合度3500)	

界面活性剤

0.1部

【0065】

<インク受容層B塗布液>

シリカ分散液1	100部	20
ほう酸	1部	
ポリビニルアルコール	4部	
(ケン化度88%、平均重合度3500)		
界面活性剤	0.2部	

【0066】

上記のようにして作成したインクジェット記録シートについて下記の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0067】

<インク吸収性>

市販のインクジェットプリンター(キヤノン株式会社製、BJF-870)にてレッド、ブルー、グリーン、ブラックのベタ印字を行い、印字直後にPPC用紙を印字部に重ねて軽く圧着し、PPC用紙に転写したインク量の程度を目視で観察した。下記の基準で総合で評価した。

- : 全く転写しない。
- : やや転写するが実使用可。
- : 転写し実使用困難。
- × : 大部分が転写し実使用不可。

【0068】

<発色性>

シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック各色のベタ印字を行い、光学濃度をマクベス反射濃度計で測定し、各色の光学濃度の合計値を示した。数値が大きい方が発色性が良いことを意味する。

【0069】

<白紙部光沢性>

記録材料の印字前の白紙部光沢感を斜光で観察し、下記の基準で評価した。

- : カラー写真並の高い光沢感が有る。
- : 高い光沢感はあるが、に比べやや劣る。
- : アート、コート紙並の光沢感が有る。
- × : 上質紙並の沈んだ光沢感が有る。

【0070】

10

20

40

50

<保存時の滲み>

画像印字後写真用アルバム中に保管したサンプルを、1週間後に目視にて観察し、下記の基準で判定した。

- ：滲みがない
- ：僅かに滲みが認められる
- ：滲みが認められる
- ×：著しく滲んでいる

【0071】

<表面性>

- | | |
|-----------------------|----|
| ：全く問題ない | 10 |
| ：わずかに欠陥は有るがひび割れは見られない | |
| ：ひび割れが多い | |
| ×：ひび割れを含め欠陥が多く使用に耐えない | |

【実施例2】

【0072】

実施例1に於いてインク受容層Aのシリカ分散液1と2の比率を固形分として70対30にする以外は同様にして実施例2のインクジェット用記録材料を得た。評価結果を表1に示す。

【実施例3】

【0073】

実施例1に於いてインク受容層Aのシリカ分散液1と2の比率を固形分として30対70にする以外は同様にして実施例3のインクジェット用記録材料を得た。評価結果を表1に示す。

【実施例4】

【0074】

実施例1に於いてインク受容層Bを下記の組成にする以外は同様にして実施例4のインクジェット用記録材料を得た。評価結果を表1に示す。

【0075】

<インク受容層B組成>

擬ベーマイト	100部	30
(平均一次粒径14nm、平均二次粒径160nm、角柱状粒子)		
ほう酸	0.5部	
ポリビニルアルコール	12部	
(ケン化度88%、平均重合度3500)		
界面活性剤	0.3部	

【実施例5】

【0076】

インク受容層Bの擬ベーマイトを平均一次粒径が13nmの-Alミナに変更した以外は実施例4と同様にして実施例5のインクジェット用記録材料を得た。評価結果を表1に示す。

【0077】

比較例1

実施例1でインク受容層Aのシリカ分散液をシリカ分散液2のみ100部とした以外は実施例1と同様にして比較例1のインクジェット用記録材料を得た。結果を表1に示す。

【0078】

比較例2

比較例1で使用のシリカ分散液2に代えてシリカ分散液3を使用した以外は実施例1と同様にして比較例2のインクジェット用記録材料を得た。結果を表1に示す。

【0079】

比較例3

50

実施例 1 に於いてインク受容層 A のシリカ分散液をシリカ分散液 1 のみ 150 部にする以外は実施例 1 と同様にして比較例 3 のインクジェット用記録材料を得た。結果を表 1 に示す。

【0080】

比較例 4

実施例 4 に於いてインク受容層 A のシリカ分散液をシリカ分散液 1 のみ 150 部にする以外は実施例 4 と同様にして比較例 4 のインクジェット用記録材料を得た。結果を表 1 に示す。

【0081】

【表 1】

10

	インク 吸収性	発色性	白紙部 光沢性	保存時 滲み	表面性
実施例 1	◎	8.6	○～○	○	○
実施例 2	◎	8.7	○～○	○	○
実施例 3	◎	8.4	○	○	○～○
実施例 4	○	9.0	○	○	○
実施例 5	○	8.9	○	○	○
比較例 1	○	7.9	△～○	○	△
比較例 2	○	7.5	×	×～△	△～○
比較例 3	○	8.5	○	(×)	×
比較例 4	○	8.9	○	(×)	×

20

注：(×) は一週間保存前からひげ状の滲み有り

30

【0082】

上記結果から実施例 1 ~ 5 のインクジェット用記録材料は、良好なインク吸収性、白紙部光沢性を有しており、発色性に優れ、保存時の滲みが少く、ひび割れが少ないことが判る。実施例 2 は、実施例 1 よりインク受容層 A の湿式法シリ力量を減らし、気相法シリ力量を増やした場合であるが、インク発色性がやや向上している。実施例 3 は逆に、湿式法シリカの量を増やし、気相法シリカの量を減らした場合であり、インク吸収性は良好だが、発色性、白紙部光沢性、表面性は少し低下した。実施例 4 は、実施例 1 でインク受容層 B の気相法シリカを擬ベーマイトに変更したものであり、実施例 5 は - アルミナに代えたものであるが、ややインク吸収性が低下したもののが良好な結果であった。インク受容層 A に含有するシリカが湿式シリカのみの比較例 1 は、発色性、白紙部光沢性、表面性が低下し、粉碎していない平均二次粒径が $2 \mu\text{m}$ の沈降法シリカをインク受容層 A に使用した比較例 2 は、発色性、白紙部光沢性、表面性が低下し、比較例 2 は更に保存時の滲みも大きく悪化した。比較例 3、4 は滲み及び表面性が著しく悪化した。

40

【実施例 6】

【0083】

実施例 1 のポリオレフィン樹脂被覆紙支持体上に、下記のインク受容層 A 及び B の塗布液を、それぞれの乾燥塗布量が $21\text{ g} / \text{m}^2$ と $2\text{ g} / \text{m}^2$ でスライドビード塗布装置で同時重層塗布し、乾燥した。乾燥条件は実施例 1 に準じた。

【0084】

<インク受容層 A 塗布液>

50

シリカ分散液 1 (シリカの固形分として)	50 部	
シリカ分散液 2 (シリカの固形分として)	50 部	
ほう酸	3 部	
ポリビニルアルコール (ケン化度 88 %、平均重合度 3500)	X 部	
界面活性剤	0.1 部	
【0085】		
<インク受容層B塗布液>		
シリカ分散液 1 (シリカの固形分として)	100 部	
ほう酸	3 部	10
ポリビニルアルコール (ケン化度 88 %、平均重合度 3500)	Y 部	
界面活性剤	0.2 部	
【0086】		
上記インク受容層A及びBのポリビニルアルコールの量を以下のように変化して、3種類のインクジェット記録シートを作製した。		
記録シート 6-1 ; X = 19 部 (インク受容層Aの b / p 比は 19 質量 %)		
Y = 17 部 (インク受容層Bの b / p 比は 17 質量 %)		
記録シート 6-2 ; X = 18 部 (インク受容層Aの b / p 比は 18 質量 %)		
Y = 18 部 (インク受容層Bの b / p 比は 18 質量 %)		20
記録シート 6-3 ; X = 17 部 (インク受容層Aの b / p 比は 17 質量 %)		
Y = 19 部 (インク受容層Bの b / p 比は 19 質量 %)		

【0087】

上記3種類の記録シートについて、実施例1と同様に評価したところ同様な結果が得られた。更に、モットリングの評価を以下の方法で行った。

<モットリング性>

市販のインクジェットプリンター(キヤノン株式会社製、PIXUS850i)にてレッド、ブルー、グリーン、ブラックのベタ印字を行い、相対湿度の異なる条件下で10分間放置し目視で観察した。尚、相対湿度は、50%と70%である。温度は25°である。

30

【0088】

その結果、インク受容層Bの b / p 比の方がインク受容層Aより大きい記録シート 6-3 は、相対湿度 50% で僅かにモットリングの発生が認められたが、記録シート 6-2 (インク受容層Bの b / p 比とインク受容層Aの b / p 比が同じ) は、相対湿度 50% ではモットリングの発生はなかったが、相対湿度 70% でモットリングの発生が認められた。インク受容層Bの b / p 比の方がインク受容層Aより小さい記録シート 6-1 は、相対湿度 70% でもモットリングの発生はなかった。

【0089】

上記結果から、インク受容層Bの b / p 比をインク受容層Aの b / p 比に対して同等以下にすることによってモットリングの発生が改良され、更にインク受容層Bの b / p 比をインク受容層Aの b / p 比より小さくすることによって、高湿環境下でのモットリング発生が一段と改良されることが分かる。

40

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2001-277712(JP,A)
特開2003-211824(JP,A)
特開2001-341410(JP,A)
特開2004-262173(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 41 M 5 / 0 0
B 41 M 5 / 5 0 - 5 / 5 2