

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3745637号  
(P3745637)

(45) 発行日 平成18年2月15日(2006.2.15)

(24) 登録日 平成17年12月2日(2005.12.2)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>B 4 1 M 5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 4 1 M 5/00	B
<b>B 4 1 M 5/50</b>	<b>(2006.01)</b>	B 4 1 J 3/04	1 O 1 Y
<b>B 4 1 M 5/52</b>	<b>(2006.01)</b>		
<b>B 4 1 J 2/01</b>	<b>(2006.01)</b>		

請求項の数 8 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2001-99418 (P2001-99418)	(73) 特許権者	000183484 日本製紙株式会社 東京都北区王子1丁目4番1号
(22) 出願日	平成13年3月30日(2001.3.30)	(74) 代理人	100110249 弁理士 下田 昭
(65) 公開番号	特開2002-293014 (P2002-293014A)	(73) 特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(43) 公開日	平成14年10月9日(2002.10.9)	(74) 代理人	100110249 弁理士 下田 昭
審査請求日	平成15年1月20日(2003.1.20)	(74) 代理人	100087631 弁理士 滝田 清暉
		(72) 発明者	小澤 裕司 東京都北区王子5-21-1 日本製紙株 式会社 商品研究所 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット用記録媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体に少なくとも1層のインク受容層を設けてなるインクジェット記録媒体であって、最表層のインク受容層は顔料及び水性ポリウレタン樹脂を主成分として成り、該最表層インク受容層中の該顔料に対する該水性ポリウレタン樹脂の割合が10～80重量%であり、該水性ポリウレタン樹脂は活性水素化合物と脂肪族及び/又は脂環族系ポリイソシアネート化合物との反応により生成され、該活性水素化合物は数平均分子量が500～3000のポリエーテルポリオール化合物を40～80重量%含み、該水性ポリウレタン樹脂の最低造膜温度が-10～50であるインクジェット用記録媒体。

【請求項2】

前記最表層インク受容層中に更に前記水性ポリウレタン樹脂以外の結着剤を前記水性ポリウレタン樹脂と同重量以下含む請求項1に記載のインクジェット用記録媒体。

【請求項3】

前記水性ポリウレタン樹脂が酸基を有し、樹脂固形分当たりの酸価が20～60 KOHmg/gである請求項1又は2に記載のインクジェット用記録媒体。

【請求項4】

前記最表層のインク受容層が、ゲル化キャスト法で形成された請求項1～3のいずれか一項に記載のインクジェット用記録媒体。

【請求項5】

前記ゲル化キャスト法が、蟻酸アンモニウムを含む凝固液を用いることを特徴とする請

10

20

求項 4 に記載のインクジェット用記録媒体。

【請求項 6】

顔料及び水性ポリウレタン樹脂を主成分として水に溶解又は分散させたインクジェット用記録媒体のインク受容層用塗布液であって、該顔料に対する該水性ポリウレタン樹脂の割合が 10 ~ 80 重量%であり、該水性ポリウレタン樹脂は活性水素化合物と脂肪族及び / 又は脂環族系ポリイソシアネート化合物との反応により生成され、該活性水素化合物は数平均分子量が 500 ~ 3000 のポリエーテルポリオール化合物を 40 ~ 80 重量%含み、該水性ポリウレタン樹脂の最低造膜温度が - 10 ~ 50 であるインクジェット用記録媒体のインク受容層用塗布液。

【請求項 7】

更に前記水性ポリウレタン樹脂以外の結着剤を前記水性ポリウレタン樹脂と同重量以下含む請求項 6 に記載のインクジェット用記録媒体のインク受容層用塗布液。

【請求項 8】

前記水性ポリウレタン樹脂が酸基を有し、樹脂固形分当たりの酸価が 20 ~ 60 KOH mg / g であって、該水性ポリウレタン樹脂の重量平均粒子径が 80 ~ 200 nm である請求項 6 又は 7 に記載のインクジェット用記録媒体のインク受容層用塗布液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、良好な光沢、表面強度、記録媒体の変色、且つ画像の褪色を抑制した記録媒体に関し、特に水性インクを用いる記録方式に好適なインクジェット用記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年のインクジェットプリンターの目覚ましい進歩、デジタルカメラの著しい普及により、インクジェット用記録媒体に要求される品質も年々高くなってきている。特に、従来の銀塩写真に対抗する光沢を有するインクジェット用記録媒体において顕著である。これまで、光沢度が高く且つインク吸収性や印字濃度などの印字性能が最も重要な品質であり、現在においても変わらないが、これらの品質以外に、白紙部及び画像部の保存性、表面強度が強く求められてきている。

この光沢タイプのインクジェット用記録媒体は、製造装置の特徴を生かして様々な手法で製造されているが、キャストコートでの製造が最もコストメリットが大きい。

キャストコート法とは、顔料と結着剤とを主成分とする塗工液成分を原紙上に塗工した後キャスト仕上げする方法であり、具体的には (1) 塗工層が湿潤状態にある間に鏡面仕上げした加熱ドラムに圧着し、乾燥するウェットキャスト法 (直接法)、(2) 湿潤状態の塗工層を一旦乾燥あるいは半乾燥した後再湿潤液により膨潤可塑化させ、鏡面仕上げした加熱ドラムに圧着し乾燥するリウェット法、(3) 湿潤状態の塗工層を凝固処理によりゲル状態にして、鏡面仕上げした加熱ドラムに圧着し乾燥するゲル化キャスト法 (凝固法) の 3 種類の方法が一般に知られている。

【0003】

これらの製造方法の原理は、湿潤状態の塗工層を鏡面仕上げの面に押し当てて、塗工層表面に光沢を付与するという点で同一であるが、当業者間では個別の技術としての認識があり、凝固法で製造された記録媒体は、銀塩写真に匹敵する面感、光沢を有している。

一般に、インクジェット記録媒体に使用される顔料はインク吸収性の点から、シリカ、アルミナなどの多孔質のものが適している。一方、キャストコート法に使用される結着剤は、それぞれの製造方法で適したものが異なるが、PVA、カゼイン、でんぷん、SBR、アクリル、スチレンアクリル、酢酸ビニル、ウレタンなど様々ある。

特に SBR、アクリルは光沢の発現、表面強度に優れるため、上市されている多くのインクジェット記録媒体に使用されている。SBR は、その骨格を構成しているブタジエンの二重結合が酸化防止剤の役割をするため、画像の褪色を抑制できる利点もある。しかし、SBR の骨格を構成しているブタジエンの二重結合が酸化されると、インクジェット記録

10

20

30

40

50

媒体自体が変色する問題がある。

【0004】

一方、アクリルはSBRと同等の光沢、強度などを発現し、SBRの問題点である記録媒体自体の変色もないが、画像部の褪色しやすい問題がある。このように、一般的にインクジェット記録媒体に使用されている結着剤は一長一短の性能である。

ウレタンにおいては、特開平8-246392号公報には水性ウレタン樹脂を用いたインクジェット記録用キャストコート紙が記載されているが、イソシアネートとポリオールとの組み合わせによってウレタンの性能は全く違うため、全てのウレタン樹脂が同様の性能を示すわけではなかった。このため、インク受容層に用いるウレタンはインクジェット記録媒体が要求される品質を発現させるために、多くのイソシアネートとポリオールの組み合わせから選択する必要があった。

10

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明者等は、光沢、強度、白紙部の変色防止、及び画像部のインク褪色防止の効果を有するウレタンの検討を行った結果、特定の組成、樹脂特性を有する水性ポリウレタン樹脂を用いて上記問題点を解決することが可能であることを見出し、本発明にいたった。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記の課題は、本発明によって達成された。

20

即ち、本発明は、支持体に少なくとも1層のインク受容層を設けてなるインクジェット記録媒体であって、最表層のインク受容層は顔料及び水性ポリウレタン樹脂を主成分として成り、該最表層インク受容層中の該顔料に対する該水性ポリウレタン樹脂の割合が5～80重量%であり、該水性ポリウレタン樹脂は活性水素化合物と脂肪族及び/又は脂環族系ポリイソシアネート化合物との反応により生成され、該活性水素化合物は数平均分子量が500～3000のポリエーテルポリオール化合物を40～80重量%含み、該水性ポリウレタン樹脂の最低造膜温度が-10～50であるインクジェット用記録媒体である。前記最表層インク受容層中に更に前記水性ポリウレタン樹脂以外の結着剤を前記水性ポリウレタン樹脂と同重量以下含んでもよい。前記最表層のインク受容層はゲル化キャスト法で形成されていることが好ましく、前記ゲル化キャスト法が蟻酸アンモニウムを含む凝固液を用いるゲル化キャスト法であることがより好ましい。

30

【0007】

また、本発明は顔料及び水性ポリウレタン樹脂を主成分として水に溶解又は分散させたインクジェット用記録媒体のインク受容層用塗布液であって、該顔料に対する該水性ポリウレタン樹脂の割合が5～80重量%であり、該水性ポリウレタン樹脂は活性水素化合物と脂肪族及び/又は脂環族系ポリイソシアネート化合物との反応により生成され、該活性水素化合物は数平均分子量が500～3000のポリエーテルポリオール化合物を40～80重量%含み、該水性ポリウレタン樹脂の最低造膜温度が-10～50であるインクジェット用記録媒体のインク受容層用塗布液である。前記塗布液は更に前記水性ポリウレタン樹脂以外の結着剤を前記水性ポリウレタン樹脂と同重量以下含んでもよい。更に、前記塗布液において、前記水性ポリウレタン樹脂が酸基を有し、樹脂固形分当たりの酸価が20～60 KOHmg/gであって、前記水性ポリウレタン樹脂の重量平均粒子径が80～200nmであってよい。

40

【0008】

【発明の実施の形態】

本明細書において「水性ポリウレタン樹脂」の「水性」とは、ポリウレタン樹脂が、水又は水と少量の有機溶剤からなる媒体中で、溶解又は分散し、安定化することを意味する。なお、有機溶剤を用いる場合は、水に対し50重量%未満、好ましくは10重量%未満であり、かつ樹脂液の引火点が無いことが必要である。本発明のインクジェット記録媒体を作成するために、支持体に塗工する塗工液中ではこの水性ポリウレタン樹脂は粒子となっ

50

て溶解又は分散されているが、塗工し乾燥した後には該ポリウレタン樹脂は顔料の結着剤となる。

【0009】

本発明で用いられる水性ポリウレタン樹脂は、適当なポリイソシアネート化合物と活性水素化合物との反応により得られる。

ポリイソシアネート化合物の好ましい態様として、脂肪族又は脂環族系のものが挙げられ、この範疇の化合物であれば特に制限されるものではないが、工業的に容易に入手可能な具体例として例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4-ジシクロヘキシルメタン-ジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の、いわゆる無黄変若しくは難黄変型のポリイソシアネート化合物又はそれらのアルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や、多価アルコールとのプレポリマー型変成体、カルボジイミド変成体、ピュレット変成体、ダイマー化、トリマー化反応変成物等が挙げられ、このうちインクジェット用記録媒体の変色防止の観点で無黄変タイプ；特にヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4-ジシクロヘキシルメタン-ジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、又はそれらのアルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や、多価アルコールとのプレポリマー型変成体、カルボジイミド変成体、ピュレット変成体、ダイマー化、トリマー化反応変成物が特に好ましい。

【0010】

上記ポリイソシアネート化合物と反応し得る活性水素化合物として、ポリエーテルポリオール化合物が使用される。

本発明で使用されるポリエーテルポリオール化合物は、環状エーテル化合物の開環重合又は共重合によって得られるものであり、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、及びこれらのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド変性品等を挙げるができる。これらはそれぞれ単独又は2種類以上混合して用いてもよい。

本発明で使用されるポリエーテルポリオール化合物は、公知の開環重合又は共重合によって製造することができる。

【0011】

本発明で使用されるポリエーテルポリオール化合物を開環重合又は共重合によって製造する場合に使用することのできる開始剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ブタントリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ヘキサントリオール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、シクロペンタンジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、ジシクロヘキサジオール等の脂肪族ポリオール、ジヒドロキシベンゼン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、キシリレングリコール、ビスフェノールA-ビス-(2-ヒドロキシエチルエーテル)、ビスフェノールS等の芳香族ポリオール；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントetraミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、シクロヘキシレンジアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシレンジアミン、m-キシレンジアミン、イソフォロレンジアミン、ノルボルネンジアミン等の活性水素化合物を挙げるができる。

【0012】

本発明で使用されるポリエーテルポリオール化合物の開環重合又は共重合に使用することのできる環状エーテル化合物としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、トリメチレンオキサイド、ブチレンオキサイド、-メチルトリメチレンオキサイド、3,3'-ジメチルトリメチレンオキサイド、テトラヒドロフラン、ジオキサン等を挙げるこ

10

20

30

40

50

とができる。

【0013】

本発明においては、ポリイソシアネート化合物と反応し得る、前記ポリエーテルポリオール化合物以外の活性水素化合物を併用することができる。

これらの活性水素化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ブタントリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ヘキサントリオール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、シクロペンタンジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、ジシクロヘキサジオール等の脂肪族ポリオール、ジヒドロキシベンゼン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、キシリレングリコール、ビスフェノールA-ビス-(2-ヒドロキシエチルエーテル)、ビスフェノールS等の芳香族ポリオールなどのポリオール化合物；ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、シリコンポリオール；更に、シュウ酸、グルタミン酸、アジピン酸、酢酸、フタル酸、イソフタル酸、サリチル酸、ピロメリット酸等の有機酸と前記ポリオールとの縮合反応生成物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、シクロヘキシレンジアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシレンジアミン、m-キシレンジアミン、イソフォロンジアミン、ノルボルネンジアミン等のポリアミンを使用することが出来る。これらはそれぞれ単独又は2種類以上混合して用いてもよい。

10

20

【0014】

本発明に用いられる水性ポリウレタン樹脂は、分子鎖中に前記ポリイソシアネート化合物と反応し得る活性水素化合物100重量部に対し、数平均分子量500~3000、好ましくは1000~2000のポリエーテルポリオール化合物を40~80重量%、好ましくは40~65重量%含有することが必須である。数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いてポリスチレン標準換算により求められる。

上記ポリエーテルポリオール化合物を使用すると、活性水素化合物として数平均分子量500~3000のエステル系ポリオール化合物、カーボネート系ポリオール化合物、カプロラクトン系ポリオール化合物を同量用いた場合と比較して、得られた紙面の面感、光沢が良好になる。

30

【0015】

本発明に用いられる水性ポリウレタン樹脂中の固形分酸価は、JIS K0070に準拠した測定方法により得られた値が、20~60 KOHmg/g、特に25~45 KOHmg/gのものが好ましい。上記酸価の範囲内であると、凝固性、光沢が良好である。

本発明において、水性ポリウレタン樹脂は酸基を有するが、この酸基は酸の性質を有するいかなる基であってもよく、該基中にカルボキシル基やスルホン酸基を有するものが好ましい。水性ポリウレタン樹脂中に酸基を導入する成分として、例えば2,2-ジメチロール乳酸、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロールブタン酸、2,2-ジメチロール吉草酸、3,4-ジアミノブタンスルホン酸、3,6-ジアミノ-2-トルエンスルホン酸、及びこれらのカプロラクトン変性品が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0016】

又、本発明に用いられる水性ポリウレタン樹脂の最低造膜温度(MFT)は、-10~50、好ましくは-10~30の範囲であることが必要である。最低造膜温度が-10以上であると、紙面がブロッキングしにくくなり最低造膜温度が50以下であると、紙表面の強度が向上する傾向にある。この最低造膜温度はJIS K6828に従って測定する。

更に、本発明で用いられる水性ポリウレタン樹脂の重量平均粒子径は80~200nm、

50

特に100～200nmであることが好ましい。重量平均粒子径が200nm以下であると塗作業性が良好となり、一方重量平均粒子径が80nm以上であると、印刷時のインク吸収性が良好となる傾向がある。本発明において重量平均粒子径は動的光散乱法により求める。

#### 【0017】

本発明の水性ポリウレタン樹脂の製造方法は、特に制限されるものではないが、例えば、以下のような方法が挙げられる。

(1) ポリイソシアネート化合物、イソシアネート基と反応し得る活性水素化合物、及びイソシアネート基と反応する活性水素基を有し、且つ分子中にカルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方を有する化合物を、イソシアネート基が過剰になるような当量比で、有機溶剤の存在下又は非存在下で反応させ、分子末端にイソシアネート基を有したウレタンプレポリマーを製造する。その後、三級アミン等の中和剤により、上記プレポリマー中のカルボキシル基及び又はスルホン酸基を中和する。ついで、この中和プレポリマーを、鎖伸長剤含有の水溶液中に投入して反応させた後、系内に有機溶剤を含有する場合はそれを除去し、水性ポリウレタン樹脂を得る。

10

(2) 上記の方法で得た未中和のウレタンプレポリマーを、中和剤及び鎖伸長剤を有する水溶液中に投入して反応させて水性ポリウレタン樹脂を得る。

(3) 前記(1)の方法で得た中和済みのウレタンプレポリマー中に、鎖伸長剤を有する水溶液を加え、反応させて水性ポリウレタン樹脂を得る。

(4) 前記(1)の方法で得た未中和のウレタンプレポリマー中に、中和剤及び鎖伸長剤を有する水溶液を加え、反応させて水性ポリウレタン樹脂を得る。

20

#### 【0018】

本発明に用いられる鎖伸長剤としては通常のポリウレタン製造に用いるものを用いてよいが、例えば、水や、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、シクロヘキシレンジアミン、トリレンジアミン、キシレンジアミン、イソフォロンジアミン、ノルボルネンジアミン等のポリアミン化合物が適当である。

#### 【0019】

又、プレポリマー製造時において有機溶剤を使用する場合、この有機溶剤としてメチルエチルケトン、アセトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン等を用いることができる。これらの溶剤は単独で、又は2種類以上の混合状態で用いることができる。得られた水性ポリウレタン樹脂中に、上記の有機溶剤が存在する場合には、樹脂液中の水に対し、50重量%未満、好ましくは10重量%未満で、かつタグ密閉式によって測定した時に樹脂液の引火点の発生が無いことが必須である。

30

#### 【0020】

更に、前記製造方法で得られたプレポリマーは、この中和剤で4級化されるが、中和剤としては、例えば、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリンのような3級アミン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムのようなアルカリ金属化合物、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドのようなアンモニウム塩、アンモニアのような化合物を用いることができる。

40

#### 【0021】

本発明のインク受容層は、顔料と結着剤から成るが、これら以外の成分を含むことを排除するものではない。本発明において水性ポリウレタン樹脂は結着剤として機能する。

本発明においては、インク受容層中に前記水性ポリウレタン樹脂を顔料100重量部に対して5～80重量部、特に10～60重量部、より特に30～50重量部含有することが好ましい。水性ポリウレタン樹脂の配合量が多くなると、記録媒体のインク吸収性が劣る傾向にある。

50

本発明においては、インク受容層中に前記水性ポリウレタン樹脂以外の公知の結着剤、例えば酸化デンプン、エステル化デンプン、酵素変性デンプン、カチオン化デンプン等のデンプン類、カゼイン、大豆タンパク等のタンパク質類、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等のセルロース誘導体、また、アクリルエマルジョン、酢酸ビニルエマルジョン、アクリル - 酢酸ビニルエマルジョン、塩化ビニリデンエマルジョン、スチレンブタジエンラテックス、アクリロニトリルブタジエンラテックス、ポリエステルディスパーション等の水分散性高分子化合物等を本発明の効果を損なわない範囲で使用することができる。

本発明においては、前記水性ポリウレタン樹脂は、インク受容層に含有される全結着剤中50重量%以上含有されることが好ましい。

10

特に、ゲル化キャストコート法と呼ばれる凝固法を用いる場合には、結着剤にカゼインを配合することが好ましい。本発明において、インク受容層中にカゼインを配合すると、インク受容層用塗工液の塗工性が良好になり好ましい。カゼインの配合量はインク受容層中に10重量%以下が好ましい。カゼインの配合量が多くなると、白紙部の保存性が劣る傾向にある。

#### 【0022】

本発明に用いる支持体は透気性を有するシート状のものであれば特に限定されず、透明であっても不透明であっても良い。例えば、上質紙、印画紙原紙、画用紙、アート紙、コート紙、キャストコート紙、クラフト紙等の紙類や、不織布などが適宜用途に応じて使用できる。また、必要に応じて各種機能を有する塗工層を前記のシートに設けたものを支持体として用いても良い。本発明の支持体においては、操作性の点から好ましい透気度は1000秒以下であり、塗工性の点からステキヒトサイズ度は5秒以上であることが望ましい。

20

#### 【0023】

本発明におけるインク受容層に用いる顔料としては、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、クレー、タルク、二酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、炭酸マグネシウム、珪酸マグネシウム、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、アルミナゾル、コロイダルアルミナ、擬ペーナイト等のアルミナやアルミナ水和物、ゼオライト、シリカ、コロイダルシリカ、プラスチックピグメント等が挙げられるが、インク吸収性あるいはインク定着性の点から、アルミナあるいは合成シリカが好ましく用いられる。本発明の効果は顔料が合成シリカである場合、特に顕著に現れる。

30

#### 【0024】

本発明においては、さらに増粘剤、消泡剤、抑泡剤、顔料分散剤、離型剤、発泡剤、pH調整剤、表面サイズ剤、着色染料、着色顔料、蛍光染料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定化剤、防腐剤、耐水化剤、染料定着剤、界面活性剤、湿潤紙力増強剤等を、本発明の効果を損なわない範囲内で適宜インク受容層に添加できる。

#### 【0025】

インク受容層を支持体上に設ける手段としては、各種ブレードコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、パーコーター、カーテンコーター、グラビアコーター、ゲートロールコーター、ショートドウェルコーター等の公知の塗工装置をオンマシン、あるいはオフマシンで使用できる。

40

また、インク受容層をカレンダー処理等、公知の方法で表面を処理することによって光沢を付与することができる。また、インク受容層をキャスト法や転写法で形成することによっても光沢を付与することができる。なお、キャスト法とは、塗工後の湿潤状態にある塗工面を加熱した仕上げ面に圧着して乾燥する方法であり、転写法とは、仮支持体上に設けたインク受容層を支持体上に接着手段を用いて仮支持体の面を写し取ったインク受容層を転写する方法である。キャスト法において、本発明の水性ポリウレタン樹脂の効果がより顕著に発現する。

インク受容層の塗工量は、原紙の表面を覆い、かつ十分なインク吸収性が得られる範囲で

50

任意に調整することができるが、記録濃度及びインク吸収性を両立させる観点から、片面当たり、固形分換算で $5 \sim 30 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、特に、生産性をも加味すると $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。 $30 \text{ g/m}^2$ を超えると、鏡面仕上げ面からの剥離性が低下し塗工層が鏡面仕上げ面に付着するなどの問題を生じる。

#### 【0026】

インク受容層をゲル化キャストコート法と呼ばれる凝固法を用いてインク受容層を形成する場合においては、前記公知の塗工装置でインク受容層を塗布後、未乾燥のインク受容層を凝固液にてゲル化させ、加熱した仕上げ面に圧着し、乾燥する。凝固液に用いる凝固剤としては、蟻酸、酢酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、塩酸、硫酸等のカルシウム、亜鉛、マグネシウム等の各種の塩が用いられる。本発明においてはアンモニウム塩が好ましく、蟻酸アンモニウムが最も好ましく用いられる。凝固剤としてアンモニウム塩を用いると、連続操業性が向上するだけでなく、前記水性ポリウレタン樹脂の黄変を抑制することができる。

10

#### 【0027】

##### 【発明の効果】

本発明のインクジェット用記録媒体は、インク受容層に水性ポリウレタン樹脂を含有するインク受容層を最表層に有することで、表面強度、白紙部の変色防止、画像部の褪色防止の効果があるインクジェット記録媒体である。また、インク受容層をキャスト法で設けることにより光沢を付与することもできる。

#### 【0028】

##### 【実施例】

以下、本発明の記録媒体の具体的な構成を実施例によって説明すると共に、本記録媒体の特性を比較例と対比して説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお、実施例中の「部」及び「%」は、特に明示しない限り、それぞれ「重量部」及び「重量%」を表す。

20

#### 【0029】

##### 支持体の作製

広葉樹クラフトパルプ(L-BKP)100部を叩解して濾水度 $350 \text{ ml c s f}$ としたパルプに、炭酸カルシウム4部、カチオン化デンプン1部、ポリアクリルアミド0.3部、アルキルケテンダイマー乳化物0.5部を添加し、長網抄紙機を用いて常法により抄紙した後、前乾燥を行い、その後燐酸エステル化デンプン5%とポリビニルアルコール0.5%の液をサイズプレスで乾燥重量 $3.2 \text{ g/m}^2$ となるように塗布した後、後乾燥及びマシンカレンダー処理を施して、坪量 $100 \text{ g/m}^2$ の支持体を得た。

30

#### 【0030】

##### 水性ポリウレタン樹脂(UD-1)の製造

温度計、窒素導入管、冷却管を備えた $3000 \text{ ml}$ の4つ口フラスコに、数平均分子量2000のポリプロピレングリコール205.0g、ネオペンチルグリコール91.8g、トリメチロールプロパン9.2g、2,2-ジメチロールプロピオン酸53.8g、メチルエチルケトン429.4g、N-メチル-2-ピロリドン85.9g及びイソホロンジイソシアネート390.2gを装入し、 $80^\circ\text{C}$ で10時間反応させた。系内のNCO重量%が1.7%になったところで $60^\circ\text{C}$ に冷却し、トリエチルアミン32.5gを添加し、更に30分攪拌した。得られた中和済みプレポリマー溶液と、イオン交換水1631.7gとを混合し、 $50^\circ\text{C}$ 減圧下で残存メチルエチルケトンを留去することにより、不揮発分30%、粘度 $200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、pH7.9、重量平均粒子径 $170 \text{ nm}$ 、最低造膜温度 $10^\circ\text{C}$ 、樹脂固形分酸価 $30 \text{ KOHmg/g}$ の水性ポリウレタン樹脂(UD-1)を得た。ここで重量平均粒子径は動的光散乱法粒子径測定装置(大塚電子株式会社製;商品名LPA-3000)を用いて測定して求めた(以下同様)。

40

#### 【0031】

##### 水性ポリウレタン樹脂(UD-2)の製造

温度計、窒素導入管、冷却管を備えた $3000 \text{ ml}$ の4つ口フラスコに、数平均分子量2

50

000のポリプロピレングリコール107.4g、ネオペンチルグリコール68.5g、トリメチロールプロパン6.9g、数平均分子量356のプロピレンオキサイド変成ビスフェノールA 121.8g、2,2-ジメチロールプロピオン酸48.4g、酢酸エチル385.3g、N-メチル-2-ピロリドン77.1g及び4,4'-ジシクロヘキシルメタン-ジイソシアネート397.8gを装入し、80で10時間反応させた。系内のNCO重量%が1.9%になったところで60に冷却し、トリエチルアミン87.6gを添加し、更に30分攪拌した。得られた中和済みプレポリマー溶液と、イオン交換水1464.1gとを混合し、50減圧下で残存酢酸エチルを留去することにより、不揮発分30%、粘度10mPa・s、pH7.8、重量平均粒子径220nm、最低造膜温度100の水性ポリウレタン樹脂(UD-2)を得た。

10

## 【0032】

水性ポリウレタン樹脂(UD-3)の製造

温度計、窒素導入管、冷却管を備えた3000mlの4つ口フラスコに、数平均分子量2000のネオペンチルグリコールアジペート205.0g、ネオペンチルグリコール91.8g、トリメチロールプロパン9.2g、2,2-ジメチロールプロピオン酸53.8g、メチルエチルケトン429.4g、N-メチル-2-ピロリドン85.9g及びイソホロンジイソシアネート390.2gを装入し、80で10時間反応させた。系内のNCO重量%が1.7%になったところで60に冷却した後、トリエチルアミン32.5gを添加し、更に30分攪拌した。得られた中和済みプレポリマー溶液と、イオン交換水1631.7gとを混合し、50減圧下で残存メチルエチルケトンを留去することにより、不揮発分30%、粘度21mPa・s、pH7.9、重量平均粒子径197nm、最低造膜温度5の水性ポリウレタン樹脂(UD-3)を得た。

20

## 【0033】

凝固液1の調整

蟻酸アンモニウム5%、染料定着剤(昭和高分子製、ポリフィックスFP700)5%、及び剥離剤(ノブコートSYC)0.5%を含む水溶液を調整した。凝固液2の調整  
蟻酸カルシウム5%、染料定着剤(昭和高分子製、ポリフィックスFP700)5%、及び剥離剤(ノブコートSYC)0.5%を含む水溶液を調整した。

## 【0034】

実施例1

顔料としてシリカ(トクヤマ製、ファインシールX37B)100部を水に分散し、カゼイン10部及び水性ポリウレタン樹脂(UD-1)10部を添加し、固形分25%の塗工液を調整した。

30

この塗工液を、コンマコーターを用いて塗工量が $18\text{g}/\text{m}^2$ となるように支持体の片面に塗布した後、凝固液1で凝固処理し、塗工層が湿潤状態にあるうちに、100に加熱した鏡面に圧着し、乾燥してキャストコート紙を製造した。実施例2

顔料としてシリカ(トクヤマ製、ファインシールX37B)100部を水に分散し、カゼイン10部及び水性ポリウレタン樹脂(UD-1)30部を添加し、固形分25%の塗工液を調整した。

この塗工液を、コンマコーターを用いて塗工量が $18\text{g}/\text{m}^2$ となるように支持体の片面に塗布した後、凝固液1で凝固処理し、塗工層が湿潤状態にあるうちに、100に加熱した鏡面に圧着し、乾燥してキャストコート紙を製造した。

40

## 【0035】

実施例3

顔料としてシリカ(トクヤマ製、ファインシールX37B)100部を水に分散し、カゼイン10部及び水性ポリウレタン樹脂(UD-1)50部を添加し、固形分25%の塗工液を調整した。

この塗工液を、コンマコーターを用いて塗工量が $18\text{g}/\text{m}^2$ となるように支持体の片面に塗布した後、凝固液1で凝固処理し、塗工層が湿潤状態にあるうちに、100に加熱した鏡面に圧着し、乾燥してキャストコート紙を製造した。実施例4

50

顔料としてシリカ（トクヤマ製、ファインシールX37B）100部を水に分散し、カゼイン10部及び水性ポリウレタン樹脂（UD-1）60部を添加し、固形分25%の塗工液を調整した。

この塗工液を、コンマコーターを用いて塗工量が $18\text{ g/m}^2$ となるように支持体の片面に塗布した後、凝固液1で凝固処理し、塗工層が湿潤状態にあるうちに、100に加熱した鏡面に圧着し、乾燥してキャストコート紙を製造した。

【0036】

#### 実施例5

顔料としてシリカ（トクヤマ製、ファインシールX37B）100部を水に分散し、カゼイン10部及び水性ポリウレタン樹脂（UD-1）30部を添加し、固形分25%の塗工液を調整した。

この塗工液を、コンマコーターを用いて塗工量が $18\text{ g/m}^2$ となるように支持体の片面に塗布した後、凝固液2で凝固処理し、塗工層が湿潤状態にあるうちに、100に加熱した鏡面に圧着し、乾燥してキャストコート紙を製造した。比較例1

顔料としてシリカ（トクヤマ製、ファインシールX37B）100部を水に分散し、カゼイン10部及び水性ポリウレタン樹脂（UD-1）5部を添加し、固形分25%の塗工液を調整した。

この塗工液を、コンマコーターを用いて塗工量が $18\text{ g/m}^2$ となるように支持体の片面に塗布した後、凝固液1で凝固処理し、塗工層が湿潤状態にあるうちに、100に加熱した鏡面に圧着し、乾燥してキャストコート紙を製造した。

【0037】

#### 比較例2

顔料としてシリカ（トクヤマ製、ファインシールX37B）100部を水に分散し、カゼイン10部及び水性ポリウレタン樹脂（UD-2）30部を添加し、固形分25%の塗工液を調整した。

この塗工液を、コンマコーターを用いて塗工量が $18\text{ g/m}^2$ となるように支持体の片面に塗布した後、凝固液1で凝固処理し、塗工層が湿潤状態にあるうちに、100に加熱した鏡面に圧着し、乾燥してキャストコート紙を製造した。比較例3

顔料としてシリカ（トクヤマ製、ファインシールX37B）100部を水に分散し、カゼイン10部及び水性ポリウレタン樹脂（UD-3）30部を添加し、固形分25%の塗工液を調整した。

この塗工液を、コンマコーターを用いて塗工量が $18\text{ g/m}^2$ となるように支持体の片面に塗布した後、凝固液1で凝固処理し、塗工層が湿潤状態にあるうちに、100に加熱した鏡面に圧着し、乾燥してキャストコート紙を製造した。

【0038】

#### 比較例4

顔料としてシリカ（トクヤマ製、ファインシールX37B）100部を水に分散し、カゼイン10部及びSBR（住友A&L製、商品名：SN335R）30部を添加し、固形分25%の塗工液を調整した。

この塗工液を、コンマコーターを用いて塗工量が $18\text{ g/m}^2$ となるように支持体の片面に塗布した後、凝固液1で凝固処理し、塗工層が湿潤状態にあるうちに、100に加熱した鏡面に圧着し、乾燥してキャストコート紙を製造した。比較例5

顔料としてシリカ（トクヤマ製、ファインシールX37B）100部を水に分散し、カゼイン10部及びアクリル（クラリアントポリマー製、モビニール747）30部を添加し、固形分25%の塗工液を調整した。

この塗工液を、コンマコーターを用いて塗工量が $18\text{ g/m}^2$ となるように支持体の片面に塗布した後、凝固液1で凝固処理し、塗工層が湿潤状態にあるうちに、100に加熱した鏡面に圧着し、乾燥してキャストコート紙を製造した。

【0039】

実施例1～5及び比較例1～5における光沢度、画像部保存性、白紙部保存性、塗工層の

10

20

30

40

50

評面強度を下記の評価基準で評価し、結果を表1に示す。評価が×でなければ問題なく使用できる。なお、記録はインクジェットプリンター（PM-800C：セイコーエプソン株式会社製の商品名）を用いた。

1. 光沢度：JIS P8142に準拠し、測定した。光沢度が高いほど、光沢紙としては好ましい。

2. 画像部保存性(1)：オゾン濃度50ppm、20℃の環境下で3時間暴露処理し、べた部（シアンおよびマゼンタ）の濃度残存率を次の式から求めた。

濃度残存率(%) = 処理後のマクベス濃度 / 処理前のマクベス濃度 × 100

・シアン

80%以上

80%未満 ×

・マゼンタ

60%以上

60%未満 ×

【0040】

3. 画像部保存性(2)：紫外線（キセノンランプ70W/m<sup>2</sup>）で24時間処理し、べた部（シアンおよびマゼンタ）の濃度残存率を次の式から求めた。

濃度残存率(%) = 処理後のマクベス濃度 / 処理前のマクベス濃度 × 100

・シアン

95%以上

95%未満90%以上

90%未満 ×

・マゼンタ

65%以上

65%未満60%以上

60%未満 ×

【0041】

4. 白紙部保存性：直射日光が当たらない、一般的なオフィスの壁に4週間貼付け、白紙部の色の变化（E\*）を測定した。

1. 8未満

2. 0未満～1.8以上

2.0以上 ×

5. 鉛筆硬度：JIS K5400に準拠し、鉛筆ひっかき試験にて測定、評価を行った。

3H以上

2H～HB

B以下 ×

【0042】

6. 面感：記録媒体表面の欠陥（ピンホール、光沢ムラなど）を下記の基準で目視にて評価した。

○：欠陥がほとんどない。あるいは問題にならないレベル。

×：明らかに欠陥が認められる。

7. インク吸収性（ブリーディング）

色の異なる混色べた部の境界で滲みを目視で評価した。

○：色の境界部が明瞭に分かれているもの

○：色の境界部で、若干滲みがあるもの

×：色の境界部で、滲みが大きいもの

【0043】

【表1】

10

20

30

40

	配合比(重量部)			凝固剤	面感	光沢 %	表面強度 鉛筆硬度	インク 吸収性	画像部保存性(1)		画像部保存性(2)		白紙部 保存性 ΔE*
	顔料	カゼイン	水性ウレタン						シアン %	マゼンタ %	シアン %	マゼンタ %	
実施例1	100	10	10	蟻酸アンモニウム	○	84	2H(○)	○	82(○)	62(○)	94(○)	65(◎)	1.7(◎)
実施例2	100	10	30	蟻酸アンモニウム	○	86	3H(◎)	○	82(○)	63(○)	96(◎)	67(◎)	1.5(◎)
実施例3	100	10	50	蟻酸アンモニウム	○	90	5H(◎)	○	84(○)	63(○)	95(◎)	68(◎)	1.6(◎)
実施例4	100	10	60	蟻酸アンモニウム	○	92	6H(◎)	△	84(○)	62(○)	95(◎)	66(◎)	1.4(◎)
実施例5	100	10	30	蟻酸カルシウム	○	84	3H(◎)	○	81(○)	64(○)	96(◎)	66(◎)	1.9(○)
比較例1	100	10	5	蟻酸アンモニウム	○	76	2B(×)	○	80(○)	60(○)	90(○)	63(○)	1.8(○)
比較例2	100	10	30	蟻酸アンモニウム	○	76	3B(×)	○	72(×)	52(×)	86(×)	48(×)	1.5(◎)
比較例3	100	10	30	蟻酸アンモニウム	×	79	2H(○)	○	84(○)	69(○)	94(○)	65(◎)	1.7(◎)
比較例4	100	10	30	蟻酸アンモニウム	○	85	3H(◎)	○	79(×)	66(○)	86(×)	53(×)	5.3(×)
比較例5	100	10	30	蟻酸アンモニウム	○	84	3H(◎)	○	70(×)	35(×)	83(×)	61(○)	1.4(◎)

---

フロントページの続き

- (72)発明者 寺政 俊一  
東京都北区王子5 - 2 1 - 1 日本製紙株式会社 商品研究所 内
- (72)発明者 関 真志  
千葉県袖ヶ浦市長浦5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社 内
- (72)発明者 斎藤 忠司  
千葉県袖ヶ浦市長浦5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社 内

審査官 藤原 伸二

- (56)参考文献 特開2 0 0 0 - 0 6 2 3 1 0 ( J P , A )  
特開2 0 0 0 - 1 5 3 6 6 7 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 0 8 6 5 0 5 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 3 2 5 9 9 2 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 2 1 6 9 4 6 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 1 1 8 7 9 2 ( J P , A )  
特開2 0 0 1 - 2 3 9 7 4 7 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)  
B41M 5/00