

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5675166号  
(P5675166)

(45) 発行日 平成27年2月25日(2015.2.25)

(24) 登録日 平成27年1月9日(2015.1.9)

(51) Int.Cl.

F 1

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	2/01	501
B 4 1 M	5/52	(2006.01)			
B 4 1 J	2/01	(2006.01)			

請求項の数 11 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2010-1111146 (P2010-1111146)  
 (22) 出願日 平成22年5月13日 (2010.5.13)  
 (65) 公開番号 特開2011-16349 (P2011-16349A)  
 (43) 公開日 平成23年1月27日 (2011.1.27)  
 審査請求日 平成25年5月1日 (2013.5.1)  
 (31) 優先権主張番号 特願2009-137163 (P2009-137163)  
 (32) 優先日 平成21年6月8日 (2009.6.8)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (74) 代理人 100123788  
 弁理士 宮崎 昭夫  
 (74) 代理人 100127454  
 弁理士 緒方 雅昭  
 (72) 発明者 田中 考利  
 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 浅川 浩  
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録媒体及びその製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

透気性支持体と、インク受容層と、表面層とをこの順に有するインクジェット記録媒体であって、

前記インク受容層が、シリカ及びアルミナ水和物から選択される無機顔料とバインダーとを含有し、

前記表面層が、

前記インク受容層上に、第一の無機顔料とバインダーとを含有する塗工液を塗工する工程(1)と、

前記インク受容層上に塗工した塗工液上に、凝固剤、及び、屈折率が前記第一の無機顔料の屈折率より0.30以上大きく平均二次粒子径が100nm以下である第二の無機顔料を含有する凝固液を付与して前記塗工液を凝固処理し、前記塗工液及び前記凝固液を含む塗工層が湿潤状態にあるうちに、前記塗工層を加熱したキャストドラムに圧着させてキャスト処理を行う工程(2)と、

によって形成されたものであることを特徴とするインクジェット記録媒体。

## 【請求項 2】

前記インク受容層中の前記無機顔料が、BET比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上200m<sup>2</sup>/g以下であるアルミナ水和物であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録媒体。

## 【請求項 3】

10

前記第二の無機顔料が、ジルコニア、二酸化チタン及び酸化亜鉛からなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項1又は2に記載のインクジェット記録媒体。

**【請求項4】**

インクジェット記録媒体中の、前記第二の無機顔料の含有量が、 $0.4\text{ g/m}^2$ 以上 $1.2\text{ g/m}^2$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至3の何れか1項に記載のインクジェット記録媒体。

**【請求項5】**

前記インク受容層が無機顔料を含有し、

前記表面層中の前記第一の無機顔料の平均二次粒子径が、前記インク受容層中の前記無機顔料の平均二次粒子径以上であり、かつ、前記表面層中の前記第二の無機顔料の平均二次粒子径が、前記表面層中の前記第一の無機顔料の平均二次粒子径よりも小さいことを特徴とする請求項1乃至4の何れか1項に記載のインクジェット記録媒体。 10

**【請求項6】**

前記第一の無機顔料の屈折率が $1.10$ 以上 $2.70$ 以下であり、前記第二の無機顔料の屈折率が $1.90$ 以上 $3.00$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至5の何れか1項に記載のインクジェット記録媒体。

**【請求項7】**

前記凝固剤が、ホウ酸化合物及びアンモニウム塩からなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項1乃至6の何れか1項に記載のインクジェット記録媒体。 20

**【請求項8】**

透気性支持体上に、シリカ及びアルミナ水和物から選択される無機顔料とバインダーとを含有するインク受容層用塗工液を塗工することでインク受容層を形成する工程と、

前記インク受容層上に、第一の無機顔料及びバインダーを含有する塗工液を塗工する工程(1)と、

前記インク受容層上に塗工した塗工液上に、凝固剤及び屈折率が前記第一の無機顔料の屈折率より $0.30$ 以上大きく、平均二次粒子径が $100\text{ nm}$ 以下の第二の無機顔料を含有する凝固液を付与して前記塗工液を凝固処理し、前記塗工液及び前記凝固液を含む塗工層が湿潤状態にあるうちに、前記塗工層を加熱したキャストドラムに圧着させてキャスト処理を行う工程(2)と、  
30

を有することを特徴とするインクジェット記録媒体の製造方法。

**【請求項9】**

前記インク受容層用塗工液中の前記無機顔料が、BET比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるアルミナ水和物であることを特徴とする請求項8に記載のインクジェット記録媒体の製造方法。

**【請求項10】**

前記第二の無機顔料は、ジルコニア、二酸化チタン及び酸化亜鉛からなる群から選択された少なくとも1種の顔料であることを特徴とする請求項8又は9に記載のインクジェット記録媒体の製造方法。 40

**【請求項11】**

前記第二の無機顔料の含有量が、 $0.4\text{ g/m}^2$ 以上 $1.2\text{ g/m}^2$ 以下であることを特徴とする請求項8乃至10の何れか1項に記載のインクジェット記録媒体の製造方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、インクジェット記録媒体及びその製造方法に関するものである。

**【背景技術】**

**【0002】**

インクジェット記録媒体の製造方法として、アルミナ水和物と、バインダーとしてポリ

50

ビニルアルコールを用いたインク受容層を形成した後、キャスト処理を行うことにより、高光沢にしたもののが知られている。特許文献1（特開2001-138628号公報）には、より優れた光沢が得られるキャスト処理技術として、リウェットキャスト処理を行う発明が開示されている。また、別のキャスト処理として、凝固法キャスト処理が知られており、特許文献2（特開平9-59897号公報）のような手法が開示されている。

#### 【0003】

近年では、水に可溶な染料インクのみならず、水に分散した形の顔料インクでの印刷も増加している。特に、分散剤を用いて顔料を水に分散させた顔料インクを用いて印刷した際、インクが付与された印字部は、インクが付与されていない未印字部に比べて光沢度が高いため、印字部と未印字部との光沢ムラが発生する場合があった。このとき、未印字部の光沢度は記録媒体に依存することから、光沢ムラ改善のため、記録媒体にはより高い光沢度が求められている。10

#### 【0004】

そこで、キャスト法を利用してより高い光沢を発現する手法として、特許文献3（特開2002-166645号公報）には、凝固法キャスト処理用の凝固液中に微粒子のコロイダルシリカを添加する方法が開示されている。また、特許文献4（特開2003-103914号公報）には、凝固液にカチオン性ポリアリルアミンを添加することで、光沢均一性を良好にする方法を開示している。

#### 【0005】

一方、キャスト処理以外の手法で高い光沢度を実現する手法として、インク受容層上に微粒子や樹脂化合物をオーバーコートすることで高い光沢度を発現する方法が知られている。また、特許文献5（特開2005-246637号公報）には、高屈折率材料をオーバーコートして光沢度を高める手法、特許文献6（特開2003-48371号公報）には、樹脂化合物をオーバーコートして光沢度を高める手法が、それぞれ開示されている。20

#### 【先行技術文献】

##### 【特許文献】

##### 【0006】

【特許文献1】特開2001-138628号公報

【特許文献2】特開平9-59897号公報

【特許文献3】特開2002-166645号公報

【特許文献4】特開2003-103914号公報

【特許文献5】特開2005-246637号公報

【特許文献6】特開2003-48371号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

特許文献3の方法は、凝固液にコロイダルシリカを添加することで光沢度を向上させていている。しかしながら、この方法では、十分、満足できる光沢度が得られず、顔料インクで印刷した際の印字部と未印字部との間の光沢ムラが発生することがあった。また、光沢度を高めるためにコロイダルシリカ量を増加させると、高速記録を行った場合に、十分に対応できるインク吸収性を示さなかった。40

#### 【0008】

特許文献4の方法を用いて得られるインクジェット記録媒体では、インクが付与されていない未印字部、即ち、記録媒体自体の光沢均一性は良好であった。しかし、特許文献4に記載の発明は記録媒体の光沢度そのものを大きく高めるものではなく、顔料インクで印刷した際の印字部と未印字部との光沢ムラが発生することがあった。

#### 【0009】

特許文献5及び6の方法では高い光沢度は達成できるが、高速記録を行った場合、十分に対応できるインク吸収性を示さないことが判明した。また、透気性支持体上にインク受容層を設けたインクジェット記録媒体にオーバーコートを行うと、銀塩写真に匹敵する高50

い写像性が得られなかった。

#### 【0010】

本発明は、以上のような状況に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明は、顔料インクで印刷した際に、印字部と未印字部とで光沢ムラのない高い光沢度を有し、写像性が高く、インク吸収性が良好なインクジェット記録媒体を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

一実施形態は、

透気性支持体と、インク受容層と、表面層とをこの順に有するインクジェット記録媒体であって、

前記インク受容層が、シリカ及びアルミナ水和物から選択される無機顔料とバインダーとを含有し、

前記表面層が、

前記インク受容層上に、第一の無機顔料とバインダーとを含有する塗工液を塗工する工程(1)と、

前記インク受容層上に塗工した塗工液上に、凝固剤、及び、屈折率が前記第一の無機顔料の屈折率より0.30以上大きく平均二次粒子径が100nm以下である第二の無機顔料を含有する凝固液を付与して前記塗工液を凝固処理し、前記塗工液及び前記凝固液を含む塗工層が湿潤状態にあるうちに、前記塗工層を加熱したキャストドラムに圧着させてキャスト処理を行う工程(2)と、

によって形成されたものであることを特徴とするインクジェット記録媒体に関する。

#### 【0012】

他の実施形態は、

透気性支持体上に、シリカ及びアルミナ水和物から選択される無機顔料とバインダーとを含有するインク受容層用塗工液を塗工することでインク受容層を形成する工程と、

前記インク受容層上に、第一の無機顔料及びバインダーを含有する塗工液を塗工する工程(1)と、

前記インク受容層上に塗工した塗工液上に、凝固剤及び屈折率が前記第一の無機顔料の屈折率より0.30以上大きく、平均二次粒子径が100nm以下の第二の無機顔料を含有する凝固液を付与して前記塗工液を凝固処理し、前記塗工液及び前記凝固液を含む塗工層が湿潤状態にあるうちに、前記塗工層を加熱したキャストドラムに圧着させてキャスト処理を行う工程(2)と、

を有することを特徴とするインクジェット記録媒体の製造方法に関する。

#### 【発明の効果】

#### 【0013】

高い光沢度・写像性、良好なインク吸収性を同時に満足するインクジェット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】

#### 【0014】

以下、インクジェット記録媒体について詳細に説明する。

インクジェット記録媒体は、少なくとも、透気性支持体上に順に、インク受容層及び表面層を設けることにより構成されている。この表面層は、第一の無機顔料、バインダー、凝固剤、及び第二の無機顔料を含有し、凝固法キャスト処理により形成される。より具体的には、表面層は、下記工程(1)及び(2)によって形成される。

(1) インク受容層上に、第一の無機顔料及びバインダーを含有する塗工液を塗工する工程、

(2) インク受容層上に塗工した塗工液上に、凝固剤及び屈折率が第一の無機顔料の屈折率より0.30以上大きく、平均粒子径が100nm以下の第二の無機顔料を含有する凝固液を付与して塗工液を凝固処理し、塗工液及び凝固液を含む塗工層が湿潤状態にあるうちに、塗工層を加熱したキャストドラムに圧着させてキャスト処理を行う工程。

10

20

30

40

50

## 【0015】

すなわち、表面層は、以下のようにして形成する。まず、インク受容層上に塗工液を塗工し、第二の無機顔料を含有する凝固液を付与して塗工液を凝固処理する。そして、凝固処理をした塗工層表面が湿潤状態にあるうちに、塗工液及び凝固液を含む塗工層を加熱したキャストドラムに圧着させてキャスト処理を行う。これによって、表面層を形成する。

## 【0016】

このため、表面層内において、第一の無機顔料は下の方（インク受容層側）、第二の無機顔料は上の方（表面側）に存在するものと推測される。この第二の無機顔料は、第一の無機顔料よりも屈折率が0.30以上、大きい。このため、インクジェット記録媒体は高い光沢性を有することができ、またキャスト処理を施していることから、高い写像性を有することができる。10

以下に、本発明に用いる材料について詳細に説明する。

## 【0017】

## 1. 透気性支持体

透気性支持体としては、通常の上質紙、中性紙、白板紙等の紙基材を用いることができる。透気性支持体上には、セルロース纖維や、地合いが完全に覆われるような厚みを有するコート層を設けても良い。

## 【0018】

## 2. インク受容層

インク受容層の使用材料は特に限定されないが、表面層の形成時にキャスト処理を行うため、インク受容層用の塗工液には、無機顔料、バインダー及び架橋剤を使用することが好ましい。インク受容層の乾燥後の塗工量は、容積やクラックの観点から25g/m<sup>2</sup>以上45g/m<sup>2</sup>以下が好ましい。塗工量が25g/m<sup>2</sup>以上のとき、インク受容層全体で十分なインク吸収性を有することができる。また、塗工量が45g/m<sup>2</sup>以下のとき、クラックの発生を抑えることができる。以下、インク受容層の使用材料について説明する。20

## 【0019】

## (無機顔料)

無機顔料としては、軽質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、硫酸バリウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、湿式及び乾式シリカゾル、アルミナ水和物等の白色顔料が好ましい。中でも、インク吸収性等の観点から、シリカ及びアルミナ水和物を用いることが好ましい。また、キュムラント法による平均粒子径（二次粒子径）が、100nm～500nmのものが好ましい。30

## 【0020】

アルミナ水和物としては例えば、下記一般式（X）により表されるものを好適に利用できる。



（上記式中、nは0、1、2又は3の何れかを表し、mは0～10、好ましくは0～5の範囲にある値を表す。但し、mとnは同時に0にはならない。mH<sub>2</sub>O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は整数又は整数でない値をとることができる。又、この種の材料を加熱するとmは0の値に達することができ得る）。

## 【0021】

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、キブサイト型、ベーマイト型が知られており、これらのうち、何れの結晶構造のものも使用可能である。

## 【0022】

これらの中でも好適なアルミナ水和物としては、X線回折法による分析でベーマイト構造又は非晶質を示すアルミナ水和物である。具体的には、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号公報等に記載のアルミナ水和物を挙げることができる。4050

## 【0023】

このアルミナ水和物は、インク受容層形成時の平均細孔半径が7.0 nm以上15.0 nm以下のものを用いることが好ましい。インク受容層の平均細孔半径が、これらの範囲内にあることによって、優れたインク吸収性及び発色性を発揮することが可能となる。インク受容層の平均細孔半径が上記範囲よりも小さいと、アルミナ水和物に対するPVA等のバインダーの量を調整したとしても十分なインク吸収性が得られない場合がある。インク受容層の平均細孔半径が上記範囲よりも大きいと、インク受容層のヘイズが大きくなり、良好な発色性が得られない場合がある。

## 【0024】

さらに、インク受容層の細孔半径として25 nm以上の細孔が実質的に存在しないことが好ましい。25 nm以上の細孔が存在する場合には、インク受容層のヘイズが大きくなり、良好な発色性が得られない場合がある。

10

## 【0025】

尚、上記の平均細孔半径、細孔半径とは、インクジェット記録媒体を窒素吸着脱離法によって測定した、窒素ガスの吸着脱離等温線よりBJH (Barrett-Joyner-Halenda) 法を用いて求めた値である。特に、平均細孔半径とは、窒素ガス脱離時に測定される全細孔容積と比表面積から計算によって求まる値である。

## 【0026】

また、上記のようなインク受容層形成時のアルミナ水和物の平均細孔半径を得るために、BET比表面積が、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるアルミナ水和物を用いることが好ましい。また、 $125 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $175 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のBET比表面積がより好ましい。なお、上記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1 g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。このBET法では、通常、吸着気体として窒素ガスが用いられ、吸着量を被吸着気体の圧又は容積の変化から測定する方法が最も多く用いられる。この際、多分子吸着の等温線を表すものとして最も著名なものは、Brunauer、Emmett、Tellerの式であって、BET式と呼ばれ比表面積決定に広く用いられている。上記BET法では、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ることにより比表面積が得られる。

20

## 【0027】

また、アルミナ水和物の好適な形状としては、平板状で、平均アスペクト比が3.0以上10以下、平板面の縦横比が0.60以上1.0以下であるものが好ましい。なお、アスペクト比は、特公平5-16015号公報に記載された方法により求めることができる。すなわち、アスペクト比は、粒子の(厚さ)に対する(直径)の比で示される。ここで「直径」とは、アルミナ水和物を顕微鏡又は電子顕微鏡で観察したときの粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径(円相当径)を示す。また、平板面の縦横比は、アスペクト比と同様に、粒子を顕微鏡で観察した場合の、平板面の最小値を示す直径と、最大値を示す直径の比を示す。

30

## 【0028】

アスペクト比が上記範囲外となるアルミナ水和物を使用した場合、形成したインク受容層の細孔分布範囲が狭くなる場合がある。このため、アルミナ水和物の粒子径を揃えて製造するのが困難になる場合がある。また、同様に、縦横比が上記範囲外のものを使用した場合も、インク受容層の細孔径分布が狭くなる。

40

## 【0029】

## (バインダー)

バインダーとしては、ポリビニルアルコール(PVA)、酸化澱粉、エーテル化澱粉、リン酸エステル化澱粉、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、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等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等のアクリル系重合体ラテ

50

ツクス、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス、メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリメチルメタクリレート等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又は共重合体樹脂、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等が用いられる。

#### 【0030】

上記バインダーは、単独で、又は複数種を混合して用いることができる。中でも最も好ましく用いられるバインダーはPVAである。このPVAとしては、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のPVAを挙げることができる。このPVAは、平均重合度が1500以上5000以下のものが好ましい。また、ケン化度は70以上100以下のものが好ましい。インク受容層中のPVA含有量は、アルミナ水和物100質量部に対して、5質量部以上、13質量部以下とするのが好ましく、更に好ましくは、7質量部以上、12質量部以下となるようにするのが好ましい。10

#### 【0031】

また、この他に、末端をカチオン変性したPVAや、アニオン性基を有するアニオン変性PVA等の変性PVAを使用することができる。

#### 【0032】

##### (架橋剤)

架橋剤としては、本発明の効果を損なわないものであれば特に限定されないが、PVAと架橋反応を起こして硬化可能なものが好ましい。架橋剤としては、特にホウ酸が好ましい。この際、使用できるホウ酸としては、オルトホウ酸( $H_3BO_3$ )だけでなく、メタホウ酸や次ホウ酸等が挙げられるが、塗工液の経時安定性と、クラック発生の抑制効果の点からオルトホウ酸を用いることが好ましい。20

#### 【0033】

ホウ酸の使用量としては、PVA100質量部に対して、5.0質量部以上40質量部以下の範囲で用いることが好ましい。上記範囲を超えると塗工液の経時安定性が低下する場合がある。すなわち、インクジェット記録媒体を生産する際、塗工液を長時間に渡って使用することとなり、ホウ酸の含有量が多いと、その間に塗工液の粘度の上昇や、ゲル化物の発生が起こる場合がある。このため、塗工液の交換やコーチャーへの清掃等を頻繁に行なうことが必要となり、生産性が著しく低下してしまう。更に、上記範囲を超えると、インク受容層に点状の表面欠陥が生じ易くなり、均質で良好な光沢面が得られない場合がある。30

#### 【0034】

##### (pH調整剤)

本発明のインク受容層用の塗工液中には、pH調整剤として、例えば、下記の酸を適宜、添加することができる。

蟻酸、酢酸、グリコール酸、シュウ酸、プロピオン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、安息香酸、フタル酸。  
イソフタル酸、テレフタル酸、グルタル酸、グルコン酸、乳酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、ピメリン酸、スペリン酸、メタンスルホン酸。

塩酸、硝酸、磷酸等の無機酸。40

#### 【0035】

アルミナ水和物を水中に分散させるために一塩基酸を用いることが好ましい。このため、上記pH調整剤の中でも、蟻酸、酢酸、グリコール酸、メタンスルホン酸等の有機酸や、塩酸、硝酸等を用いることが好ましい。

#### 【0036】

##### (添加剤)

インク受容層用塗工液の添加剤として、カチオンポリマー、顔料分散剤、増粘剤、堅牢性向上剤等を必要に応じて適宜、添加することができる。

#### 【0037】

##### 3. 表面層

10

20

30

40

50

上述したように、本発明の表面層は、第一の無機顔料及びバインダーを含む塗工液（以下、表面層用の塗工液ともいう）と、係る塗工液を凝固処理するための凝固液とを用いて形成される。以下、表面層用の塗工液及び凝固液についてそれぞれ詳細に述べる。

#### 【0038】

##### [表面層用の塗工液]

表面層用の塗工液の乾燥後の塗工量は、 $5 \text{ g / m}^2$ 以上 $40 \text{ g / m}^2$ 以下が好ましく、更に好ましくは $7 \text{ g / m}^2$ 以上 $30 \text{ g / m}^2$ 以下の範囲が良い。塗工量が $40 \text{ g / m}^2$ 以下のとき、表面に亀裂が入りにくくなる。また、塗工量が $5 \text{ g / m}^2$ 以上のとき、十分な光沢面を形成することができる。

#### 【0039】

10

##### (第一の無機顔料)

表面層用の塗工液中の第一の無機顔料は、インク受容層用の塗工液に用いる無機顔料として挙げたものと同じものであっても異なるものであっても良い。インクジェット記録媒体のインク吸収性をより優れたものとするためには、表面層中の第一の無機顔料のキュムラント法による平均粒子径（二次粒子径）は、インク受容層中の無機顔料の平均粒子径以上であることが好ましい。第一の無機顔料の屈折率は $1.10$ 以上、 $2.70$ 以下であることが好ましい。

#### 【0040】

##### (バインダー)

20

表面層用の塗工液中のバインダーとしては特に限定されず、インク受容層に用いるバインダーとして挙げたものをいずれも用いることができる。好ましくは、酸化デンプン、エステル化デンプン等のデンプン類、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、澱粉、PVA、カゼイン、ゼラチン等を用いることができる。

#### 【0041】

##### (pH調整剤)

表面層用の塗工液には、インク受容層用のpH調整剤と同様のpH調整剤を用いることができる。

#### 【0042】

##### (添加剤)

30

表面層用の塗工液には、特に限定されるわけではないが、本発明の効果を損なわない範囲でインク受容層用の添加剤及び架橋剤を適宜、使用することが可能である。

#### 【0043】

##### [凝固液]

##### (凝固剤)

表面層用の塗工液を凝固するための凝固剤としては、ホウ素化合物、蟻酸アンモニウム、硫酸アンモニウム等のアンモニウム塩を使用することができる。バインダーとしてPVAを用いた場合、PVAと架橋構造を形成できるため、凝固剤としてホウ素化合物を使用することが好ましい。

#### 【0044】

ホウ素化合物は、ホウ酸、ホウ酸塩（例えば、オルトホウ酸塩、 $\text{InBO}_3$ 、 $\text{ScBO}_3$ 、 $\text{YBO}_3$ 、 $\text{LaBO}_3$ 、 $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ 、 $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ ）、二ホウ酸塩（例えば、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ）、メタホウ酸塩（例えば、 $\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 、 $\text{NaBO}_2$ 、 $\text{KB}_2\text{O}_2$ ）、四ホウ酸塩（例えば、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）、五ホウ酸塩（例えば、 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CsB}_5\text{O}_5$ ）、六ホウ酸塩（例えば、 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）等を用いることができる。

#### 【0045】

この中でも速やかに架橋反応を起こすことができるため、四ホウ酸ナトリウム（ホウ砂）を使用することが好ましい。凝固液中のホウ砂濃度は、1質量%以上4質量%以下であることが好ましい。ホウ素化合物は、ホウ砂単独で使用するだけでなく、ホウ砂とホウ酸を併用して使用しても良い。この場合、ホウ砂／ホウ酸の配合比（質量基準）は、0.3

40

50

/ 1 ~ 1 . 5 / 1 の範囲とすることが好ましい。

**【 0 0 4 6 】**

( 第二の無機顔料 )

第二の無機顔料はキュムラント法による平均粒子径(二次粒子径)が 100 nm 以下であり、その平均粒子径は表面層中の第一の無機顔料の平均粒子径よりも小さいことが好ましい。さらに、第二の無機顔料は、表面層中の第一の無機顔料の屈折率よりも 0 . 30 以上、大きいという特性を有する。また、第二の無機顔料の屈折率は、1 . 90 以上、3 . 00 以下であることが好ましい。尚、第一の無機顔料及び第二の無機顔料の屈折率は、ベッケ線法により得られる値である。

**【 0 0 4 7 】**

第二の無機顔料としては、ジルコニア、二酸化チタン及び酸化亜鉛からなる群から選択された少なくとも 1 種の顔料を用いることが好ましい。インクジェット記録媒体中の第二の無機顔料の含有量は、0 . 4 g / m<sup>2</sup> 以上 1 . 2 g / m<sup>2</sup> 以下が好ましい。含有量が 0 . 4 g / m<sup>2</sup> 以上であることにより、より高い光沢度を得ることができる。また、含有量が 1 . 2 g / m<sup>2</sup> 以下であることにより、より優れたインク吸収性を有することができる。第二の無機顔料のキュムラント法による平均粒子径は、画質を向上させ、且つヘイズを抑えるために 80 nm 以下が好ましい。第二の無機顔料の平均粒子径の下限は特に限定されるものではないが、1 nm 以上であることが好ましい。また、凝固液中の第二の無機顔料の含有量は、0 . 8 質量 % 以上 1 . 5 質量 % 以下であることが好ましい。

**【 0 0 4 8 】**

( 離型剤 )

凝固液中には、離型剤を添加しても良い。離型剤としては、融点が 90 ~ 120 のものが好ましい。離型剤の融点が上記範囲内にある場合、キャストドラムの金属表面温度とほぼ同等となる。このため、凝固法キャスト処理を行うことにより、離型剤としての能力を最大限に発揮することができる。離型剤は、上記性能を有していれば特に限定されるものではない。

**【 0 0 4 9 】**

( 塗工液の塗工方法 )

以下に、インク受容層用の塗工液、表面層用の塗工液の塗工方法について説明する。塗工液の塗工には、適正な塗工量が得られるように、例えば、下記の塗工方法を使用でき、オンマシン、オフマシンで塗工する。

- ・各種カーテンコーティング、エクストルージョン方式を用いたコーティング
- ・スライドホッパー方式を用いたコーティング。

**【 0 0 5 0 】**

なお、塗工時に、塗工液の粘度調製等を目的として、塗工液を加温してもよく、コーティングヘッドを加温することも可能である。

**【 0 0 5 1 】**

インク受容層用の塗工液の乾燥には、例えば、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等の熱風乾燥機を使用できる。また、赤外線、加熱ドライヤー、マイクロ波等を利用した乾燥機等を、適宜、選択して用いることができる。

**【 0 0 5 2 】**

透気性支持体上に上記コーティングでインク受容層用の塗工液を塗工した後、上記乾燥方法で乾燥させインク受容層を形成する。次に、インク受容層上に上記コーティングを用いて表面層用の塗工液を塗工する。この後、凝固液を付与して塗工面に凝固処理をし、凝固処理をした塗工層表面が湿潤状態にあるうちに、透気性支持体、インク受容層、塗工液と凝固液とを含む塗工層を、加熱したキャストドラムにより表面を圧着し乾燥する。これにより、光沢面を形成する。凝固液の付与量は、第二の無機顔料の所望の固形重量や凝固するに足る量に合わせて適宜、選択すれば良く、40 g / m<sup>2</sup> ~ 80 g / m<sup>2</sup> の範囲が好ましい。

**【 0 0 5 3 】**

10

20

30

40

50

キャスト処理を行う際の具体的な条件は特に限定されないが、キャストドラムの加熱温度、キャストドラムに圧着する際の圧力、ライン速度を以下の範囲とすることが好ましい。具体的には、キャストドラムの加熱温度は85 ~ 100 であることが好ましい。また、キャストドラムに圧着する際の圧力は50 ~ 100 kg/cmであることが好ましい。また、ライン速度は20 ~ 50 m/minであることが好ましい。

#### 【実施例】

##### 【0054】

###### 〔実施例1〕

###### <透気性支持体の作製>

下記のようにして透気性支持体を作製した。

10

先ず、下記組成の紙料を調整した。

・パルプスラリー	100 質量部
濾水度450ml C S F (Canadian Standard Freeness ) の、広葉樹晒しクラフトパルプ( L B K P )	80 質量部
濾水度480ml C S F の、針葉樹晒しクラフトパルプ( N B K P )	20 質量部
・カチオン化澱粉	0.60 質量部
・重質炭酸カルシウム	10 質量部
・軽質炭酸カルシウム	15 質量部
・アルキルケテンダイマー	0.10 質量部
・カチオン性ポリアクリルアミド	0.030 質量部。

##### 【0055】

次に、この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。この後、サイズプレス装置で、固形分が1.0 g/m<sup>2</sup>となるように酸化澱粉水溶液を含浸させ、乾燥させた。この後、マシンカレンダー仕上げをして、坪量170 g/m<sup>2</sup>、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11.0 mNの透気性支持体を得た。

##### 【0056】

<インク受容層に用いる無機顔料、第一の無機顔料及び第二の無機顔料の平均粒子径の測定方法>

30

E L S - Z 1 / Z 2 (大塚電子(株)製)を用いて、インク受容層に用いる無機顔料、第一の無機顔料及び第二の無機顔料の水分散液を十分に蒸留水で希釈した状態で測定した。平均粒子径は、キュムラント法を用いた解析から算出される値を用いた。

##### 【0057】

###### <第一の無機顔料及び第二の無機顔料の屈折率の測定方法>

第一の無機顔料及び第二の無機顔料の屈折率は、ベッケ線法により測定した。

##### 【0058】

###### <各液の作製>

###### (インク受容層用塗工液)

まず、純水中に、無機アルミナ水和物としてアルミナ水和物D i s p e r a l H P 1 4 (サソール社製)を30質量%となるように添加した。次に、このアルミナ水和物100質量部に対して、1.5質量部となるようにメタンスルホン酸を加えて、攪拌し、コロイダルゾルを得た。得られたコロイダルゾルをアルミナ水和物が27質量%となるように適宜、希釈してコロイダルゾルAを得た。

40

##### 【0059】

一方、ポリビニルアルコールP V A 2 3 5 (クラレ(株)製、平均重合度：3500、ケン化度：88%)をイオン交換水中に溶解させて、固形分8.0質量%のP V A水溶液を得た。そして、上記で調製したコロイダルゾルAに前記作製したP V A水溶液を、アルミナ水和物の固形分100質量部に対して、P V A固形分換算値が9質量部となるように混合した。次に、3.0質量%ホウ酸水溶液を、アルミナ水和物の固形分100質量部に

50

対してホウ酸固体分換算で 1 . 7 質量部となるように混合して、インク受容層用の塗工液 A を得た。塗工液 A 中のアルミナ水和物のキュムラント法による平均粒子径（二次粒子径）は 150 nm であった。

#### 【0060】

##### (表面層用の塗工液)

まず、純水中に、無機アルミナ水和物としてアルミナ水和物 Disperal HP 14（サソール社製 屈折率 1 . 65）を 30 質量% となるように添加した。次に、このアルミナ水和物 100 質量部に対して、1 . 5 質量部となるようにメタансルホン酸を加えて、攪拌し、コロイダルゾルを得た。得られたコロイダルゾルをアルミナ水和物が 27 質量% となるように適宜、希釈してコロイダルゾル A を得た。

10

#### 【0061】

一方、ポリビニルアルコール PVA 235（クラレ（株）製、平均重合度：3500、ケン化度：88%；バインダー）をイオン交換水中に溶解させて、固体分 8 . 0 質量% の PVA 水溶液を得た。そして、上記で調製したコロイダルゾル A に前記作製した PVA 水溶液を、アルミナ水和物の固体分 100 質量部に対して、PVA 固体分換算が 9 質量部となるように混合し、表面層用の塗工液 B を得た。塗工液 B 中の第一の無機顔料（アルミナ水和物）のキュムラント法による平均粒子径（二次粒子径）は 150 nm であった。

#### 【0062】

##### (凝固液)

まず、純水中に、ホウ砂が 1 . 0 質量%、ホウ酸が 2 . 0 質量% となるように添加した。次に、第二の無機顔料であるジルコニア：ナノユース ZR - 30 BS（日産化学工業（株）製 30% 分散液 屈折率 2 . 40 平均粒子径 6 nm の無機顔料）を 1 . 0 質量% となるように添加した。更に、離型剤 PE - 262（中京油脂（株）製）を前記混合液 100 質量部に対して 0 . 1 質量部、添加して凝固液を得た。

20

#### 【0063】

##### (塗工方法)

上記透気性支持体上に、塗工液 A を乾燥後の塗工量が 30 g / m<sup>2</sup> となるように塗工・乾燥させた。次に、塗工液 B を乾燥後の塗工量が 10 g / m<sup>2</sup> となるように塗工した。次いで、凝固液をウェット状態で付与量が 60 g / m<sup>2</sup> となるように付与した。塗工面の凝固処理を行った後、得られた塗工層表面が湿潤状態にあるうちに表面温度が 100 のキャストドラムに圧着することにより、インクジェット記録媒体 1 を作製した。

30

#### 【0064】

##### [実施例 2]

実施例 1において、凝固液中の第二の無機顔料であるジルコニアを二酸化チタン：TT O - W - 5（石原産業（株）製 30% 分散液 屈折率 2 . 50 平均粒子径 70 nm の無機顔料）に変更した。これ以外は、実施例 1 と同様にしてインクジェット記録媒体 2 を作製した。

#### 【0065】

##### [実施例 3]

実施例 1において、凝固液中の第二の無機顔料であるジルコニアを酸化亜鉛：FINE X - 50（堺化学工業（株）製 屈折率 1 . 95 平均粒子径 20 nm の無機顔料）の分散液に変更した。これ以外は、実施例 1 と同様にしてインクジェット記録媒体 3 を作製した。

40

#### 【0066】

##### [実施例 4]

実施例 1において、凝固液中のジルコニアの添加量を 0 . 8 質量% に変更した。これ以外は、実施例 1 と同様にしてインクジェット記録媒体 4 を作製した。

#### 【0067】

##### [実施例 5]

実施例 1において、凝固液中のジルコニアの添加量を 1 . 5 質量% に変更した。これ以

50

外は、実施例 1 と同様にしてインクジェット記録媒体 5 を作製した。

【0068】

〔実施例 6〕

実施例 1 において、凝固液中のジルコニアの添加量を 0.7 質量% に変更した。これ以外は、実施例 1 と同様にしてインクジェット記録媒体 6 を作製した。

【0069】

〔実施例 7〕

実施例 1 において、凝固液中のジルコニアの添加量を 1.6 質量% に変更した。これ以外は、実施例 1 と同様にしてインクジェット記録媒体 7 を作製した。

【0070】

10

〔実施例 8〕

純水中に、気相法シリカとして A E R O S I L 1 3 0 (日本アエロジル(株)製 屈折率 1.45) を 25 質量% 添加し、高圧ホモジナイザーで分散させた。次いで、カチオン性ポリマー：P A S - J - 8 1 (日東紡績(株)製) を該シリカ分散液 100 質量部に対して 7 質量部添加し、高圧ホモジナイザーで分散させた。次いで、上記 P V A 2 3 5 溶液をシリカ固体分 100 質量部に対して、P V A 固体分換算値で 20 質量部となるように混合して、表面層用の塗工液 C を得た。塗工液 C 中の第一の無機顔料(気相法シリカ)のキュムラント法による平均粒子径(二次粒子径)は 150 nm であった。

【0071】

20

実施例 1 において、表面層用の塗工液 B を塗工液 C に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてインクジェット記録媒体 8 を作製した。

【0072】

〔比較例 1〕

実施例 1 において、凝固液中にジルコニアを添加しなかった。これ以外は、実施例 1 と同様にしてインクジェット記録媒体 9 を作製した。

【0073】

30

〔比較例 2〕

実施例 1 において、凝固液中のジルコニアをコロイダルシリカ：スノーテックス - 3 0 C (日産化学工業(株)製 30% 分散液 屈折率 1.45 平均粒子径 10 nm) に変更した。これ以外は、実施例 1 と同様にしてインクジェット記録媒体 10 を作製した。

【0074】

〔比較例 3〕

純水中に、第二の無機顔料であるジルコニア：ナノユース Z R - 3 0 B S (日産化学工業(株)製 30% 分散液 屈折率 2.40 平均粒子径 6 nm の無機顔料) を添加し、3.0 質量% ホウ酸水溶液を、ジルコニア固体分 100 質量部に対してホウ酸固体分換算で 3.0 質量部、混合した。更に、上記 P V A 2 3 5 溶液をジルコニア固体分 100 質量部に対して、P V A 固体分換算で 20 質量部となるように混合、希釈して塗工液 D を作製した。

【0075】

40

インクジェット記録媒体 9 に、更に上記塗工液 D を、ジルコニアの固体重量が 0.05 g / m<sup>2</sup> となるように塗工した後、加熱ドライヤーを用いて乾燥することでインクジェット記録媒体 11 を作製した。

【0076】

〔比較例 4〕

実施例 8 において、凝固液中のジルコニアを炭酸カルシウム：V i s c o e x c e l - 3 0 (白石工業(株)製 屈折率 1.59 平均粒子径 30 nm) に変更した。これ以外は、実施例 8 と同様にしてインクジェット記録媒体 12 を作製した。

【0077】

〔比較例 5〕

実施例 1 において、塗工液 A を塗工せず、塗工液 B を乾燥後の塗工量が 40 g / m<sup>2</sup> と

50

なるように塗工した。これら以外は、実施例1と同様にしてインクジェット記録媒体13を作製した。

#### 【0078】

##### <第二の無機顔料の含有量>

第二の無機顔料の含有量は、比較例3の製造方法を利用して測定した。すなわち、インクジェット記録媒体9上に更に、第二の無機顔料の含有量が既知の塗工液Dを、任意の塗工量で付与した。次に、XRF(理学電機工業(株)製 ZSXmini)を用いて、表面層中の第一の無機顔料のX線強度で第二の無機顔料のX線強度を規格化することで検量線を作成した。そして、各実施例・比較例で作製したサンプルをXRFで測定し、この検量線を用いて第二の無機顔料の含有量を測定した。

10

#### 【0079】

##### <光沢度>

上記作製した各インクジェット記録媒体の白紙部について、光沢度計(日本電色工業(株)製 VGY2000)を用いて20°光沢を測定し、下記の評価基準で評価した。

A : 20°光沢が45%以上

B : 20°光沢が40%以上45%未満

C : 20°光沢が30%以上40%未満

D : 20°光沢が30%未満。

#### 【0080】

##### <写像性>

20

上記作製した各インクジェット記録媒体の白紙部について、写像性測定装置(スガ試験機(株)製 ICM-1T)を用いて、入射角60°、受光角60°、光学くし幅2.0mmの条件にて測定しC値を求めた。また、下記の評価基準で評価した。

A : C値が80%以上

B : C値が65%以上80%未満

C : C値が65%未満。

#### 【0081】

##### <インク吸収性>

インクジェット方式を用いたフォト用プリンタ(商品名:PIXUS iP8600キヤノン製)を用いて、前記プリンタの専用インクタンクに、顔料インクプリンタ(商品名:PIXUS Pro9500キヤノン製)用インクを詰め替えた。プロフェッショナルフォトペーパーモード(標準設定)にて、記録媒体の記録面に二次色であるレッド、グリーン、ブルー、の0%~150%Dutyまでの階調バッチを印字した。そして、印字部の目視による観察により、以下の通りに評価した。

30

A : 150%Dutyにおいても、ビーディングが確認されない。

B : 120%Dutyにおいて、ビーディングが確認されない。

C : 120%Dutyにおいても、ビーディングが確認される。

#### 【0082】

実施例1~8、比較例1~5のインクジェット記録媒体における、上述した評価方法を用いた評価結果を表1に示す。尚、表1中の「-」は、第二の無機顔料が含まれておらず、屈折率の差を導くことができないことを指す。

40

#### 【0083】

【表1】

	第二の無機顔料付与量 (g/m <sup>2</sup> )	(第二の無機顔料の屈折率) - (第一の無機顔料の屈折率) (-)	光沢度	写像性	インク吸収性
実施例1	0.5	0.75	A	A	A
実施例2	0.5	0.85	A	A	A
実施例3	0.5	0.30	A	A	A
実施例4	0.4	0.75	A	A	A
実施例5	1.2	0.75	A	A	A
実施例6	0.3	0.75	B	A	A
実施例7	1.3	0.75	A	A	B
実施例8	0.5	0.95	A	A	A
比較例1	0	—	D	A	A
比較例2	0.5	-0.20	C	A	A
比較例3	0.05	0.75	A	C	C
比較例4	0.5	-0.06	C	A	A
比較例5	0.5	0.75	A	A	C

## 【0084】

表1の実施例の結果からわかるように、実施例では、「光沢度」、「写像性」、「インク吸収性」が何れも「A」又は「B」であり、所望の効果を発現している。

## 【0085】

一方、比較例1, 2, 4のように凝固液中に第二の無機顔料を加えない場合や、第二の無機顔料として屈折率の低い無機顔料を添加した場合では、光沢度において、十分な効果が得られなかった。また、比較例3のように、第二の無機顔料を含有する塗工液を塗工した後、キャスト処理を用いずにインクジェット記録媒体を得た場合では、写像性やインク吸収性において十分な効果が得られなかった。また、比較例5のように、インク受容層を設けない場合では、インク吸収性において十分な効果が得られなかった。

10

20

30

---

フロントページの続き

(72)発明者 永島 斎

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

(72)発明者 鶴崎 賀

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

(72)発明者 鈴木 早紀

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

審査官 野村 伸雄

(56)参考文献 特開2005-246637(JP,A)

特開2007-268928(JP,A)

特開2002-166645(JP,A)

特開2006-205422(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 41 M 5 / 0 0

B 41 J 2 / 0 1

B 41 M 5 / 5 0

B 41 M 5 / 5 2